



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da Cristalização da Frutose em Diferentes Meios

Anamaria Teodora Coêlho Rios da Silva

Prof. Marco Giulietti

Orientador PPG-EQ/UFSCar

São Carlos

2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da Cristalização da Frutose em Diferentes Meios

Anamaria Teodora Coêlho Rios da Silva

**Prof. Marco Giulietti
Orientador PPG-EQ/UFSCar**

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

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586ec

Silva, Anamaria Teodora Coêlho Rios da.
Estudo da cristalização da frutose em diferentes meios /
Anamaria Teodora Coêlho Rios da Silva. -- São Carlos :
UFSCar, 2010.
121 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Cristalização. 2. Solubilidade. 3. Frutose. I. Título.

CDD: 660.284298 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANAMARIA TEODORA COELHO RIOS DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 09 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Marco Giuliatti
Orientador, UFSCar



Ana Beatriz Neves Brito
UFES



Caliane Bastos Borba Costa
UFSCar

À minha mãe e meu pai... a saudade hoje parece ser maior, a vontade de tê-los aqui é imensa, mas a certeza de que estão ao meu lado me dá coragem para seguir em frente!

Agradecimentos

À Deus primeiramente, por sempre guiar meus passos...

Em especial aos meus pais, Telma (in memoriam) e Otaviano (in memoriam), pelos ensinamentos deixados.

Ao meu maninho, Mateus, por ser meu amigo, pelo amor, companheirismo, incentivo, carinho, enfim por ser meu porto seguro.

Ao Leonardo, pelo amor, paciência, compreensão, carinho, motivação, cumplicidade, companheirismo e ajuda. Mesmo estando longe, você esteve sempre ao meu lado!

A todos os meus familiares, pelo carinho e por estarem, mesmo que de longe, torcendo pela minha vitória.

Ao meu orientador Marco Giulietti, pela amizade, sabedoria, compreensão, incentivo e por sempre acreditar em mim.

À Ana Beatriz, pela co-orientação, amizade, incentivo e ajuda.

À Priscila e Isabel, companheiras de república, pela companhia, amizade e pelo apoio nos momentos de difíceis.

À Renata e Bruna por terem me acolhido no início em São Carlos, pela amizade, pelos momentos de descontração e pela ajuda nos momentos complicados.

À Giovana, pela paciência com as traduções.

A todos meus amigos de Viçosa, Divinópolis e São Carlos, por estarem sempre ao meu lado torcendo por mim e me incentivando.

Ao apoio financeiro da CNPQ, FAPESP e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pelas instalações para a realização deste projeto.

Enfim a todas essas pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho. Obrigada por estarem ao meu lado me encorajando nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória.

*“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo
que cativas” (Antoine de Saint Exupéry)*

Resumo

Através do processo de cristalização da frutose, foram estudados os fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais em diferentes meios, bem como as curvas de solubilidade em água e etanol/água, que serviram de base para esse processo.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo de cristalização da frutose em solução, através da mudança parcial do solvente, visando realizar essa cristalização de modo eficiente. Essa mudança foi estudada através da adição de etanol como anti-solvente da frutose e miscível na solução, com o intuito de reduzir a solubilidade do soluto. A adição de um segundo composto ao meio criou condições para a efetiva cristalização da frutose.

Com a realização deste estudo, foram obtidas informações que possibilitaram melhorar o controle das propriedades finais do produto cristalino, tais como distribuição dos tamanhos dos cristais (DTC) e hábito cristalino.

O método combinado de resfriamento com adição de anti-solvente viabilizou a cristalização da frutose com sucesso. A melhor condição observada neste trabalho foi o ensaio onde foram utilizados 66,2g de frutose em 10g de água e adicionado 60g de etanol, pois foi utilizada uma menor quantidade de etanol, a cristalização ocorreu com um menor tempo de indução e com rendimento de 96,8%.

Abstract

The phenomena of fructose crystal nucleation and growth in different media, and its water and ethanol/water solubility curves, which were the base of this process, were studied through the fructose crystallization process.

The main objective of this work was to study the process of fructose crystallization in solution by partially changing the solvent in attempt to perform a more efficient crystallization. This change was studied by adding ethanol as a fructose anti-solvent and miscible in the solution with the intention of reducing solute solubility. The addition of a second compound to the medium generated the conditions to the fructose effective crystallization.

Information that make it possible to improve the control of crystalline product final properties, such as crystal size distribution (CSD) and crystal habit, were obtained from the completion of the present study.

The combined method of cooling with anti-solvent addition successfully provided fructose crystallization. The best condition observed in this work was the trial where 66.2 g of fructose were used in 10 g of water and 60 g of added ethanol, because once a lower amount of ethanol was applied, the crystallization occurred in lesser induction time and the yield of 96,8%.

Sumário

Agradecimentos	2
Resumo	5
Abstract	6
Sumário	7
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas e Quadros	12
Lista de símbolos	13
1. Introdução	15
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1. Frutose	19
2.1.1. Mutarrotação.....	21
2.1.2. Solubilidade da frutose.....	24
2.2 Soluções	25
2.2.1. Solução insaturada.....	25
2.2.2. Solução saturada.....	26
2.2.3. Solução supersaturada.....	26
2.3. Solubilidade	27
2.4 Cristalização	31
2.4.1 Nucleação.....	38
2.4.1.1. Nucleação primária.....	39
2.4.1.2. Nucleação Secundária.....	40
2.4.1.3 Período de indução.....	41
2.4.2 Crescimento dos cristais.....	43
2.5 Fenômenos Secundários.....	45
2.5.1 Aglomeração.....	45
2.5.2 Aditivos.....	46
2.5.3 Empedramento dos cristais.....	47
2.5.4 Tamanho e forma dos cristais (hábito cristalino).....	48
2.5.5 Determinação dos parâmetros cinéticos a partir de experimentos.....	50
2.5.5.1 Balanço populacional.....	50
2.5.5.2 Distribuição do tamanho dos cristais (DTC).....	55
2.5.5.3 Método de NÝVLT.....	60
3. Materiais e Métodos	68
3.1. Materiais	68
3.2. Curva de solubilidade	70
3.2.1 Obtenção da curva de solubilidade em água.....	70
3.2.2 Obtenção da curva de solubilidade em água/etanol.....	71
3.3. Cristalização da frutose	71
3.4. Caracterização dos cristais	73
3.4.1. Distribuição granulométrica por difração de raios laser.....	74
3.4.2. Microscopia eletrônica por varredura.....	75
3.4.3 Peneiramento.....	75
3.4.4 Parâmetros cinéticos de cristalização.....	77

4. Resultados e Discussões	79
4.1 Solubilidade da frutose	79
4.1.1 Solubilidade da frutose em água destilada	79
4.1.2 Solubilidade da frutose em água e álcool etílico.	83
4.2 Cristalização da frutose	92
4.2.1 Tempo de batelada	92
4.2.2 Cinética de cristalização.....	93
4.3 Hábito cristalino	111
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	111
5. Conclusão	116
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	118
Referências Bibliográficas	119

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Molécula de frutose. (Fonte:www.worldofmolecules.com/foods/Fructose.gif).	20
Figura 2.2- Mutarrotação da D-frutose (FLOOD et al., 1996).	22
Figura 2.3 – Diagrama solubilidade-supersaturação (NÝVLT et al., 2001).	36
Figura 2.4– Hábito cristalino (PAMPLIN, 1980)	49
Figura 2.5 – Curva típica de densidade populacional (NÝVLT, 1985).	50
Figura 2.6 – Curva típica de logarítmico da densidade populacional (PAMPLIN, 1980).	53
Figura 2.7 – Distribuição de tamanho dos cristais segundo NÝVLT(1985).	56
Figura 2.8 – Distribuição diferencial de tamanho dos cristais segundo NÝVLT(1985).5	
Figura 2.9 – Distribuição linearizada de tamanho dos cristais segundo NÝVLT (1985).	58
Figura 2.10 – Desvios a partir de um cristalizador MSMPR ideal (NÝVLT, 1985).	59
Figura 3.1- Montagem laboratorial onde foram realizados os ensaios.	72
Figura 4.1– Solubilidade da frutose em água comparando os dados experimentais com os dados de WANTANABE (1978) e YOUNG (1952).	80
Figura 4.2– Solubilidade da frutose em água comparando os dados experimentais com a curva de BATES (1942) equação 1.	81
Figura 4.3– Solubilidade da frutose em água em função da temperatura ajustada com a equação 8.	82
Figura 4.4 – Solubilidade da frutose (g/10,0 g de água) em função da temperatura, em diferentes quantidades de etanol adicionadas.	84
Figura 4.5 – Solubilidade da frutose em de 10,0 g de água em função de diferentes frações mássicas de etanol em diferentes temperaturas.	84
Figura 4.6 - Diagrama ternário frutose/água/etanol em diferentes temperaturas	85
Figura 4.7 - Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,1(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.	86
Figura 4.8- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,2(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.	87
Figura 4.9 - Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a	

0,4(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.....	87
Figura 4.10- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,6(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.....	88
Figura 4.11- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,8(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.....	88
Figura 4.12- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,85(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.....	89
Figura 4.13- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,9(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.....	89
Figura 4.14 - Distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser das amostras de massa inicial de frutose de 66,2g em solução de água/etanol para diferentes massas de álcool.....	96
Figura 4.15 - Distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser das amostras de massa inicial de frutose de 74g em solução de água/etanol para diferentes massas de álcool.....	97
Figura 4.16 - Distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser das amostras de massa inicial de frutose de 84g em solução de água/etanol para diferentes massas de álcool.....	97
Figura 4.17 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 1E	103
Figura 4.18 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 2E	104
Figura 4.19 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 3E	104
Figura 4.20 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 4E	105
Figura 4.21 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 5E	105
Figura 4.22 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 6E	106
Figura 4.23 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 7E	106
Figura 4.24 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 8E	107
Figura 4.25 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 9E	107
Figura 4.26 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 10E	108
Figura 4.27 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 11E	108
Figura 4.28 – Cristais de frutose do ensaio 1E.....	111
Figura 4.29 – Cristais de frutose do ensaio 2E.....	111
Figura 4.30 – Cristais de frutose do ensaio 3E.....	112
Figura 4.31 – Cristais de frutose do ensaio 4E.....	112

Figura 4.32 – Cristais de frutose do ensaio 5E.....	112
Figura 4.33 – Cristais de frutose do ensaio 6E.....	113
Figura 4.34 – Cristais de frutose do ensaio 7E.....	113
Figura 4.35 – Cristais de frutose do ensaio 8E.....	113
Figura 4.36 – Cristais de frutose do ensaio 9E.....	114
Figura 4.37 – Cristais de frutose do ensaio 10E.....	114
Figura 4.38 – Cristais de frutose do ensaio 11E.....	114

Lista de Tabelas e Quadros

Tabela 2.1 - Composição tautomérica em porcentagem da D-frutose em solução aquosa no equilíbrio (FLOOD <i>et al.</i> , 1996).....	23
Tabela 2.2 – Solubilidade de açúcares em 100 g de água (WANTANABE,1978).....	24
Tabela 3.1- Fração mássica de etanol utilizada nos ensaios de cristalização	71
Tabela 3.2 – Condições operacionais para os ensaios de cristalização da frutose...	73
Tabela 3.3-Abertura das peneiras utilizadas para classificação dos cristais.....	76
Tabela 4.1 - Resultados da solubilidade da frutose em água.....	79
Tabela 4.2- Frações molares da frutose solúvel em água em diferentes temperaturas	82
Tabela 4.3- Resultado da solubilidade da frutose em água/etanol em diferentes temperaturas.	83
Tabela 4.4- Fração mássica da frutose em água/etanol em diferentes temperaturas.	85
Tabela 4.5- Fração molar da frutose solúvel em diferentes frações mássicas de etanol em função da temperatura ajustada com a equação 8.....	91
Tabela 4.6 - Fração mássica de etanol e as respectivas constantes obtidas no ajuste da equação de NÝVLT.	92
Tabela 4.7 - Tempo de batelada e a massa de frutose correspondente a uma amostra de 10 mL da solução.	93
Tabela 4.8 – Condições operacionais e resultados para os ensaios de cristalização da frutose.	95
Tabela 4.9 - Valores de z calculados para os ensaios 1E, 2E e 3E	99
Tabela 4.10 - Valores de z calculados para os ensaios 4E, 5E e 6E	100
Tabela 4.11 - Valores de z calculados para os ensaios 7E, 8E e 9E	101
Tabela 4.12 - Valores de z calculados para os ensaios 10E e 11E.....	102
Tabela 4.13 - Valores calculados de para os ensaios realizados com diferentes massas de álcool etílico.	109

Lista de símbolos

A_c	Área do cristal individual [m^2]
A_{cr}	Área total de cristais [m^2]
a_c	Atividade da substância c
$a_{c,eq}$	Atividade da substância c em equilíbrio
A_1, A_2, A_3	Constantes da Equação 2.4
C_{Sat}	Concentração de Equilíbrio [kg de soluto/kg de solvente]
C_o, C_1, C_2	Constantes da Equação 2.1
C	Concentração da solução [kg de soluto/kg de solvente]
C_{eq}	Concentração de equilíbrio a uma dada temperatura
C_s	Concentração de sólidos na suspensão [kg/m^3]
Δc	Variação na concentração [kg de soluto/kg de solvente]
D_m	Diâmetro médio de duas peneiras [mm]
G	Taxa de crescimento cristalino [m/s]
G	Velocidade de crescimento linear global [m/s]
ΔG_{sol}	Variação de energia livre na dissolução [J/mol]
ΔH_{sol}	Calor de solução do soluto no solvente [J/mol]
J	Taxa de nucleação [$\#/m^3s$]
K_1, K_2, K_3	Constantes da equação (7)
L	Tamanho dos cristais [μm]
L_c	Tamanho dos cristais individual [μm]
L_{cr}	Tamanho total de cristais [μm]
L_N	Tamanho inicial do cristal [μm]
$M(L)$	Distribuição acumulada de tamanho dos cristais
$M'(L)$	Distribuição diferencial de tamanho dos cristais
m_c	Massa cristalizada [g]
m_{cr}	Massa total de cristais [g]
N_c	Número de cristais individuais
N_{cr}	Quantidade total de cristais

$n(L)$	Densidade populacional de cristais
n^0	Densidade populacional dos núcleos [$\# / m^3$]
n_N^0	Densidade populacional dos cristais iniciais [$\# / m^3$]
N	Ordem real de nucleação
Q	Vazão volumétrica [m^3/s]
R	Constante dos gases ideais [$J/mol.K$]
S	Razão de supersaturação
t_{ind}	Tempo de indução [s]
t_r	Tempo de residência [s]
t_b	Tempo de batelada [s]
T	Temperatura [K]
T_{eq}	Temperatura de saturação [K]
V	Volume do cristal [m^3]
V_{R1}	Velocidade de resfriamento antes da nucleação [$^{\circ}C/min$]
V_{R2}	Velocidade de resfriamento depois da nucleação [$^{\circ}C/min$]
w	Fração mássica [kg/kg de solvente]
Z	Tamanho adimensional do cristal
α	Fator de forma volumétrico
β	Fator de forma superficial
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i
μ_1	Potencial químico da substância c em solução supersaturada
μ_2	Potencial químico da substância c em fase sólida
ρ_c	Densidade do cristal [kg/cm^3]
σ	Supersaturação relativa
χ_i	Fração mássica de soluto

1. Introdução

O aumento da demanda comercial da frutose nos últimos anos envolve um trabalho considerável no campo de preparação deste açúcar por meio de cristalização simples, a partir de soluções aquosas, visando obter um produto de alta pureza, mais estável e com cristais grandes, facilitando a sua manipulação. É necessário que o processo desenvolvido seja economicamente vantajoso (MARTINEZ, 1997).

O processo de cristalização se desenvolve por dois mecanismos simultâneos principais: a nucleação e o crescimento dos cristais, que juntos com os fenômenos secundários vão gerar a distribuição granulométrica dos cristais, caracterizada pelo tamanho médio e sua dispersão.

É uma arte baseada nas experiências de campo, entretanto, não está somente direcionada à manufatura dos cristais, mas ao controle de seu crescimento e desenvolvimento de produtos de tamanho definido, forma e qualidade desejada e que sejam produzidos de maneira econômica.

A cristalização é essencialmente um processo de purificação e concentração. Se praticada sob condições corretas, possibilita um método atrativo de obtenção de um produto sólido puro a partir de uma solução concentrada impura. É uma técnica amplamente utilizada em processo de separação sólido-líquido. A força motriz para a formação de cristais é a supersaturação. Manter a supersaturação constante durante uma operação de cristalização tem sido uma técnica de longa data.

Resfriamento e evaporação do solvente são duas formas de alcançar a supersaturação.

O processo de cristalização por resfriamento é utilizado quando a dependência da solubilidade é acentuada em função da temperatura. Ele apresenta vantagens como maiores rendimentos, menores custos de operação, simplicidade dos equipamentos necessários, facilidade no controle da taxa de crescimento dos cristais.

As facilidades apresentadas pelo método de resfriamento permitem o seu estudo em escala laboratorial com posterior implantação em processos industriais de maneira simplificada e com gastos reduzidos em comparação, por exemplo, com o método de evaporação.

KEDWARD *et al.* (2000), realizando um trabalho de cristalização isotérmica e não-isotérmica, notaram que as principais variáveis que podem afetar as taxas de cristalização sob essas condições são a concentração, a temperatura e a presença de outros materiais.

Quando a cristalização é induzida, as propriedades dos cristais dependem:

1. Dos fatores que controlam a cinética de cristalização: supersaturação, temperatura, taxa de agitação, pH, etc.
2. Dos processos de nucleação, crescimento, envelhecimento, amadurecimento, agregação dos cristais e transição de fase.

Em Engenharia Química moderna, a cristalização é um processo de transferência de massa e calor simultâneo com uma forte dependência da mecânica

do fluido e da partícula. A cristalização é de enorme importância econômica na química industrial. Na indústria de processos orgânicos é também usada para recobrir produto cristalino, para refinar o intermediário e para remover sais indesejáveis. Em alguns casos o produto desejado pode ser uma fase líquida não-cristalina.

Existem poucos trabalhos sobre cristalização de frutose. SUNITINANALERT et al (1986) estudaram o processo de fermentação da cana-de-açúcar, utilizando uma bactéria denominada *Zymomonas mobilis*. Através desse processo era obtida uma solução muito rica em frutose. JAYASURYIYA et al (1988) estudaram o processo de recuperação da frutose por cristalização a partir da solução obtida pelo trabalho de SUNITINANALERT et al (1986). Esse estudo tinha como preocupação determinar o equilíbrio de fases do sistema frutose/etanol/água em diferentes escalas de temperaturas visando melhorar o rendimento da recuperação da frutose cristalina em solução.

Neste trabalho foi utilizado o método de resfriamento juntamente com a mudança parcial de solvente para obtenção de cristais de frutose, uma vez que para esta substância a cristalização por resfriamento em meio aquoso é um processo improvável de acontecer, devido à existência de uma zona metaestável muito larga, por vezes de mais de 30°C. Este segundo método viabilizou o processo de cristalização da frutose com rendimentos acima de 90%.

Dessa maneira, este trabalho teve por objetivo estudar o processo de cristalização da frutose em solução aquosa com adição de um anti-solvente, no caso o etanol. Esse foi escolhido através de ensaios preliminares por proporcionar melhores condições operacionais e baixo custo, além de apresentar propriedades

convenientes à cristalização, tais como: ponto de ebulição, ponto de fusão, densidade, a miscibilidade em água e imiscibilidade da frutose nesse solvente e, principalmente, a não-toxicidade.

As curvas de solubilidade em água e água/etanol foram obtidas experimentalmente e comparadas com dados teóricos, servindo como base para o processo de cristalização da frutose. Foi através delas que se pôde avaliar o grau de recuperação do produto por cristalização no processo realizado neste trabalho. Simultaneamente, foram avaliadas as condições operacionais da cristalização e os efeitos da geração da supersaturação na nucleação e crescimento cristalino, operando em batelada.

A metodologia utilizada para a obtenção dos parâmetros da cristalização da frutose foi a desenvolvida por NYVLT (1985), que utiliza dados obtidos em laboratório em um modelo matemático apropriado, do qual se obtêm parâmetros de projeto de cristalização industriais. Além disso, é um método consagrado e com o qual já foram desenvolvidos alguns trabalhos na Universidade Federal de São Carlos (CODOTTA, 2002; BRITO, 2007).

Com a realização do estudo proposto, foram obtidas informações que possibilitam melhorar o controle das propriedades finais do produto cristalino, tais como distribuição dos tamanhos dos cristais (DTC) e hábito cristalino, além de possibilitar uma recuperação de frutose com rendimento acima de 90%.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos importantes da cristalização. Também serão apresentadas informações básicas relativas à frutose e suas propriedades: solubilidade, efeito e critérios de seleção do solvente na cristalização, tamanho e forma dos cristais entre outros.

Em seguida são apresentados conceitos importantes sobre cristalização tais como: supersaturação, nucleação, crescimento e aglomeração.

2.1. Frutose

A frutose ($C_6H_{12}O_6$) (Figura 2.1), também chamada açúcar da fruta, é um monossacarídeo muito usado em adoçantes. Quando pura, é branca, higroscópica, cristalina e não deve ser confundida com o xarope de frutose (*high fructose corn syrups* - HFCS), que contém de 42 a 49% de frutose. Quando na forma sólida, é bastante solúvel em água e pouco solúvel ou quase insolúvel em álcoois.

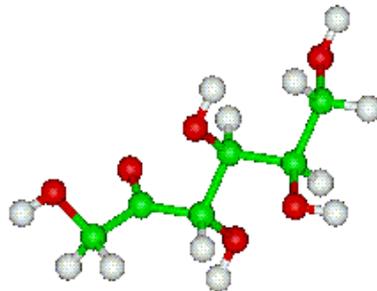


Figura 2.1 – Molécula de frutose.

(Fonte: www.worldofmolecules.com/foods/Fructose.gif).

É um açúcar de grande interesse industrial, podendo ser adquirida em farmácias e supermercados. Por ser saudável, existe uma diversidade de alimentos que fazem uso das características desse açúcar, tornando esses produtos com teores calóricos menores, para o mesmo poder dulcificante. Sendo utilizado especialmente em produtos dietéticos, apresenta-se cerca de 1,3 a 1,8 vezes mais doce que os outros açúcares, dependendo de sua forma tautomérica em solução. Além disso, não requer o uso da insulina em seu processo metabólico, como a glicose, possibilitando seu uso em dietas para diabéticos. Também é usado para ajudar no aumento de absorção de ferro em crianças.

No Brasil toda a frutose consumida pela indústria é importada, cerca de 7 toneladas anuais de frutose cristalina, a um custo de aproximadamente US\$ 5.000/t (fonte: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>), sendo produzida através da extração de certas variedades de tubérculos, mais comumente, a batata da alcachofra de Jerusalém.

A frutose contribui com as características físicas funcionais para alimentos e em bebidas, enriquecendo o sabor, desenvolvimento de cor, abaixando o ponto de

congelamento. É muito usada em bebidas espumantes (contendo gás carbônico), alimentos assados, enlatados, condimentos, *ketchup*, salsichas, doces, geléias e produtos de laticínios (sorvetes, chocolate ao leite, iogurte), pacotes de frutas congelados, conservas, pickles, tabacos e vinho. Depois de mais de 50 anos no mercado, a frutose é consumida em quantias quase iguais às da sacarose nos Estados Unidos (HANOVER e WHITE, 1993).

2.1.1. Mutarrotação

A mutarrotação pode ser considerada como um processo de transformação de uma forma tautomérica para outra, por exemplo, pela abertura do anel (cadeia) (WLODARCZYK *et al.*, 2009). A frutose cristalina anidra existe somente na forma β -D-fructopiranosose. Em solução, a frutose pode existir em cinco formas de tautomerias, as quais se interconvertem na forma de acetona acíclica (SHALLENBERGER, 1978, COCKMAN *et al.*, 1987) mostrado na fig. 2.2.

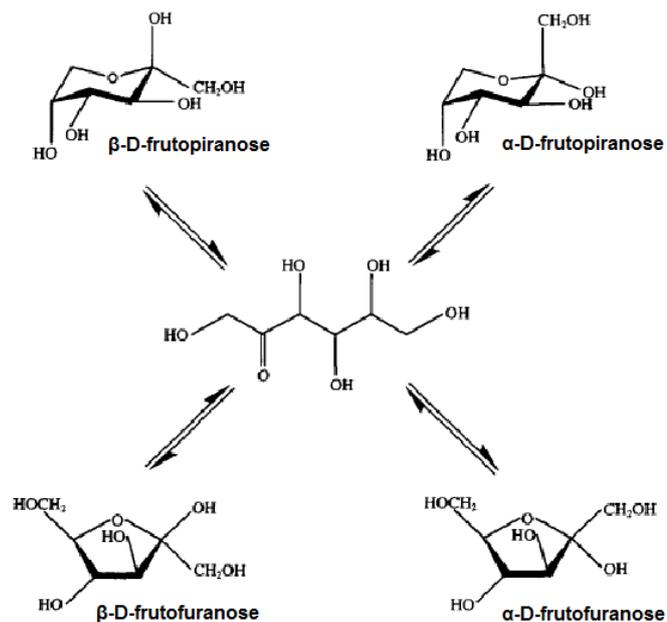


Figura 2.2- Mutarrotação da D-frutose (FLOOD et al., 1996).

Segundo FLOOD *et al.* (1996) a forma β -D-frutopiranoose é a mais encontrada em solução aquosa, estando as duas formas furanose também presentes em quantidades importantes (Tabela 2.1). As outras duas tautomerias restantes estão presentes em pequenas quantidades. A mutarrotação da D-frutose em solução aquosa tem sido estudada por diferentes pesquisadores usando diversas técnicas, tais como: polarimetria (HYVÖNEN e KOIVISTOINEN, 1977), cromatografia gás-líquido (CGL) (SHALLENBERGER, 1978; COCKMAN *et al.*, 1987; HYVÖNEN e KOIVISTOINEN, 1977) e ressonância magnética nuclear com carbono 13 (^{13}C RMN) (ANGYAL e BETHELL, 1976). Muito desses estudos tentam somente encontrar o equilíbrio da composição da tautomeria em água a diferentes temperaturas, embora os estudos de SHALLENBERGER (1978) e COCKMAN *et al.* (1987) incluam estudos de cinética.

Na Tabela 2.1 estão representadas as diferentes composições tautoméricas da D-frutose em solução aquosa, determinada por vários autores utilizando diversas técnicas.

Tabela 2.1 - Composição tautomérica em porcentagem da D-frutose em solução aquosa no equilíbrio (FLOOD *et al.*, 1996).

Autor	Temp. (°C)	α-fur	β-fur	α-pir	β-pir	Acetona Acíclica	Método
Hyvönen e Koivistoinen (1977)	22	-	31	-	69	-	Polarimetria
Hyvönen e Koivistoinen (1977)	22	-	31	-	69	-	CGL
Angyal e Bethell (1976)	27	4	21	-	75	-	13C RMN
Angyal e Bethell (1976)	30	5	23	-	72	-	13C RMN
Shallenberger (1978)	20	4	20	-	76	-	CGL
Cockman <i>et al.</i> (1987)	25	5	22	<1	72	<1	CGL

Foi sugerido por Flood *et al.* (1996) que a primeira fase de mutarrotação da frutose depois da dissolução dos cristais de β -D-frutopiranosose em água é predominante uma interconversão β -piranosose- β -furanose e a mutarrotação subsequente envolve principalmente a interconversão α - β para as duas formas de anel.

2.1.2. Solubilidade da frutose

A frutose é altamente solúvel em água. Isso pode ser confirmado através da equação sugerida por BATES (1942):

$$C = 0,150T^2 - 0,814T + 333,023 \quad (1)$$

Onde

C = concentração (g frutose/100g água)

T = temperatura (°C)

De acordo com a Tabela 2.2, a frutose é muito mais solúvel em água que a glicose e a sacarose. Por exemplo, a 50°C, 100 g de água dissolvem 662 g de frutose e apenas 260 g de sacarose (WANTANABE, 1978)

Tabela 2.2 – Solubilidade de açúcares em 100 g de água (WANTANABE, 1978).

Temperatura (°C)	Frutose (g)	Sacarose (g)	Glicose (g)
20	368	204	86.5
25	408	211	111
30	446	219	121
35	487	229	138
40	539	238	158
45	573	249	191
50	662	260	242
55	740	273	272

A frutose é muito pouco solúvel em etanol comparado com a água. Uma solução aquosa de frutose saturada a 30°C contém 81,7% em massa de frutose (BATES,1942), enquanto que em etanol a solubilidade é de 3,5% de massa de frutose (FLOOD *et al.*, 1996).

O fato da frutose ser muito solúvel em água torna uma solução de frutose saturada altamente viscosa. A viscosidade de uma solução saturada de frutose aquosa a 30°C é 1910 mPa.s, enquanto que a da solução etanólica de frutose é de aproximadamente 2 mPa.s. A adição de álcoois, como por exemplo o álcool etílico, contribui para a redução da solubilidade e, conseqüentemente, da viscosidade da solução, ajudando assim a diminuir a concentração da frutose, facilitando a sua cristalização (BATES,1942).

2.2 Soluções

As soluções podem ser classificadas em três tipos com base na solubilidade:

2.2.1. Solução insaturada

A solução insaturada contém em uma certa temperatura, uma quantidade de soluto dissolvido menor que a sua solubilidade nessa temperatura, ou seja, a

quantidade de soluto não atinge o coeficiente de solubilidade e mais soluto pode ser dissolvido nesta solução.

2.2.2. Solução saturada

A solução saturada contém em uma dada temperatura, uma quantidade de soluto dissolvido igual à sua solubilidade nesta temperatura, ou seja, a quantidade de soluto equivale ao coeficiente de solubilidade e, se mais soluto for adicionado, este não se dissolve e se precipita, formando um corpo de fundo. Então, uma solução saturada pode (ou não) apresentar corpo de fundo (excesso de precipitado).

2.2.3. Solução supersaturada

Contém, em uma dada temperatura, uma quantidade de soluto dissolvido maior que a sua solubilidade nesta temperatura (solução metaestável). Uma solução supersaturada pode ser obtida por aquecimento de uma solução saturada sem corpo de fundo, seguido por resfriamento sem a precipitação do excesso de soluto relativo à solubilidade. A quantidade de soluto supera o coeficiente de solubilidade. Este tipo de solução geralmente é preparada alterando-se a temperatura do meio. Por exemplo, a solubilidade do nitrato de sódio aumenta com o aumento da temperatura. Assim, se dispuser de uma solução saturada com excesso de nitrato de sódio, este pode ser dissolvido aquecendo-se a solução. Se a solução é resfriada pelo

ambiente, o excesso de soluto dissolvido não se precipita e a solução é descrita como em equilíbrio metaestável. Se for adicionado um pequeníssimo cristal de nitrato de sódio ou se uma pequena perturbação mecânica for feita, todo o excesso de soluto cristaliza e a solução retorna ao seu estado original de saturação.

Uma solução supersaturada é uma solução metaestável porque tem sempre tendência de abandonar o estado de supersaturação para um estado de saturação de equilíbrio.

2.3. Solubilidade

Uma dada temperatura permite solubilizar uma quantidade máxima de soluto em certa quantidade de solvente, formando uma solução saturada. Essa concentração de soluto na solução saturada é denominada solubilidade (NÝVLT, 1985; DERENZO, 2003).

A solubilidade pode ser afetada pelos seguintes fatores:

- Natureza do solvente e do soluto

Uma regra bastante usada para descrever a solubilidade é que “semelhante dissolve semelhante”. Portanto, é de se esperar uma solubilidade mais alta quando as moléculas do soluto são semelhantes na estrutura e propriedades elétricas do solvente. Por essa razão, a água, que é uma substância polar, é um bom solvente

para o álcool, que também é uma substância polar, porém, um solvente ruim para o óleo, que é um composto não polar.

- Temperatura

A solubilidade varia com a temperatura e isso se dá devido ao calor de solução da substância. Usualmente, a solubilidade dos sólidos e líquidos aumenta, e a dos gases diminui com o aumento da temperatura da solução. Entretanto, isto não é verdadeiro para todas as situações.

A curva de solubilidade de uma substância em um solvente qualquer é representada pela variação da solubilidade com a temperatura.

Nývlt et al. (2001) apresentam dois métodos para determinar a solubilidade experimentalmente: o método politérmico e o isotérmico.

O método politérmico envolve a preparação de uma mistura solvente-soluto de composição conhecida, inicialmente com soluto em excesso em um recipiente fechado, mantido sob agitação e aquecimento a uma taxa de 1 a 5 °C/min. Essa solução é aquecida suavemente até que os cristais tenham se dissolvido completamente e, a partir de então, passa-se a resfriá-la até a nucleação. Em seguida, a temperatura é aumentada à razão de 0,1 a 0,2 °C/min até a dissolução do último cristal na temperatura de equilíbrio.

Já o método isotérmico consiste no equilíbrio da temperatura da solução contendo excesso de sólidos, adicionando-se lentamente pequenas quantidades de solvente, em intervalos regulares, observando-se o desaparecimento dos cristais.

Myerson (2001) apresentou uma variante do método isotérmico que sugere que a solubilidade pode ser sempre determinada pelo método isotérmico, sob agitação, para evitar a introdução de grandes erros, da seguinte forma: primeiramente em um reator encamisado com temperatura controlada e fixa, adiciona-se uma quantidade de solvente e uma quantidade de soluto em excesso. Esta mistura deve ser mantida sob agitação por no mínimo 4 horas, e até 24 horas. Após esse tempo, retira-se uma amostra e analisa-se a concentração do soluto. A repetição das medidas de equilíbrio em temperaturas diferentes permite a determinação da curva de equilíbrio.

Existem várias equações que permitem representar a solubilidade em função da temperatura, alguns empíricos, outros baseados em modelos termodinâmicos (CATTÉ et al, 1995; PERES e MACEDO, 1996, 1997a, 1997b, 1999), mas a determinação experimental das curvas de solubilidade ainda é a forma mais segura de se obter a solubilidade.

JONES (2002) propõe, por exemplo, uma equação tipo a equação 2 para expressar a variação da solubilidade com a temperatura.

$$C_{sat} = C_0 + C_1T + C_2T^2 \quad (2)$$

Onde

C_{sat} = Concentração de equilíbrio [g de soluto/g de solvente]

C_0, C_1, C_2 = constantes da equação.

T = Temperatura [K]

A equação semi-empírica de Nývlt (1985), para sistema binário em equilíbrio a pressão constante, no qual a fase sólida é apenas soluto puro, é dada pela Equação 3:

$$\left(\frac{\partial \ln(\gamma_i \chi_i)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\Delta G_{sol}}{RT} \right) = \left(\frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} \right) \quad (3)$$

Onde

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i.

χ_i = Fração molar do soluto.

ΔG_{sol} = Variação da energia de livre de Gibbs na dissolução [J/mol]

ΔH_{sol} = Calor de solução do soluto no solvente [J/mol]

R = Constante dos gases ideais [J/mol.K]

T = Temperatura [K]

A equação (3) pode ser escrita como na equação (4):

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{sol}}{RT^2(1+k)} \quad (4)$$

sendo

$$k = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right)_p \quad (5)$$

Sendo: i o índice que indica o soluto. Sob a condição de que ΔH_{sol} é uma função linear da temperatura dentro de um intervalo suficientemente grande, tem-se a equação 6:

$$\Delta H_{sol} = K_1 + K_2 T \quad (6)$$

Considerando que k é independente da temperatura para soluções concentradas de eletrólitos, pode-se integrar a equação (4):

$$\log x_1 = \frac{K_1}{2,303R(1+k)T} + \frac{K_2 \log T}{(1+k)R} + K_3 \quad (7)$$

ou

$$Y = \ln x_1 = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \ln(T) \quad (8)$$

As constantes A_1 , A_2 e A_3 são dadas para numerosas substâncias inorgânicas em Nývlt (1985).

2.4 Cristalização

A cristalização é uma das mais antigas e mais importantes operações unitárias, é largamente utilizada na química industrial para uma purificação, separação ou produção, rendendo cristais de boa qualidade. É um método prático para se obter uma substância química concentrada na forma pura, conveniente para manuseio.

O processo de cristalização se desenvolve por dois mecanismos simultâneos principais: a nucleação e o crescimento dos cristais, que juntos com fenômenos secundários vão gerar a distribuição granulométrica dos cristais, caracterizada por um tamanho médio e sua dispersão.

A cristalização é de enorme importância econômica na química industrial. É empregada fortemente como técnica de separação na indústria química de inorgânicos, além de recobrir sais a partir de suas soluções aquosas. Na indústria de processos orgânicos é também usada para recobrir produto cristalino, para refinar o intermediário e para remover sais indesejáveis. Em alguns casos o produto desejado pode ser uma fase líquida não cristalina. Então, a cristalização envolve produção, processamento e manuseio da fase sólida.

O estado de supersaturação é um requisito essencial para todas as operações de cristalização, podendo ser atingido por diferentes métodos, tais como, resfriamento, aquecimento, evaporação ou quando necessário, com a adição de um solvente menos eficiente que seja miscível com o solvente original.

Por algum desses métodos pode-se atingir uma situação na qual a concentração da solução (o potencial químico do componente dissolvido) é maior do que o correspondente ao equilíbrio. Esse excesso na concentração ou potencial químico, o qual representa a força motriz da cristalização, é chamado supersaturação (NÝVLT, 1985).

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 \quad (9)$$

ou

$$\Delta\mu = -RT \ln \frac{a_c}{a_{c,eq}} \quad (10)$$

Onde:

μ_1 = é o potencial químico da substância c em solução supersaturada;

μ_2 = é o potencial químico da substância c em fase sólida;

a_c = é a atividade da substância c;

$a_{c,eq}$ = é a atividade da substância c em equilíbrio;

R = é a constante dos gases ideais;

T = é a temperatura absoluta.

É comum em estudos de cristalização introduzir a nucleação e o crescimento do cristal como função da força motriz (supersaturação), e esta também pode ser definida em função da concentração do sistema:

$$\Delta C = C - C_{eq} \quad (11)$$

ou pela supersaturação relativa (σ),

$$\sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} = \frac{\Delta C}{C_{eq}} \quad (12)$$

ou pela razão de supersaturação (S),

$$S = \frac{C}{C_{eq}} = \sigma + 1 \quad (13)$$

sendo:

C : é a concentração da solução;

C_{eq} : é a saturação de equilíbrio a uma dada temperatura.

Se a supersaturação é atingida por resfriamento, então, a diferença na temperatura entre a correspondente à saturação (T_{eq}) e a temperatura (T) na qual a solução se encontra é definida como super-resfriamento. A supersaturação ou super-resfriamento de um sistema pode ser expresso por diferentes maneiras, isso faz com que seja necessária a especificação tanto das unidades como da correspondente temperatura (NÝVLT *et al.* , 2001).

O termo super-resfriamento é definido por:

$$\Delta T = T_{eq} - T \quad (14)$$

e é ocasionalmente utilizado como uma alternativa para a supersaturação, ΔC , sendo as duas quantidades relacionadas através da inclinação da curva de solubilidade, dC_{eq}/dT , por:

$$\Delta C = \frac{dC_{eq}}{dT} * \Delta T \quad (15)$$

Quando o sistema está supersaturado, mas a taxa de formação de cristal é desprezível, diz-se que este estado de supersaturação é do tipo metaestável, no qual os novos cristais são formados apenas em uma extensão limitada e os cristais, já presentes na solução, crescem. Se a supersaturação for aumentada, será atingida uma máxima supersaturação permissível que determinará o limite do estado metaestável. Quando esse limite é excedido, a taxa de nucleação aumenta rapidamente e o processo de cristalização se torna incontrolável.

A cristalização a partir de uma solução é um exemplo da criação de uma nova fase dentro de uma mistura homogênea. O processo ocorre em duas etapas. A primeira consiste na formação do cristal e recebe o nome de nucleação. A segunda corresponde ao crescimento do cristal. A força motriz de ambas as etapas é a supersaturação.

Para obter a supersaturação podem-se utilizar três métodos distintos.

Se a solubilidade do soluto aumenta fortemente com a temperatura, como ocorre freqüentemente com muitos sais inorgânicos e substâncias orgânicas, uma solução saturada se transforma em supersaturada simplesmente diminuindo a temperatura por resfriamento.

Se a solubilidade é relativamente independente da temperatura, como é o caso do sal de cozinha, a supersaturação pode ser obtida evaporando uma parte do solvente.

Se tanto o resfriamento quanto a evaporação não são adequados, como no caso de solubilidade muito elevada, a supersaturação pode ser gerada adicionando um terceiro componente. Este pode atuar fisicamente dando lugar a uma mistura com o solvente original no qual a solubilidade do soluto diminui bruscamente.

Num diagrama de solubilidade-supersaturação (Figura 2.3) para um sistema binário sólido-líquido de uma substância com um coeficiente positivo de temperatura por solubilidade em um dado intervalo de temperatura, pode-se observar a presença de três regiões (NÝVLT, 1985 e MULLIN, 2001):

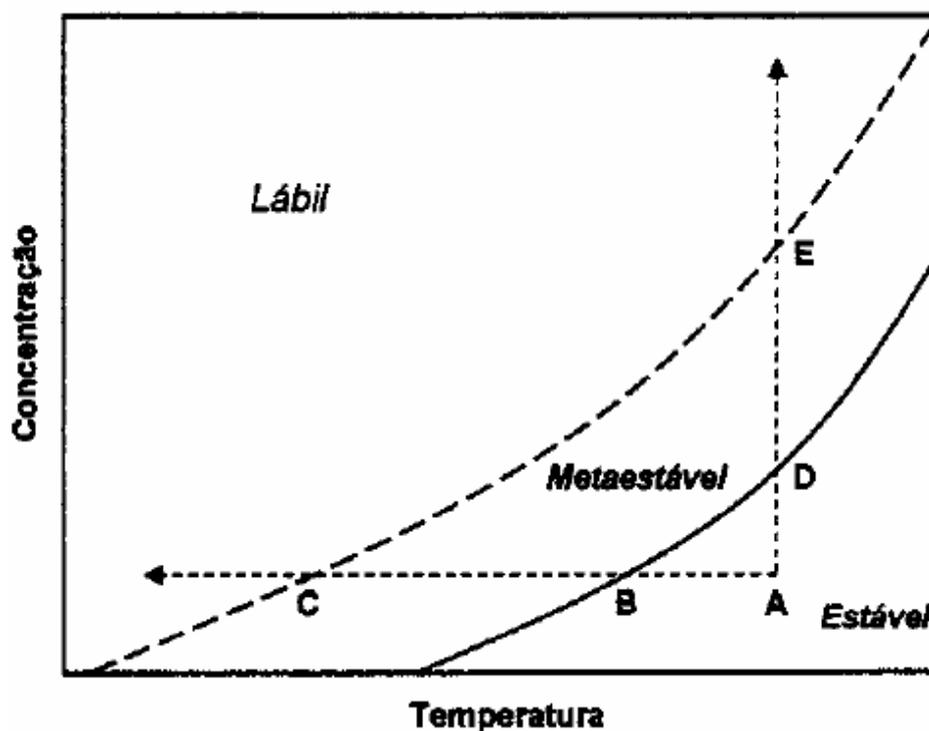


Figura 2.3 – Diagrama solubilidade-supersaturação (NÝVLT *et al.*, 2001).

A primeira região, abaixo da curva de solubilidade, apresenta região estável (zona diluída), onde a cristalização é impossível. A curva de solubilidade pode ser localizada com precisão, utilizando técnicas apropriadas para determinar a solubilidade do sistema sólido-líquido (NÝVLT *et al.*, 2001).

A segunda região é representada pela zona metaestável (supersaturada), localizada entre a curva de saturação e de supersolubilidade. Nessa região é improvável que ocorra cristalização espontânea. Mas, se for adicionada uma semente de cristal à solução, poderá ocorrer o crescimento do mesmo (MULLIN, 2001). A largura desta zona metaestável pode ser influenciada por diversos parâmetros, como a taxa de geração da supersaturação, a taxa de agitação, e a presença de impurezas (TRIFKOVIC *et al.*, 2009).

A curva de supersolubilidade do diagrama, a qual representa temperaturas e concentrações nas quais a cristalização espontânea ocorre de forma incontrolável, não pode ser tão bem definida como a da solubilidade. A sua posição no diagrama, ou seja, a largura da zona é afetada por diversos fatores: temperatura, impurezas, aditivos, efeitos mecânicos, etc.

A terceira região, acima da curva de supersolubilidade é representada pela zona lábil ou instável, onde é provável que ocorra a cristalização espontânea, mas essa não é inevitável (MULLIN, 2001).

A supersaturação crítica, para a qual aparece a nucleação heterogênea ou secundária, pode ser determinada experimentalmente em função da temperatura. Para uma condição determinada da nucleação heterogênea pode-se estabelecer uma curva bem definida localizada na zona de supersaturação e que é paralela à curva habitual de solubilidade.

Uma determinada solução pode atingir vários níveis de supersaturação dependendo da temperatura e concentração do componente dissolvido.

Nas soluções artificialmente semeadas, a posição da curva de supersaturação depende da velocidade de resfriamento, da intensidade de agitação e do número e do tamanho dos cristais semeados. Quando se controlam esses fatores, pode-se obter facilmente curvas de supersaturação reprodutíveis.

TWIEG e NICKERSON (1968) mostraram que o efeito da temperatura é dependente da supersaturação. Assim as soluções de supersaturações mais baixas cristalizam mais rápido a temperaturas mais baixas.

O conceito de curva de supersaturação é de grande interesse na cristalização industrial, pois estabelece os limites de supersaturação, dentro dos quais pode-se conduzir a operação para evitar uma exagerada formação de núcleos.

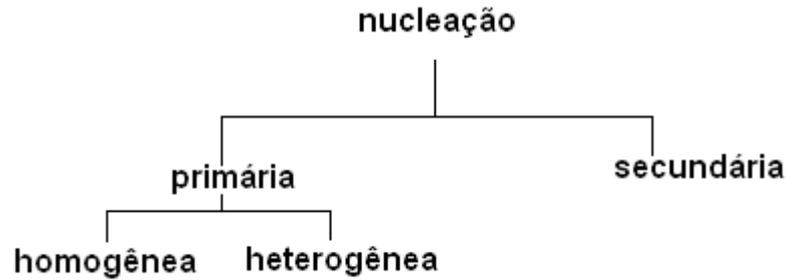
2.4.1 Nucleação

A nucleação é a etapa que inicia o processo de cristalização, envolvendo surgimento de cristais a partir de uma solução supersaturada. A nucleação pode ser considerada uma etapa que determina o tamanho do produto cristalino e também exerce uma função muito importante na determinação de um número de suas propriedades físicas e da pureza do cristal (NÝVLT,1985).

Os núcleos cristalinos podem se formar a partir de moléculas, átomos ou íons. Em soluções aquosas podem estar hidratados. Devido aos seus rápidos movimentos, essas partículas recebem o nome de unidades cinéticas.

O controle da taxa de nucleação, ou seja, o controle do número de cristais formados é um requisito básico no processo de cristalização.

A formação desses núcleos de cristais em um sistema pode ser classificada de acordo com o seguinte mecanismo (NÝVLT, 1985):



Um critério básico na determinação do tipo de nucleação envolvido no processo é a presença ou ausência da fase sólida.

2.4.1.1. Nucleação primária

A principal característica da nucleação primária é o nascimento dos cristais na ausência dos mesmos. Pode ser definida como uma seqüência de colisões biomoleculares e interações em um fluido supersaturado que resultam na formação de corpos estruturados que podem ou não atingir o equilíbrio termodinâmico.

Existem dois tipos de nucleação primária: nucleação homogênea, que ocorre espontaneamente, sem a necessidade da presença de partículas sólidas; enquanto que, se houver substâncias estranhas ao meio (pó, colóides e paredes do cristalizador), a nucleação ocorre de forma heterogênea (NÝVLT *et al.*, 2001).

Segundo MULLIN (2001), uma nucleação verdadeiramente homogênea não é um evento comum. Por exemplo, um sistema super-resfriado pode ser semeado de

forma despercebida pela simples presença de sujeira atmosférica, a qual pode conter partículas ativas (heteronúcleos).

A presença de partículas estranhas adequadas ou de uma superfície favorável pode induzir a nucleação em níveis de super-resfriamento menores do que os requeridos para a nucleação espontânea (MULLIN, 2001).

NÝVLT *et al.* (2001) comentam que a relação conhecida como lei das potências é freqüentemente usada para correlações de dados de nucleação:

$$N_N = k_N \Delta c^n \quad (16)$$

em que N_N a taxa de nucleação, k_N corresponde à constante cinética da nucleação, n é o expoente cinético da nucleação e Δc é a supersaturação do meio.

2.4.1.2. Nucleação Secundária

A nucleação secundária ocorre em uma suspensão cristalina, como é usual em equipamentos de cristalização. Esse tipo de nucleação prevalece em cristalizadores, enquanto que a nucleação primária é importante somente em supersaturações elevadas, como na precipitação e em soluções muito puras.

A base da nucleação secundária está na formação de núcleos gerados nas vizinhanças de um cristal já presente em uma solução supersaturada. A presença do cristal na solução supersaturada funciona como um catalisador para a formação de

novos cristais que podem ocorrer em níveis de supersaturação em que a nucleação espontânea não ocorreria (NÝVLT, 1985).

Embora a supersaturação seja a variável fundamental da nucleação, existem também outras influências importantes. A ação de agitadores, bombas e choque da solução contra as paredes pode iniciar a nucleação. As ondas ultra-sônicas também favorecem a nucleação (ALVES, 1999).

A composição da solução também é importante, posto que as soluções que são submetidas à cristalização em geral não são puras e pequenas concentrações de algumas impurezas solúveis podem afetar profundamente tanto a velocidade de nucleação como a de crescimento (NÝVLT, 1985). Não se dispõe de uma teoria satisfatória para prever os efeitos e somente a experiência com soluções reais fornece uma informação correta sobre suas características de cristalização.

O fator mais importante que afeta a velocidade de nucleação em uma solução com uma determinada supersaturação é, com certeza, a presença de partículas sólidas na solução. Essas partículas podem ser macroscópicas ou microscópicas. Partículas submicroscópicas de sólidos aderidas nas paredes do cristalizador também afetam a nucleação.

2.4.1.3 Período de indução

Teoricamente, a nucleação deve iniciar quando a concentração de soluto passa o ponto de saturação, a solução se torna supersaturada. No entanto, isso não ocorre instantaneamente, e soluto permanece em solução, até que um nível

suficientemente elevado de supersaturação é gerado, para induzir a nucleação espontânea (TRIFKOVIC *et al*, 2009).

Período de indução é normalmente o tempo medido entre a realização da supersaturação e aparecimento de cristais. Este tempo de espera é bastante influenciado pelo nível de supersaturação da solução, estado de agitação, presença de impurezas, viscosidade, etc.

A existência do período de indução em um sistema supersaturado é contrária as expectativas da teoria clássica da nucleação homogênea, que assume como condições ideais o estado estacionário e prediz a nucleação imediata uma vez que a supersaturação é alcançada (MULLIN, 2001).

O período de indução pode ser dividido em três partes: “tempo de descanso”(t_r), é o tempo necessário para que este sistema atinja uma distribuição do estado quase estacionário das moléculas aglomeradas, t_n, tempo necessário para a formação de um núcleo estável e t_g, quando o núcleo cresce até um tamanho detectável. Assim o período de indução, t_{ind}, pode ser escrito como:

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad (17)$$

Como o período de indução pode ser profundamente afetado por várias influências externas, não pode ser considerado como uma propriedade fundamental de um sistema. No entanto, de acordo com MULLIN (2001), apesar da complexidade e composição incerta, o período de indução tem sido freqüentemente utilizado como

uma eventual medida de nucleação. Tomando uma hipótese simplificada, este pode ser considerado inversamente proporcional à taxa de nucleação:

$$t_{ind} \propto J^{-1} \quad (18)$$

2.4.2 Crescimento dos cristais

Ao vencer a barreira energética para formação de novos cristais o sistema cristalizante tende a uma grande estabilidade resultando em uma deposição regular de excesso de soluto da solução sobre as várias faces dos cristais. Isto causa um decréscimo na concentração da solução e um aumento no tamanho do cristal.

Existem muitas teorias relacionadas ao crescimento do cristal e, de acordo com Nývlt *et al.* (2001), podem se classificar em duas categorias:

1. Teorias que envolvem a forma final dos cristais – não contêm em seus fundamentos o fator tempo e resolvem a forma final dos cristais em função de parâmetros energéticos do sistema cristal-fase-mãe. Estão inclusas neste grupo:

- Teoria das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff – As faces cristalinas de crescimento rápido desaparecem gradualmente na forma final.
- Teoria atomística de Kossel e Stranski – permite calcular a forma cristalina de equilíbrio a partir de forças interatômicas conhecidas e da estrutura cristalina. Os novos íons são facilmente incorporados de posição de meio cristal das substâncias

iônicas. Após o término do crescimento completo da face, uma nova partícula é incorporada no canto do cristal, onde o crescimento de um novo degrau se inicia.

2. Teorias que envolvem a cinética de crescimento cristalino – tentam expressar o efeito de parâmetros como a concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais. Podem ser relacionados:

- Modelo de difusão na superfície de Burton, Cabrera e Frank (Teoria BCF);
- Modelo de difusão do volume, BCF e sua modificação por Chernov;
- Teoria da camada de difusão;
- Teoria da nucleação bidimensional na superfície cristalina;
- Modelos da mecânica estatística;
- Teoria cinemática.

O crescimento dos cristais é um processo difusional, modificado pelo efeito das superfícies sólidas sobre as quais se produzem o crescimento. As moléculas ou íons do soluto alcançam as faces de um cristal que está crescendo mediante difusão através da fase líquida, aplicando-se a esta etapa o habitual coeficiente de transferência de massa. Uma vez que chegam à superfície, as moléculas ou íons têm que ser aceitos pelo cristal e organizados dentro de sua rede espacial. A reação transcorre na superfície com uma velocidade finita, e o processo global consta de duas etapas em série. Tanto a etapa difusional como a interfacial não podem transcorrer se a solução não estiver supersaturada.

Segundo PAMPLIN (1980), não existe um método simples de expressar a taxa de crescimento de um cristal, pois existe uma dependência complexa com a temperatura, supersaturação, tamanho, hábito, turbulência do sistema, entre outros.

2.5 Fenômenos Secundários

2.5.1 Aglomeração

A aglomeração é um dos fenômenos secundários que acompanham a cristalização e contribui para o aumento do tamanho médio resultante do produto cristalino. Pode ser definida como a formação de agrupamentos dos cristais, primeiramente formados, em partículas secundárias mais ou menos estáveis, mantidas unidas por forças físicas ou pontes cristalinas (crescimento interparticular). É especialmente importante para tamanhos de partículas entre 1 μm e várias dezenas de microns e aparece, na prática, como uma diminuição do número de partículas do sistema e um acréscimo em seus tamanhos médios (NÝVLT, 1985).

De acordo com GROOTSCHOLTEN e JANCIC (1984), a aglomeração é um fenômeno que ocorre na população de cristais em um cristalizador qualquer, caracterizado quando dois ou mais cristais são unidos por alguma força de coesão, permanecendo unidos por um período suficiente de tempo, quando crescem, formando entidades cristalinas de alta irregularidade de forma e propriedades.

O grau de aglomeração é o parâmetro de quantificação do fenômeno. Ele indica o estado de agregação em uma amostra em um dado tempo, normalmente expresso em base mássica ou pela razão entre o número de partículas aglomeradas e o total da amostra (DERENZO et al., 1995).

Geralmente, quando ocorre a aglomeração, tem-se a diminuição do número de cristais com tamanho correspondente àqueles que formaram o agregado, aumentando assim o tamanho médio dos cristais.

Segundo MATUSEVICH e BLINOVA (1964) o grau de aglomeração diminui com o aumento da intensidade de agitação, com o aumento do tamanho médio dos cristais primários e de suas quantidades, sendo bastante dependente do sistema de cristalização. Os resultados de suas medidas indicam que altas supersaturações e movimentos suaves dos cristais atuam favoravelmente sobre a aglomeração.

2.5.2 Aditivos

Os aditivos são substâncias adicionadas ao processo de cristalização com a intenção de melhorar o rendimento do processo ou de obter o produto final com algumas propriedades desejadas. Entretanto, o efeito do uso de aditivos não pode ser usualmente previsto, pois pequenas quantidades podem produzir fortes efeitos sobre a cristalização, crescimento e a morfologia do cristal.

2.5.3 Empedramento dos cristais

A tendência de alguns materiais cristalinos de empedrar (*caking*) é atribuída a uma pequena quantidade de dissolução que ocorre na superfície do cristal seguida de evaporação de um solvente. Isso faz com que os cristais fiquem fortemente unidos (empedrados).

Por causa da pressão de vapor da solução saturada de um sólido cristalino ser menor que a da água pura na mesma temperatura, pode ocorrer condensação sobre a superfície do cristal mesmo que a umidade relativa da atmosfera seja menor que 100%. A solução, assim formada, penetra em seguida entre os cristais, em virtude do efeito de capilaridade dos pequenos espaços formados entre os mesmos, e o empedramento pode ocorrer se a umidade absorvida evaporar quando a umidade atmosférica diminuir.

O empedramento pode ocorrer também em uma umidade relativa constante, pelo fato da pressão de vapor de uma solução num pequeno capilar ser menor que num grande capilar. Quando a condensação ocorre, as pequenas partículas são as primeiras a dissolverem, fazendo com que o tamanho médio dos capilares aumente, e a pressão de vapor da solução aumente suficientemente para ocorrer a evaporação.

O material cristalino empedrará mais facilmente se os tamanhos das partículas não forem uniformes. Assim a tendência ao empedramento pode ser reduzida obtendo-se cristais com tamanho relativamente grande e uniforme.

2.5.4 Tamanho e forma dos cristais (hábito cristalino)

O tamanho e a forma de produtos cristalinos são importantes devido à sua utilização industrial. A propriedade mais marcante e determinante dos cristais de diferentes substâncias é a sua forma (hábito). A variedade de formas cristalinas encontradas pode ser explicada pelas diferentes condições energéticas no arranjo cristalino, levando a diferentes taxas de crescimento dos planos individuais (NÝVLT, 1985).

Segundo MULLIN (2001), a morfologia de um cristal depende das taxas de crescimento para as diferentes faces cristalográficas. Algumas faces crescem mais rápido e apresentam um pequeno ou mesmo nenhum efeito sobre a forma de crescimento, já as faces que apresentam maiores influências são as que crescem a uma velocidade menor. O crescimento de uma determinada face é governado, por um lado, pela estrutura do cristal e pelos seus defeitos e, por outro, pelas condições nas quais se dá o crescimento.

Essas variações na taxa de crescimento podem causar a formação de diferentes sistemas de deslocamento. O desenvolvimento mais rápido de certas faces em relação a outras promove a formação de cristais com diferentes hábitos cristalinos. A Figura 2.4 apresenta alguns dos hábitos para diferentes sistemas.

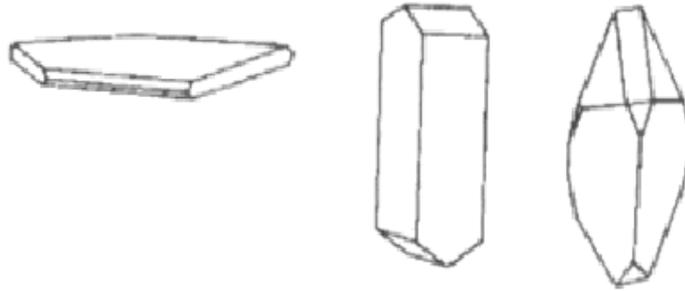


Figura 2.4– Hábito cristalino (PAMPLIN, 1980)

Um fator básico na definição da morfologia do cristal é o solvente a ser utilizado. A morfologia do cristal pode também variar de acordo com (PAMPLIN, 1980):

- as condições de temperatura, taxa de crescimento e supersaturação;
- a distribuição e natureza dos deslocamentos no cristal;
- a natureza das impurezas e o pH.

A teoria de Hartman e Perdok de 1955 considera a energia das ligações envolvidas na integração das unidades de crescimento dentro do arranjo cristalino. Nessa teoria, o crescimento é considerado como sendo controlado pela formação de ligações fortes entre as partículas que estão sendo cristalizadas (MULLIN, 2001).

2.5.5 Determinação dos parâmetros cinéticos a partir de experimentos.

2.5.5.1 Balanço populacional

RANDOLPH e LARSON (1988) foram os primeiros a usar o balanço populacional em cristalização. Eles desejavam possuir uma ferramenta matemática que pudesse prever a distribuição de tamanho dos cristais. Para isso, consideraram que uma suspensão continha um número necessariamente grande de partículas, suficientemente pequenas, de modo que a distribuição distinta de seus tamanhos pudesse ser prontamente aproximada por uma função coerente.

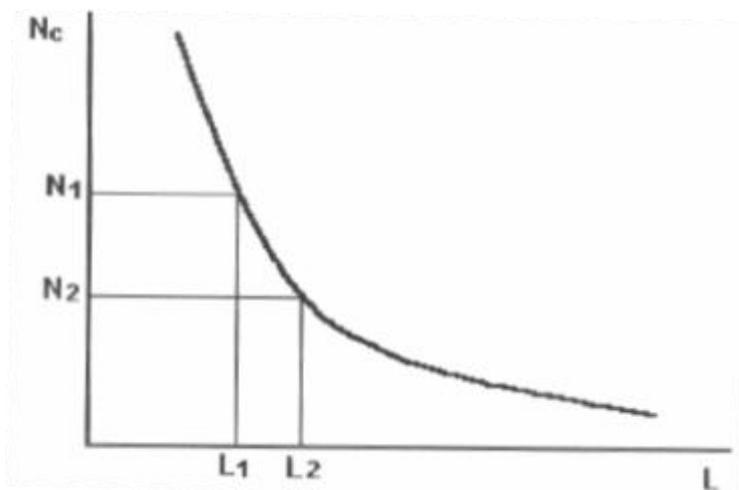


Figura 2.5 – Curva típica de densidade populacional (NÝVLT, 1985).

Considerando-se a curva apresentada na Figura 2.5, representando a dependência da quantidade de cristais N_c pelo tamanho L , temos que, para um intervalo suficientemente estreito do gráfico, a densidade populacional, $n(L)$, pode ser representada por (NÝVLT, 1985)

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = n(L) \quad (19)$$

ou seja,

$$\frac{dN}{dL} = n(L) \quad (20)$$

Existe certo número de processos que contribuem ativamente para a distribuição do tamanho de partículas. Utilizando-se os mesmos princípios dos balanços de massa e energia, o balanço populacional para um cristalizador, apresentará a seguinte forma geral:

Acúmulo + crescimento dos cristais = entradas – saídas + nucleação + atrito + quebra dos cristais + remoção dos finos + remoção preferencial de produto.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nG)}{\partial L} = \frac{\sum Q_0 n_0}{V} - \frac{\sum Q_i n_i}{V} + B + A + \lambda - M - P \quad (21)$$

Assumindo não haver classificação de cristais no interior do cristalizador causada por aglomeração, quebra de cristais, ou outros fenômenos secundários; que o meio seja perfeitamente agitado (densidade populacional homogênea no meio); operação em estado estacionário; todos os cristais apresentam a mesma forma e são caracterizados por uma dimensão L linear; volume constante; alimentação é constante e não apresenta cristais, as partículas são formadas apenas por nucleação e crescem normalmente de tamanho; o balanço populacional

para um cristalizador MSMPR (*Mixed Suspension, Mixed Product Removal*- Suspensão Bem Misturada com Remoção de Produtos Bem misturado) passa a ser apresentado por (NÝVLT *et al.*, 2001):

$$\frac{d(nG)}{dL} = \frac{Qn}{V} \quad (22)$$

O tempo de retenção (\bar{t}_r) é dado por:

$$\bar{t}_r = \frac{V}{Q} \quad (23)$$

Dessa maneira a Equação (22) pode ser escrita como:

$$\frac{d(nG)}{dL} = \frac{n}{\bar{t}_r} \quad (24)$$

A integração da Equação (24) fornecerá o seguinte resultado (NÝVLT, 1985):

$$n(L) = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\bar{t}_r}\right) \quad (25)$$

onde n^0 representa a densidade populacional dos núcleos.

Reescrevendo a Equação (25) na forma logarítmica, obtém-se a equação:

$$\log n(L) = \log n^0 - \frac{L}{Gt_r} \quad (26)$$

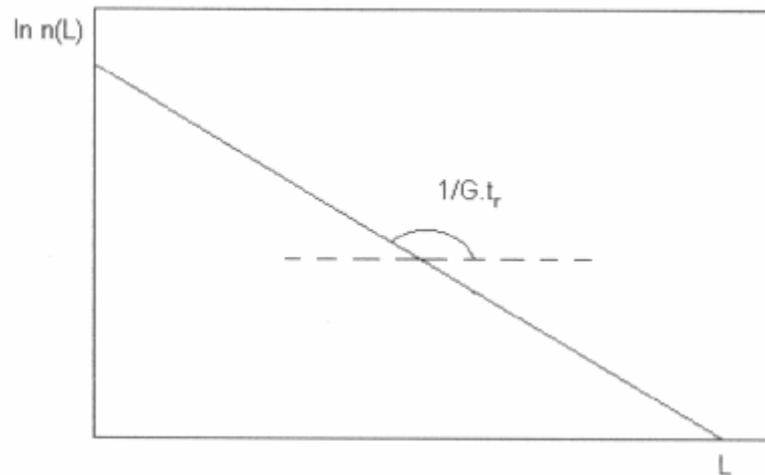


Figura 2.6 – Curva típica de logarítmico da densidade populacional (PAMPLIN, 1980).

A taxa de nucleação N_N , que representa a taxa de aparecimento dos cristais, pode ser definida como:

$$N_N = \left(\frac{dN}{dt} \right)_{L=0} = \left(\frac{dN}{dL} \right)_{L=0} \left(\frac{dL}{dt} \right) = n^0 G \quad (27)$$

Dessa forma, a taxa de nucleação pode ser determinada através da taxa de crescimento linear e da densidade populacional dos núcleos.

Uma descrição mais completa da distribuição de tamanhos de cristais pode ser dada a partir dos momentos da distribuição (NÝVLT, 1985):

$$N_c = \int_0^L n(L)dL \quad , \quad \text{momento zero} \quad (28)$$

$$L_c = \int_0^L n(L)LdL \quad , \quad \text{primeiro momento} \quad (29)$$

$$A_c = \beta \int_0^L n(L)L^2dL \quad \text{segundo momento} \quad (30)$$

$$m_c = \alpha \rho_c \int_0^L n(L)L^3dL \quad \text{terceiro momento} \quad (31)$$

Tomando-se um valor grande de L ($L \rightarrow \infty$), as Equações (28) a (31), passam a abranger o número total de cristais do sistema. A resolução das equações para esse limite de integração fornecerá as seguintes soluções (MULLIN, 2001):

$$N_{cr} = n_0 \bar{Gt}_r \quad , \quad \text{quantidade total de cristais} \quad (32)$$

$$L_{cr} = n_0 (\bar{Gt}_r)^2 \quad \text{tamanho total de cristais} \quad (33)$$

$$A_{cr} = 2\beta n_0 (\bar{Gt}_r)^3 \quad \text{área total de cristais} \quad (34)$$

$$m_{cr} = 6\alpha \rho_c n_0 (\bar{Gt}_r)^4 \quad \text{massa total de cristais} \quad (35)$$

2.5.5.2 Distribuição do tamanho dos cristais (DTC)

A distribuição de tamanhos de cristais é um dos parâmetros essenciais para a caracterização do produto final e também no acompanhamento da cinética de cristalização. A DTC é uma das principais preocupações para projetar cristalizadores industriais (TRIFKOVIC *ET AL*, 2009).

A massa de cristais maiores que certo tamanho característico L pode ser encontrado integrando-se a Equação (31) para um intervalo de L até ∞ . A solução será (DERENZO et al., 1995):

$$m_c(L) = \alpha \rho_c \int_L^{\infty} L^3 n(L) dL = \alpha \rho_c n_0 (G \bar{t}_r)^4 \cdot (6 + z + 3z^2 + z^3) \exp(-z) \quad (36)$$

onde o símbolo z representa um tamanho relativo adimensional dos cristais, dado pela razão entre o tamanho do cristal e o tamanho do cristal que tenha crescido por um período igual ao tempo de residência \bar{t}_r (NÝVLT, 1985):

$$z = \frac{L}{G \bar{t}_r} \quad (37)$$

Com base nas Equações (36) e (37), a fração cumulativa, ou seja, os cristais que permanecem sobre a primeira abertura L (RANDOLPH e LARSON, 1988; NÝVLT, 1985) é dada por:

$$M(L) = 100 \frac{m_c(L)}{m_{cr}} = 100 \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) \exp(-z) \quad (38)$$

A Figura 2.7 mostra a dependência de $M(L)$ em relação o tamanho adimensional do cristal, z (NÝVLT, 1985).

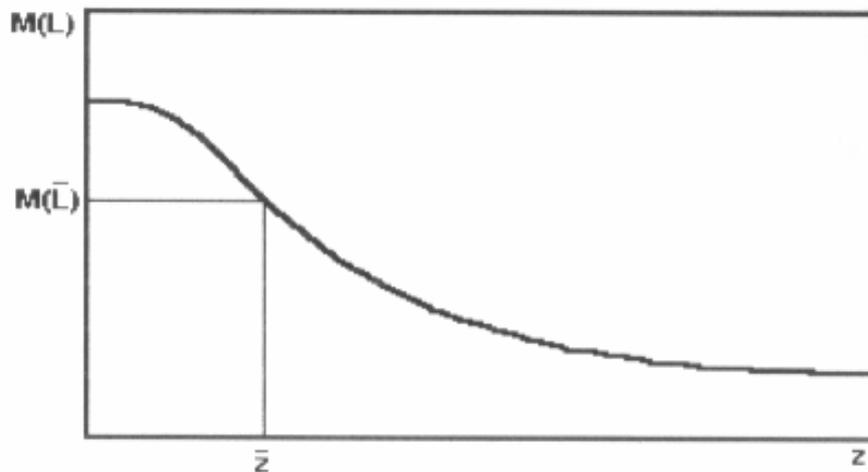


Figura 2.7 – Distribuição de tamanho dos cristais segundo NÝVLT(1985).

A curva apresenta um ponto de inflexão, que corresponde a um máximo na distribuição diferencial de tamanhos $M'(L)$, que está representada pela Figura 2.8 na condição:

$$\frac{\partial M'(L)}{\partial L} = \frac{\partial^2 M(L)}{\partial L^2} = 0 \quad (39)$$

A Equação (39) pode ser utilizada para obter o valor de z correspondente ao máximo de $M'(L)$:

$$z = 3 \quad (40)$$

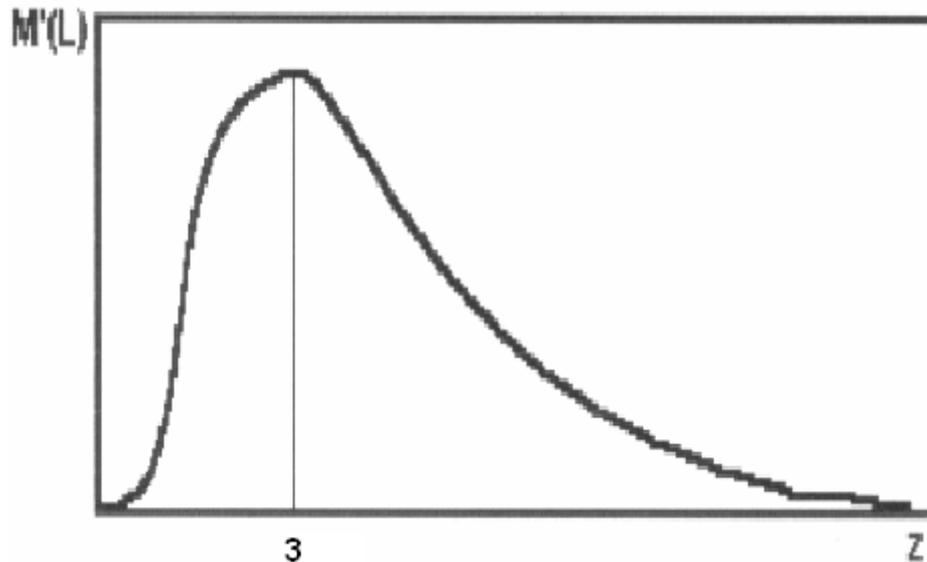


Figura 2.8 – Distribuição diferencial de tamanho dos cristais segundo NÝVLT(1985).

A substituição deste valor (Equação 40) na Equação (38) fornece a fração cumulativa. Então, de acordo com a Equação (37) temos que (NÝVLT, 1985):

$$\bar{L} = 3G\bar{t}_r \quad (41)$$

O valor de z pode também ser designado como o tempo de residência adimensional do cristal no cristalizador (NÝVLT, 1985):

$$z = \frac{t}{t_r} \quad (42)$$

Se a distribuição de cristais é totalmente ajustada pela função da Equação (37), um gráfico de $M(L)$ em função de L (Figura 2.9) fornecerá uma reta (linearização da distribuição) passando pela origem. Através desta reta é possível encontrar o tamanho médio do cristal correspondente a $M(L) = 64,7\%$ (NÝVLT, 1985).

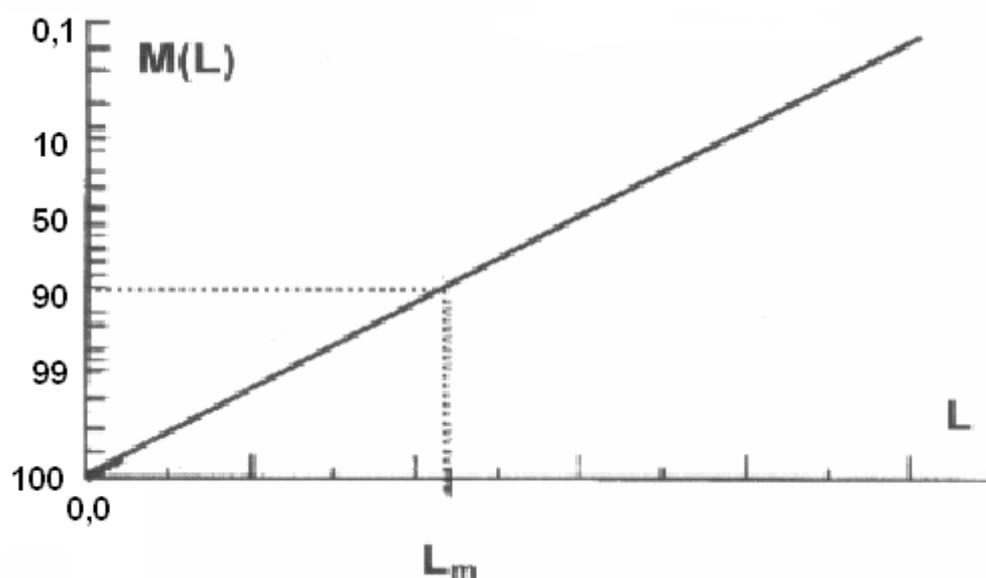


Figura 2.9 – Distribuição linearizada de tamanho dos cristais segundo NÝVLT (1985).

Então a Distribuição de Tamanho dos Cristais (DTC) pode ser expressa pela Equação (36), mesmo para tamanhos iniciais de cristais suficientemente pequenos e diferentes de zero. O valor de z pode ser calculado pela Equação (38) a partir do valor correspondente da fração cumulativa. A Equação (38) deve ser resolvida por um método numérico, por exemplo, método do intervalo médio, e o eixo z pode ser designado diretamente nos correspondentes valores de $M(L)$.

A não-linearidade do gráfico de $M(L)$ em função de L indica que pode ter ocorrido algum desvio da condição de cristalizador ideal. Segundo NÝVLT (1985), esses desvios podem ser promovidos por alguns fatores como:

- a) dissolução de pequenos cristais, ocorrido durante passagem da suspensão junto a algum sistema de aquecimento,
- b) separação por remoção de finos
- c) desvio a partir da Lei ΔL de McCabe, que propõe que o crescimento cristalino independe do tamanho
- d) agitação insuficiente, ocorrendo classificação interna, quando os cristais grandes não circulam completamente
- e) remoção de produtos classificados
- f) quebra dos cristais

As curvas típicas correspondentes a tais desvios são dadas pela Figura (2.10)

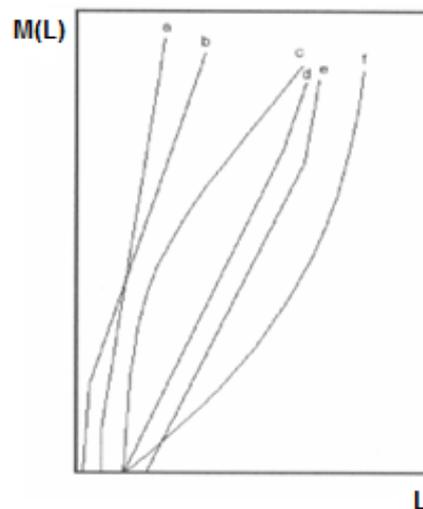


Figura 2.10 – Desvios a partir de um cristalizador MSMPR ideal (NÝVLT, 1985).

Alguns desvios podem ser convencionalmente descritos como propriedades de um produto misturado, isto é, uma mistura de dois produtos diferentes com distribuição ideal.

NÝVLT (1985) propõe que a suspensão seja considerada como sendo uma mistura de duas frações: a primeira contendo uma mistura de cristais com tamanhos L_0 ou maior e a segunda, com tamanhos L_N ou maior, sendo que a suspensão tenha sua distribuição dada pela relação modificada obtida a partir da Equação (25), onde:

$$z = z_1 = 0 \quad [L_i \leq L_0] \quad (43)$$

$$z = z_1 = \frac{L_i - L_0}{G_1 t_r} \quad [L_i \geq L_0] \quad (44)$$

$$z = z_2 = 0 \quad [L_i \leq L_N] \quad (45)$$

$$z = z_2 = \frac{L_i - L_N}{G_2 t_r} \quad [L_i \geq L_N] \quad (46)$$

2.5.5.3 Método de NÝVLT

A modelagem desenvolvida por NÝVLT baseia-se nas equações cinéticas de nucleação e crescimento, no balanço de massa e na linearização da distribuição granulométrica. Nos casos em que a aglomeração e a quebra estão presentes, estas serão inseridas respectivamente, na cinética de crescimento e de nucleação. Assim, a velocidade de crescimento avaliada é a aparente.

As equações que descrevem a cinética de cristalização, geralmente são escritas da seguinte forma:

Cinética de crescimento

$$G = \frac{dL}{d\tau} = k_g (C - C_{sat})^g = \left(\frac{k_G \beta}{3\alpha\rho_c} \right) (C - C_{sat})^g \quad (47)$$

Cinética de nucleação

$$\frac{dN}{d\tau} = k_N C_s^c (C - C_{sat})^n \quad (48)$$

NÝVLT (2001) associa o expoente c da eq. (48) e os mecanismos da nucleação da seguinte maneira:

- $c = 0 \Rightarrow$ Primária ou secundária verdadeira
- $c = 1 \Rightarrow$ Interação entre os cristais
- $c = 2 \Rightarrow$ Atrito entre os cristais

A distribuição granulométrica no modelo NÝVLT considera uma distribuição mássica acumulada até o tamanho correspondente ao da abertura da peneira. A distribuição granulométrica dos cristais é uma modificação da função do tipo gama:

$$M(L) = 100 \frac{1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6}}{f(z_N)} \exp(-(z - z_N)) \quad (49)$$

sendo

$$z = \frac{L - L_n}{3L_m} \quad (50)$$

$$f(z_n) = \left(1 + z_n + \frac{z_n^2}{2} + \frac{z_n^3}{6} \right) \quad (51)$$

sendo

L_m - tamanho dominante dos cristais

L_n - tamanho mínimo dos cristais na distribuição

G - velocidade média de crescimento em que o nível de supersaturação pode variar ao longo do ensaio

z - adimensional de tamanho

$$z_n = \frac{L_n}{3L_m}$$

O valor de L_n é aproximadamente constante para um material e um conjunto de condições de operação (NÝVLT, 1985). Conseqüentemente $f(z_n)$ também é constante e próximo à unidade para núcleos pequenos.

Nessa distribuição, o tamanho médio ou dominante é o correspondente ao ponto de máximo da distribuição diferencial ou de inflexão na distribuição acumulada o que é obtido pela diferenciação da equação e igualando a zero. Através desse modelo chega-se que o tamanho dominante é aquele que equivale a $z=3$ e corresponde a 64,7% da distribuição (NÝVLT, 2001).

NÝVLT (1985) demonstrou que o tamanho dos cristais produzidos num cristalizador de batelada é definido por:

$$L_m = L_N + G\tau_b \quad (52)$$

considerando que a maioria dos cristais é formada no início ($L = L_N$) e crescem ao longo do tempo de batelada (τ_b).

O balanço de massa aplicado a uma cristalização em batelada na forma diferencial é:

$$\frac{d(C_s)}{d\tau} = \frac{d(W)}{d\tau} = \frac{d(C_{so}C)}{d\tau} \quad (53)$$

A concentração do soluto na solução pode ser expressa em unidade volumétrica (W - kg/m³ de soluto) ou mássica (C_s - kg/kg de soluto). Na expressão anterior, C_s é a concentração mássica dos cristais e C_{so} a massa de soluto no instante τ . Considerando o volume ou C_s aproximadamente constantes, o balanço diferencial pode ser integrado da seguinte forma:

$$\int_{C_{so}}^{C_s} dC_s = \int_{W_i}^{W_f} dW = C_{so} \int_{C_i}^{C_f} dC \quad (54)$$

ou

$$C_s - C_{so} = (W_f - W_i) = C_{so}(C_f - C_i) \quad (55)$$

sendo

C_s - massa dos cristais por volume de soluto em função de τ .

C_{so} - massa das sementes por volume de soluto.

C_0 - massa de solvente.

W_i - concentração da solução expressa em unidades de massa de soluto por volume de solvente, no início da operação.

W_r - concentração da solução no tempo τ , expressa em unidades de massa de soluto por volume de solvente, no início da operação.

C_i - concentração da solução expressa em unidades de massa de soluto por massa de solvente, no início da operação.

C_r - concentração da solução no tempo τ , expressa em unidades de massa de soluto por massa de solvente, no início da operação.

No caso de reatores em batelada, é necessário utilizar o balanço diferencial em conjunto com as equações cinéticas para se proceder à análise do processo.

A massa dos cristais por unidade de volume de cristalizador pode ser dada por (Nývlt,1985):

$$C_s = 6\alpha\rho_c n_N^0 (G\tau_r)^4 f(z_n) = \left(\frac{6}{81}\right) \alpha\rho_c n_N^0 (L_m - L_n)^4 f(z_n) \quad (56)$$

Em que através da Equação (46), temos que $G\tau_r = \frac{L_m - L_n}{3}$

Na equação (56), o número de núcleos (n_N^0) é dado por

$$n_N^0 = \frac{dN/d\tau}{G} \quad (57)$$

DERENZO (2003) define como:

$$\frac{dN}{d\tau} = \frac{27C_s G}{2\alpha\rho_c f(z_n)(L_m - L_n)^4} \quad (58)$$

Com base nas equações (45), (48), (56) e (57), o modelo obtido é:

$$(L_m - L_n)^{1+3g/n} = 3B_N C_s^{(1-c)\frac{g}{n}} \frac{\left(\frac{\tau_b}{3}\right)^{1\frac{g}{n}}}{f(z_n)^{g/n}} \quad (59)$$

Onde:

$$B_N = \left(\frac{4,5k_g^{n/g}}{\alpha\rho_c k_N} \right)^{\frac{g}{n}} \quad (60)$$

A partir da equação (58) podem-se estimar os valores de c , g/n e B_N aplicando logaritmo dos dois lados da equação e realizando uma regressão multilinear para a série de dados experimentais (DERENZO, 1995):

$$Y = \ln \frac{dN}{d\tau} = \ln \left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}} \right) + c \ln C_s + \frac{n}{g} \ln G = A + c \ln C_s + \frac{n}{g} \ln G \quad (61)$$

Assim,

$$B_N = \frac{4,5^{g/n} k_g^{n/g}}{(\alpha\rho_c k_N)^{g/n}} = \left(\frac{4,5k_g^{n/g}}{\alpha\rho_c k_N} \right)^{g/n} = \left(\frac{4,5}{\exp(A)\alpha\rho_c} \right)^{g/n} \quad (62)$$

Assim, podem-se obter os valores dos parâmetros cinéticos sem que o perfil da supersaturação tenha sido monitorada ao longo do ensaio. A aplicação desses

parâmetros na equação (59) permite a previsão do tamanho médio dos cristais a serem obtidos a partir de uma dada condição experimental.

A separação dos expoentes g e n , quando desejado, pode ser obtida a partir do grau máximo de super-resfriamento (ΔT_{max}), que está relacionado com a supersaturação máxima (ΔC_{max}), da seguinte maneira:

$$\Delta C_{max} = \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \Delta T_{max} \quad (63)$$

Assumindo que, nos estágios iniciais da nucleação, a produção seja igual à velocidade de supersaturação e considerando a velocidade de resfriamento (V_R):

$$\frac{dC_{s(nuc)}}{d\tau} = \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) (-V_R) = k_N \Delta C^m \quad (64)$$

onde m é a ordem aparente da nucleação.

Combinando as equações temos:

$$\frac{dC_{eq}}{dT} V_R = k_N \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \Delta T_{max}^m \quad (65)$$

que linearizando e tomando-se o logarítmico, resulta:

$$\ln \Delta T_{max} = \frac{1}{m} \ln \frac{dC_{eq}}{dT} - \frac{1}{m} \ln k_N - \frac{1}{m} \ln V_R \quad (66)$$

Em geral, corrige-se a equação (66) para compensar a dificuldade de se detectar os primeiros cristais sem que eles tenham crescido até um tamanho visível. Assim, a ordem real de nucleação (n) pode ser obtida conhecendo-se o expoente para a taxa de crescimento (g) através da equação (NÝVLT *et al.*, 2001):

$$n = \frac{4(m-1)}{3\frac{g}{n} + 1} \quad (67)$$

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados primeiramente os materiais utilizados e a metodologia empregada na determinação dos ensaios de solubilidade e cristalização em batelada por resfriamento e adição de anti-solvente. Por último são apresentadas as técnicas de caracterização dos cristais.

3.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais nos ensaios experimentais:

- Frutose ($C_6H_{12}O_6$) da marca Synth;
- Etanol P.A. da marca Quemis;
- Água destilada;

Os equipamentos utilizados foram:

- Banho Termostático Polystat da marca Cole Parmer (mod. 12101-20 – série 709316);
- Banho Termostático Láctea Criostático (mod. AMP2000 - série 0801) com controlador da marca Julabo (mod. MP – série 05602421170);
- Agitador de vidro com pás do tipo hélice com dimensão de 2,6 cm;

- Reator de vidro encamisado com 15 cm de altura, 8 cm de diâmetro e capacidade para aproximadamente 400 mL;
- Sistemas de agitação marcas Applikon (ADI 1032) e Fisatom Equipamentos Científicos (mod. 713);
- Kitassato de 250 mL;
- Dessecador de vidro da marca Satelit HS 320 provido de sílica-gel desidratada.
- Pipeta graduada de 50 mL;
- Termopar marca APPA MT-520;
- Sistema de filtração a vácuo da Sartorius;
- Papel de filtro e membranas Millipore de 0,22 μm ;
- Balança analítica digital Mettler Toledo A.G. (modelo PB 3002) com precisão de 10 mg;
- Bomba de vácuo marca KMIF Neuberger;
- Peneiras da marca Bronzinox fabricadas pela Telas Metálicas e Sintéticas Ltda.;
- Agitador de peneiras da marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.;
- Analisador de tamanho de partícula por difração de laser (Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001);
- Microscópio eletrônico de varredura (FEG-MEV Philips; Mev XL 30-TMP);

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Cristalização do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As análises dos cristais de frutose no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.2. Curva de solubilidade

3.2.1 Obtenção da curva de solubilidade em água

Para a determinação da solubilidade da frutose em água destilada, o procedimento utilizado foi baseado no método politérmico de NYVLT *et al.* (2001), que consistiu em adicionar uma certa massa de frutose em 10 g de água destilada no reator encamisado. O reator foi então aquecido lentamente com incremento de 0,1 °C/min até completa dissolução. Foi então anotada a temperatura em que a frutose se dissolvia por completo.

3.2.2 Obtenção da curva de solubilidade em água/etanol

Os ensaios de solubilidade da frutose em uma mistura de água destilada e etanol, o procedimento utilizado foi baseado no método politérmico de NÝVLT *et al.* (2001), que consistiu em adicionar uma certa massa de frutose ao reator contendo diferentes soluções com determinadas frações mássicas de etanol (Tabela 3.1). O reator foi então aquecido lentamente com incremento de 0,1 °C/min até a completa dissolução da frutose. Foi então anotada a temperatura em que a frutose se dissolvia por completo.

Tabela 3.1- Fração mássica de etanol utilizada nos ensaios de cristalização

$\left(\frac{E}{E+A}\right)$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,85	0,9
Etanol(E)g	1,1	2,5	6,67	15,0	40,0	60,0	90,0
Água (A) g	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

3.3. Cristalização da frutose

Após a determinação da solubilidade da frutose em água e em misturas de água e álcool etílico, uma solução de frutose em água destilada com concentração conhecida foi adicionada ao reator de vidro encamisado. A solução foi aquecida através de um banho termostático, sob agitação constante, por meio de um agitador

tipo hélice ligado a um controlador (Figura 3.1). O aquecimento foi conduzido até 8°C acima da temperatura de saturação, a qual foi determinada na curva de solubilidade, para garantir que não houvesse nenhum cristal de frutose em solução. Em seguida, a solução foi resfriada, com uma velocidade de resfriamento constante, até uma temperatura inferior, próxima à temperatura de saturação. Então foi adicionada lentamente uma certa massa de etanol na mesma temperatura em que se encontrava a solução. O etanol foi adicionado para induzir a nucleação e a formação de cristais. A solução continuou sendo resfriada com a mesma velocidade de resfriamento (dT/dt) e foi anotada a temperatura (T_N) em que apareceram os primeiros cristais. A solução foi resfriada até certa temperatura onde determinou-se o tempo de batelada. Ao final da batelada, a suspensão foi levada para um filtro ligado à bomba de vácuo no qual foram obtidos os cristais de frutose que se encontravam na suspensão. Posteriormente os cristais foram pesados após a secagem em um dessecador provido de sílica-gel desidratada por 24 horas.



Figura 3.1- Montagem laboratorial onde foram realizados os ensaios.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as condições operacionais para os ensaios de cristalização da frutose em solução água/etanol.

Tabela 3.2 – Condições operacionais para os ensaios de cristalização da frutose.

Ensaio	Massa de frutose (g)	Massa de água (g)	Massa de etanol (g)	Agitação (rpm)	Temperatura de saturação sem etanol (°C)	Temperatura máxima de aquecimento (°C)	Temperatura de acréscimo etanol (°C)	Temperatura final (°C)
1E	66,2	10,0	15,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0
2E	66,2	10,0	40,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0
3E	66,2	10,0	60,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0
4E	66,2	10,0	90,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0
5E	74,0	10,0	15,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0
6E	74,0	10,0	40,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0
7E	74,0	10,0	60,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0
8E	74,0	10,0	90,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0
9E	84,0	10,0	40,0	500	60,0	68,0	58,0	30,0
10E	84,0	10,0	60,0	500	60,0	68,0	58,0	30,0
11E	84,0	10,0	90,0	500	60,0	68,0	58,0	30,0

3.4. Caracterização dos cristais

Para a caracterização dos cristais de frutose foram utilizados os métodos citados a seguir.

3.4.1. Distribuição granulométrica por difração de raios laser

A distribuição granulométrica do sólido cristalizado por difração de raios laser foi realizada com auxílio do equipamento de marca Malvern Mastersizer Microplus MAF5001, instalado no Laboratório de Cristalização do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Esse equipamento realiza a análise da distribuição via úmida, ou seja, é necessário utilizar um solvente no qual o material seja completamente insolúvel, para garantir que não haja dissolução dos cristais analisados. No caso da frutose, o procedimento foi realizado em etanol absoluto saturado com frutose.

O princípio de funcionamento do equipamento utiliza a difração de um laser para medir os tamanhos das partículas. No manual do fabricante, os índices de refração para diversas substâncias já vêm tabelados, pois o equipamento necessita do índice de refração do sólido para realizar a análise para partículas menores que 2 μm .

O tamanho da partícula é correspondente ao diâmetro da esfera equivalente, ou seja, ao diâmetro da esfera com o mesmo volume da partícula. Os resultados são fornecidos em porcentagem do volume total das partículas na distribuição. Isso significa que quando o resultado é expresso, por exemplo, 20% da distribuição estão numa faixa de tamanho entre 6,87 e 7,85 μm , significa que o volume total de todas as partículas, com o diâmetro nessa faixa, representa 20% do volume total de todas as partículas na distribuição.

A distribuição analisada é expressa em um conjunto de classes de tamanhos, os quais foram otimizados para combinar a geometria do detector e a configuração óptica gerando a melhor resolução.

O aparelho também possui uma sonda de ultra-som, que serve para minimizar a aglomeração dos cristais durante a análise de tamanho.

Os dados de granulometria adquiridos por difração de raio-laser foram tratados com o auxílio de uma planilha eletrônica no EXCEL[®] para obtenção dos dados de crescimento linear (G), tamanho médio dominante dos cristais (L_m calculado) e o tamanho mínimo dos cristais na distribuição (L_N).

3.4.2. Microscopia eletrônica por varredura

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas em dois aparelhos: FEG-MEV Philips XL 30, 30kV, 2nm de resolução; MEV VL 30-TMP, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, para visualização da forma e superfície dos cristais.

3.4.3 Peneiramento

O peneiramento como método de classificação granulométrica é bastante simples, e requer apenas peneiras de abertura padrão de diâmetro de 8 polegadas, que é muito comum na cristalização industrial.

Esse método foi realizado para selecionar cristais em uma faixa granulométrica. Foram utilizadas peneiras da marca Bronzinox fabricadas pela Telas Metálicas e Sintéticas Ltda., cujas aberturas são apresentadas na Tabela 3.3 a seguir:

Tabela 3.3-Abertura das peneiras utilizadas para classificação dos cristais.

Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Peneira (mesh)	Abertura (mm)
14	1,410	40	0,420	120	0,125
16	1,190	45	0,350	140	0,106
18	1,000	50	0,300	170	0,088
20	0,850	60	0,250	200	0,075
25	0,710	70	0,210	230	0,062
30	0,600	80	0,180	270	0,053
35	0,500	100	0,150	325	0,045

O peneiramento foi realizado dividindo-se o jogo de peneiras em 2 conjuntos, ordenado em ordem descendente de acordo com a diminuição de abertura da fenda. O conjunto de peneiras foi mantido sob agitação por 25 minutos no vibrador da marca Betel indústria Metalúrgica Ltda.

3.4.4 Parâmetros cinéticos de cristalização

Após a obtenção dos cristais de frutose e das análises anteriormente citadas, foram calculados os parâmetros cinéticos de cristalização: taxa de crescimento linear (G) e a taxa de nucleação ($dN/d\tau$) através das equações 41 e 58.

O cálculo do fator de forma (α) dos cristais foi feito através da equação 68 a seguir:

$$\alpha = \frac{m_c}{(D_m)^3 \rho_c N_c} \quad (68)$$

Sendo:

α - fator de forma volumétrico

m_c - massa dos N_c cristais

D_m - diâmetro médio das duas peneiras

ρ_c - densidade dos cristais, sendo o da frutose 1,59 g/cm³

N_c - número de cristais contados entre as peneiras

Para esse cálculo foi feito o peneiramento dos cristais de frutose e foram separadas as frações granulométricas correspondentes às malhas de 100 e 120

mesh que tem um diâmetro médio de 0,1375 mm. Foram separados e pesados cerca de 50 cristais nessa faixa de diâmetro.

4. Resultados e Discussões

Os resultados obtidos são discutidos neste Capítulo. Este foi dividido em 3 partes: solubilidade, cristalização da frutose e hábito cristalino.

4.1 Solubilidade da frutose

4.1.1 Solubilidade da frutose em água destilada

A Tabela 4.1 apresenta resultados experimentais de solubilidades da frutose em água destilada. O procedimento utilizado está descrito no Capítulo 3.

Tabela 4.1 - Resultados da solubilidade da frutose em água

Temperatura (°C)	Solubilidade (g/100g água)
29,0	408
33,0	446
37,5	487
43,0	539
46,0	573
50,5	662
55,0	740
60,0	840

Na Figura 4.1 estão representados os dados experimentais da Tabela 4.1 juntamente com os resultados dos autores: WANTANABE (1978), YOUNG (1952) apresentados no Capítulo 2. Estes dados também estão representados na Figura 4.2 juntamente com a curva da equação 1 (BATES, 1942).

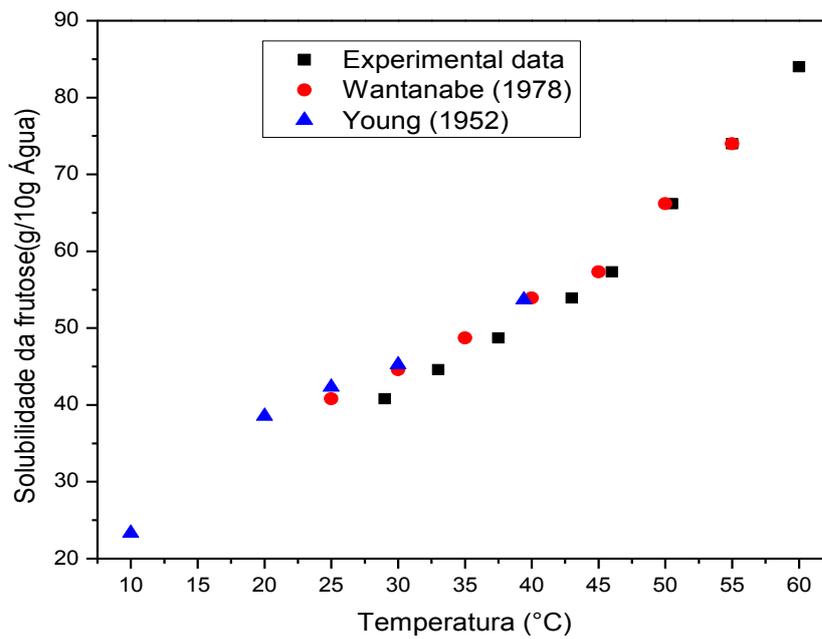


Figura 4.1– Solubilidade da frutose em água comparando os dados experimentais com os dados de WANTANABE (1978) e YOUNG (1952).

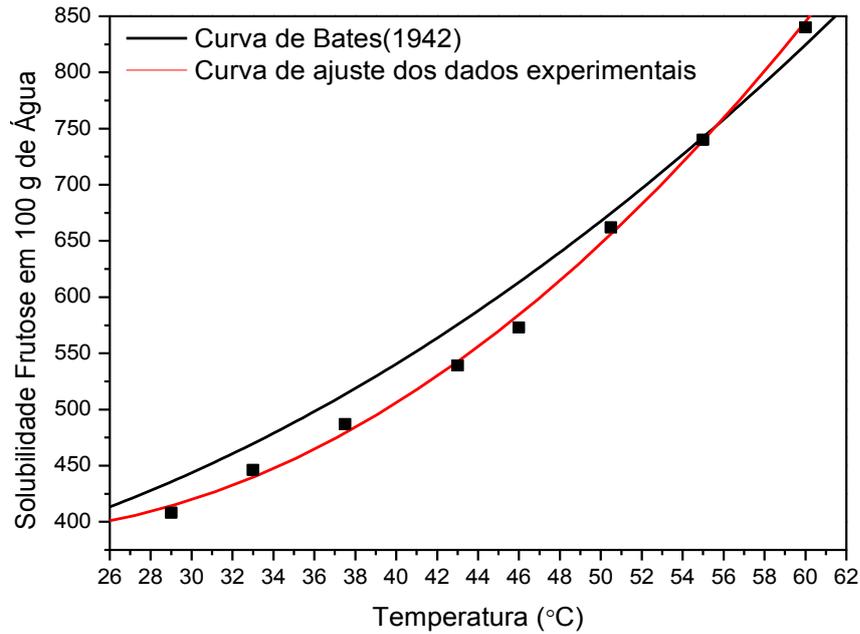


Figura 4.2– Solubilidade da frutose em água comparando os dados experimentais com a curva de BATES (1942) equação 1.

Nas Figuras 4.1 e 4.2, pode-se observar uma pequena discrepância entre os dados experimentais e os dados dos autores citados.

Ajustando os dados experimentais de solubilidades da frutose em água através da equação 8 que representa a curva de NÝVLT (1991), foram obtidos os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 com os quais pode-se representar essa solubilidade (Figura 4.3).

$$Y = \ln \chi_1 = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \ln(T) \quad (8)$$

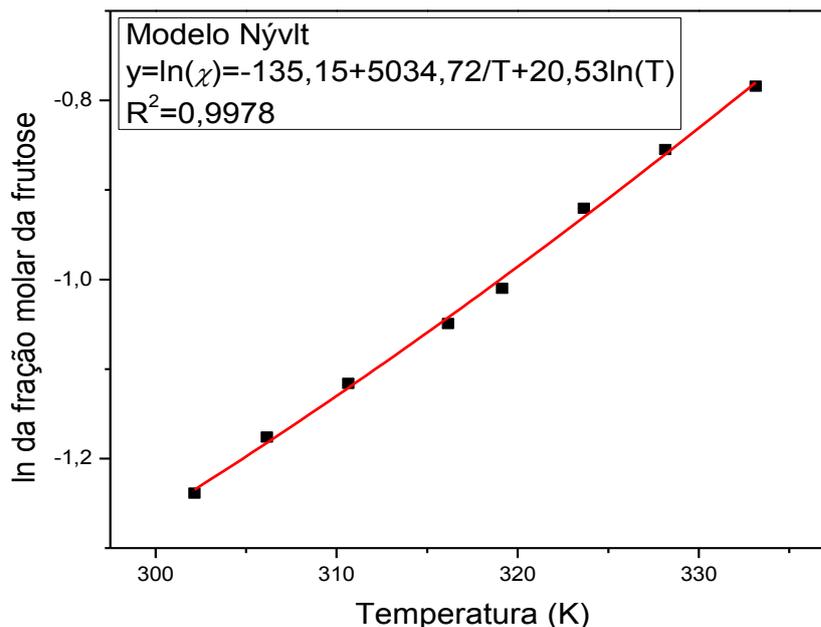


Figura 4.3– Solubilidade da frutose em água em função da temperatura ajustada com a equação 8.

A equação 8 se ajustou bem aos dados experimentais, o que pode ser confirmado pelo coeficiente de correlação bem próximo de 1. Os valores das frações molares e do (\ln) das frações molares da frutose solúvel em água em função da temperatura estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Frações molares da frutose solúvel em água em diferentes temperaturas

Temperatura (K)	Fração Molar de Frutose	(ln) da Fração Molar
302,15	0,2898	-1,2387
306,15	0,3084	-1,1762
310,65	0,3275	-1,1163
316,15	0,3502	-1,0492
319,15	0,3643	-1,0099
323,65	0,3983	-0,9205
328,15	0,4253	-0,8550
333,15	0,4565	-0,7841

4.1.2 Solubilidade da frutose em água e álcool etílico.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de solubilidade da frutose em água destilada/etanol em diferentes temperaturas. A massa de água utilizada é constante, variando somente a quantidade de etanol utilizado.

Tabela 4.3- Resultado da solubilidade da frutose em água/etanol em diferentes temperaturas.

Massa de água (g)	Massa de etanol (g)	Massa de frutose solúvel 25 °C	Massa de frutose solúvel 30 °C	Massa de frutose solúvel 40 °C	Massa de frutose solúvel 50 °C	Massa de frutose solúvel 60 °C
10,0	1,11	40,54	44,05	53,56	65,91	83,81
10,0	2,5	40,13	43,44	53,03	65,10	83,46
10,0	6,67	37,81	40,98	51,06	63,59	81,49
10,0	15,0	32,36	36,78	47,83	60,36	78,09
10,0	40,0	20,23	26,58	38,71	51,77	68,96
10,0	60,0	12,29	16,60	28,46	44,64	65,14
10,0	90,0	7,70	13,71	25,46	37,45	53,38

Através dos dados apresentados da Tabela 4.3 foram construídas as Figuras 4.4 e 4.5.

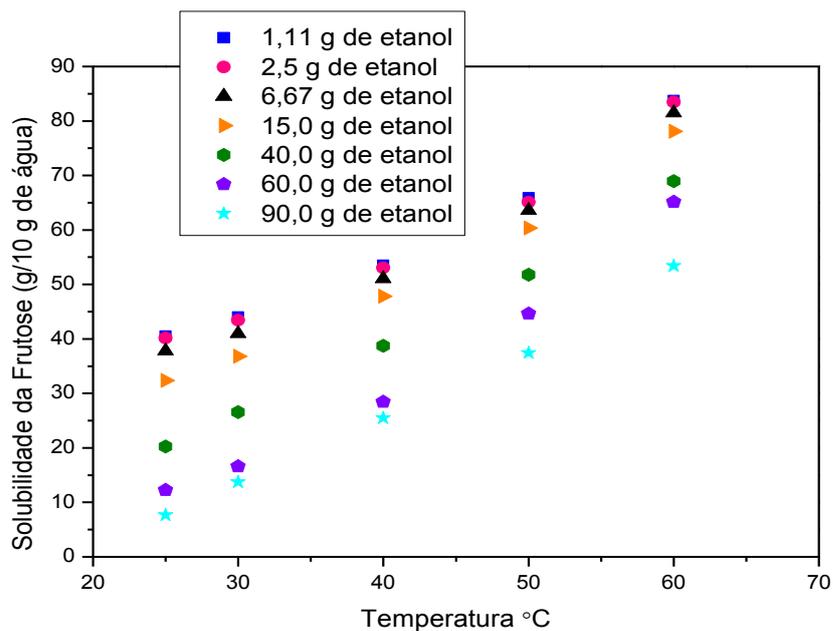


Figura 4.4 – Solubilidade da frutose (g/10,0 g de água) em função da temperatura, em diferentes quantidades de etanol adicionadas.

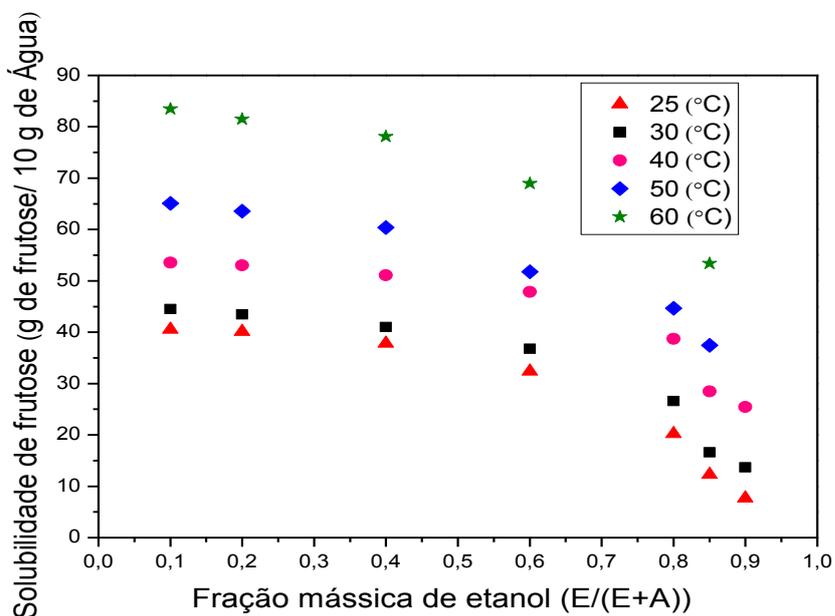


Figura 4.5 – Solubilidade da frutose em de 10,0 g de água em função de diferentes frações mássicas de etanol em diferentes temperaturas.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de solubilidade em fração mássica de frutose em água/etanol (AE) em diferentes temperaturas. Através destes dados foi obtido o diagrama ternário frutose/água/álcool etílico, apresentado na Figura 4.6.

Tabela 4.4- Fração mássica da frutose em água/etanol em diferentes temperaturas.

25 °C			30 °C			40 °C			50 °C			60 °C		
Fração mássica														
F	A	E	F	A	E	F	A	E	F	A	E	F	A	E
0.79	0.19	0.02	0,80	0,18	0,02	0.83	0.15	0.02	0.86	0.13	0.01	0.88	0.11	0.01
0.76	0.19	0.05	0,78	0,18	0,04	0.81	0.15	0.04	0.84	0.13	0.03	0.87	0.10	0.03
0.69	0.18	0.12	0,71	0,17	0,12	0.75	0.15	0.10	0.79	0.12	0.09	0.83	0.10	0.07
0.56	0.17	0.26	0,60	0,16	0,24	0.66	0.14	0.20	0.71	0.12	0.17	0.76	0.10	0.14
0.29	0.14	0.57	0,35	0,13	0,52	0.44	0.11	0.45	0.51	0.10	0.39	0.58	0.08	0.34
0.15	0.12	0.73	0,19	0,12	0,69	0.29	0.10	0.61	0.39	0.09	0.52	0.48	0.07	0.45
0.07	0.09	0.84	0,12	0,09	0,79	0.20	0.08	0.72	0.27	0.07	0.66	0.35	0.07	0.58

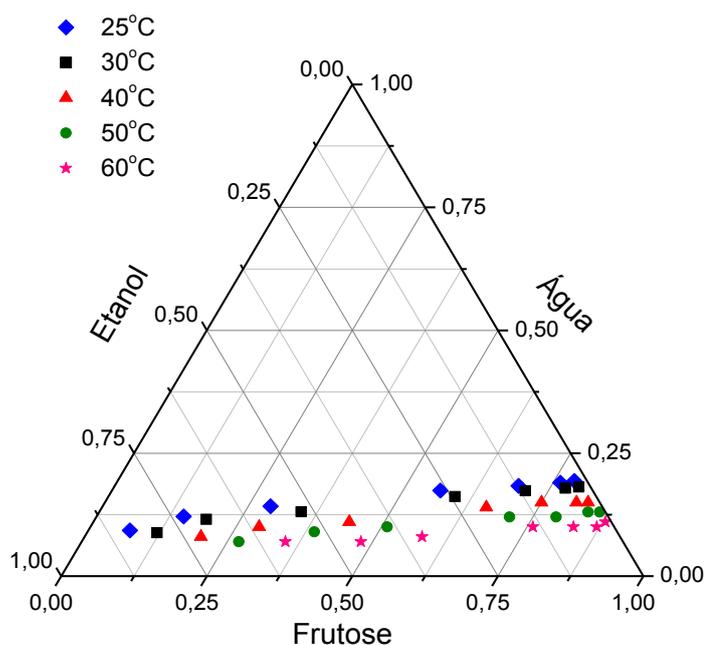


Figura 4.6 - Diagrama ternário frutose/água/etanol em diferentes temperaturas

Observando as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, pode-se notar que a solubilidade da frutose aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da concentração do etanol em solução. A solubilidade da frutose em etanol puro é muito baixa.

A seguir estão representados (Figuras 4.7 a 4.13) os dados experimentais da solubilidade da frutose em diferentes razões mássicas de etanol em função da temperatura ajustada com a equação 8.

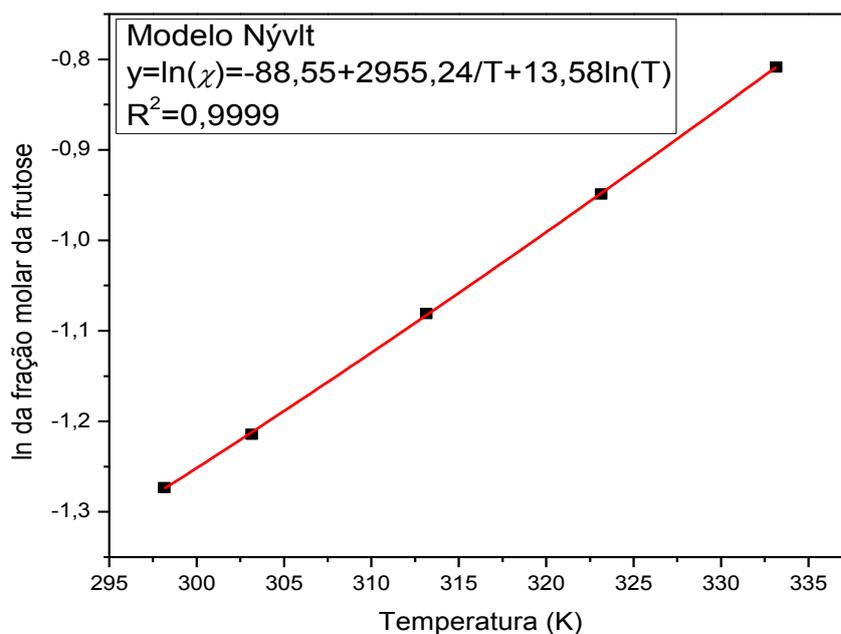


Figura 4.7 - Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,1(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

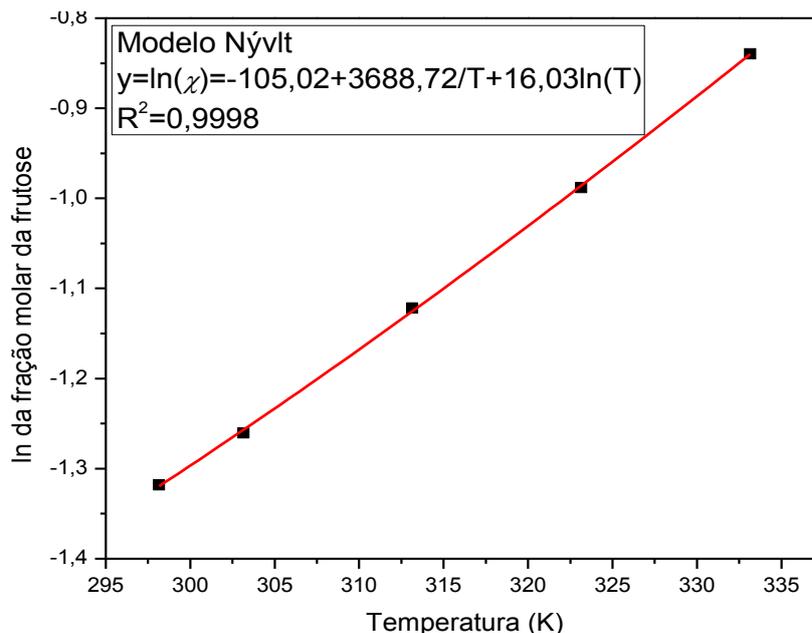


Figura 4.8- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,2(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

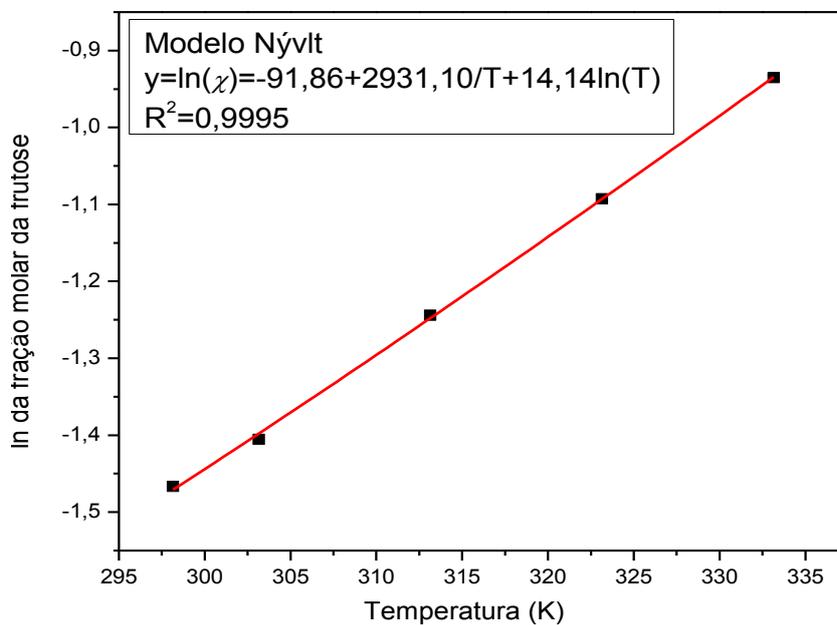


Figura 4.9 - Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,4(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

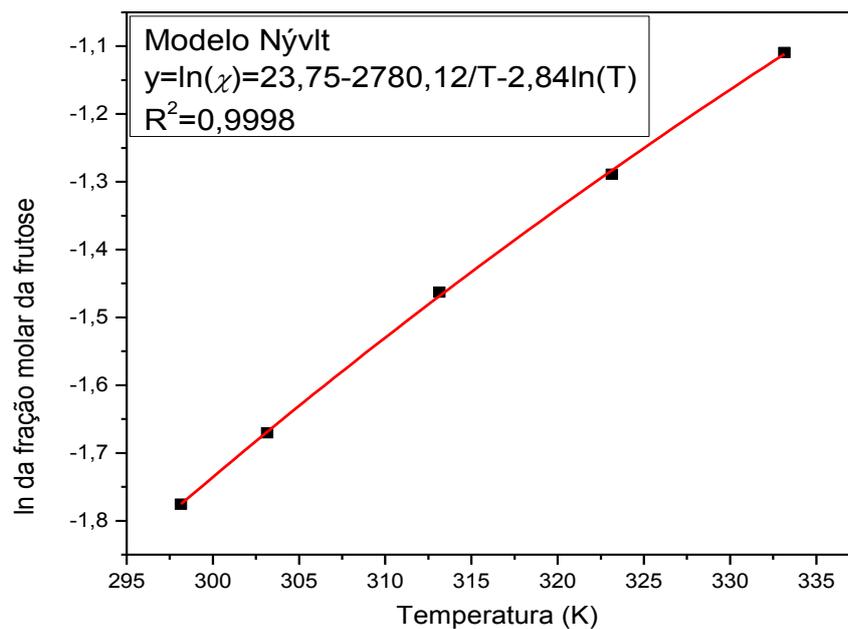


Figura 4.10- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,6(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

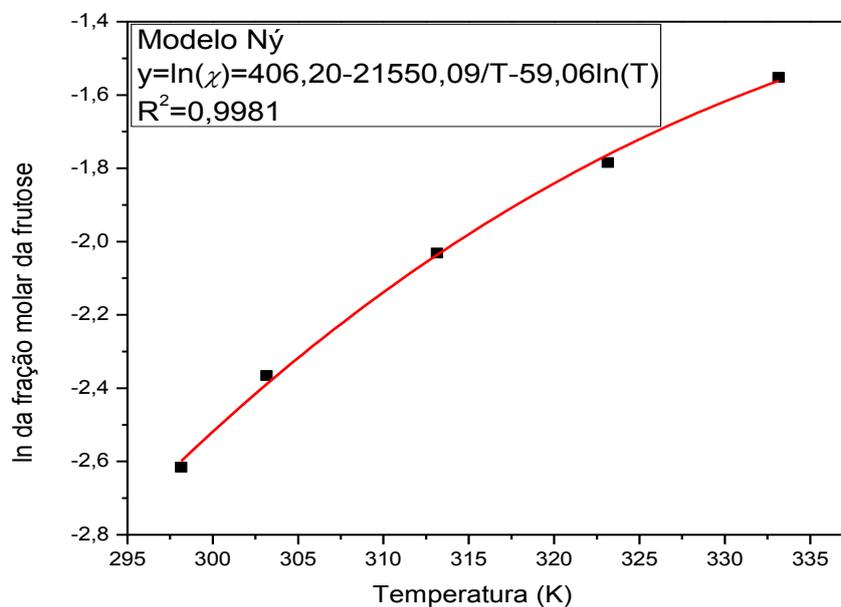


Figura 4.11- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,8(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

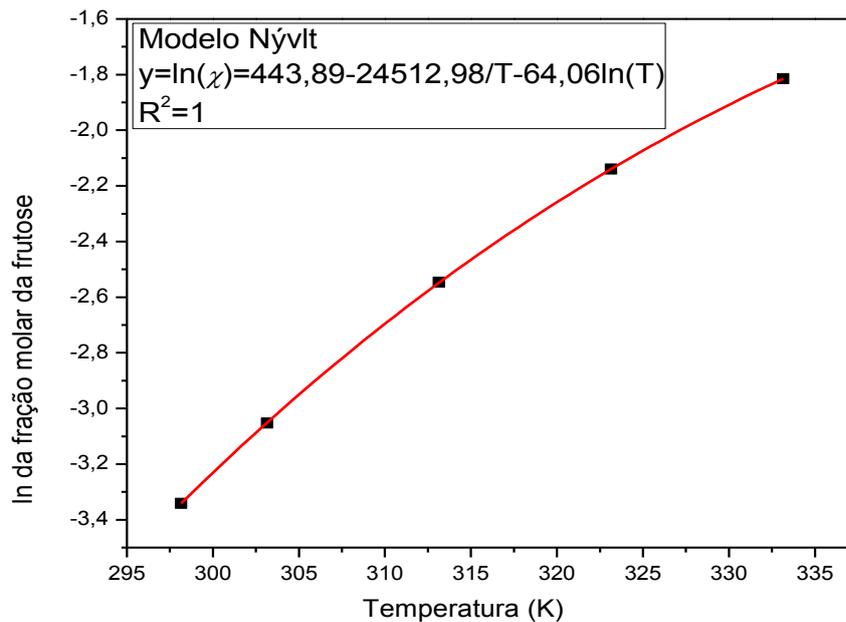


Figura 4.12- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,85(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

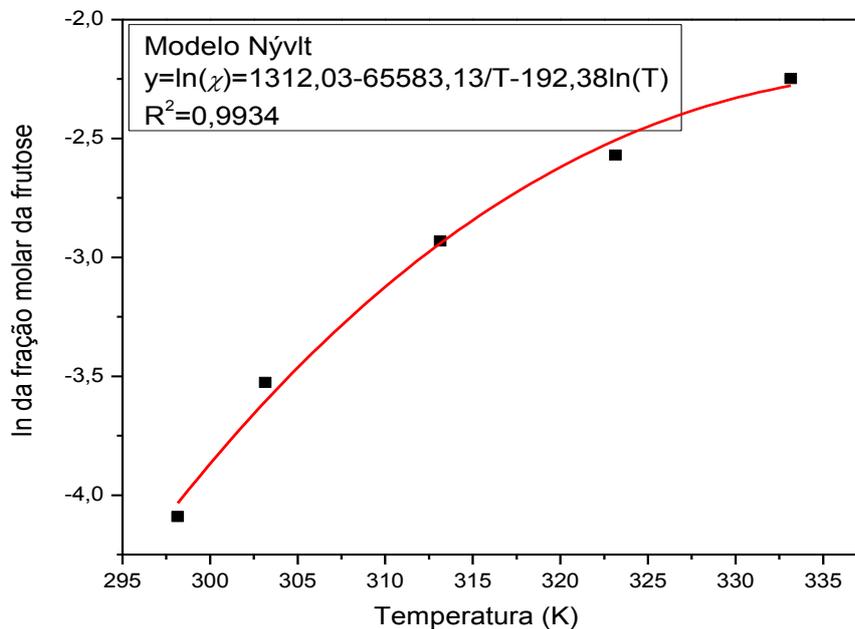


Figura 4.13- Fração molar da frutose solúvel em uma razão mássica igual a 0,9(E/E+A) em função da temperatura ajustada com a equação 8.

Pode-se observar nas Figuras 4.7 a 4.13, que com o aumento da razão mássica de etanol em solução as curvas apresentaram comportamento ligeiramente curvilíneo.

Estão ilustrados os valores das frações molares e do (\ln) das frações molares da frutose solúvel em água/etanol em função da temperatura na Tabela 4.5 e na Tabela 4.6 estão apresentados os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 das equações correspondente a cada ajuste (Figura 4.7 a 4.13). Esses parâmetros, para todas as curvas ajustadas, apresentaram um coeficiente de correlação (R^2) bem próximo de 1, que significa que os dados experimentais se ajustaram bem à equação 8.

Tabela 4.5- Fração molar da frutose solúvel em diferentes frações mássicas de etanol em função da temperatura ajustada com a equação 8.

$(E/E + A)$	Temperatura (k)	Fração Molar de Frutose	(\ln) da Fração Molar
0,1	298,15	0,2799	-1,2734
	303,15	0,2969	-1,2143
	313,15	0,3393	-1,0809
	323,15	0,3872	-0,9488
	333,15	0,4455	-0,8085
0,2	298,15	0,2677	-1,3179
	303,15	0,2835	-1,2605
	313,15	0,3257	-1,1217
	323,15	0,3722	-0,9882
	333,15	0,4319	-0,8396
0,4	298,15	0,2307	-1,4667
	303,15	0,2453	-1,4054
	313,15	0,2882	-1,2441
	323,15	0,3352	-1,0929
	333,15	0,3926	-0,9351
0,6	298,15	0,1694	-1,7756
	303,15	0,1882	-1,6705
	313,15	0,2316	-1,4628
	323,15	0,2755	-1,2890
	333,15	0,3298	-1,1093
0,8	298,15	0,0731	-2,6160
	303,15	0,0939	-2,3656
	313,15	0,1311	-2,0317
	323,15	0,1679	-1,7842
	333,15	0,2119	-1,5517
0,85	298,15	0,0354	-3,3407
	303,15	0,0472	-3,0525
	313,15	0,0783	-2,5466
	323,15	0,1177	-2,1400
	333,15	0,1629	-1,8147
0,9	298,15	0,0167	-4,0897
	303,15	0,0294	-3,5258
	313,15	0,0533	-2,9317
	323,15	0,0765	-2,5706
	333,15	0,1056	-2,2482

Tabela 4.6 - Fração mássica de etanol e as respectivas constantes obtidas no ajuste da equação de NÝVLT.

$(E/E + A)$	A1	A2	A3	R ²
0,1	-88,55	-2955,24	16,58	0,9999
0,2	-105,02	3688,72	16,03	0,9998
0,4	-91,86	2931,10	14,14	0,9995
0,6	23,75	-2780,12	-2,84	0,9998
0,8	406,20	-21550,09	-59,06	0,9981
0,85	443,89	-24512,98	-64,06	1
0,9	1312,03	-65583,13	-192,38	0,9934

4.2 Cristalização da frutose

4.2.1 Tempo de batelada

Foram realizados ensaios preliminares de 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, para definir o melhor tempo de batelada. Foi preparada uma solução com 66,2g de frutose em 10,0 g de água destilada e 90,0g de álcool etílico. O procedimento utilizado está descrito no item 3.3. Ao completar cada hora, foi retirada com a ajuda de uma seringa de vidro uma alíquota com 10,0 mL de solução. Essa alíquota foi filtrada a vácuo em seguida pesada em uma balança analítica (Tabela 4.7) .

Tabela 4.7 - Tempo de batelada e a massa de frutose correspondente a uma amostra de 10 mL da solução.

Tempo de batelada (h)	Frutose (g)
1	1,44
2	1,78
3	2,33
4	4,10
5	4,20

Foi observado que a quantidade de massa de frutose obtida após 4h e 5h não apresentou uma variação significativa. Por esse motivo os ensaios de cristalização de frutose foram realizados em 4h de batelada.

4.2.2 Cinética de cristalização

Os ensaios feitos neste trabalho foram realizados inicialmente aquecendo uma solução contendo 66,2g de frutose em 10,0g de água destilada a 58°C utilizando o procedimento descrito no capítulo 3. Foi observado que após a completa dissolução dos cristais de frutose, a mesma não recristalizou quando foi resfriada a 20°C e mantida nessa temperatura por 90 minutos. A largura da zona metaestável para essa velocidade de resfriamento é provavelmente maior que a 30°C.

Logo após, foram realizados ensaios nas mesmas condições, mas dessa vez adicionando 40,0g de etanol na solução quando esta se encontrava a 48°C. O álcool

adicionado estava numa temperatura bem próxima à da solução. Então essa nova solução continuou sendo resfriada a uma taxa constante até a temperatura de 30°C. Após 30 minutos que a solução permaneceu nessa temperatura, começaram a surgir os primeiros cristais de frutose.

Os ensaios foram realizados variando a massa de frutose inicial (66,2 g; 74,0 g; 84,0 g) e a massa de etanol (15,0 g; 40,0 g; 60,0 g; 90,0 g). Nas soluções que foram acrescentados 15,0g de etanol, ao final do procedimento foi observada uma viscosidade muito alta. Então, antes de serem filtradas foi necessário adicionar aproximadamente 20,0 g de etanol para diminuir a sua viscosidade, facilitando assim a filtragem. Por esse motivo nos ensaios com a massa inicial de 84,0 g de frutose não foi realizado o experimento com a adição de 15,0 g de etanol.

Na Tabela 4.8 estão apresentadas as condições operacionais e os resultados para os ensaios de cristalização da frutose. Nesta Tabela os resultados da coluna da Massa de frutose calculada foram obtidos da seguinte maneira:

$$m_{cal} = m_t - m_f \quad (69)$$

onde,

m_{cal} = é a massa de frutose calculada

m_t = é a massa total de frutose utilizada no ensaio

m_f = é a massa de frutose solúvel na solução a 30° C, que foi a temperatura mínima atingida ao final de cada experimento.

Tabela 4.8 – Condições operacionais e resultados para os ensaios de cristalização da frutose.

Ensaio	Massa de frutose (g)	Massa de água (g)	Massa de etanol (g)	Agitação (rpm)	Temperatura de saturação sem etanol (°C)	Temperatura máxima de aquecimento (°C)	Temperatura de acréscimo etanol (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de nucleação (°C)	Tempo de batelada (min)	Velocidade de resfriamento (°C/min)	Massa de frutose calculada (g)	Massa de frutose encontrada (g)	Tempo de indução t_{ind} (min.)
1E	66,2	10,0	15,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0	30,0 ¹	200	0,60	28,75	38,90	74,2
2E	66,2	10,0	40,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0	30,0 ²	210	0,55	38,77	37,80	67,3
3E	66,2	10,0	60,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0	42,0	262	0,55	46,76	45,26	15,5
4E	66,2	10,0	90,0	500	50,5	58,0	48,0	30,0	47	269	0,58	51,66	50,30	6,0
5E	74,0	10,0	15,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0	30,0 ³	110	0,50	36,55	47,20	180,0
6E	74,0	10,0	40,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0	30,0 ⁴	220	0,55	46,57	45,61	65,5
7E	74,0	10,0	60,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0	38,5	254	0,60	54,56	52,84	27,5
8E	74,0	10,0	90,0	500	55,0	62,0	53,0	30,0	42	262	0,55	59,46	55,72	23,6
9E	84,0	10,0	40,0	500	60,0	68,0	58,0	30,0	38,0	276	0,22	57,42	53,52	100,0
10E	84,0	10,0	60,0	500	60,0	68,0	58,0	30,0	40,5	256	0,65	64,56	63,14	30,0
11E	84,0	10,0	90,0	500	60,0	68,0	58,0	30,0	46,5	265	0,65	70,29	64,43	20,8

- 1) Cristalizou 40,0 min após atingir esta temperatura.
- 2) Cristalizou 30,0 min após atingir esta temperatura.
- 3) Cristalizou 130,0 min após atingir esta temperatura.
- 4) Cristalizou 20,0 min após atingir esta temperatura.

O tempo de indução apresentado na Tabela 4.8 representa o intervalo de tempo em que a solução entrou em supersaturação até o momento em que apareceram os primeiros cristais de frutose visíveis. Já o tempo de batelada, representa o tempo entre o instante em que apareceram os primeiros cristais de frutose até o momento em que a solução foi retirada do reator para a filtração.

Nas Figuras 4.14 a 4.16 estão representados os resultados das análises granulométricas realizadas por difração de raio laser da população de cristais obtidos em solução para os ensaios com massa inicial de frutose de 66,2 g, 74 g, 84,0 g respectivamente, em 10 g de água para diferentes massas de etanol adicionadas.

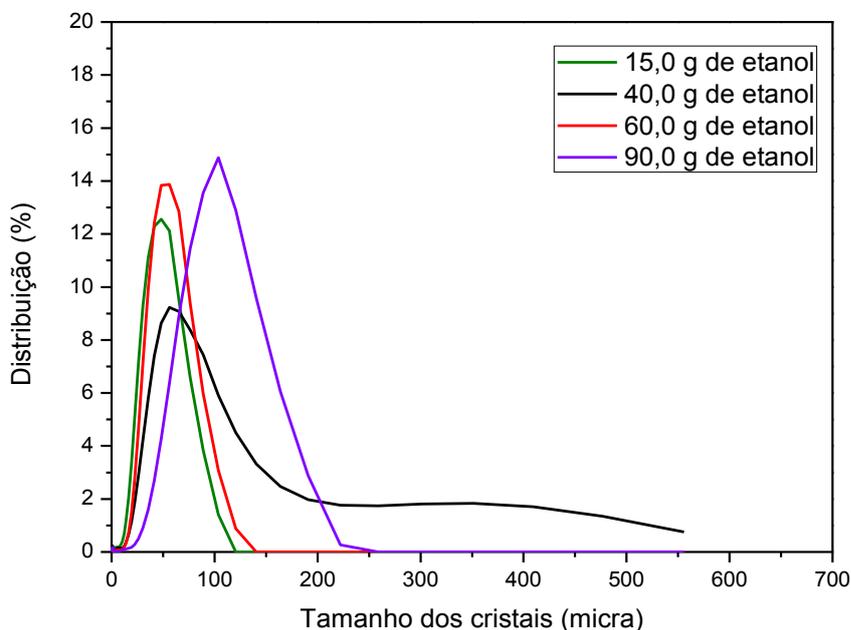


Figura 4.14 - Distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser das amostras de massa inicial de frutose de 66,2g em solução de água/etanol para diferentes massas de álcool.

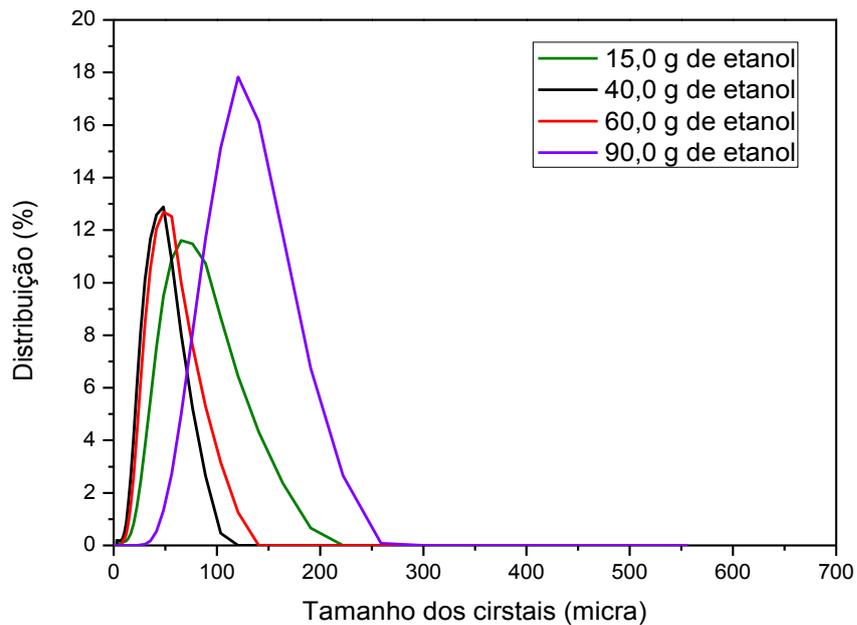


Figura 4.15 - Distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser das amostras de massa inicial de frutose de 74g em solução de água/etanol para diferentes massas de álcool.

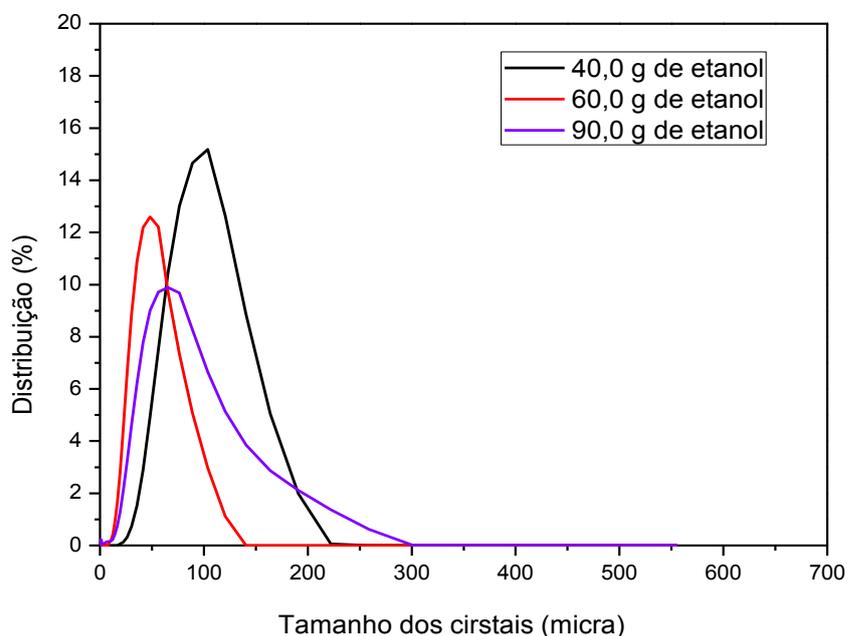


Figura 4.16 - Distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser das amostras de massa inicial de frutose de 84g em solução de água/etanol para diferentes massas de álcool.

Através das Figuras 4.14 a 4.16, pode ser observado que a distribuição granulométrica obtida por difração de raio laser, para todos os ensaios apresentou comportamento bem distinto, não houve uma seqüência.

De acordo com NYVLT (1985), a tangente (coeficiente angular) da reta que melhor se ajusta à linearização da distribuição do tamanho dos cristais corresponde ao inverso do produto da velocidade média de crescimentos dos cristais pelo tempo médio de retenção. Isso pode ser observado na Equação (37):

$$z = \frac{L}{Gt_r} \quad (37)$$

Nas Tabelas 4.9 a 4.12 estão apresentados os dados obtidos para os valores do tamanho adimensional (z) em função do tamanho dos cristais (L).

Tabela 4.9 - Valores de z calculados para os ensaios 1E, 2E e 3E

L (mm)	1E	2E	3E	L (mm)	1E	2E	3E
0,0582	0,108	0,757	0,108	5,6895	0,743	1,225	0,521
0,0679	0,108	0,757	0,108	6,6283	0,796	1,241	0,574
0,0791	0,109	0,757	0,109	7,7219	0,842	1,258	0,616
0,0921	0,109	0,758	0,109	8,9960	0,887	1,273	0,651
0,1073	0,109	0,758	0,109	10,4804	0,939	1,287	0,683
0,1250	0,110	0,758	0,110	12,2096	1,007	1,302	0,719
0,1456	0,110	0,758	0,110	14,2242	1,107	1,323	0,772
0,1697	0,110	0,758	0,110	16,5712	1,250	1,358	0,860
0,1977	0,111	0,760	0,111	19,3055	1,444	1,418	0,999
0,2303	0,111	0,765	0,111	22,4909	1,692	1,512	1,198
0,2683	0,111	0,774	0,111	26,2019	1,998	1,649	1,461
0,3125	0,112	0,792	0,112	30,5252	2,363	1,835	1,789
0,3641	0,112	0,819	0,112	35,5618	2,792	2,075	2,187
0,4242	0,112	0,853	0,112	41,4295	3,290	2,369	2,662
0,4941	0,113	0,890	0,113	48,2654	3,868	2,713	3,218
0,5757	0,113	0,928	0,113	56,2292	4,549	3,099	3,866
0,6707	0,113	0,968	0,113	65,5070	5,403	3,518	4,627
0,7813	0,113	1,007	0,113	76,3157	6,414	3,957	5,580
0,9103	0,114	1,043	0,114	88,9077	7,686	4,407	6,693
1,0604	0,114	1,075	0,114	103,5775	9,580	4,869	8,100
1,2354	0,114	1,102	0,114	120,6678	19,162	5,305	10,220
1,4393	0,115	1,126	0,115	140,5780	19,173	5,703	19,173
1,6767	0,115	1,144	0,115	163,7733	19,183	6,054	19,183
1,9534	0,115	1,158	0,115	190,7959	19,195	6,361	19,195
2,2757	0,116	1,168	0,116	222,2773	19,206	6,649	19,206
2,6512	0,116	1,175	0,116	258,9530	19,217	6,950	19,217
3,0887	0,116	1,182	0,116	301,6802	19,228	7,310	19,228
3,5983	0,502	1,189	0,116	351,4574	19,239	7,788	19,239
4,1920	0,608	1,198	0,378	409,4479	19,250	8,477	19,250
4,8837	0,682	1,210	0,460	477,0068	19,262	9,634	19,262

Tabela 4.10 - Valores de z calculados para os ensaios 4E, 5E e 6E

L (mm)	4E	5E	6E	L (mm)	4E	5E	6E
0,0582	0,108	0,108	0,108	5,6895	1,046	0,549	0,758
0,0679	0,108	0,108	0,108	6,6283	1,047	0,610	0,808
0,0791	0,110	0,108	0,108	7,7219	1,050	0,663	0,853
0,0921	0,114	0,108	0,108	8,9960	1,056	0,709	0,899
0,1073	0,141	0,108	0,108	10,4804	1,063	0,751	0,956
0,1250	0,154	0,108	0,108	12,2096	1,074	0,790	1,038
0,1456	0,181	0,108	0,108	14,2242	1,087	0,834	1,160
0,1697	0,230	0,108	0,108	16,5712	1,102	0,892	1,330
0,1977	0,283	0,108	0,108	19,3055	1,120	0,977	1,553
0,2303	0,349	0,108	0,108	22,4909	1,142	1,102	1,831
0,2683	0,423	0,108	0,108	26,2019	1,177	1,272	2,166
0,3125	0,499	0,108	0,108	30,5252	1,234	1,491	2,560
0,3641	0,574	0,108	0,108	35,5618	1,327	1,761	3,016
0,4242	0,639	0,108	0,108	41,4295	1,469	2,082	3,545
0,4941	0,694	0,108	0,108	48,2654	1,670	2,458	4,170
0,5757	0,743	0,108	0,108	56,2292	1,936	2,891	4,950
0,6707	0,787	0,108	0,108	65,5070	2,273	3,380	5,864
0,7813	0,825	0,108	0,108	76,3157	2,692	3,933	6,970
0,9103	0,861	0,108	0,108	88,9077	3,206	4,562	8,452
1,0604	0,893	0,108	0,108	103,5775	3,839	5,307	11,062
1,2354	0,923	0,108	0,108	120,6678	4,655	6,157	19,262
1,4393	0,952	0,108	0,108	140,5780	5,626	7,168	19,263
1,6767	0,977	0,109	0,109	163,7733	6,813	8,492	19,264
1,9534	0,999	0,109	0,109	190,7959	8,439	10,596	19,265
2,2757	1,015	0,109	0,109	222,2773	11,810	19,266	19,266
2,6512	1,027	0,109	0,109	258,9530	19,267	19,267	19,267
3,0887	1,036	0,109	0,109	301,6802	19,269	19,269	19,269
3,5983	1,041	0,109	0,514	351,4574	19,270	19,270	19,270
4,1920	1,045	0,391	0,622	409,4479	19,271	19,271	19,271
4,8837	1,045	0,480	0,698	477,0068	19,272	19,272	19,272

Tabela 4.11 - Valores de z calculados para os ensaios 7E, 8E e 9E

L (mm)	7E	8E	9E	L (mm)	7E	8E	9E
0,0582	0,108	0,108	0,108	5,6895	0,117	0,109	0,117
0,0679	0,108	0,108	0,108	6,6283	0,118	0,109	0,118
0,0791	0,109	0,108	0,109	7,7219	0,118	0,109	0,118
0,0921	0,109	0,108	0,109	8,9960	0,118	0,109	0,118
0,1073	0,109	0,108	0,109	10,4804	0,508	0,109	0,119
0,1250	0,110	0,108	0,110	12,2096	0,645	0,109	0,119
0,1456	0,110	0,108	0,110	14,2242	0,791	0,109	0,119
0,1697	0,110	0,108	0,110	16,5712	0,969	0,109	0,119
0,1977	0,111	0,108	0,111	19,3055	1,186	0,109	0,120
0,2303	0,111	0,108	0,111	22,4909	1,446	0,109	0,379
0,2683	0,111	0,108	0,111	26,2019	1,753	0,109	0,515
0,3125	0,112	0,108	0,112	30,5252	2,112	0,273	0,677
0,3641	0,112	0,108	0,112	35,5618	2,528	0,387	0,879
0,4242	0,112	0,108	0,112	41,4295	3,006	0,549	1,127
0,4941	0,113	0,108	0,113	48,2654	3,553	0,764	1,426
0,5757	0,113	0,108	0,113	56,2292	4,184	1,032	1,784
0,6707	0,113	0,108	0,113	65,5070	4,943	1,349	2,203
0,7813	0,113	0,108	0,113	76,3157	5,769	1,733	2,699
0,9103	0,114	0,108	0,114	88,9077	6,728	2,193	3,282
1,0604	0,114	0,108	0,114	103,5775	7,940	2,746	3,978
1,2354	0,114	0,108	0,114	120,6678	9,736	3,426	4,855
1,4393	0,115	0,108	0,115	140,5780	19,173	4,316	5,907
1,6767	0,115	0,109	0,115	163,7733	19,183	5,402	7,219
1,9534	0,115	0,109	0,115	190,7959	19,195	6,765	9,048
2,2757	0,116	0,109	0,116	222,2773	19,206	8,634	13,669
2,6512	0,116	0,109	0,116	258,9530	19,217	13,278	19,217
3,0887	0,116	0,109	0,116	301,6802	19,228	19,269	19,228
3,5983	0,116	0,109	0,116	351,4574	19,239	19,270	19,239
4,1920	0,117	0,109	0,117	409,4479	19,250	19,271	19,250
4,8837	0,117	0,109	0,117	477,0068	19,262	19,272	19,262

Tabela 4.12 - Valores de z calculados para os ensaios 10E e 11E

L (mm)	10E	11E	L (mm)	10E	11E
0,0582	0,108	0,108	5,6895	0,117	1,212
0,0679	0,108	0,119	6,6283	0,118	1,226
0,0791	0,109	0,153	7,7219	0,118	1,242
0,0921	0,109	0,178	8,9960	0,118	1,258
0,1073	0,109	0,219	10,4804	0,449	1,273
0,1250	0,110	0,259	12,2096	0,585	1,290
0,1456	0,110	0,312	14,2242	0,743	1,314
0,1697	0,110	0,369	16,5712	0,938	1,353
0,1977	0,111	0,435	19,3055	1,172	1,419
0,2303	0,111	0,506	22,4909	1,449	1,524
0,2683	0,111	0,582	26,2019	1,772	1,676
0,3125	0,112	0,658	30,5252	2,147	1,880
0,3641	0,112	0,731	35,5618	2,577	2,136
0,4242	0,112	0,795	41,4295	3,067	2,444
0,4941	0,113	0,851	48,2654	3,623	2,801
0,5757	0,113	0,899	56,2292	4,260	3,204
0,6707	0,113	0,943	65,5070	5,020	3,651
0,7813	0,113	0,982	76,3157	5,851	4,145
0,9103	0,114	1,018	88,9077	6,820	4,706
1,0604	0,114	1,050	103,5775	8,054	5,294
1,2354	0,114	1,079	120,6678	9,903	5,908
1,4393	0,115	1,106	140,5780	19,173	6,552
1,6767	0,115	1,128	163,7733	19,183	7,247
1,9534	0,115	1,146	190,7959	19,195	8,046
2,2757	0,116	1,159	222,2773	19,206	9,091
2,6512	0,116	1,168	258,9530	19,217	10,691
3,0887	0,116	1,176	301,6802	19,228	19,228
3,5983	0,116	1,182	351,4574	19,239	19,239
4,1920	0,117	1,190	409,4479	19,250	19,250
4,8837	0,117	1,199	477,0068	19,262	19,262

As distribuições do tamanho (L) em função do tamanho adimensional (z) dos cristais de frutose dos ensaios (1 a 11) estão representadas nas Figuras (4.17 a 4.27). Nestas Figuras, está representada uma reta de linearização passando pela origem. Através desta reta é possível encontrar o tamanho médio dos cristais para cada ensaio de cristalização de frutose.

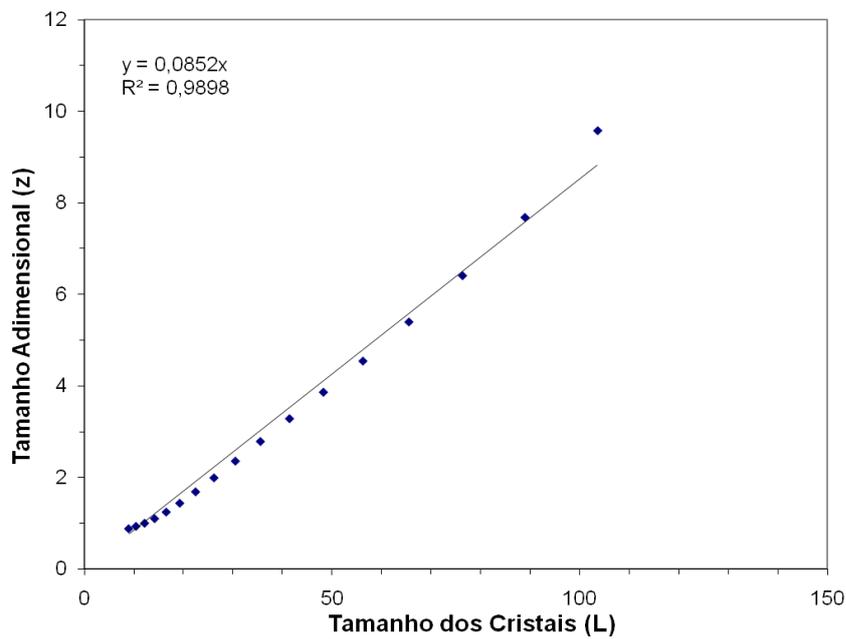


Figura 4.17 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 1E

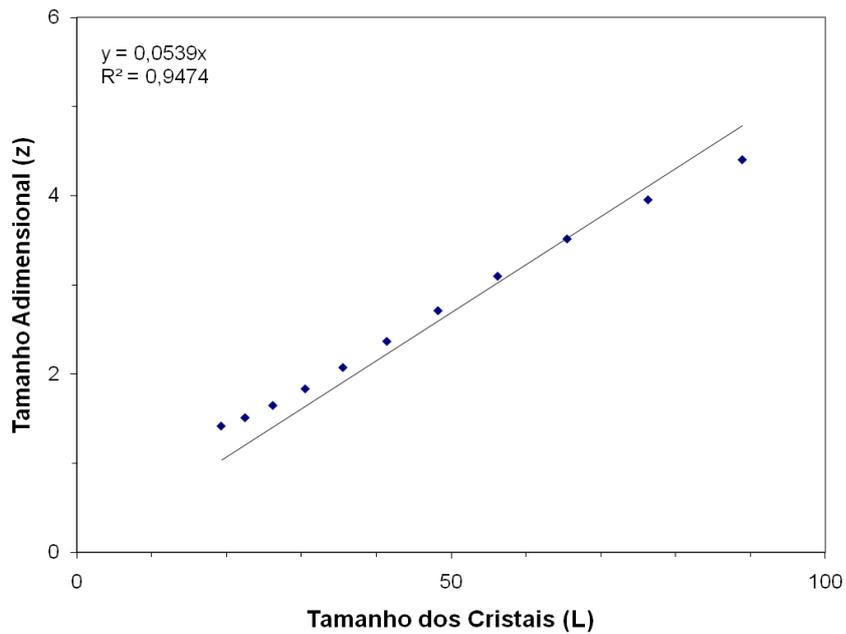


Figura 4.18 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 2E

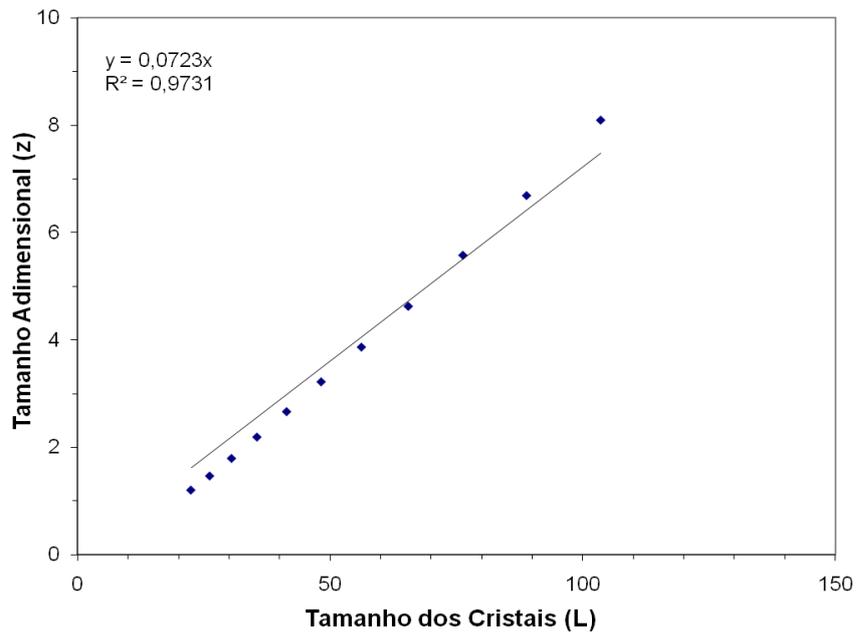


Figura 4.19 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 3E

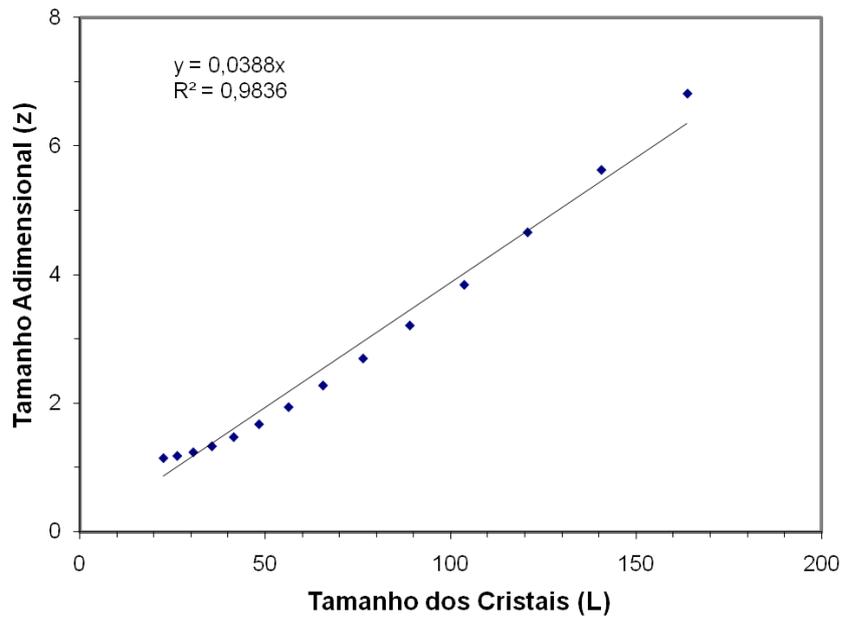


Figura 4.20 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 4E

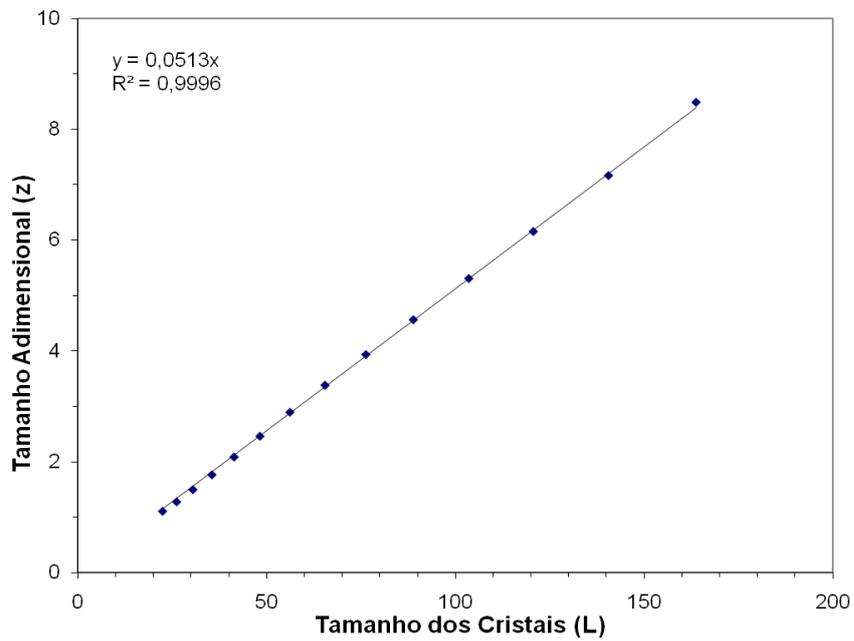


Figura 4.21 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 5E

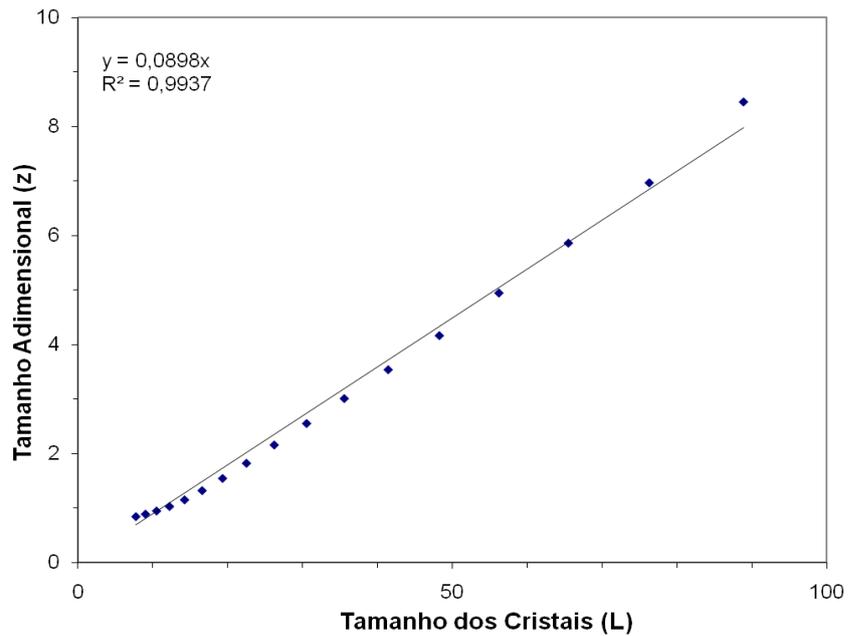


Figura 4.22 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 6E

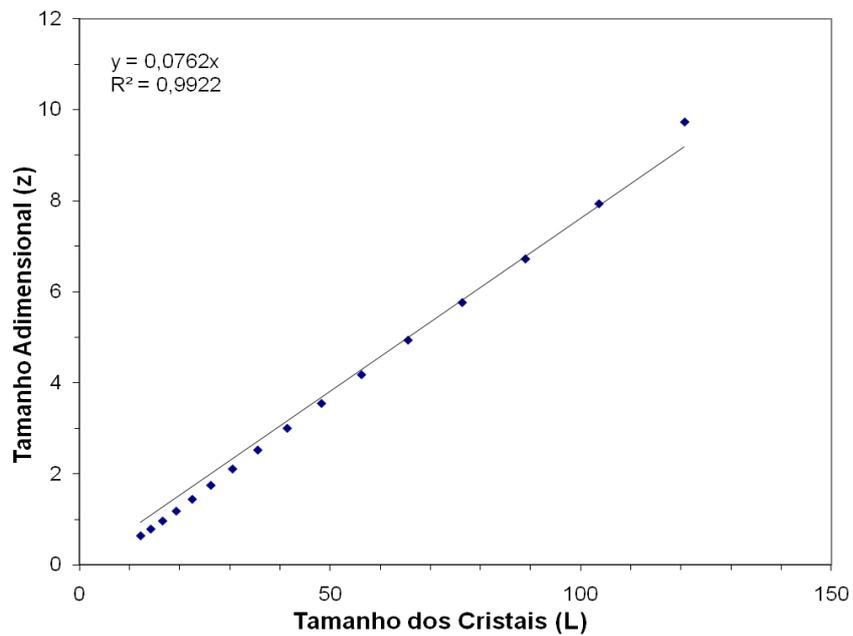


Figura 4.23 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 7E

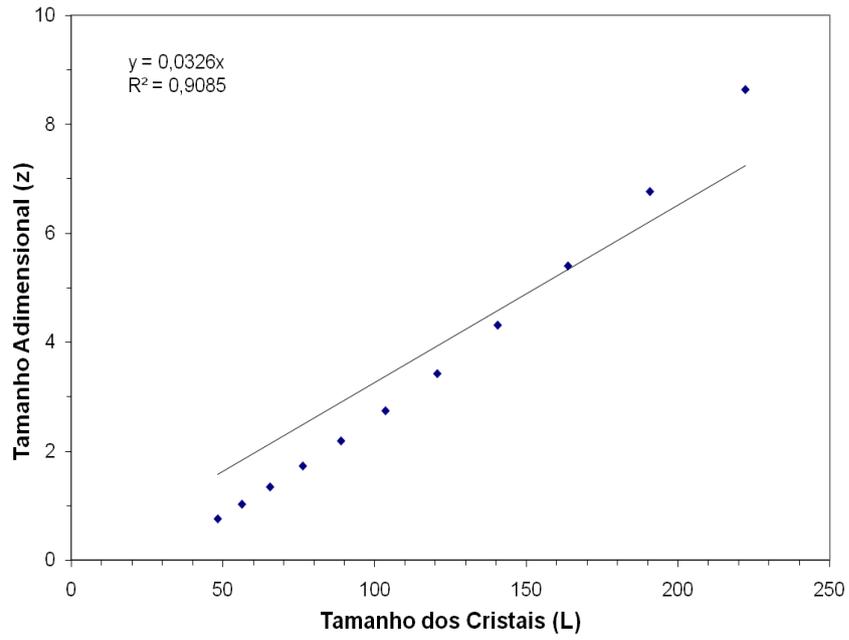


Figura 4.24 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 8E

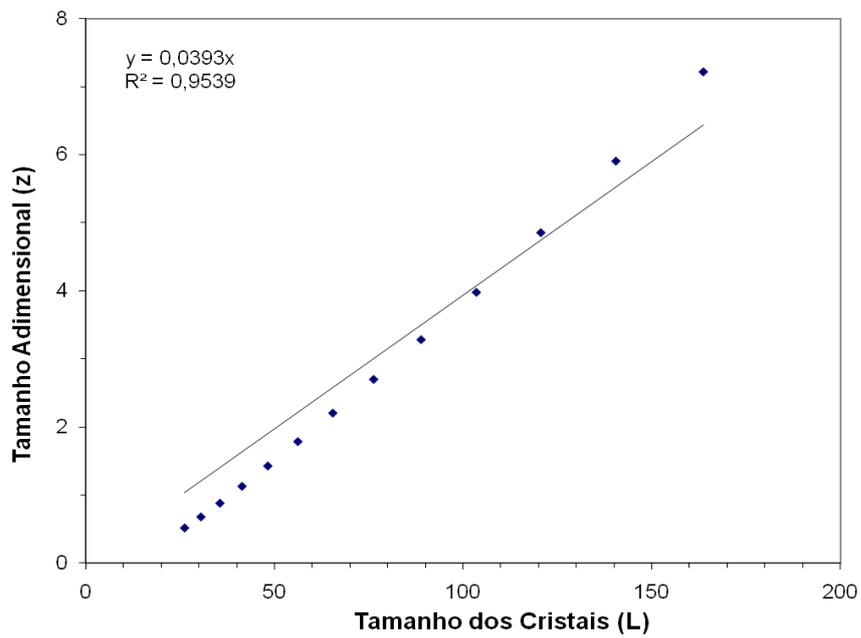


Figura 4.25 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 9E

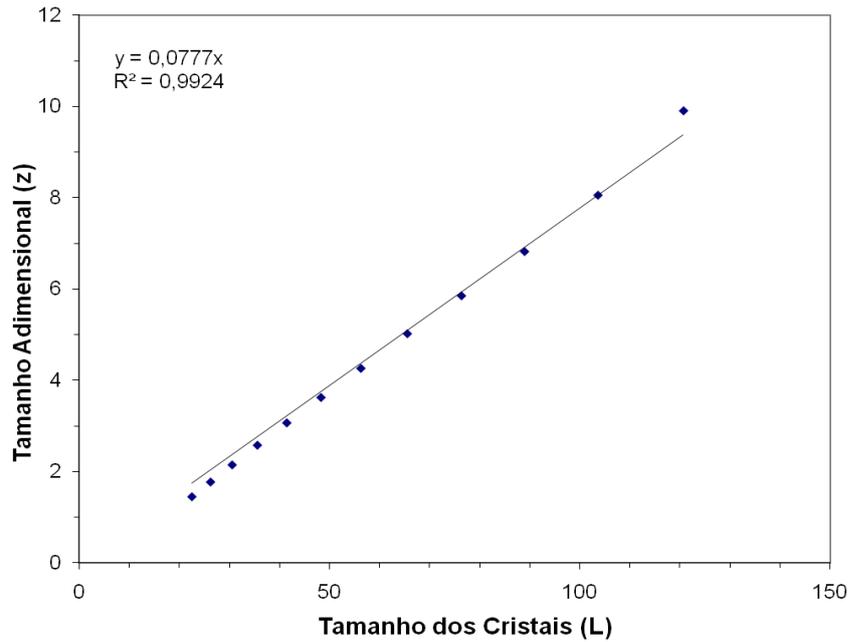


Figura 4.26 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 10E

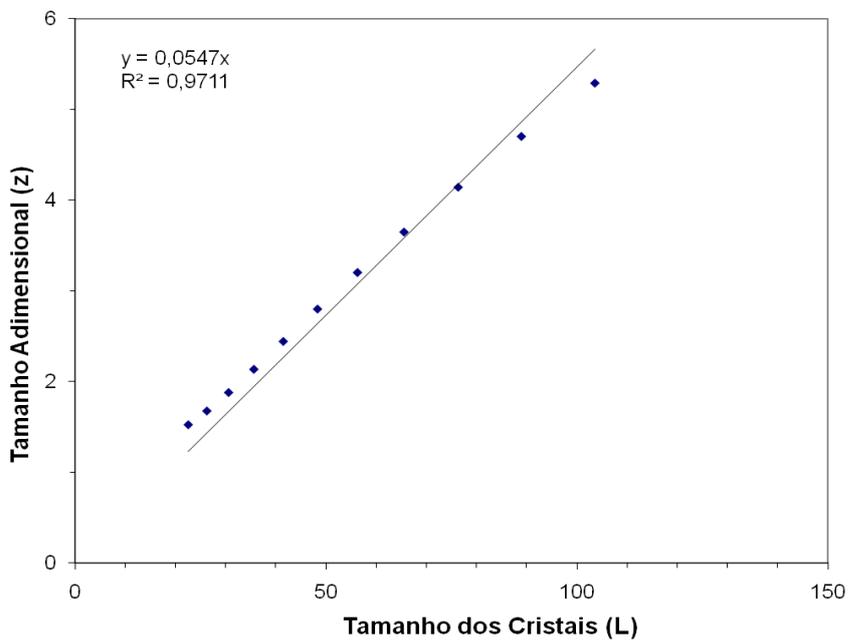


Figura 4.27 - Linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 11E

Pode-se notar nas Figuras 4.17 a 4.27 que os coeficientes de correlação para a linearização da distribuição granulométrica para todos os ensaios, foram maiores

que 0,9, o que significa que a equação apresentou um bom ajuste para os resultados experimentais.

Na Tabela 4.13 estão apresentados os resultados dos cálculos de alguns parâmetros, realizados a partir dos dados obtidos nos ensaios de cristalização da frutose. O rendimento mostrado nesta foi calculado com base na massa calculada (m_{cal}) mostrada na Tabela 4.8 da seguinte maneira:

$$\text{Rend.} = \frac{m_c}{m_{cal}} * 100 \quad (70)$$

sendo, m_c , a massa de cristais de frutose encontrada em cada ensaio.

Tabela 4.13 - Valores calculados de para os ensaios realizados com diferentes massas de álcool etílico.

Ensaio	Massa de Frutose (g)	Massa de E(g)	m_c (g)	L_m (μm)	G (m/s) ($\times 10^{-6}$)	dN/dt ($\#/m^3s$) ($\times 10^{11}$)	C_s (kg/m ³ solvente)	Rend (%)
1E	66,2	15,0	38,90	42,50	1,28	202,1	1092,0	135,3
2E		40,0	37,80	109,7	3,14	12,36	562,0	97,5
3E		60,0	45,26	44,07	1,01	133,5	299,1	96,8
4E		90,0	50,30	56,75	1,27	49,54	159,0	97,4
5E	74,0	15,0	47,20	51,64	2,82	192,5	1072,0	129,1
6E		40,0	45,61	42,06	1,15	224,1	567,8	97,9
7E		60,0	52,84	44,02	1,04	156,1	302,3	96,8
8E		90,0	55,72	63,82	1,46	35,43	182,8	93,7
9E	84,0	40,0	53,52	55,87	1,22	62,32	609,6	93,2
10E		60,0	63,14	43,95	1,03	177,0	298,0	97,8
11E		90,0	64,43	60,07	1,36	56,62	195,0	91,7

Pode-se observar na Tabela 4.13 que com o aumento na quantidade de álcool adicionado em solução, aumentou a quantidade de massa de cristais produzida m_c . Esse fato foi diferente para as soluções às quais foram acrescentados 15,0 g de álcool etílico (ensaios 1E e 5E), onde a quantidade de massa de cristais obtida foi maior que a calculada. Isso ocorreu devido à quantidade de etanol que teve de ser adicionado a mais para facilitar a filtração da solução.

Nos ensaios 1E, 2E, 5E e 6E os valores de L_m , G e dN/dt podem ser descartados, pois quando ocorreu a formação dos primeiros cristais e o crescimento dos mesmos, já não havia taxa de resfriamento, ou seja, a temperatura estava constante.

O tamanho médio dos cristais L_m , a taxa de nucleação dN/dt e a velocidade de crescimento G , não tiveram uma variação significativa para as diferentes quantidades de massa de álcool utilizadas.

Os rendimentos para todos os ensaios foram bem altos, acima de 90%. Nos ensaios 1E e 5E os rendimentos foram maiores que 100% pelo fato de ter sido acrescentado uma maior quantidade de etanol no processo de filtração.

Através dos dados representados na Tabela 4.13, não foi possível calcular os parâmetros cinéticos pelo método de Nyvlt, pois a supersaturação variou, tanto pelo resfriamento quanto pela adição de anti-solvente, acarretando uma mudança na solubilidade do sistema.

4.3 Hábito cristalino

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Os cristais de frutose obtidos nos ensaios foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram coletadas sem peneiramento e as micrografias estão apresentadas nas Figuras 4.28 a 4.38.

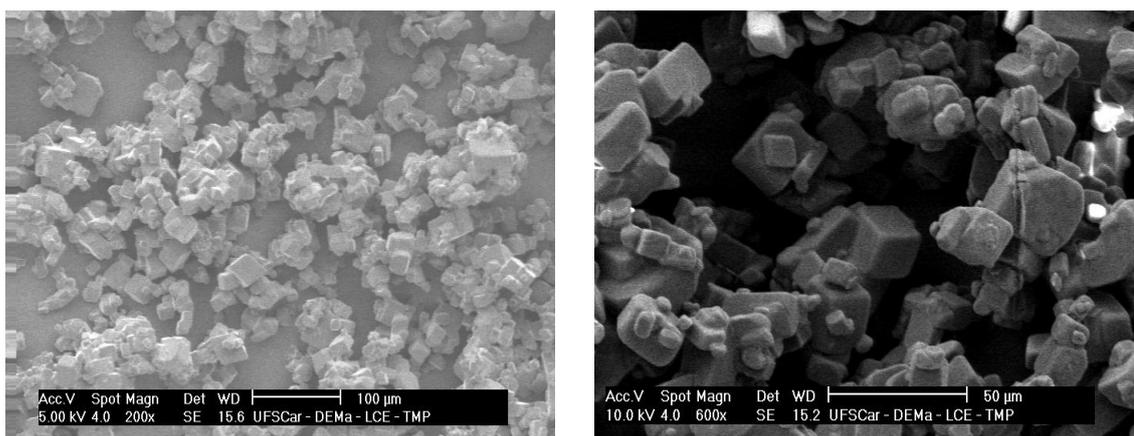


Figura 4.28 – Cristais de frutose do ensaio 1E.

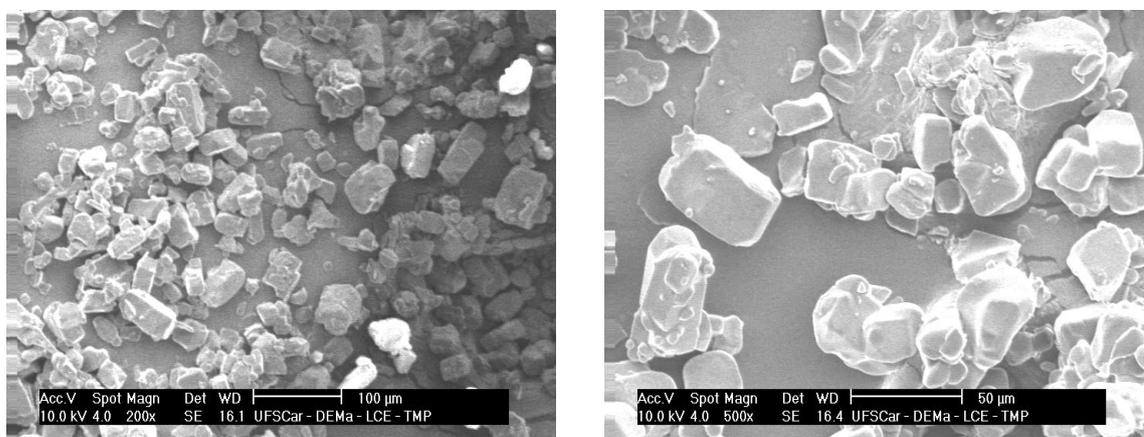


Figura 4.29 – Cristais de frutose do ensaio 2E.

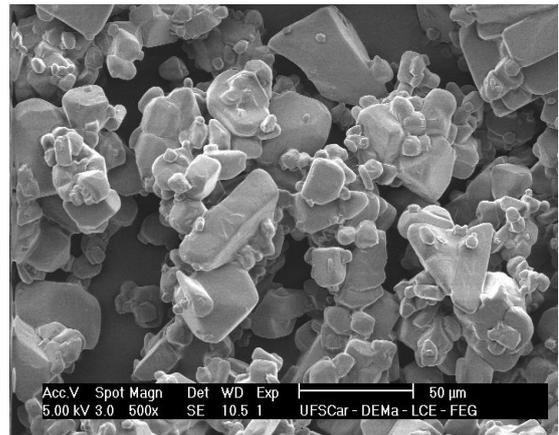
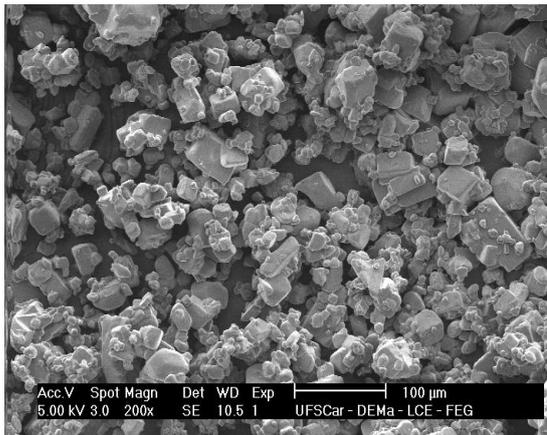


Figura 4.30 – Cristais de frutose do ensaio 3E.

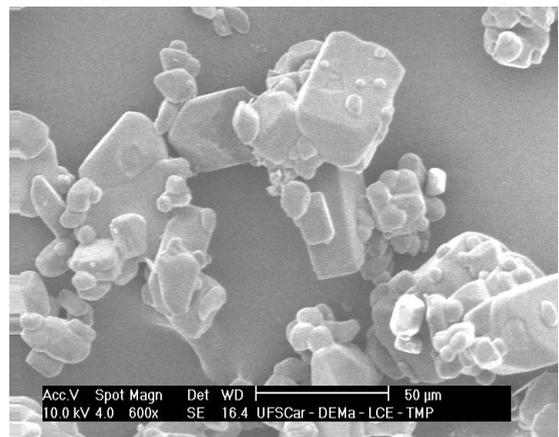
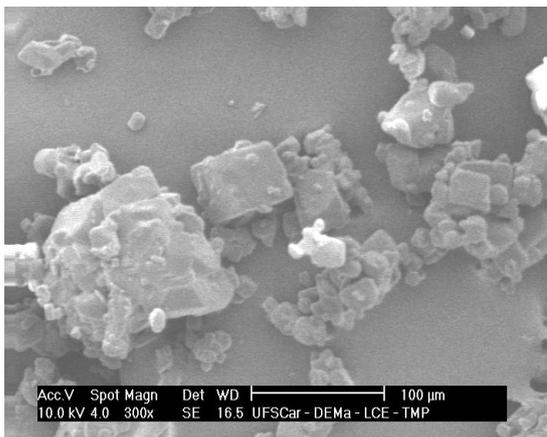


Figura 4.31 – Cristais de frutose do ensaio 4E.

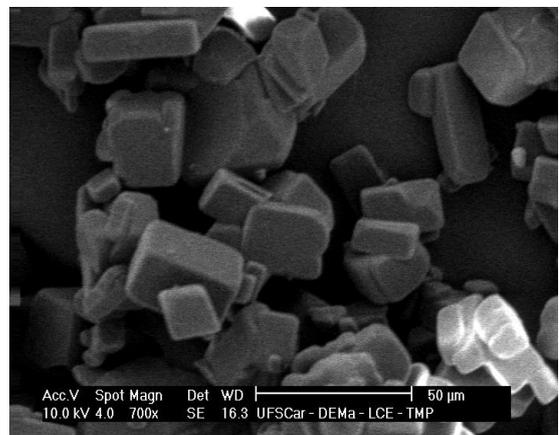
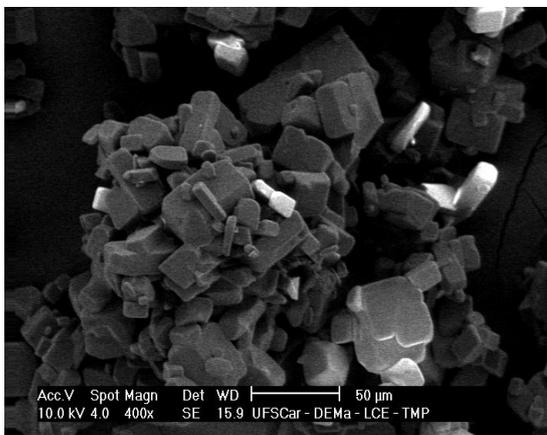


Figura 4.32 – Cristais de frutose do ensaio 5E.

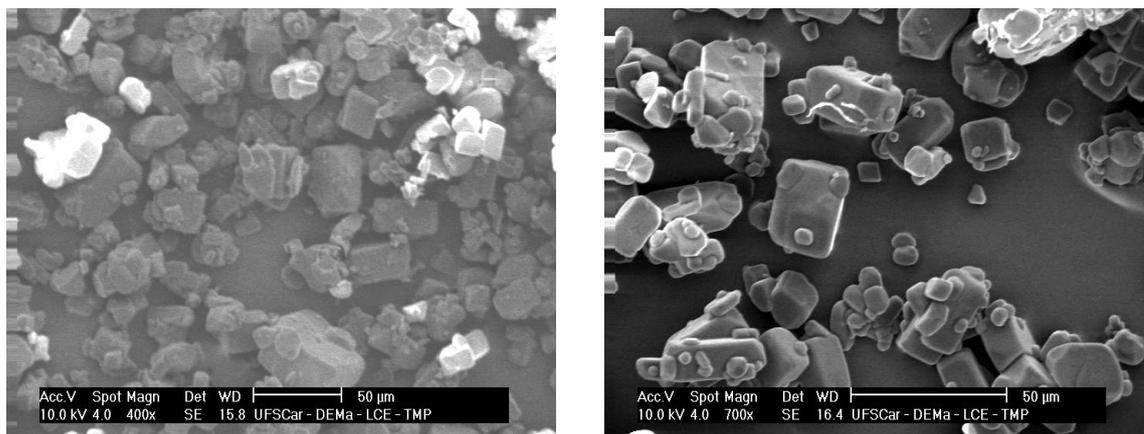


Figura 4.33 – Cristais de frutose do ensaio 6E.

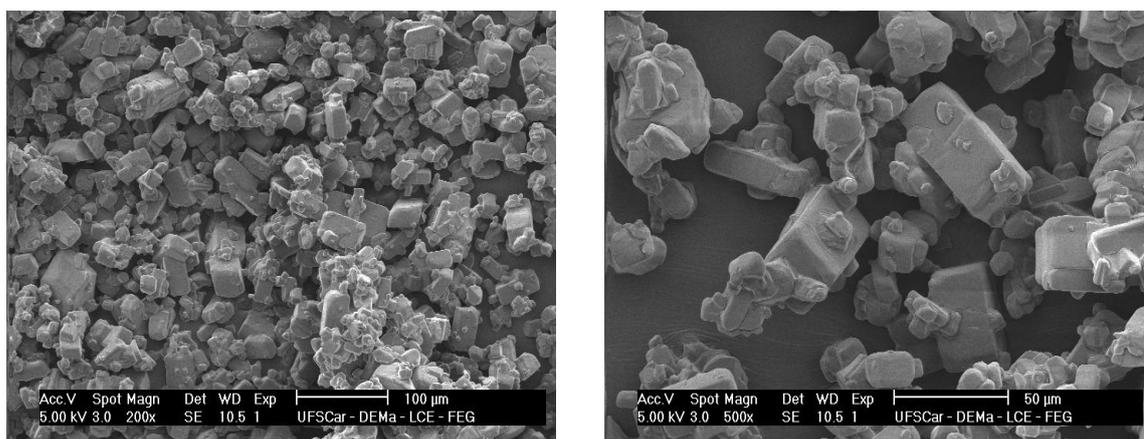


Figura 4.34 – Cristais de frutose do ensaio 7E.

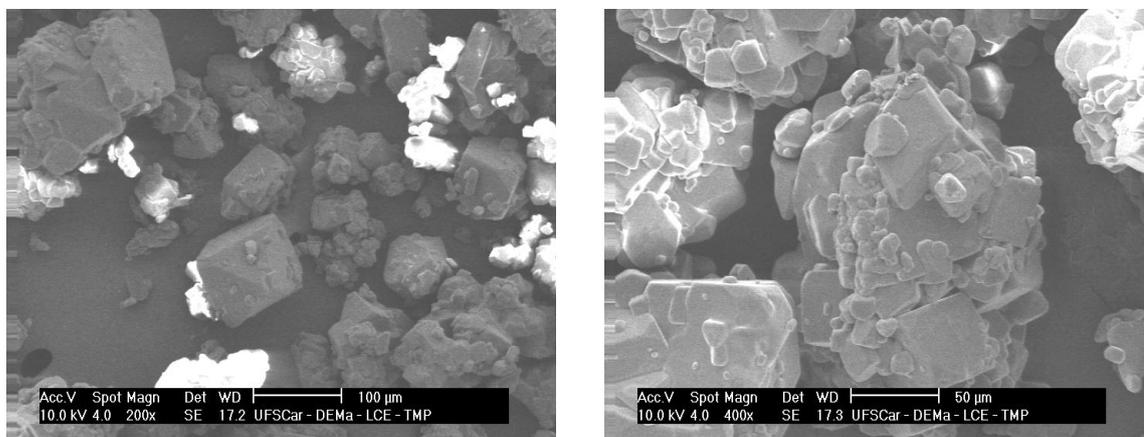


Figura 4.35 – Cristais de frutose do ensaio 8E.

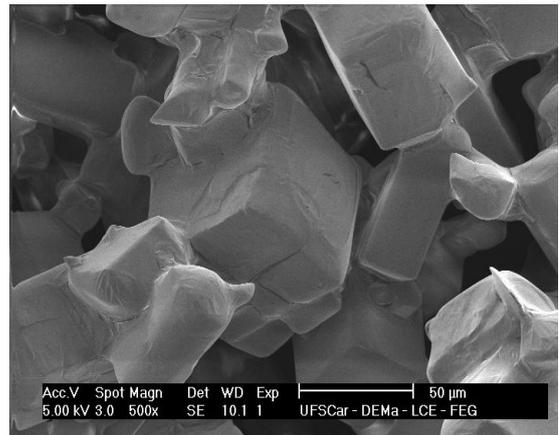
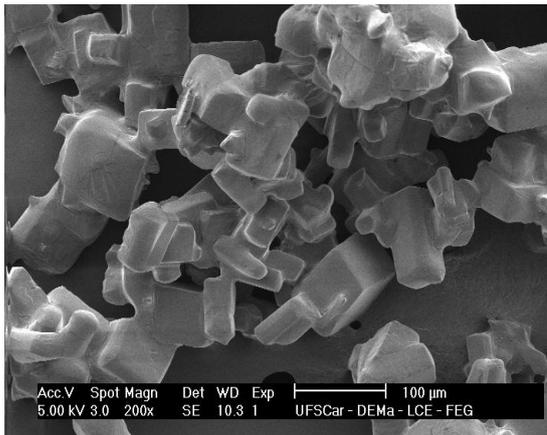


Figura 4.36 – Cristais de frutose do ensaio 9E.

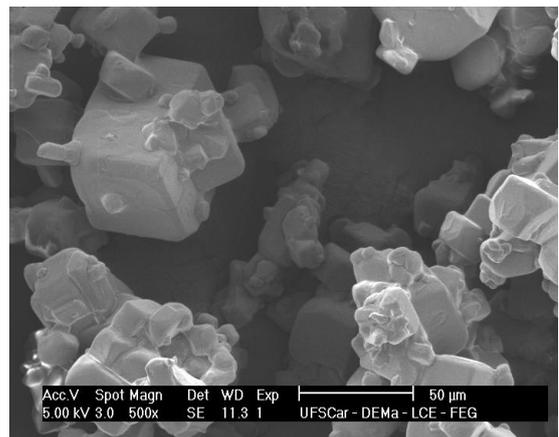
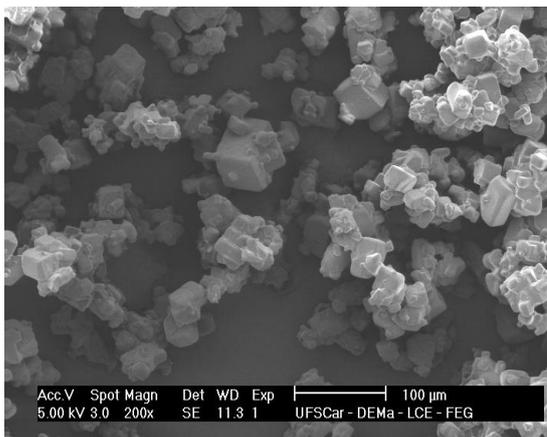


Figura 4.37 – Cristais de frutose do ensaio 10E.

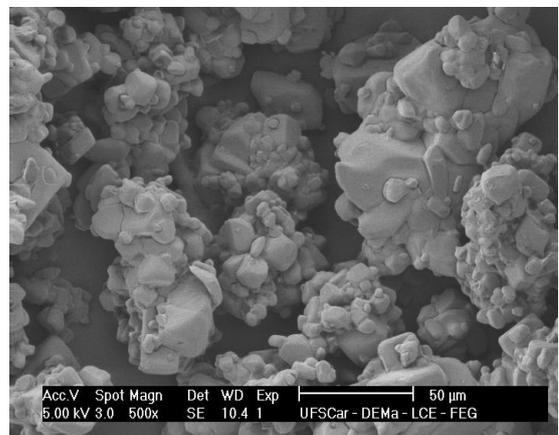
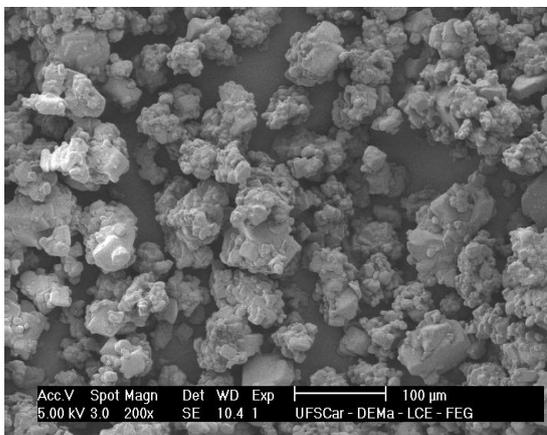


Figura 4.38 – Cristais de frutose do ensaio 11E.

As Figuras (4.28 a 4.38) mostram populações de cristais de frutose para cada ensaio realizado. Esses cristais apresentam a morfologia cúbica bem definida e em alguns ensaios pode observar a presença de aglomerados.

5. Conclusão

- A frutose é muito solúvel em água, 10,0g de água consegue solubilizar 66,2g de frutose na temperatura de 50 °C.
- Os ensaios de determinação de solubilidade com diversas frações mássicas de etanol mostraram que este reduz bruscamente a solubilidade da frutose em solução aquosa, comprovando assim que é interessante utilizar o etanol para diminuir a solubilidade da frutose e favorecer sua cristalização.
- A equação de NÝVLT ajustou bem aos dados experimentais (R^2 próximo 1).
- O tamanho médio dos cristais L_m , a taxa de nucleação dN/dt e a velocidade de crescimento G , não tiveram uma variação significativa para as diferentes quantidades de massa de álcool utilizadas.
- Os rendimentos para todos os ensaios foram altos, acima de 90% .
- No ensaio 3 foi observado um melhor resultado, comparado com os demais, pois nele foi utilizado uma menor quantidade de etanol, a cristalização ocorreu com um menor tempo de indução, mantendo um rendimento elevado.
- Os cristais de frutose obtidos apresentaram forma cúbica.
- O processo foi feito em pouco tempo, diferente de processos industriais como do açúcar tradicional que pode demorar até semanas.

- O método combinado de resfriamento com adição de anti-solvente viabilizou a cristalização da frutose com sucesso.
- É possível a recuperação do etanol utilizado no processo sem maiores dificuldades.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar a cristalização da frutose com outros tipos de anti-solventes
- Determinar uma metodologia para a cinética do processo de cristalização por resfriamento e adição de anti-solvente.
- Estudar o processo de recuperação do etanol utilizado no processo de cristalização da frutose.

Referências Bibliográficas

ALICE WEB, **Título**. Disponível em <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 8 set. 2009.

ALVES, K. C. M. **Intensificação do processo de cristalização de parafina por ultra-som**. 30/08/1999. 171 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1999.

ANGYAL, S.J; BETHELL, G.S. Conformational analysis in carbohydrate chemistry III. **Australian Journal of Chemistry**. v. 29, p 1249-1265, 1976.

BATES, F. J. **Polarimetry Saccharimetry and the Sugars**. Circular C-440, National Bureau of Standards, U.S. Dept. of Commerce, Washington, DC, 1942.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BRITO, A. B. N. **Estudo da cristalização de lactose em diferentes solventes**. 23/02/2007. 132 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.

CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, p. 1-25, 1995.

COCKMAN, M. D.G. KUBLER; A.S. OSWALD; and L. WILSON. **Carbohydrate chemistry and biochemistry**. v. 6. p. 181-201, 1987.

CODOTTA, R. **Estudo do processo de precipitação do fosfato de bicálcico**. 18/03/2002. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2002.

DERENZO, S. **Cristalização de ácido adípico em diferentes solventes**. 10/02/2003. 180 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2003.

DERENZO, S.; SHIMIZU, P.A.; GIULIETTI, M. On the behavior of adipic acid aqueous solution batch cooling crystallization. In: International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Washington. **Proceedings...** 3rd., 1995.

FLOOD, A. E; JOHNS, M. R; WHITE, E. T. Mutarotation of D-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence on crystallization. **Carbohydrate Research**. v. 288. p. 45-56. 1996.

GROOTSCHOLTEN, P. A. M; JANCIC, S.J., **Industrial Crystallization**, Delft, Reidel Publishing Company, p 420, 1984.

HANOVER, L.M.; WHITE J.S. Manufacturing, composition, and applications of fructose. **American Society for Clinical Nutrition**. v. 58. p. 724-732. 1993.

HYVÖNEN, L. P. and KOIVISTOINEN, P. Tautomeric equilibria of D-glucose and D-fructose: NMR spectroscopic measurement. **Journal of Food Science**., v. 42. p. 652-653. 1977.

JAYASURYIYA, K. D.; JOHNS, M. R.; GREENFIELD, P. F. Development of Phase Equilibria to Predict Optimal Conditions for the Crystallization of Fructose from a Fermentation Broth. **Australia's Bicentennial International**. p. 920-923, 1988.

JONES, A. G. **Crystallization process systems**. New York: Butterworth-Heinemann, 2002.

KEDWARD, C. J.; MACNAUGHTAN, W.; MITCHELL, J. R. Isothermal and nonisothermal crystallization in amorphous sucrose and lactose at low moisture contents. **Carbohydrate Research**, p. 423-430, 2000.

MARTINEZ, K.C.L. **Estudo experimental sobre aplicação de cristalização fracionada à separação de glicose e frutose**. - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP. 13/01/1997. 108 p. Trabalho de graduação.

MATUSEVICH, I. N.; BLINOVA, N. P. Crystal growth investigations were carried out on several materials including $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. **Brikl Khim**, p 710-726, 1964.

MULLIN, J.W. **Crystallization**. 4th ed. Butterworth-Heinemann Ltd, Great Britain. 600 p., 2001.

MYERSON, A.S. **Handbook of industrial crystallization**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001.

NOWEE, S. M.; ABBAS, A.; ROMAGNOLI, J. A. Antisolvent crystallization: Model identification, experimental validation and dynamic simulation. **Chemical Engineering Science**. v. 63, p. 5457-5467, 2008.

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

NÝVLT, J. **The kinetics of industrial crystallization**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985.

PAMPLIN, B. R. **Crystal growth**. 2nd. ed. London: Pergamon Press Ltd, p. 529,1980.

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Thermodynamic Properties of Sugars in Aqueous Solutions: Correlation And Prediction Using a Modified UNIFAC Model, **Fluid Phase Equilibria**,v.123, p. 71-95, 1996.

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. A Modified UNIFAC Model for the Calculation of Thermodynamic Properties of Aqueous and Non-Aqueous Solutions Containing Sugars, **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, p. 47-74, 1997a.

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Phase equilibria of D-glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: comparison of modified UNIQUAC - based models. **Carbohydrate Research**, v. 303, p. 135-151, 1997b.

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Prediction of thermodynamic properties using a modified UNIFAC model: application to sugar industrial systems. **Fluid Phase Equilibria**. v. 158. p. 391-399, 1999.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of Particulate Processes**, 2nd. ed. New York: Academic Press, 1988.

SHALLENBERGER, R.S. Intrinsic Chemistry of Fructose. **Pure Applied Chemistry**, v. 50, p 1409-1420, 1978.

SUNTINANALERT, P.; PEMBERTON, J. P.; DOELLE, H. W. The production of ethanol plus fructose sweetener using fructose utilization negative nutrients of *Zymomonas mobilis*. **Biotechnology Letters**. v. 8, p. 351 -356, 1986.

TRIFKOVIC, M.; SHEIKHZADEH, M.; ROHANI, S. Determination of metastable zone width for combined anti-solvent/cooling crystallization. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 3640-3650, 2009.

TWIEG, W. C.; NICKERSON, T. A. Kinetics of Lactose Crystallization. **Journal of Dairy Science**. v. 51, p. 1720-1724, 1968.

WANTANABE, T. Studies on the Crystallization of Fructose. **Seito Gigutsu Kenkgo Kaishi**. v. 28. 70 p. 1978.

WLODARCZYK, P.; KAMINSKI, K.; PALUCH, M.; ZIOLO, J. Mutarotation in D-Fructose Melt Monitored by Dielectric Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 113, p. 4379-4383, 2009.

WORLD OF MOLECULES, Título. Disponível em <Fonte:www.worldofmolecules.com/foods/Fructose.gif>. Acesso em: 24 abril 2009.