

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Integração do Processo de Cristalização de
Frutose por Adição de Antissolvente**

Carlos Eduardo Crestani

**São Carlos – SP
2012**

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

**Integração do Processo de Cristalização de Frutose
por Adição de Antissolvente**

**Carlos Eduardo Crestani
Aluno de Pós-Graduação**

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

**Prof^a. Dr^a. Caliane Bastos Borba Costa
Co-orientadora 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 à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**São Carlos – SP
2012**

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

C922ip

Crestani, Carlos Eduardo.

Integração do processo de cristalização de frutose por adição de antissolvente / Carlos Eduardo Crestani. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
106 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Cristalização. 2. Frutose. 3. Desenvolvimento de processos. 4. Modelos termodinâmicos. 5. Equilíbrio líquido-vapor. I. Título.

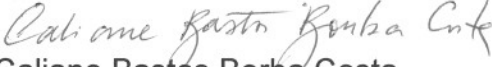
CDD: 660.284298 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CARLOS EDUARDO CRESTANI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 29 DE MARÇO DE 2012.


BANCA EXAMINADORA:



Marco Giuliatti
Orientador, UFSCar



Caliane Bastos Borba Costa
Co-orientadora, UFSCar



Marcelo Martins Seckler
USP



André Bernardo
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Aos meus pais pelo amor, cuidado, preocupação, dedicação desde sempre, pelo apoio nos momentos difíceis e pela ajuda e compreensão nas complicadas escolhas da vida.

À Glена, minha noiva, pelo amor, companheirismo, incentivo, inspiração, paciência, carinho, compreensão, enfim, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos fáceis e difíceis da vida.

Ao Cesar, meu irmão, conselheiro e, de certa forma, motivação para encarar sem medo o desconhecido. À Néia, minha cunhada e à Alice, sobrinha e afilhada, pelos sorrisos e momentos felizes que proporcionou e continua proporcionando a todos que a cercam.

Ao Marquito, mais do que um orientador, um conselheiro, um leme que mantém o barco firme em seu curso, não o deixando se desviar. Agradeço pela sabedoria, amizade, compreensão e pelo incentivo e confiança.

À Caliane, co-orientadora, pela paciência, amizade, tempo disponível mesmo quando não era tão disponível assim. Pelas inúmeras correções, sugestões, discussões, não deixando passar nem os pequenos detalhes de cada um dos trabalhos corrigidos. Ao André, quase um co-orientador, pelas dicas, sugestões e discussões e pelo acompanhamento do trabalho sempre agregando novas ideias.

Aos amigos de São Paulo que sempre deram o maior apoio à difícil decisão de largar tudo e recomeçar. Sem eles a transição seria, com certeza, muito mais difícil. Especial agradecimento aos companheiros de república Diego, Fernando e Lobo e aos de trabalho, que se tornaram muito mais do que isso: Célio, Fellipe, Lovera e Thiago.

Aos companheiros de república em São Carlos, Gabriel, Vinícius e o agregado Alfredo, pela companhia, amizade, apoio e pelos importantes momentos de descontração.

A todos os companheiros de República Auto Posto que, ao longo dessa longa trajetória fora de casa, puderam contribuir cada um ao seu modo na minha formação, incorporando um pouco de si na minha pessoa. Agradeço em especial ao Dê, Demi, Pira, Selmo e Sete por continuarem sendo, mesmo com a distância, os velhos companheiros de república.

Ao apoio técnico e financeiro do PPGEQ, CNPq e FAPESP que tornaram a

execução do trabalho e minha formação possível.

Um agradecimento especial a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram à minha formação como pessoa, como profissional, como mestre, pela ajuda quando foi preciso e pelas saudações nos momentos de glória, obrigado!

“Nenhum homem verdadeiramente produtivo pensa como se estivesse escrevendo uma dissertação.”(Albert Einstein)

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”(Albert Einstein)

RESUMO

A frutose ($C_6H_{12}O_6$) é um monossacarídeo com crescente interesse industrial e algumas vantagens quando comparado a outros açúcares, fatos que tem motivado estudos de sua produção a partir da solução aquosa, via cristalização. A cristalização de frutose ocorre, comumente, com a adição de etanol como antissolvente, visando a diminuição de sua solubilidade e da largura da zona metaestável. A adição de etanol à solução viabiliza a cristalização, entretanto, gera fatores negativos ao processo, tanto economicamente, por agregar custo ao processo, quanto ambientalmente, pela geração do licor-mãe como um resíduo altamente concentrado em etanol. Tais fatores motivaram o estudo de um processo integrado com separação, via destilação, e reuso do licor-mãe da cristalização, reaproveitando tanto o etanol quanto a solução aquosa diluída de frutose não cristalizada. O processo foi integrado também ao processo produtivo de gluconato de cálcio, utilizando como matéria-prima um sub-produto de tal processo. No estudo da destilação da solução ternária, devido à ausência de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) na literatura, foram estudados métodos de obtenção do equilíbrio, métodos estes que foram testados e comparados para avaliação da possibilidade de utilização dos mesmos. O método que obteve melhores resultados, o A-UNIFAC, foi utilizado nos cálculos das temperaturas das operações de evaporação e destilação, possibilitando os cálculos das energias envolvidas no processo via balanços de energia. Tais energias, bem como o etanol repostado no processo, foram utilizadas para determinação do custo de operação da planta, possibilitando a comparação de diferentes de operação do processo. A partir de ensaios em laboratório, notou-se a formação de cor amarelada, característica de caramelização da frutose em temperaturas acima de $100^{\circ}C$. Tal característica pode ter ocorrido pela desidratação da frutose formando o hidroximetilfurfural e mostrou-se prejudicial à cristalização sendo necessário, portanto, evitar temperaturas acima de $100^{\circ}C$ em todo o processo. O processo integrado viabilizou a produção de frutose cristalina por cristalização.

Palavras-chave: Cristalização. Frutose. Destilação. Equilíbrio líquido-vapor. Análise de processo.

ABSTRACT

Fructose ($C_6H_{12}O_6$) is a monosaccharide with increasing industrial interest, and with some advantages over other sugars, facts that have motivated many studies about its production from its aqueous solution, by crystallization. Fructose crystallization occurs, in general, with the addition of ethanol as anti-solvent, aiming the reduction of its solubility and metastable zone width. Addition of ethanol makes feasible fructose crystallization, however, generates other negative factors to the process, as economically, because of its cost, as environmentally, because of the generation of the mother-liquor as a highly concentrate ethanol residue. These factors motivated the study of separation and reuse of the mother-liquor, recycling both ethanol and the diluted solution of non-crystallized fructose back to the process. Besides, the process was integrated into the calcium gluconate enzymatic production, through the reuse of its byproduct as raw material of the process of this work. Because of the absent of experimental data in literature, some methods of calculation of the vapor-liquid equilibrium (VLE) of the ternary solution were tested and compared, providing the choice of some of them to determine the equilibrium data. The method which obtained the best results was the A-UNIFAC, and this method was used to provide the energy calculations of the process, by the evaporation and distillation temperature calculations. The cost of energy together with the replaced ethanol, were used to determine the operational cost, allowing the comparison of different operational conditions of the global process. With temperatures above $100^\circ C$ in laboratorial experiments, the solution became yellow, a behavior of fructose caramelisation. It can occur because of the thermal degradation of fructose producing hydroxymethylfurfural and it prejudices the crystallization process. Because of it, it is necessary to avoid temperatures above $100^\circ C$. Finally, the integrated process made feasible crystalline fructose production by crystallization.

Keywords: Crystallization. Fructose. Distillation. Vapor-liquid equilibrium. Process analysis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Evaporação	17
2.1.1	Fundamentos da evaporação	17
2.1.2	Dados de literatura e aplicação para a solução aquosa de frutose.....	19
2.2	Cristalização	23
2.2.1	Fundamentos da cristalização	23
2.2.2	Cristalização da frutose	28
2.3	Destilação	31
2.3.1	Equilíbrio líquido-vapor	32
2.3.2	Aplicação para a solução água/etanol/frutose	37
2.4	Desenvolvimento do processo	44
2.4.1	Balanços de massa e energia do sistema contínuo	45
2.4.2	Avaliação econômica da operação do processo.....	52
2.5	Avaliação experimental do processo	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1	Materiais utilizados	56
3.2	Estudo da termodinâmica da solução ternária	57
3.3	Ensaio sequenciais	58
3.4	Desenvolvimento do processo	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Estudo da termodinâmica da solução ternária	64
4.1.1	Validação dos modelos.....	64
4.1.2	Equilíbrio líquido-vapor da solução ternária	68
4.2	Avaliação experimental sequencial	74
4.3	Desenvolvimento do processo	78
4.3.1	Balanços de massa.....	80
4.3.2	Balanços de energia.....	85
4.3.3	Avaliação das formas de operação do processo	88
4.4	Fluxograma de processo	96
4.5	Resultados à comunidade científica	97
5	CONCLUSÕES	98
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	APÊNDICE A.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo.	14
Figura 2: Ponto de ebulição de frutose/água em função da água. Concentrações mássicas: (●)10.3%, (◇)20.9%, (□) 30.9%, (▲) 41.0%, (○) 51.6%, (■) 61.1%.	20
Figura 3: <i>Elevação do ponto de ebulição</i> da solução <i>versus</i> ponto de ebulição da água pura. Concentrações mássicas: (●)10.3%, (◇)20.9%, (□) 30.9%, (▲) 41.0%, (○) 51.6%, (■) 61.1%.	21
Figura 4: Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação.	24
Figura 5: Diagrama de fases com a representação da zona metaestável. --- limite da zona metaestável com solvente puro, --- limite da zona metaestável com solvente misto, — solubilidade com solvente puro, — solubilidade com solvente misto.	26
Figura 6: Tamanho médio (L_m), taxas de nucleação (G) e crescimento (B) em função da supersaturação.	27
Figura 7: Solubilidade da frutose a diferentes composições mássicas do solvente misto. E é a massa de etanol e W a de água. A solubilidade é expressa como a fração molar de saturação de frutose na mistura ternária.	29
Figura 8: Mutarrotação da frutose.	43
Figura 9: Representação do evaporador.	47
Figura 10: Representação da coluna de destilação fracionada. (a) região acima da alimentação e (b) região abaixo da alimentação.	50
Figura 11: Arranjo experimental de evaporação a pressão ambiente.	59
Figura 12: Arranjo experimental de evaporação a vácuo.	59
Figura 13: Arranjo experimental utilizado nos ensaios de cristalização.	61
Figura 14: Simulação do processo no software Aspen Plus.	63
Figura 15: Temperatura de equilíbrio da solução binária frutose/água experimental a 760 mmHg (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994) e calculada pelos modelos de predição.	66
Figura 16: Dados experimentais (BLOOM; CLUMP; KOECKERT, 1961) versus calculados dos coeficientes de atividade da solução etanol/água a 760 mmHg.	67
Figura 17: Dados experimentais (RIEDER; THOMPSON, 1949) versus calculados da curva xy etanol/água a 760 mmHg.	67
Figura 18: Predição pelo modelo A-UNIFAC da influência da presença de frutose no ELV etanol/água a 760 mmHg. Dados experimentais de Bloom, Clump e Koeckert (1961).	69
Figura 19: Predição pelo modelo mS-UNIFAC da influência da presença de frutose no ELV etanol/água a 760 mmHg. Dados experimentais de Bloom, Clump e Koeckert (1961).	69
Figura 20: Predição pelo A-UNIFAC da influência da tautomeria da frutose no equilíbrio líquido-vapor etanol/água com a presença de frutose a 760 mmHg.	71

Figura 21: Predição pelo mS-UNIFAC da influência da tautomeria da frutose no equilíbrio líquido-vapor etanol/água com a presença de frutose a 760 mmHg.....	71
Figura 22: Previsão pelo modelo A-UNIFAC da temperatura de ebulição da solução em função da concentração de etanol no solvente em diferentes frações molares de frutose em solução a 760 mmHg.....	72
Figura 23: Previsão pelo modelo mS-UNIFAC da temperatura de ebulição da solução em função da concentração de etanol no solvente em diferentes frações molares de frutose em solução a 760 mmHg.....	73
Figura 24: Formação de cor durante a evaporação a pressão ambiente.	75
Figura 25: Ensaio de cristalização com a solução evaporada a pressão ambiente.	76
Figura 26: Filtração da suspensão do ensaio de cristalização realizado com a solução evaporada a pressão ambiente.....	77
Figura 27: Rendimentos da cristalização em diferentes composições. <i>F</i> , <i>E</i> e <i>A</i> são os mesmos da Tabela 14.....	79
Figura 28: Diagrama de blocos do Microsoft Excel.....	81
Figura 29: Influência de cada custo a 67,5mmHg no evaporador.....	89
Figura 30: Somatório dos custos de utilidades e insumos a diferentes pressões de operação do evaporador.....	90

ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1: Balança comercial de frutose quimicamente pura – Importação.....	11
Tabela 2: Balança comercial de frutose quimicamente pura – Exportação.....	11
Tabela 3: Valores de m_1 e m_0 para a frutose a diferentes concentrações.	20
Tabela 4: Coeficientes A, B e C da Pressão de Vapor de Soluções Aquosas.....	22
Tabela 5: Métodos de criação da supersaturação.	24
Tabela 6: Supersaturação em diferentes condições.	30
Tabela 7: Composição de equilíbrio de soluções aquosas de frutose.....	43
Tabela 8: Composição de equilíbrio da frutose em solvente água/etanol.	44
Tabela 9: Calores específicos ($C_{p,i}$) e de vaporização (λ_i) das substâncias puras líquidas a 298,15 K e vapor da água a 373,15 K e etanol a 351,45K.	46
Tabela 10: Preço das utilidades e do etanol.....	53
Tabela 11: Temperatura de equilíbrio da solução binária frutose/água experimental a 760 mmHg (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994) e calculada pelos modelos de predição e seus respectivos desvios relativos (σ (%)).	65
Tabela 12: Resultados da evaporação a pressão ambiente.	74
Tabela 13: Resultados da evaporação a vácuo.	74
Tabela 14: Resultados das bateladas de cristalização. T^{sat} é a temperatura de saturação, F a massa de frutose, E a massa de etanol e A a massa de água.	78
Tabela 15: Nomenclatura de correntes e composições.....	81
Tabela 16: Condições de processo fixadas.	82
Tabela 17: Balanços de massa do conjunto cristalização + centrífuga.....	83
Tabela 18: Balanço de massa na coluna de destilação, <i>spliters</i> e misturador 3.....	84
Tabela 19: Balanço de massa no evaporador e nos misturadores 1, 2 e 4.....	85
Tabela 20: Temperaturas, calores específicos e entalpias das correntes do evaporador.	86
Tabela 21: Temperaturas, Cps e entalpias das correntes da coluna de destilação.	87
Tabela 22: Parâmetros para cálculo de q	91
Tabela 23: Cálculo da volatilidade relativa.	92
Tabela 24: Parâmetros calculados para fração mínima de etanol no destilado de 0,97 com R_{\min} igual a 1,92.	93
Tabela 25: Parâmetros calculados para fração de etanol no destilado de 0,96 com R_{\min} igual a 1,66.....	93
Tabela 26: Parâmetros calculados para fração de etanol no destilado de 0,95 com R_{\min} igual a 1,37.....	94
Tabela 27: Reposição com etanol anidro ou hidratado.....	95

1 INTRODUÇÃO

A frutose ($C_6H_{12}O_6$) é um monossacarídeo produzido juntamente com a glicose (açúcar de mesma fórmula molecular) a partir do dissacarídeo sacarose, através de sua inversão. É conhecida popularmente como “açúcar da fruta” e muito utilizada em adoçantes. Quando pura e sólida é branca, higroscópica e cristalina. É bastante solúvel em água e praticamente insolúvel em álcoois.

É um açúcar 1,3 a 1,8 vezes mais doce do que outros açúcares, por isso, para um mesmo poder edulcorante, utiliza-se uma quantidade menor, tornando o alimento menos calórico. Além disso, a frutose não requer o uso da insulina para absorção no processo metabólico, possibilitando a utilização desse açúcar em produtos dietéticos para diabéticos. Atualmente pode ser adquirida em farmácias e supermercados. Outra aplicação da frutose é para aumentar a absorção de ferro em crianças, prevenindo anemias (SILVA, 2010).

A frutose é comercializada há mais de 50 anos. Em países como os Estados Unidos, a frutose é consumida em quantias comparáveis às da sacarose. Hanover e White (1993) estudaram a composição, as diversas aplicações e benefícios da frutose e citam diversos sistemas produtivos de frutose por cristalização. Existem patentes depositadas sobre a produção de frutose cristalina, por exemplo, Binder e Logan (1991) descrevem um sistema contínuo de cristalização de frutose em sistema alcoólico. Uma alimentação de solução aquosa de frutose é concentrada (85 a 95% massa) em um evaporador, onde se inicia a cristalização. Esta corrente com cristais é misturada a uma contendo álcool e a cristalização continua em um evaporador a vácuo ou por resfriamento a pressão atmosférica.

No Brasil, o consumo é bem menor e praticamente toda a frutose consumida aqui é importada. O Brasil exporta apenas pequenas quantidades de frutose, seja em sua forma pura ou juntamente com glicoses em xaropes ou outras maneiras. Dados da balança comercial para a frutose pura nos últimos anos mostram aumento nas importações e diminuição nas exportações o que significa um aumento da demanda nacional do bem de consumo associado ao aumento do déficit na balança econômica gerado pela frutose. As Tabelas 1 e 2 apresentam, segundo o portal da Secretaria de Comércio Exterior, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (ALICEWEB, 2011), dados da balança comercial de frutose quimicamente pura. Praticamente toda a importação de frutose vem dos Estados Unidos.

Tabela 1: Balança comercial de frutose quimicamente pura – Importação.

Importação			
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (kg)	US\$/kg
até 10/2011	3.977.121	3.531.707	1,13
2010	3.085.823	3.029.961	1,02
2009	2.492.449	2.699.660	0,92
2008	1.911.679	1.836.610	1,04
2007	1.902.384	2.064.123	0,92
2006	1.033.023	1.246.478	0,83

Fonte: ALICEWEB, 2011

Tabela 2: Balança comercial de frutose quimicamente pura – Exportação.

Exportação			
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (kg)	US\$/kg
até 10/2011	37.831	25.000	1,51
2010	104.841	70.000	1,50
2009	24.273	17.675	1,37
2008	59.882	33.000	1,81
2007	47.548	36.876	1,29
2006	40.624	31.605	1,29

Fonte: ALICEWEB, 2011

Considerando os preços médios praticados no ano de 2011, o déficit na balança comercial gerado até outubro de 2011 chega quase aos quatro milhões de dólares. A quantidade de frutose exportada não é um valor expressivo, portanto, o preço apresentado de exportação, maior do que o de importação, não pode ser adotado como um preço geral. No entanto, pode-se perceber, pelos dados das Tabelas 1 e 2, um aumento nos valores de importação de frutose nos últimos anos com valores de exportação pouco expressivos, cenário este que pode ser atribuído a um aumento da demanda nacional do bem de consumo e, portanto, maiores são as necessidades de se estudar sistemas produtivos deste bem de consumo. No que diz respeito à produção por cristalização de sua solução aquosa, visa-se obter um produto de alta pureza, estável e com cristais grandes, facilitando a sua manipulação. Os estudos sobre o processo produtivo não podem limitar-se à produção de frutose cristalina, há que se visar a viabilidade econômica, tornando o insumo produzido competitivo no mercado.

O aumento da demanda de frutose nos últimos anos vem estimulando trabalhos no sentido de produzir o açúcar a partir de soluções aquosas. O enfoque desses trabalhos vem sendo a produção de um açúcar de alta pureza e com cristais de tamanho relativamente grande, facilitando sua manipulação, transporte, etc. No entanto, na balança com essas necessidades está o fator econômico dessa produção, devido às dificuldades que podem existir na produção desse açúcar por cristalização.

A cristalização é um dos métodos de finalização de produtos em indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas. A razão de se enfatizar essa operação unitária é que sendo a última operação na produção de substâncias cristalinas, afeta a pureza e pode evitar ou diminuir propriedades indesejáveis no produto final como empedramento, retenção demasiada de umidade e perdas de material devido à formação de pó. A cristalização é muito empregada como forma energeticamente vantajosa de separação de espécies químicas de uma mistura de substâncias, representada por matérias-primas ou subprodutos de reações (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Com o passar do tempo, com o aumento da importância dos processos de cristalização, aumentou-se também o conhecimento sobre seus problemas e dificuldades. A cristalização está longe de ser um processo simples, a determinação do número, tamanho e distribuição de tamanhos dos cristais depende diretamente de dois processos que ocorrem simultaneamente, a nucleação e o crescimento dos cristais já existentes. Ambos são afetados por fatores como a hidrodinâmica da suspensão de cristais e a presença de impurezas, ou seja, uma cristalização bem controlada depende da resolução de problemas bastante complexos.

O processo de cristalização por resfriamento é utilizado quando a dependência da solubilidade com a temperatura é acentuada, conduzindo à formação de uma quantidade suficiente de cristais. No entanto, a cristalização da frutose em uma solução aquosa isenta de cristais é bastante improvável de ocorrer, devido à alta solubilidade da frutose em água e à largura da zona metaestável da solução aquosa ser, por vezes, maior que 30°C. Uma maneira de tornar possível e viável a cristalização é associar a cristalização por resfriamento a adição de um antissolvente à solução. O etanol pode ser escolhido como antissolvente a ser utilizado pois possui as características necessárias para tal, como ser miscível com o solvente e ser o soluto praticamente insolúvel nele. Além disso, o etanol possui baixo custo relativo e não é tóxico. Este método viabilizou a cristalização da frutose com bons rendimentos (SILVA, 2010), resultados que serão apresentados mais adiante no presente trabalho.

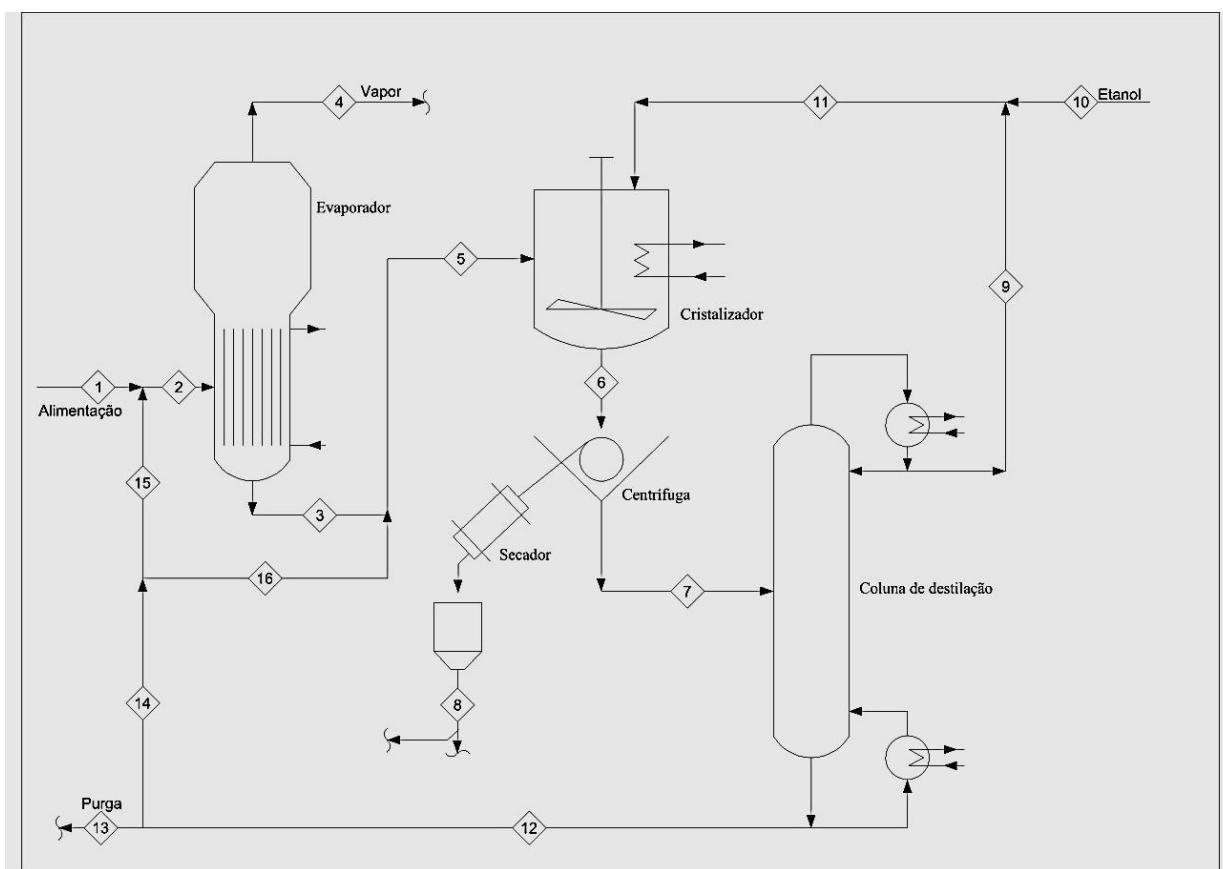
A adição de um antissolvente gera um fator economicamente negativo ao processo produtivo. Por isso a importância de associar, desde o trabalho de pesquisa, uma

maneira eficaz de se separar e reutilizar o antissolvente no processo produtivo. Além disso, o licor-mãe do processo de cristalização é uma solução alcoólica concentrada e não pode ser descartada no meio ambiente. Portanto, um dos enfoques do presente trabalho, é associar ao processo produtivo de frutose por cristalização um processo de separação para reaproveitamento do antissolvente etanol, possibilitando o reuso do licor-mãe, reduzindo os custos envolvidos e, portanto, tornando o processo de produção de frutose viável ambiental e economicamente.

Silva (2010) realizou um trabalho de cristalização de frutose por resfriamento associado à adição do antissolvente etanol. O presente trabalho visou dar continuidade a esses estudos, integrando à cristalização, um sistema de recuperação e reaproveitamento do etanol na própria cristalização, tornando o processo mais limpo, eficiente e economicamente viável. Além disso, o trabalho foi elaborado visando o uso de uma solução obtida na produção enzimática de gluconato de cálcio a partir da sacarose. Nesse processo, a solução aquosa de sacarose é invertida a glicose e frutose, seja por via ácida ou enzimática. A glicose formada gera, por via enzimática, o ácido glucônico, que, pela adição de uma fonte de cálcio (CaCl_2 ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$), gera o gluconato de cálcio. Separando este produto, tem-se como subproduto uma solução aquosa diluída de frutose que poderá ser utilizada no processo estudado. A reutilização deste subproduto gera um ganho, não só econômico, mas também ambiental, evitando descarte desta solução no meio ambiente.

A integração do processo de cristalização de frutose por resfriamento associado à adição de antissolvente foi realizada, inicialmente, determinando as etapas necessárias ao processo integrado. A separação do antissolvente do licor-mãe da cristalização pode ser realizada através de uma coluna de destilação. A destilação é uma das operações unitárias mais utilizadas quando se deseja separar um componente volátil de uma mistura líquida, como o licor-mãe da cristalização do presente trabalho. Tal operação unitária foi escolhida, portanto, para separação do antissolvente. A corrente de fundo da coluna de destilação pode, também, ser reciclada ao processo a fim de se reaproveitar a frutose não cristalizada. Tal corrente é uma solução diluída de frutose, assim como a corrente de entrada do processo, proveniente do processo produtivo de gluconato de cálcio. Portanto, a corrente de entrada do processo é uma solução diluída de frutose, que precisa ser concentrada até a concentração de entrada da cristalização. Uma maneira eficaz de se concentrar uma solução contendo um soluto não volátil é evaporando o solvente em um evaporador. Incluiu-se, então, um evaporador no sistema integrado para concentração da corrente de entrada do processo. Portanto, foi proposto um sistema integrado que é apresentado esquematicamente na Figura 1.

Figura 1: Fluxograma do processo.



Fonte: Acervo próprio.

A alimentação do sistema (linha 1) é a solução aquosa diluída de frutose, eventualmente proveniente do processo produtivo do gluconato de cálcio. Tal solução é misturada a uma fração da corrente de reciclo (linha 15) e concentrada em um evaporador. A solução concentrada (linha 3) é misturada ao restante da corrente de reciclo (linha 16) a fim de ser, esta nova corrente (linha 5), alimentada ao cristalizador. As condições operacionais do evaporador dependem das frações da corrente de reciclo alimentadas a montante ou jusante do mesmo. Tal divisão é efetuada a fim de se operar o sistema em um ponto ótimo, situado entre a alimentação do reciclo a montante ou a jusante do evaporador. A alimentação da corrente de reciclo, composta por água, frutose não cristalizada e uma pequena quantidade de etanol, a montante do evaporador (linha 15), gera uma perda de etanol por evaporação (linha 4). Já a alimentação a jusante do evaporador (linha 16) gera um gasto energético maior, devido à mistura de uma corrente diluída (16) na corrente de solução concentrada (linha 3), fazendo com que ela necessite ser ainda mais concentrada para as mesmas condições de entrada no cristalizador (linha 5).

A alimentação do cristalizador é composta pela solução concentrada de frutose (linha 5), juntamente com a corrente de entrada do antissolvente etanol (linha 11). A frutose

cristalizada é separada da suspensão, por centrifugação, e seca, sendo obtido o produto final do sistema (linha 8). O licor-mãe da cristalização, uma solução composta por etanol, água e a frutose não cristalizada (linha 7) é destilada, recuperando etanol hidratado como destilado (linha 9) e uma solução de frutose (com água e etanol) no fundo da coluna (linha 12). O etanol hidratado é retornado ao cristalizador, sendo adicionado de uma corrente de suprimento do etanol perdido no processo (linha 10). Tal corrente pode ser composta por etanol anidro ou hidratado, alterando tanto as condições operacionais do sistema, quanto a concentração de saída do evaporador. Por isso, foram avaliadas as possibilidades de reposição do etanol hidratado ou anidro. Da corrente de fundo, é extraída uma purga (linha 13), para eliminação de impurezas, sendo a corrente restante (linha 14) subdividida possibilitando as diferentes formas de operação do evaporador, citadas anteriormente.

O desenvolvimento do processo a partir do fluxograma da Figura 1 incluiu as etapas de avaliação experimental do sistema integrado, execução dos balanços de massa e energia, avaliação de diferentes formas de operação e simulação do processo. Os experimentos foram efetuados em bateladas sequenciais em condições operacionais bastante próximas às do processo contínuo do fluxograma da Figura 1.

O licor-mãe da cristalização, solução a ser separada e reciclada de volta ao processo, é uma solução ternária composta por água, etanol e frutose. A separação do etanol via destilação da mistura etanol/água é amplamente conhecida e disponível na literatura, no entanto, os efeitos de outra substância na solução, mesmo com uma pressão de vapor baixa, como é o caso da frutose no presente trabalho, devem ser estudados antes de aplicações dessa solução. Portanto, efetuou-se como primeira etapa do desenvolvimento do processo, um estudo da termodinâmica da solução ternária visando a determinação da relação entre temperatura, pressão e composição das fases do sistema para a solução água/etanol/frutose, para, então, serem estudados os métodos de separação.

Portanto, o objetivo geral do trabalho é a integração do processo de cristalização de frutose por resfriamento associado à adição de antissolvente etanol, através da recuperação e reutilização tanto do etanol quanto da solução de frutose não cristalizada podendo o sistema ser, também, integrado ao processo produtivo de gluconato de cálcio. A fim de se atingir o objetivo geral, foram determinados alguns objetivos específicos a cada uma das etapas do projeto, são eles:

- Estudo da termodinâmica da solução ternária visando a determinação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da solução água/etanol/frutose. Estudo de métodos semiempíricos específicos baseados nos métodos UNIFAC e UNIQUAC, encontrados na

literatura para obtenção do ELV e avaliação da possibilidade de utilização de tais métodos para os cálculos do presente trabalho.

- Avaliação experimental do sistema global através de ensaios sequenciais em batelada das operações unitárias de evaporação, cristalização e destilação nas condições operacionais do sistema contínuo, visando a avaliação da formação de características indesejáveis ao processo, possibilitando evitá-las posteriormente.

- Integração do sistema global via balanços de massa e energia com determinação de alguns dos principais custos de operação do sistema, possibilitando uma análise comparativa das diferentes formas de operação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os principais aspectos de literatura referentes às operações unitárias presentes no sistema integrado de cristalização de frutose. São abordados resultados relevantes para o desenvolvimento do processo proposto no presente trabalho.

2.1 Evaporação

A evaporação é a operação mais utilizada para concentrar uma solução composta por um soluto não volátil e um solvente volátil. Na maioria das aplicações o solvente é a própria água e o soluto é um composto com pressão de vapor muito baixa. O produto que se pretende obter, geralmente, é a solução concentrada, porém, em algumas situações como na produção de água potável a partir de água do mar, o produto principal é o vapor gerado e não a solução concentrada. Nesse caso, o vapor é condensado para ser coletado.

2.1.1 Fundamentos da evaporação

A operação de evaporação pode ser definida como a concentração de uma solução por evaporação do solvente, na temperatura de ebulição da solução. No evaporador, o calor latente para evaporação é fornecido, na maioria das aplicações, por vapor com contato indireto, isto é, ocorre troca de calor através de uma parede quase sempre metálica. O evaporador é, portanto, um tipo particular de trocador de calor, no qual se tem, de um lado, uma solução em ebulição com separação do vapor e do outro, vapor de aquecimento. A concentração da solução pode seguir até a saturação da solução, ou ainda, pode seguir até a cristalização do soluto, resultando em um processo de cristalização por evaporação (ARAÚJO, 2003).

Na evaporação, ocorrem diversos processos simultâneos, como a troca térmica do fluido calefator para a solução e a transferência de massa da solução líquida para a fase vapor. A operação de um evaporador é, em geral, controlada pela cinética de transferência de calor

para a solução. Esta transferência de calor pode ser expressa pela equação:

$$Q = U_0 A_0 (-\Delta T) \quad (1)$$

onde Q é a taxa de transferência de calor entre o fluido calefator e a solução concentrada, A_0 é a área de troca térmica, ΔT a diferença de temperatura entre a solução e o fluido de troca térmica e U_0 é o coeficiente global de transferência de calor. Nesse coeficiente estão embutidas as propriedades da solução, do fluido calefator, da geometria e tipo de superfície. Quando se evapora uma solução, o efeito da concentração deve ser levado em consideração, tal efeito pode ser determinado para soluções ideais através da lei de Dalton (FOUST *et al.*, 1982):

$$P = p_a + p_b \text{ e } p_a = P \cdot x_a \quad (2)$$

e da lei de Raoult: $P_i = P_i^{PURO} \cdot x_i \quad (3)$

resultando em: $P = p_a + p_b = P_a \cdot x_a + P_b \cdot x_b \quad (4)$

onde P é a pressão do sistema, p_i são as pressões parciais de cada componente, P_i as pressões de vapor e x_i as composições. Sendo a um soluto não volátil (baixa pressão de vapor), podemos considerar:

$$P = P_b \cdot x_b \quad (5)$$

Definindo, ainda P^0 , como sendo a pressão total do vapor sobre uma fase líquida pura, para o solvente puro, $x_b = 1$, tem-se que $P^0 = P_b$. E rearranjando a equação, tem-se que:

$$x_a = P^0 - P / P^0 \quad (6)$$

Portanto, a diminuição relativa da pressão de vapor é igual à concentração do soluto a . Segundo a lei de Raoult, em concentrações constantes, as curvas de pressão de vapor *versus* temperatura serão paralelas e, então, o abaixamento da pressão de vapor ($P^0 - P$), será proporcional à elevação do ponto de ebulição (*epe*) (FOUST *et al.*, 1982). Então:

$$T_{eb} - T_{eb}^0 = k \cdot x_a \quad (7)$$

Dühring, em 1978, utilizou uma generalização bastante útil, utilizando do fato de que, para a maior parte das soluções, a *epe* da solução é função dos constituintes do sistema e de sua concentração, sendo pouco dependente da pressão. Essa generalização permite construir o Diagrama de Dühring, plotando a temperatura de ebulição da solução contra a temperatura de ebulição do solvente puro para diferentes concentrações, obtendo retas. Essa relação vale para condições restritas, o que quer dizer que essa condição implica que a solução deve obedecer à

lei de Raoult, ser diluída e que não ocorra ionização ou qualquer formação de complexos, etc. (FOUST *et al.*, 1982).

Em um evaporador, sendo a temperatura de ebulição dependente da composição, o vapor que está em equilíbrio com a solução está a uma condição de pressão e temperatura que correspondem a um superaquecimento. Isso porque o vapor não carrega soluto, sendo o vapor puro, o qual é condensado apenas após a retirada da energia referente à temperatura da *epe* (FOUST *et al.*, 1982). A *epe* do evaporador é, portanto, de suma importância para a operação e deve ser considerada nos cálculos para que a área de troca térmica não seja subdimensionada.

2.1.2 Dados de literatura e aplicação para a solução aquosa de frutose

No presente trabalho, o produto que se pretende obter da operação de evaporação é uma solução aquosa concentrada de frutose. Aquecendo a solução até sua temperatura de ebulição, como a frutose é um sólido com pressão de vapor muito baixa, tem-se a evaporação do solvente, ficando a solução contida no evaporador mais concentrada. Dependendo da forma de operação do sistema pode-se ter etanol na alimentação do evaporador e, neste caso, o etanol, como possui pressão de vapor mais alta do que a da água e estando presente em pequenas quantidades, deve evaporar afetando pouco o projeto do evaporador.

Para estudo e projeto do evaporador, alguns dados, como o Diagrama de Dühring, podem ser obtidos de estudos já realizados. Como os evaporadores são equipamentos muito utilizados também em indústrias alimentícias, as representações da *epe* em função da concentração de diversas soluções vêm sendo muito estudadas. Alguns autores têm apresentado o Diagrama de Dühring para soluções de sucos de frutas como uva (TELIS-ROMERO *et al.*, 2007) e amora (GABAS *et al.*, 2008). No que se refere a açúcares, Holven, em 1936, já apresentara a influência da pressão sobre a temperatura de ebulição de solução de sacarose. Recentemente, Maximo (2010) apresentou dados experimentais de Diagramas de Dühring e os comparou com modelos baseados no UNIQUAC e UNIFAC para glicose e frutose. Maximo (2010) utilizou o equacionamento para o Diagrama de Dühring segundo a Equação 8:

$$T_A = m_0 + m_1 T_{A0} \quad (8)$$

onde T_A e T_{A0} são, respectivamente, as temperaturas, em graus Celsius, de ebulição da solução e de ebulição da água pura nas mesmas condições de pressão. Os parâmetros m_1 e m_0 são parâmetros ajustáveis para cada substância em uma dada concentração. Esses parâmetros foram

obtidos para a frutose e são apresentados na Tabela 3, na qual w_1 é a porcentagem, em massa, de frutose na solução:

Tabela 3: Valores de m_1 e m_0 para a frutose a diferentes concentrações.

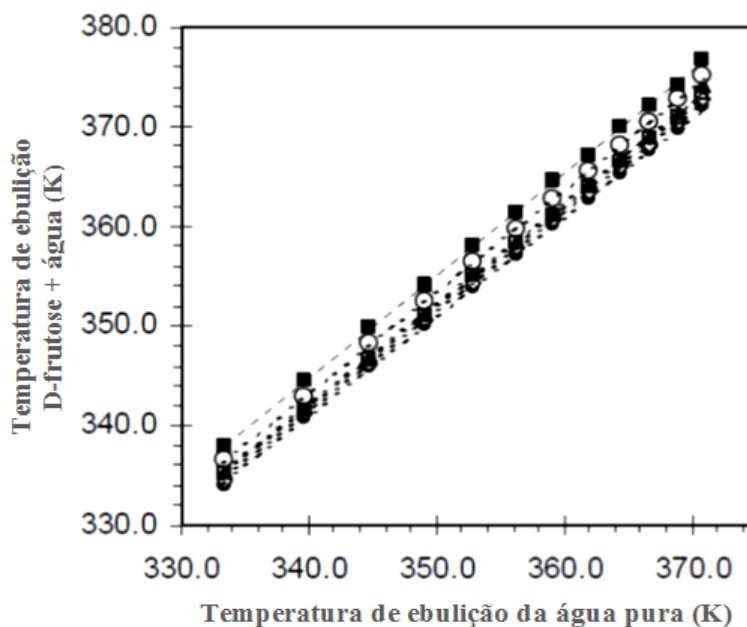
D-frutose (1) + Água (2)			
w_1	m_0	m_1	r^2
10,3	1,019	0,756	0,999
20,9	1,011	0,589	0,999
30,9	1,007	1,380	0,999
41,0	1,014	1,262	0,999
51,6	1,021	1,822	0,999
61,1	1,027	2,986	0,999

Fonte: MAXIMO, 2010

Com estes valores m_1 e m_0 calculados através de valores experimentais dos pontos de ebulição da solução em diferentes concentrações e do solvente puro, é possível montar o Diagrama de Dühring para a solução aquosa de frutose, apresentado na Figura 2:

Figura 2: Ponto de ebulição de frutose/água em função da água. Concentrações mássicas:

(●)10.3%, (◊)20.9%, (□) 30.9%, (▲) 41.0%, (○) 51.6%, (■) 61.1%.



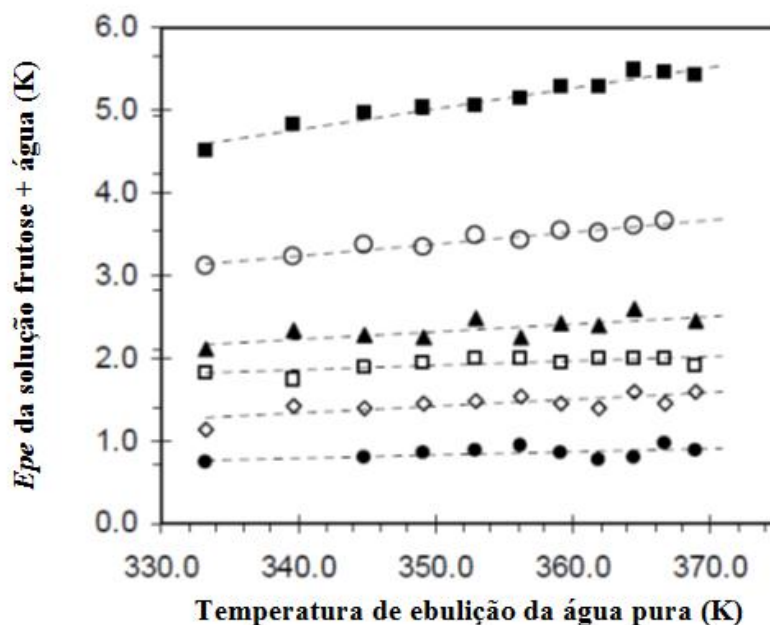
Fonte: MAXIMO, 2010.

Finalmente, construindo uma curva da epe em função da temperatura de ebulição da água pura, obtém-se uma reta, como é mostrado na Figura 3. Até valores de 40% em massa de frutose na solução, a epe é dependente exclusivamente da concentração, sendo independente

da variação de pressão. A partir destes valores, como a inclinação é mais acentuada nas retas do gráfico, nota-se que a *epe* não é mais dependente apenas da temperatura.

Figura 3: *Elevação do ponto de ebulição da solução versus* ponto de ebulição da água pura.

Concentrações mássicas: (●)10.3%, (◊)20.9%, (◻) 30.9%, (▲) 41.0%, (○) 51.6%, (■) 61.1%.



Fonte: MAXIMO, 2010.

Cooke, Jónsdóttir e Westh (2002) apresentaram um trabalho que envolvia, para a glicose, estudos sobre a pressão de vapor e entalpias em função da concentração. No mesmo ano foi apresentado um estudo (COOKE; JÓNSDÓTTIR, 2002) que envolvia a pressão de vapor de diversos açúcares isômeros, dentre eles a frutose e a glicose, em função da concentração. Dados experimentais das pressões de vapor foram ajustados pela relação da Equação 9:

$$p = Ax_2^2 + Bx_2 + C \quad (9)$$

onde x_2 é a fração molar do soluto na solução e os parâmetros A, B e C ajustados são apresentados na Tabela 4. Pode-se notar que o parâmetro C é a pressão de vapor da água pura na temperatura dos ensaios:

Tabela 4: Coeficientes A, B e C da Pressão de Vapor de Soluções Aquosas.

<i>i</i>	<i>T/K</i>	<i>A/kPa</i>	<i>B/kPa</i>	<i>C/kPa</i>
Sacarose	298.06	-18.42 (61) ^b	-3.25 (11)	3.152
Frutose	317.99	-20.96 (48)	-9.763 (51)	9.514

Fonte: COOKE; JÓNSDÓTTIR, 2002.

Abderafi e Bounahmidi (1994) realizaram medidas experimentais do equilíbrio líquido-vapor de diversas soluções aquosas de açúcar, dentre elas a solução de frutose em água. Os dados obtidos foram utilizados para determinação dos parâmetros dos modelos de Peng-Robinson, Lee-Kesler e NRTL e, segundo o próprio autor, o modelo de Peng-Robinson foi o que melhor modelou as curvas de ELV. O diagrama de fases da solução aquosa de frutose vem sendo estudado de longa data. Em 1952, Young, Jones e Lewis construíram o diagrama de fases da frutose para baixas temperaturas, tendo descoberto nesse estudo, uma série de formas estáveis da frutose. Mais recentemente, em 1998, Mehl também obteve o diagrama de fases da frutose, desta vez incluindo temperaturas que variaram de -140°C a 120 °C.

A partir daí, realizando os balanços de massa e energia do evaporador, pode-se determinar o consumo de energia do mesmo, podendo, inclusive, escolher entre os diversos tipos de evaporadores. Para algumas soluções, o calor de solução apresenta valores que não podem ser desprezados. Quando a solução é concentrada, esse calor deve ser adicionado à solução. Comumente, esse calor pode ser desprezado, mas para os casos em que isto não ocorre, deve-se utilizar o diagrama entalpia-concentração específico (ARAÚJO, 2009).

Mehl (1998) apresentou, para a solução aquosa de frutose, curvas dos calores de cristalização, calor específico e energia de ativação, todos em função da concentração de frutose. Quando não se dispõe desses dados de entalpia ou de calores específicos para a solução, é possível estimar o calor sensível gasto para aquecer da temperatura de alimentação até a temperatura final, com o calor para evaporação da água (GREEN; PERRY, 2008). O diagrama entalpia-composição, também chamado de $H-x$, é muito utilizado em diversas operações unitárias da engenharia química, como destilação, evaporação, processos de refrigeração, etc. No entanto, existem poucos gráficos $H-x$ na literatura, a construção de um diagrama destes é muito trabalhosa e, normalmente é levado em consideração apenas se o sistema tem uma grande importância comercial (MULLIN, 2001).

2.2 Cristalização

A cristalização é um processo simultâneo de transferência de massa e calor com uma forte dependência na mecânica do fluido e da partícula, é de enorme importância econômica na química industrial e é bastante empregada como técnica de separação e purificação na indústria química de produtos inorgânicos. Na indústria de processos orgânicos é também usada para recobrir produto cristalino, para refinar o intermediário e para remover sais indesejáveis. A cristalização envolve produção, processamento e manuseio da fase sólida, no entanto, em alguns casos o produto desejado pode, inclusive, ser uma fase líquida não cristalina.

2.2.1 Fundamentos da cristalização

Cristalização é a transformação de uma substância ou uma série de substâncias nos estados sólido, líquido ou gasoso em uma substância cristalina (MERSMANN, 2001). Um cristal é um sólido no qual os átomos estão arranjados em um padrão repetitivo periódico que se estende nas três dimensões. Todos os cristais são sólidos, no entanto, nem todos os sólidos são cristais. Materiais que não apresentam uma estrutura cristalina organizada, como é o caso do vidro, são sólidos amorfos, portanto, sólidos podem ser cristalinos ou amorfos dependendo da sua estrutura cristalina. Além disso, alguns materiais podem formar cristais de mesma composição, porém, com arranjo atômico diferenciado formando diferentes estruturas tridimensionais (MYERSON, 2001). O estudo de como ocorre o crescimento dos cristais é de suma importância para determinação das suas características finais.

A supersaturação de uma solução pode ser definida como a diferença entre a concentração real do soluto e a concentração de equilíbrio em condições idênticas, isto é, sua solubilidade nas dadas condições da solução (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). Fica claro que a correta obtenção da curva de solubilidade do soluto nos solventes é de extrema importância para os cálculos dos parâmetros da cristalização.

Processos de cristalização podem ocorrer somente em soluções supersaturadas, e as taxas de cristalização são determinadas pelo grau supersaturação, que pode ser medido em função da diferença entre a concentração de equilíbrio e a real, ou ainda em termos da diferença das temperaturas de equilíbrio e real (MERSMANN, 2001). A supersaturação de uma solução

pode ser criada de diversas maneiras, como nos exemplos da Tabela 5:

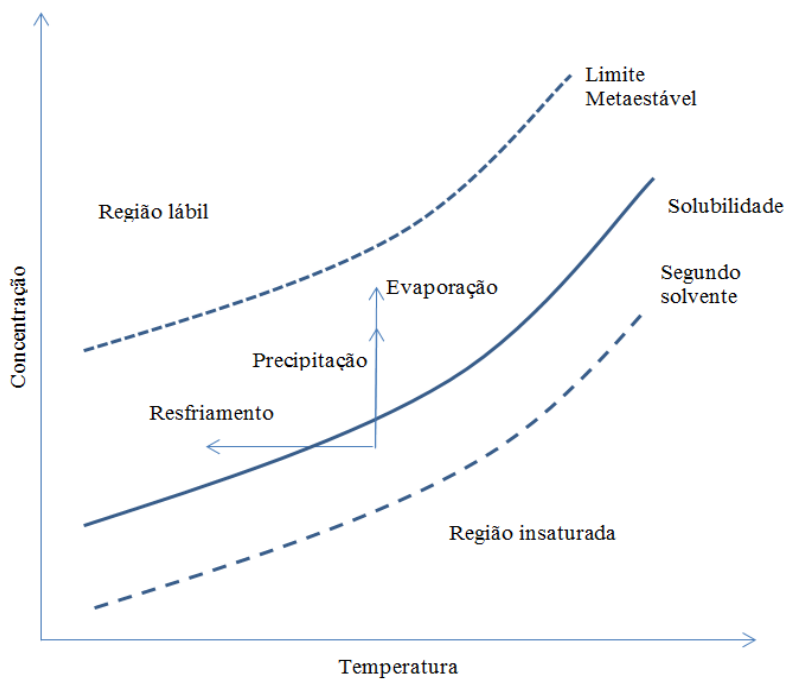
Tabela 5: Métodos de criação da supersaturação.

Resfriamento	Indireto	Externo
		Interno
	Direto	Injeção de ar
		Borbulhamento
		Vácuo
Evaporação	Vácuo	Tanque único
		Tanques em série
		Termocompressão
	Pressão atmosférica	
	Aquecedor submerso	
Mudança de meio	Adição de outro sólido	
	Adição de outro solvente	
Reação Química	Neutralização	
	Precipitação	
	Eletroquímica	

Fonte: NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001.

A Figura 4 ilustra como as diferentes formas de criação da supersaturação interagem com o diagrama concentração *versus* temperatura.

Figura 4: Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação.



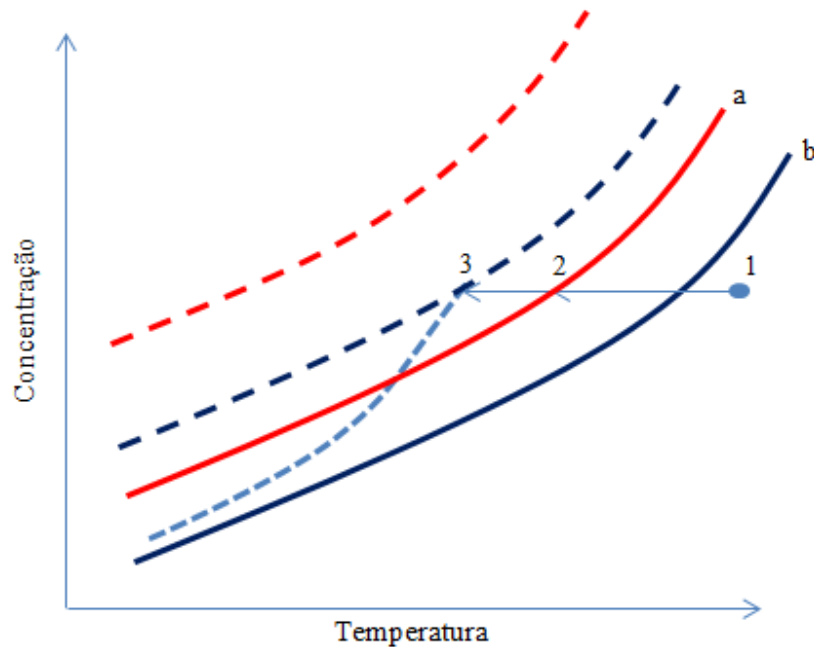
Fonte: JONES, 2002.

Na Figura 4 são representadas a região lábil, região na qual a solução nucleia espontaneamente, a região insaturada, na qual cristais presentes são dissolvidos e a região metaestável, região supersaturada onde os cristais crescem. Além disso, tem-se a interação de algumas das formas de criação da supersaturação com a curva de solubilidade. Existe uma região em que a solução está a uma concentração maior do que a de equilíbrio, mas não cristaliza devido à existência de uma barreira energética à formação de uma nova superfície. Esta região é chamada zona metaestável, região na qual a solução está supersaturada e, em seu limite, ocorre a nucleação. A largura da zona metaestável depende inversamente da temperatura e da quantidade de impurezas, pois a existência de outros corpos sólidos favorece a nucleação. Depende, ainda, da velocidade de resfriamento da solução, isto é, se o resfriamento ocorre muito lentamente esta solução tenderá a se distanciar pouco do equilíbrio. A hidrodinâmica da solução também influencia a largura da zona metaestável, soluções mais estagnadas possuem zonas metaestáveis mais largas.

No presente trabalho, foi utilizada a associação de dois métodos, o resfriamento e a adição do antissolvente. A presença do antissolvente faz com que ocorra um deslocamento da curva de solubilidade ocasionado pela diminuição da solubilidade do soluto na solução. O antissolvente escolhido deve ser miscível com o solvente e o soluto deve ser pouco solúvel nele. A associação do método de resfriamento da solução à adição de um antissolvente desloca a curva de equilíbrio sobre a qual ocorre a cristalização por resfriamento.

A Figura 5 ilustra a criação da supersaturação pelo caso específico do resfriamento da solução a uma dada concentração. Uma solução sendo resfriada percorre o caminho indicado na figura de 1 para 3. São representadas na figura a curva de solubilidade do soluto no solvente original, *a*, bem como a curva de solubilidade do soluto no com o solvente misto, *b*. A cristalização ocorre sobre a curva *b*. Partindo do ponto 1, resfriando a solução, chega-se ao ponto 2, que está sobre a curva de solubilidade. Neste ponto a solução deve estar saturada, em equilíbrio. Continuando o resfriamento, entra-se na zona metaestável, região na qual a solução está supersaturada, pois a concentração da solução está acima da concentração de equilíbrio. No entanto, nenhum cristal é formado imediatamente. Ao atingir-se o ponto 3, chega-se ao limite da zona metaestável e, então, há energia suficiente para a formação de cristais estáveis do soluto. Esta é a máxima supersaturação que pode ser atingida e também o máximo de sub-resfriamento que pode ser atingido.

Figura 5: Diagrama de fases com a representação da zona metaestável. --- limite da zona metaestável com solvente puro, --- limite da zona metaestável com solvente misto, — solubilidade com solvente puro, — solubilidade com solvente misto.



Fonte: Acervo próprio.

A supersaturação não é a única maneira de promover a nucleação. Pode haver quebra dos cristais e, portanto, formação de cristais a partir de cristais existentes. A nucleação a partir da supersaturação é chamada nucleação primária e a nucleação a partir de cristais já existentes nucleação secundária. A supersaturação pode ser medida em função da diferença entre as concentrações (Equação 10) ou temperaturas (Equação 11) real e de equilíbrio. A supersaturação pode, ainda, ser medida de forma adimensional pela supersaturação relativa (Equações 12 e 13) (MERSMANN, 2001):

$$\Delta c = c - c^* \quad (10)$$

$$\Delta T = T - T^* \quad (11)$$

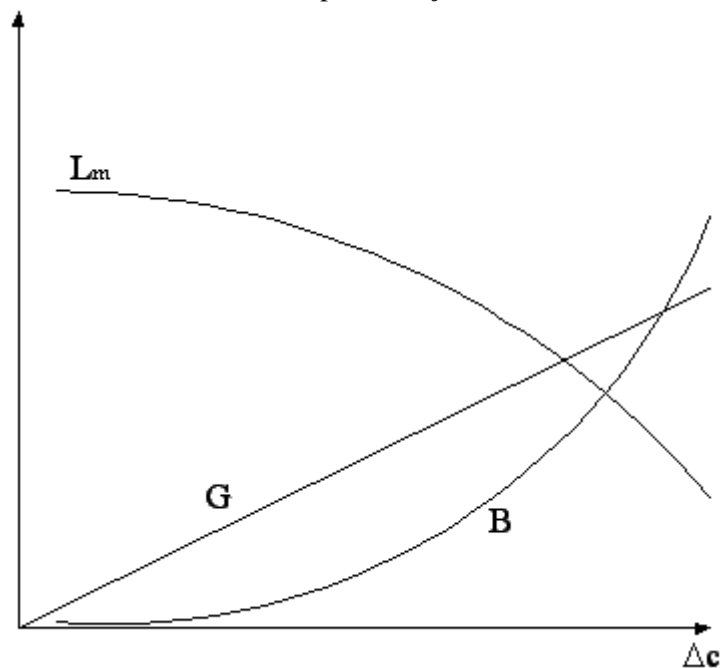
$$S = c / c^* \quad (12)$$

$$\sigma = \Delta c / c^* = S - 1 \quad (13)$$

onde Δc e ΔT são medidas de supersaturação, o índice * significa condições de equilíbrio, c é a concentração, T a temperatura da solução, e S e σ são medidas de supersaturação adimensionais.

A formação de núcleos cristalinos, a nucleação, é um processo que influencia o tamanho dos cristais e do produto final e, portanto, em uma medida importante, suas propriedades físicas e pureza (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). A massa de cristais precipitados depende do balanço material e o número de cristais formados, e este é uma função da nucleação e afeta diretamente o tamanho final das partículas. Com o aumento da supersaturação, a velocidade de crescimento do cristal cresce praticamente linearmente, já a taxa ou velocidade de nucleação cresce muito mais rapidamente em supersaturações maiores (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). Essa dependência se reflete na distribuição de tamanho dos cristais, pois, quanto maiores as supersaturações, muito maior será a taxa de nucleação em comparação com a velocidade de crescimento dos cristais, resultando em menores cristais na distribuição final. A Figura 6 ilustra a relação entre o tamanho médio dos cristais L_m , da taxa de nucleação B , e da taxa de crescimento dos cristais G , com a supersaturação Δc :

Figura 6: Tamanho médio (L_m), taxas de nucleação (G) e crescimento (B) em função da supersaturação.



Fonte: NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001.

O atrito e a quebra de cristais devido a colisões com agitador e com as paredes do cristalizador podem ser considerados fontes de novos cristais. O efeito incontestável da superfície cristalina na nucleação serve como uma explicação satisfatória para o fato de a nucleação ocorrer em cristalizadores industriais, mesmo em supersaturações muito baixas, permitindo, simultaneamente, o crescimento regular dos cristais (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). A semeadura é uma forma de possibilitar o crescimento dos cristais a partir

de cristais adicionados à solução, contanto que haja supersaturação, evitando a nucleação primária. Havendo um mínimo de aglomeração e quebra de cristais, pode-se, assim, obter uma distribuição de tamanho de partículas próxima do desejado.

2.2.2 Cristalização da frutose

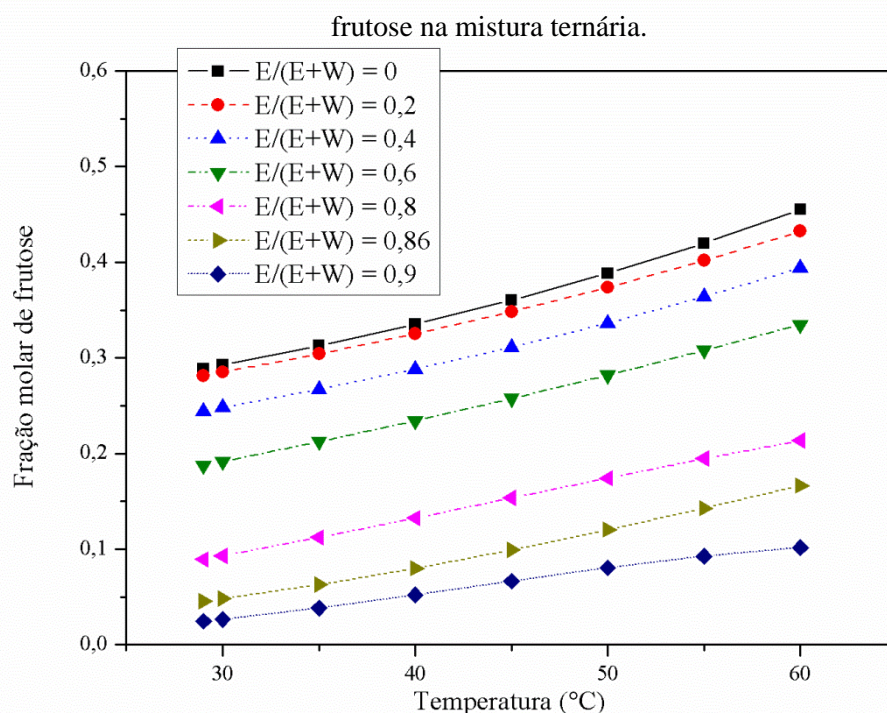
Não são abundantes na literatura os registros sobre a cristalização de frutose. Jayasuriya, Johns e Greenfield (1988) estudaram o equilíbrio de fases do sistema frutose/etanol/água visando a otimização de um processo produtivo de frutose por cristalização a partir de um sistema fermentativo. O processo utilizado, desenvolvido por Suntainalart, Pemberton e Doelle (1986), parte da inversão da sacarose a glicose e frutose, fermentando apenas a glicose a etanol, gerando uma solução de etanol e frutose com no mínimo 80% de pureza em uma batelada de fermentação. Existem, na literatura, diversas patentes sobre a produção de frutose cristalina. Forsberg *et al.* (1975) utilizaram a modificação do pH para aumentar os rendimentos da cristalização em bateladas de 120 horas. Ito *et al.* (1987) propuseram um processo de cristalização à baixas temperaturas, evitando a formação de características indesejáveis. O processo não utiliza antissolvente, no entanto, o tempo mínimo de cristalização é de 51 horas. Heikkila e Kurula (1990) utilizaram etanol como antissolvente e citaram a possibilidade de se efetuar a desidratação do etanol. A patente depositada por Binder e Logan (1991) utiliza etanol como antissolvente para viabilizar a cristalização. Lillard *et al.* (1993a e 1993b) efetuaram o reaproveitamento da frutose não cristalizada, utilizando-a para produção de um adoçante líquido de frutose. Para remoção de impurezas como formadores de cor, HMF (hidroximetilfurfural), furfural e acetaldeído que poderiam afetar a qualidade do adoçante, foi utilizado um sistema de adsorção com carvão ativado, gerando uma perda bem pequena de frutose. Nurmi e Heikkila (2001) descreveram um modelo de cristizador multiestágio de larga escala. Recentemente, Mendonça Ferreira, Teixeira e Soares (2006) utilizaram etanol como antissolvente em bateladas de cristalização com de 12 a 24 horas e cita a importância de se considerar o aumento do custo do processo gerado pela utilização de grandes quantidades de etanol. Estes exemplos de patentes mostram a variedade das técnicas de cristalização aplicadas, resultando em diferentes características de processo, como tempos de batelada, utilização de antissolvente, possibilidade recuperação do mesmo, etc., características estas que geram diferenças consideráveis nos custos de processo.

Dados de solubilidade da frutose em água e em água/etanol estão disponíveis na literatura (FLOOD *et al.*, 1996, FLOOD; PUAGSA, 2000, FERREIRA; BRIGNOLE;

MACEDO, 2003, etc.). Flood, Johns e White (1996) e Flood e Puagsa (2000) estudaram a influência da tautomeria da frutose na cristalização e a cinética de cristalização. Foram estudadas as taxas de crescimento cristalino e sua dependência com a taxa de supersaturação do tautômero a ser cristalizado (β -D-frutopiranosose). A taxa de crescimento cristalino em solvente misto água/etanol mostrou-se linear com a taxa de supersaturação e menor do que a de soluções aquosas a mesmos valores de supersaturação. Chu, Shiau e Berglund (1989) estudaram os efeitos de impurezas, incluindo a presença de glicose, na cinética de cristalização da frutose.

Silva (2010) obteve resultados de solubilidade de frutose em solvente misto água/etanol. Estes dados possibilitaram seu estudo da cristalização de frutose associando o resfriamento à adição do antissolvente etanol. Os dados de solubilidade obtidos experimentalmente foram utilizados para ajustar parâmetros da equação genérica de solubilidade proposta por Nývlt (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001) para diferentes composições do solvente. Os parâmetros foram ajustados variando a temperatura de 29°C a 60°C. A Figura 7 apresenta a solubilidade de frutose para diferentes frações mássicas do solvente água/etanol.

Figura 7: Solubilidade da frutose a diferentes composições mássicas do solvente misto. E é a massa de etanol e W a de água. A solubilidade é expressa como a fração molar de saturação de



Fonte: SILVA, 2010.

Observa-se que quanto maior a concentração de etanol no solvente, menor a solubilidade da frutose. Além disso, a dependência da solubilidade da frutose com a

temperatura apresentando um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura faz com que o processo de cristalização por resfriamento seja vantajoso. Portanto, é vantajoso à cristalização de frutose, associar os métodos de resfriamento e adição de antissolvente.

Os experimentos de cristalização de frutose a partir de uma solução aquosa foram conduzidos a partir de uma solução saturada a 50,5°C, resfriada a taxa constante até 20°C. A solução não cristalizou após manter esta temperatura por 90 minutos. Isto mostra que a largura da zona metaestável para essas condições hidrodinâmicas é maior do que 30°C e o tempo de indução para essas condições é maior do que 90 minutos. A realização dos ensaios com associação dos dois métodos partiu da solução aquosa de frutose a 50,5°C, resfriada a taxa constante até 30°C. Entretanto, quando a temperatura da solução atingiu 2°C abaixo da temperatura de saturação, foi adicionado o antissolvente etanol. A Tabela 6 apresenta os valores da supersaturação, medidos em concentração, para diferentes condições da cristalização:

Tabela 6: Supersaturação em diferentes condições.

Fração mássica de etanol no solvente	Temperatura de nucleação (°C)	Fração molar de frutose	Fração molar de saturação na T_{NUC} .	ΔC	ΔC médio
0,60	30*	0,294	0,192	0,102*	-
0,60	30*	0,318	0,192	0,126*	-
0,80	30*	0,205	0,094	0,112*	-
0,80	30*	0,224	0,094	0,130*	0,12
0,80	38	0,247	0,125	0,122	-
0,86	42	0,165	0,088	0,077	-
0,86	38,5	0,181	0,075	0,106	0,10
0,86	40,5	0,201	0,082	0,118	-
0,90	47	0,128	0,073	0,055	-
0,90	42	0,141	0,058	0,082	0,07
0,90	46,5	0,157	0,071	0,085	-

Fonte: Acervo próprio a partir de resultados de SILVA, 2010.

A Tabela 6 mostra uma diminuição nos valores de supersaturação medidos, com o aumento da fração de etanol no solvente. Os valores marcados com * não foram considerados

nos cálculos, pois a nucleação, nesses ensaios, ocorreu quando não havia mais taxa de resfriamento da solução.

2.3 Destilação

A destilação é um processo de separação de uma mistura líquida e, para que ocorra tal separação, deve-se fornecer energia à solução que se deseja separar, levando a solução à ebulição com o desprendimento da fase vapor, rica no componente mais volátil, ficando a fase líquida, rica no componente mais pesado. Esta pode ser inclusive, mais do que uma, dependendo da aplicação. No presente trabalho, a corrente de topo obtida é rica em etanol e esta corrente retorna como antissolvente para a cristalização. A corrente de fundo é rica na solução aquosa de frutose e é parte purgada e parte retornada ao início do processo para reaproveitamento da frutose não cristalizada. A destilação pode ser classificada de acordo com o número de componentes na solução original, como *binária*, quando há dois componentes, *multicomponente*, quando existe um número maior que dois, porém conhecido de componentes (nesta classificação encontra-se o sistema *ternário* do presente trabalho) e o sistema complexo, no qual não se conhece o número de componentes. Pode ser classificada ainda, de acordo com o tipo de separação em *equilíbrio*, *equilíbrio flash*, *diferencial* e *fracionada* (VAN WINKLE, 1967).

Dados termodinâmicos confiáveis são essenciais para um projeto preciso ou uma análise precisa do desempenho de uma coluna de destilação (GREEN; PERRY, 2008). Falhas no equipamento ou no desempenho do mesmo são, frequentemente, atribuídas à falta de dados confiáveis. A destilação etanol/água é amplamente conhecida e disponível na literatura, bem como seus diagramas de equilíbrio. No entanto, os efeitos de outra substância na solução, mesmo com uma pressão de vapor baixa, como é o caso da frutose no presente trabalho, devem ser estudados antes de aplicações com esta solução. Um dos objetivos desse estudo é, portanto, a determinação da relação entre temperatura, pressão e composição das fases do sistema para a solução água/etanol/frutose, para, então, ser estudada a destilação.

2.3.1 Equilíbrio líquido-vapor

Geralmente, um valor medido experimentalmente, mesmo que aproximado, é mais confiável do que um valor estimado. Medidas precisas, no entanto, demandam laboratórios específicos e habilidades em trabalhar nos equipamentos e pode ser necessário muito tempo para se atingir o equilíbrio. Podem ser necessárias, ainda, muitas medidas individuais para cobrir adequadamente o intervalo das variáveis. Por isso, sempre haverá a necessidade de métodos para predição do equilíbrio que possam superar estas dificuldades. Há que se ter em mente, no entanto, que outros tipos problemas podem vir a ocorrer com a utilização destes métodos (MULLIN, 2001). No presente trabalho, foram estudados métodos semiempíricos para predição dos dados do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da solução ternária água/etanol/frutose, não existentes na literatura.

Partindo de uma solução líquida a uma temperatura T e pressão P , que está em equilíbrio com seu vapor às mesmas condições de pressão e temperatura, as variáveis de interesse são a temperatura, a pressão e as composições de ambas as fases. Dados alguns destes valores, calculam-se os restantes. A condição termodinâmica para que estejam as fases em equilíbrio é que as fugacidades de cada componente i na mistura obedeam à relação da Equação 14 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004):

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad (14)$$

onde f_i é a fugacidade do composto i , os sobrescritos L e V indicam as fases líquida e vapor, respectivamente, e x_i e y_i são as composições de i em cada fase. O problema fundamental é relacionar as fugacidades com a composição da mistura em cada fase, visto que a fugacidade é uma função da pressão, temperatura e composição. O coeficiente de fugacidade da fase vapor (ϕ_i^V), com a composição sempre expressa em fração molar é definido pela Equação 15:

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (15)$$

O coeficiente de fugacidade da fase líquida (ϕ_i^L) é, geralmente, calculado por uma aproximação da equação de estado ou por aproximação do coeficiente de atividade. A Equação 16 representa o coeficiente de fugacidade para a fase líquida:

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} \quad (16)$$

No presente trabalho, foi utilizada a aproximação pelo coeficiente de atividade. Para tanto, a Equação 17 expressa a relação do coeficiente de atividade com a composição, geralmente expressa em fração molar, e com a fugacidade no estado padrão (f_i^o):

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \quad (17)$$

onde a_i é a atividade do componente i (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004). A fugacidade no estado padrão (f_i^o) é a fugacidade do líquido puro a temperatura e pressão do sistema, ou seja, quando $\gamma_i \rightarrow 1$ e $x_i \rightarrow 1$.

A fugacidade de um componente puro é dada por:

$$f_i^L(T, P, x_i = 1) = P_{vpi}(T) \phi_i^S \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{RT} dP \quad (18)$$

onde o sobrescrito S se refere à saturação e a exponencial é chamada *fator de Poynting*. Substituindo as equações 15, 17 e 18 na 14 obtêm-se:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{vpi} \xi_i \quad (19)$$

onde:

$$\xi_i = \frac{\phi_i^S}{\phi_i^V} \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{RT} dP \quad (20)$$

Quando a pressão é suficientemente baixa, como é o caso dos sistemas no presente trabalho, o coeficiente ξ_i é próximo da unidade e pode-se desconsiderá-lo nos cálculos sem perda significativa de precisão resultando, portanto, na expressão:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{vpi} \quad (21)$$

Gibbs-Duhem criaram uma relação entre coeficientes de atividade e composições, que pode ser útil quando se tem alguns dados e pretende-se calcular os outros (por exemplo, quando se tem dados experimentais de γ_1 em função de x_1 pode-se calcular γ_2 em função de x_2) ou para interpolar e extrapolar valores. No entanto, esta função nada diz a respeito das relações com pressão e temperatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004). Gibbs desenvolveu o conceito de *Energia de Excesso de Gibbs*, dado pela equação:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (22)$$

onde n_i representa o número de moles do componente i . A partir deste conceito, diversos

métodos foram desenvolvidos relacionando a *energia de excesso de Gibbs* com a composição, sendo que todos eles contêm parâmetros ajustáveis que, ao menos em princípio, dependem da temperatura. Alguns destes métodos, como Margules com 2, 3 e 4 parâmetros, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC são apresentados por Poling, Prausnitz e O'Connell (2004). Estes modelos não são aplicáveis a soluções de eletrólitos; estas soluções possuem modelos específicos que não serão tratados neste trabalho. Os coeficientes de atividade podem ser determinados: (1) pela teoria da solução regular, (2) pela teoria da dissolução infinita, (3) pela solubilidade mútua dos líquidos ou (4) por métodos preditivos.

A aplicabilidade de cada um dos métodos é variável, os modelos mais antigos, Margules e van Laar, são matematicamente mais fáceis, todavia são mais limitados. A equação de Margules com dois parâmetros é válida apenas para compostos similares quimicamente e moléculas de tamanhos próximos. Para soluções binárias fortemente não ideais (ex.: soluções com alcoóis e hidrocarbonetos), a equação de Wilson é provavelmente melhor utilizada, van Laar e Margules com três parâmetros podem apresentar melhores resultados nas regiões diluídas. As equações NRTL e UNIQUAC são mais complexas matematicamente, porém apresentam vantagens, podem ser utilizadas para determinar parâmetros tanto de equilíbrio líquido-líquido quanto líquido-vapor. O método UNIQUAC, apesar de mais complexo matematicamente que o NRTL, apresenta algumas vantagens, tais como: (1) possui apenas dois parâmetros ajustáveis; (2) os parâmetros têm pequena dependência com a temperatura e; (3) UNIQUAC é aplicável para pequenas ou grandes moléculas, incluindo polímeros (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

No entanto, todos esses métodos necessitam de dados experimentais, que podem não estar disponíveis. Para superar estas dificuldades, foram desenvolvidos métodos de predição por decomposição de grupos. Dentre esses métodos, está o método UNIFAC, que utiliza dados de equilíbrio de fases existentes para determinação do equilíbrio em sistemas nos quais dados experimentais não estão disponíveis. O método baseia-se na ideia de que os coeficientes de atividade em uma mistura estão relacionados com as interações entre os grupos estruturais. As vantagens deste método, citadas por Poling, Prausnitz e O'Connell, 2004, são essencialmente: (1) redução considerável nos esforços experimentais produzindo dados de coeficientes de atividade através de interações entre pares de grupos estruturais em sistemas de não-eletrólitos e; (2) utilização de parâmetros de sistemas já estudados para sistemas não estudados que contém os mesmos grupos funcionais. Métodos baseados no UNIQUAC e UNIFAC foram utilizados no presente trabalho e estão detalhados a seguir.

O método UNIQUAC

O método UNIQUAC (Universal QUAsi Chemical) é um modelo utilizado para calcular os coeficientes de atividade de uma solução de não-eletrólitos. Foi desenvolvido por Abrams e Prausnitz em 1975. O método compõe-se de uma parte combinatorial (γ_i^c), essencialmente relativa a diferenças entre tamanho e forma das moléculas na mistura e uma parte residual (γ_i^r), devido essencialmente a energia de interações.

A contribuição combinatorial é expressa pela Equação 23 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004):

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (23)$$

onde:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (24)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (25)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \text{sendo } z = 10 \quad (26)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} R_k \quad (27)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} Q_k \quad (28)$$

Sendo que, r_i e q_i são parâmetros calculados a partir do somatório dos termos referentes ao volume, R_k , e à área de superfície, Q_k , dos grupos. Os dois últimos são parâmetros ajustáveis dos modelos.

A contribuição residual é dada por (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004):

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum \theta_i \tau_{ji} \right) - \sum \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (29)$$

onde:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (30)$$

O método UNIFAC

O método de contribuição de grupos UNIFAC foi desenvolvido por Fredenslund, Jones e Prausnitz em 1975 e é baseado no método UNIQUAC para cálculo dos coeficientes de atividade. É bastante utilizado como alternativa para a predição de condições de equilíbrio em misturas multicomponentes. Através das interações entre todos os grupos funcionais presentes em uma determinada solução, o coeficiente de atividade dos compostos pode ser predito através do somatório de parâmetros relativos à contribuição destes grupos no desvio da idealidade da mistura.

A parte combinatorial é a mesma do método UNIQUAC, descrito pela Equação 23. A parte residual é expressa pela Equação 31 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004):

$$\ln \gamma_i^r \sum_{k=1}^n v_k^i \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (31)$$

onde:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^n \Psi_m \tau_{mk} \right) \right] - \sum_{m=1}^n \frac{\Psi_m \tau_{mk}}{\sum_{p=1}^n \Psi_p \tau_{pm}} \quad (32)$$

$$\Psi_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{p=1}^n Q_p X_p} \quad (33)$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^n v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^n \sum_{p=1}^n v_p^{(j)} x_j} \quad (34)$$

$$\tau_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (35)$$

sendo a_{mn} o parâmetro binário de interação entre os grupos m e n , estes dados são obtidos a partir de dados experimentais para cada par de grupos presentes na solução.

Portanto, para cada grupo existente em solução, deverão ser obtidos os valores de R_k , Q_k e das interações entre os grupos, a_{mn} . O método UNIFAC é bastante utilizado, de modo que são bastante encontrados na literatura os valores para os parâmetros dos grupos, inclusive para os grupos pertencentes à solução água/etanol/frutose, objeto do nosso estudo. Há, portanto

que, primariamente, saber como são decompostas as moléculas de água, etanol e frutose para saber quais são os grupos pertencentes a esta solução.

2.3.2 Aplicação para a solução água/etanol/frutose

O método UNIFAC, assim como o UNIQUAC, pode ser utilizado para diversos tipos de equilíbrios. É comum, na literatura, encontrarmos variações das equações dos modelos para determinados tipos de aplicações. Parâmetros de interação de grupos para o método UNIFAC são encontrados em Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) e em revisões e extensões publicadas temporariamente por diferentes autores.

Dados de equilíbrio de fases de soluções contendo açúcares são limitados, principalmente quando se trata de solventes mistos. Modelar termodinamicamente sistemas contendo açúcares não é um trabalho simples devido ao comportamento complexo destes na solução, seja pelo equilíbrio químico dos diferentes tautômeros em solução, seja pelas forças associativas geradas pelas hidroxilas presentes na solução. Desde a década de 1990 vêm surgindo métodos para descrição do equilíbrio de fases de soluções contendo açúcares. Tais modelos podem ser aplicados no cálculo de biorreatores e em processos de separação como cristalização, evaporação, extração, etc. Alguns autores utilizam equações de estado (Peng-Robinson, por exemplo (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994)), outros (CATTÉ *et al.*, 1994 e PERES; MACEDO, 1996) se baseiam no método UNIQUAC, mas, em geral, os métodos utilizados são por contribuição de grupos, baseados no UNIFAC, principalmente devido ao seu caráter preditivo.

Gabas *et al.* (ABED *et al.*, 1992; GABAS; LAGUÉRIE, 1993) propuseram a criação de novos grupos para representar as moléculas de açúcares, não dissociando totalmente a molécula devido às proximidades que os grupos funcionais nela se encontram. As interações entre grupos são importantes para as interações do componente. A frutose, por exemplo, é representada pelos grupos “F”, criado pelos autores, e por grupos “OH”. Outro modelo baseado no UNIFAC foi proposto (KURAMOCHI *et al.*, 1997) objetivando o cálculo dos coeficientes de atividade de bioquímicos em água, incluindo açúcares. O modelo também se baseou na criação de novos grupos e o cálculo do coeficiente de atividade foi dividido em *short-range*, que é a interação física representada pelo UNIFAC modificado (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) e *long-range*, que são as interações íon-íon que permitem ao modelo ser aplicado a soluções com eletrólitos. O modelo ficou conhecido como

Bio-UNIFAC.

Em 1995, foi desenvolvido um método (CATTÉ; DUSSAP; GROS, 1995) que leva em consideração tanto o equilíbrio químico (conformacional e solvatação) quanto o equilíbrio físico, sendo esse último baseado em um método UNIFAC modificado (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987). Esse modelo é capaz de distinguir entre diferentes isômeros (glicose e frutose, por exemplo), mas é limitado apenas a soluções aquosas, não obtendo bons resultados para solventes mistos. Tal diferenciação é possível graças à criação de novos grupos para descrever as moléculas de açúcares. Baseado nessa decomposição por grupos foi proposto um novo método (PERES; MACEDO, 1997), daqui por diante chamado P&M-UNIFAC, baseado no mesmo UNIFAC modificado. Novos parâmetros de interação entre os grupos de decomposição dos açúcares, a água e os grupos de decomposição de álcoois foram obtidos.

No ano de 2000, foi proposto um método (SPILIOTIS; TASSIOS, 2000), daqui por diante chamado de S-UNIFAC, baseado no LLE-UNIFAC (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981) e utilizando uma diferente decomposição por grupos dos açúcares. A decomposição foi feita mais uma vez através da criação de novos grupos e subgrupos para representar os açúcares. Os autores apresentaram resultados comparando o modelo com o P&M-UNIFAC, obtendo resultados similares em alguns casos e melhores em pontos em que o modelo antigo não era tão confiável. Esse modelo é capaz de calcular coeficientes de atividade dos açúcares em solventes mistos como água e álcoois leves (etanol, por exemplo).

Posteriormente, em 2003, foi proposto um novo método (FERREIRA; BRIGNOLE; MACEDO, 2003) que utiliza a decomposição por grupos de Catté, Dussap e Gros (1995). Esse modelo utiliza além das tradicionais contribuições combinatorial e residual, a contribuição associativa, baseada na teoria de Wertheim para fluidos com altas forças atrativas. O modelo é capaz de prever equilíbrios de fases de açúcares em solventes mistos como etanol e água.

Finalmente, em 2004, seguindo a linha de pesquisa do S-UNIFAC foram propostas modificações em tal modelo, criando o mS-UNIFAC (TSAVAS *et al.*, 2004). Esse método é uma extensão do modelo anterior e utilizaram-se novos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros de interação. O modelo não é baseado no LLE-UNIFAC (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981), conforme seu antecessor, mas sim no método UNIFAC modificado (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) visando aumentar o intervalo de temperatura de validade do modelo, sendo possível obter diversos tipos

de equilíbrio de fases.

Todos os modelos referenciados acima necessitam de dados experimentais confiáveis para bom ajuste de seus parâmetros de interação, resultando em boa predição. O presente trabalho efetuou a comparação entre possíveis modelos para determinação do ELV da solução ternária etanol/frutose/água, visando determinar a influência da presença da frutose no ELV da solução binária etanol/água. É importante ressaltar que nenhum dos métodos apresentados na literatura enfoca o ELV desta solução ternária e, portanto, sua aplicação deve ser avaliada para utilização em cálculos de destilação dessa solução.

Dentre os diversos métodos existentes para a predição do equilíbrio de fases do sistema tratado no presente trabalho, alguns foram escolhidos para serem testados. Os métodos escolhidos são os que incluíram, em sua elaboração, solventes mistos incluindo o etanol, e cujo intervalo de temperatura compreenda as temperaturas do ELV etanol/água a pressão ambiente. Foram realizados testes preliminares com métodos criados especificamente para utilização com soluções aquosas, confirmando que estes métodos não resultam em bons ajustes para soluções contendo etanol, sendo, portanto, descartados. Os métodos escolhidos para serem detalhados são os P&M-UNIQUAC, P&M-UNIFAC, A-UNIFAC e mS-UNIFAC.

P&M UNIQUAC

O método, apresentado em 1996, apresenta o cálculo com uma conhecida modificação (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) no cálculo da contribuição combinatorial. Os parâmetros de interação binários foram obtidos por regressão de dados experimentais compreendidos em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C. Os parâmetros açúcar-água são dependentes da temperatura, enquanto os água-álcool e açúcar-álcool são independentes da temperatura. Os parâmetros estruturais de volume, R_i , e de área, Q_i , foram calculados pelos tamanhos dos grupos presentes em cada molécula, através de dados de parâmetros do método UNIFAC.

Os autores efetuaram em 2001 (MACEDO; PERES, 2001) uma comparação deste método com outros baseados no UNIQUAC obtendo melhores resultados para o equilíbrio sólido-líquido (ESL) para os solventes água, etanol e metanol puros e suas misturas binárias. O ELV foi também bem ajustado pelo modelo, mas apenas para soluções aquosas de diferentes açúcares, sejam elas binárias, ternárias ou quaternárias. Os dados de solubilidade da frutose em solvente misto água/etanol apresentados pelos autores foram comparados a dados experimentais dentro do intervalo de 25 a 60°C. Nota-se, pelos resultados apresentados pelos autores em 2001, uma queda na qualidade dos resultados com o aumento da temperatura da solução, sendo a 60°C o pior dos resultados apresentados. Este mesmo desvio não é verificado nas soluções aquosas de açúcares, nas quais bons ajustes são verificados inclusive para os ELV.

Portanto, para o P&M-UNIQUAC, é esperado um erro crescente com a temperatura em soluções contendo etanol, podendo o ELV etanol/água/frutose não ser correlacionado com precisão pelo método.

P&M UNIFAC

O método foi apresentado em 1997, sendo as moléculas constituídas pelos grupos criados por Catté, Dussap e Gros (1995). Os grupos introduzidos são as ligações osídicas (-O-) e os anéis piranose (*PYR*) e furanose (*FUR*). Há ainda neste trabalho, a introdução de um novo grupo referente às hidroxilas dos açúcares, o OH_{ring} . Os grupos piranose e furanose possuem, ainda, os subgrupos *PYR1*, *PYR2*, *FUR1* e *FUR2*. Os parâmetros binários de interação são independentes da temperatura e foram obtidos por ajustes de dados experimentais de soluções aquosas e não aquosas contendo açúcares. O modelo foi testado comparando seus resultados aos dados de coeficientes de atividade, pontos de ebulição e congelamento de soluções aquosas binárias, ELV de soluções aquosas binárias, ternárias e quaternárias de açúcares e ESL de soluções de açúcares com solventes mistos (combinações binárias dos solventes água, etanol e metanol).

O intervalo de temperatura dos dados utilizados para criação do modelo vai de -12 até 130°C a baixas pressões. O modelo foi descrito pelos próprios autores (MACEDO; PERES, 2001) como inferior ao P&M-UNIQUAC, embora obtivesse resultados melhores do que outros modelos baseados no UNIFAC presentes na literatura até então. Nos resultados apresentados por este mesmo trabalho, nota-se, assim como no P&M-UNIQUAC, uma queda na qualidade dos ajustes em soluções contendo etanol com o aumento da temperatura. Neste método, a deficiência dos resultados é ainda mais notável, sendo que, já a 60°C, o método não obteve bons ajustes para a solubilidade de frutose em solvente misto água/etanol.

A-UNIFAC

Também utilizando os grupos introduzidos por Catté, Dussap e Gros (1995), o método foi apresentado em 2003. Neste método, os subgrupos *PYR1*, *PYR2*, *FUR1* e *FUR2* são considerados como sendo parte de um mesmo grupo principal. Apesar de utilizar os mesmos grupos, a maneira de se decompor as moléculas de açúcar neste método é diferente, sendo cada açúcar representado pela forma tautomérica presente em maior quantidade na solução aquosa. A forma tautomérica utilizada para representar a frutose é a representada pelo grupo *PYR2*. Esse modelo utiliza, além das contribuições combinatorial e residual tradicionais do UNIFAC, a contribuição associativa, presente em fluidos com forças atrativas altamente dirigidas. A contribuição associativa é atribuída pelos autores aos grupos hidroxila presentes na solução. Cada componente possui um número de componentes associativos $\nu^{OH,i}$ que é uma estimativa

do número de grupos hidroxila que podem se associar entre si. No caso dos açúcares, o número é diferente do total de hidroxilas presentes nas moléculas, pois apenas parte delas podem se associar ao mesmo tempo. Para algumas moléculas, para as quais não havia dados experimentais suficientes, os $v^{OH,i}$ foram estimados. Por exemplo, o valor para a frutose foi adotado como sendo o mesmo da glicose ($v^{OH,i}=2,6$).

O modelo apresentou bons ajustes para temperaturas de ebulição e de congelamento, para coeficientes osmóticos e para equilíbrios sólido-líquido de diversos tipos de açúcares em diferentes solventes, incluindo água e álcoois como etanol, metanol, 1-propanol e 1-butanol. Foram apresentados ajustes de ELV de soluções aquosas de diversos açúcares, incluindo soluções binárias, ternárias e quartenárias. O método é mais uma modificação e extensão da divisão por grupos criada por Catté, Dussap e Gros (1995). Os métodos baseados em tal divisão por grupos vêm apresentando boas correlações para soluções contendo açúcares. Os autores apresentaram uma comparação com o P&M-UNIFAC, da previsão da solubilidade de frutose em solventes mistos contendo água e álcoois, sendo superior em algumas situações (solubilidade da frutose em etanol puro, por exemplo), mas obtendo resultados inferiores em outras (solubilidade da frutose em solvente misto etanol/água). No entanto, o método apresenta a contribuição associativa, relativa especificamente aos grupos hidroxila presentes na solução. Espera-se, portanto, que o modelo seja apto a corrigir os erros dos métodos anteriores, gerados pela presença do etanol, correlacionando com precisão o ELV da solução ternária etanol/frutose/água.

mS-UNIFAC

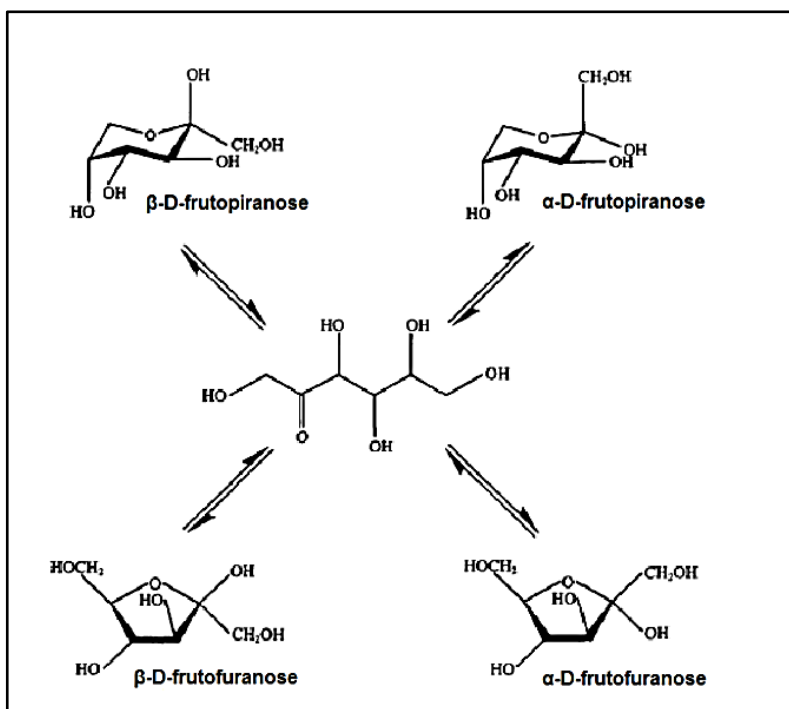
O método foi apresentado em 2004 como uma modificação e extensão do S-UNIFAC. O modelo antigo era baseado no LLE-UNIFAC (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981) enquanto o mS-UNIFAC é baseado no UNIFAC modificado (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987). Esta é uma forma de estender o modelo para um intervalo maior de temperaturas, já que o LLE-UNIFAC utilizava dados de 10 a 40°C, enquanto os UNIFACs tradicionais possuem intervalos bem maiores. O modelo foi estendido para utilização, além de açúcares, de ácidos, ésteres e derivados como ésteres de açúcares. A representação por grupos de monossacarídeos é feita através da introdução do grupo $CHOH_{SUGAR}$ e seus subgrupos. Como aproximação, cada um dos açúcares foi representado pela forma tautomérica predominante em solução aquosa (em geral, piranoses). A frutose foi tratada de forma diferente devido à alta concentração de furanoses (α e β) em equilíbrio com as piranoses (α e β). A molécula de frutose é representada neste modelo como a correspondente ao equilíbrio químico em água a 30°C, sendo, portanto expressa como uma pseudo-molécula que consiste em 75% de β -piranose e 25% de β -furanose (GOLDBERG; TEWARI, 1989). Esta alta

quantidade de furanoses na solução é relevante e é responsável por características termodinâmicas importantes como, por exemplo, a alta solubilidade da frutose em água. Os parâmetros estruturais R_i e Q_i foram calculados utilizando os valores físicos das tabelas do UNIFAC tradicional. Foram utilizados, ainda, valores Q' na contribuição residual, que foram estimados pelo modelo juntamente com os parâmetros de interação. Os autores utilizaram dados experimentais variados, de diversos equilíbrios de fases (sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-vapor, diluição infinita) com diversas substâncias (álcoois, ácidos, ésteres, éteres, água e mel e suco de maçã sintéticos) não só para determinação dos parâmetros do modelo, mas também para escolha da melhor equação a ser utilizada. A equação proposta por Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) obteve melhores ajustes e foi a equação escolhida para ser utilizada no método. É importante ressaltar que a pseudo-molécula de frutose utilizada para decomposição em grupos foi determinada com base em dados de equilíbrio químico da solução aquosa a 30°C. Ou seja, uma possível fonte de erro pode ser gerada, já que o equilíbrio químico pode variar, tanto com a temperatura quanto com o solvente utilizado. Um estudo da tautomeria da frutose em solução pode ser feito com aplicação à decomposição da molécula de frutose na utilização de métodos baseados no UNIFAC.

Tautomeria da frutose aplicada à decomposição da molécula em grupos

A mutarrotação é um processo que ocorre com a molécula de frutose em solução e dele resulta a transformação da molécula de uma forma tautomérica para outra. A frutose cristal existe somente sob a forma de β -D-frutopiranoose, enquanto em solução podem existir outros tautômeros, apresentados na Figura 8:

Figura 8: Mutarrotação da frutose.



Fonte: FLOOD; JOHNS; WHITE, 1996.

A frutose em solução pode existir em qualquer uma das formas tautoméricas apresentadas na Figura 8. Os autores dos métodos A-UNIFAC e mS-UNIFAC levaram em consideração o equilíbrio químico da frutose em solução aquosa para decomposição da molécula. A Tabela 7 apresenta dados experimentais de tautomeria de frutose em solução aquosa obtidos por diferentes métodos de análise:

Tabela 7: Composição de equilíbrio de soluções aquosas de frutose.

Autor	T (°C)	α-fur (%)	β-fur (%)	α-pir (%)	β-pir (%)
HYVÖNEN, VARO e KOIVISTOINEN, 1977	22	-	31	-	69
HYVÖNEN, VARO e KOIVISTOINEN, 1977	22	-	31	-	69
ANGYAL e BETHELL, 1976	27	4	21	Traços	75
ANGYAL e BETHELL, 1976	30	5	23	Traços	72
SHALLENBERGER, 1978	20	4	20	-	76
COCKMAN <i>et al.</i> , 1987	25	5	22	<1	72

Fonte: FLOOD; JOHNS; WHITE, 1996.

No entanto, em solução aquosa o equilíbrio químico da frutose é diferente do que em solvente misto água/etanol. A Tabela 8 apresenta valores da composição tautomérica para diferentes composições do solvente misto:

Tabela 8: Composição de equilíbrio da frutose em solvente água/etanol.

Etanol:Água	T (°C)	Porcentagem		
		β -pir	β -fur	α -fur
3:1	24	40	50	10
	30	39	55	6
	40	40	53	7
	50	39	49	12
6:1	24	46	46	8
	30	39	55	6
	40	35	59	6
	50	38	50	12
9:1	24	38	57	5
	30	38	56	6
	40	34	60	6
	50	39	48	13

Fonte: FLOOD; JOHNS; WHITE, 1996.

Nota-se pela Tabela 8, que não é clara uma relação da tautomeria com a temperatura. No entanto, o que se pode notar, em comparação com o equilíbrio em solução aquosa, é que a β -frutopiranosose, responsável por 70 a 75% da frutose em solução aquosa, em solvente misto representa menos que 50%. Em altas concentrações de etanol (9:1), a presença de β -frutopiranosose se reduz a menos de 40%, sendo as α e β -frutofuranoses, responsáveis por 60% da frutose em solvente misto. Portanto, um estudo da influência do equilíbrio químico da frutose especificamente no solvente misto água/etanol pode ser realizado, visando melhorias nos ajustes de métodos semiempíricos baseados em decomposição da molécula de frutose, tais quais o A-UNIFAC e o mS-UNIFAC.

2.4 Desenvolvimento do processo

A partir do Fluxograma proposto na Figura 1, a continuação do desenvolvimento do processo se deu através da execução dos balanços de massa e energia do sistema contínuo, seguido de uma avaliação econômica preliminar, que incluiu avaliação de alguns dos principais custos de processo, tais quais, matérias-primas, utilidades, produto final a diferentes formas de operação e, finalmente, a simulação do processo.

2.4.1 Balanços de massa e energia do sistema contínuo

Os balanços de massa e energia do sistema global baseiam-se na integração dos balanços de cada operação unitária individual. Nos cálculos de variação da energia, como não há trabalho de eixo, energia cinética ou potencial, tem-se que o calor trocado é igual à variação de entalpia do sistema:

$$dQ = d(n.H). \quad (36)$$

Sendo a entalpia definida matematicamente por:

$$H = U + P.V \quad (37)$$

e a capacidade calorífica a pressão constante como sendo:

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad (38)$$

ou seja:

$$dH = C_P dT \text{ (pressão constante)} \quad (39)$$

E, finalmente:

$$Q = d(nH) = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (40)$$

Portanto, os cálculos dos balanços de energia basearam-se nos valores dos calores específicos a pressão constante para cada substância. A Tabela 9 apresenta os valores dos calores de vaporização (λ_i) e específicos nas fases sólida (Cp^s_i), líquida (Cp_l), em solução aquosa (Cp^{aq}_i) e vapor (Cp_{vi}) das substâncias frutose, água e etanol:

Tabela 9: Calores específicos (C_{p_i}) e de vaporização (λ_i) das substâncias puras líquidas a 298,15 K e vapor da água a 373,15 K e etanol a 351,45K.

	Valor	Referência
$C_{p_{FRUTOSE}}^S$	1,82 J/g.K	GOLDBERG; TEWARI, 1989
$C_{p_{FRUTOSE}}^{aq}$	1,29 J/g.K	KAWAIZUMI <i>et al.</i> , 1981
$C_{p_{ÁGUA}}$	¹	HELDMAN; LUND, 2007
$C_{p_{ETANOL}}$	2,35 J/g.K	BENSON; D'ARCY, 1982
$C_{p_{VÁGUA}}$	1,93 J/g.K	ARAÚJO, 2009
$C_{p_{VETANOL}}$	1,64 J/g.K	STROMSOE; RONNE; LYDERSEN, 1970
$\lambda_{ÁGUA}$	2256,27 kJ/kg	ARAÚJO, 2009
λ_{ETANOL}	838,26 kJ/kg	POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004

$$^1 C_{p_{ÁGUA}} (J/g^{\circ}C) = 4,1762 - 9,0864 \times 10^{-3}T + 5,4731 \times 10^{-6}T^2 (T \text{ em } ^{\circ}C)$$

Fonte: Acervo próprio.

Tem-se, ainda, pela definição de grandeza de mistura aplicada à entalpia que:

$$\Delta H = H - \sum x_i H_i \quad (41)$$

A entalpia de uma mistura pode, então, ser calculada por:

$$H = \sum x_i H_i + \Delta H \quad (42)$$

Para uma solução ideal, a entalpia de mistura é igual a zero, e, portanto:

$$H = \sum x_i H_i \quad (43)$$

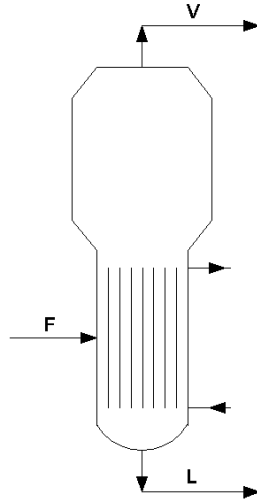
e, finalmente:

$$C_P = \sum x_i C_{P_i} \quad (44)$$

Evaporador

O evaporador e suas correntes são representados na Figura 9:

Figura 9: Representação do evaporador.



Fonte: Acervo próprio.

A corrente F é a corrente de entrada, L a saída do líquido concentrado e V a saída de vapor. Em geral, o fluido de aquecimento que fornece energia para a evaporação é vapor de água a baixas pressões. O balanço global de massa do evaporador da Figura 9 em regime permanente é:

$$F = V + L \quad (45)$$

e para cada componente j com $j = 1, 2, \dots$

$$F x_{Fj} = L x_{Lj} + V x_{Vj} \quad (46)$$

O balanço de energia no evaporador é:

$$q + F h_F = L h_L + V H_V \quad (47)$$

Onde, para uma corrente i , h_i são as entalpias das correntes líquidas e H_i a entalpia da corrente vapor. Adotando uma condição de referência, para uma solução ideal com entalpia de mistura igual a zero:

$$h_i = C p_i (T_i - T_{ref}) \quad (48)$$

e

$$C p_i = \sum x_{ij} C p_{ij} \quad (49)$$

sendo o índice *ref* relativo à solução no estado padrão de referência, escolhido como a substância pura, no estado líquido, a 0°C.

Para o vapor supersaturado H_V :

$$H_i = H_i^{sat} + Cp_{Vi}(T_i - T_{sat}) \quad (50)$$

ou, pela definição da *epe*:

$$H_i = H_i^{sat} + Cp_{Vi}epe \quad (51)$$

sendo o índice *sat* referente às condições de saturação e Cp_v o calor específico do vapor a pressão constante. Considerando a entalpia de mistura desprezível, como para a fase líquida, podemos escrever:

$$H_i^{sat} = \sum x_{ij}H_{ij}^{sat} \quad (52)$$

onde as entalpias H^{sat}_{vj} da água foram obtidas pelas tabelas de vapor saturado da água (ARAÚJO, 2009) e do etanol através do calor de vaporização (λ), que é tabelado e definido como:

$$\lambda = H^{sat} - h^{sat} \quad (53)$$

podendo ser utilizado para o cálculo do H^{sat} , uma vez que h^{sat} pode ser obtido pela equação 48. Finalmente, a energia necessária ao evaporador é calculada por:

$$q_{evap} = Lh_L + VH_V - Fh_F \quad (54)$$

Cristalizador

Considera-se um cristalizador no qual m'_0 é o fluxo mássico de entrada no cristalizador, a corrente de saída é dividida em duas subcorrentes: m'_f o fluxo de licor-mãe e m'_c o fluxo de cristais e, finalmente, m'_g é o fluxo de solvente evaporado durante a cristalização. No presente trabalho, não se tem evaporação nem reação química, portanto, a vazão de entrada é igual à vazão de saída e o balanço global de massa em regime permanente é representado por:

$$m'_0 = m'_f + m'_c \quad (55)$$

O balanço de energia, para um sistema geral é expresso por (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001):

$$m_0 C_{p_0} T_0 + m_r h_r + q = m_f C_{p_f} T_f + m_c h_c + m_g H_v + m_c C_{p_c} T_f \quad (56)$$

em que índice 0 se refere à solução de entrada no cristalizador, r às quantidades geradas por reação química, f ao licor-mãe, c aos cristais e g à solução evaporada. Como não se tem evaporação nem reação química, o balanço de energia fica simplificado a:

$$m_0 C_{p_0} T_0 + q = m_f C_{p_f} T_f + m_c h_c + m_c C_{p_c} T_f \quad (57)$$

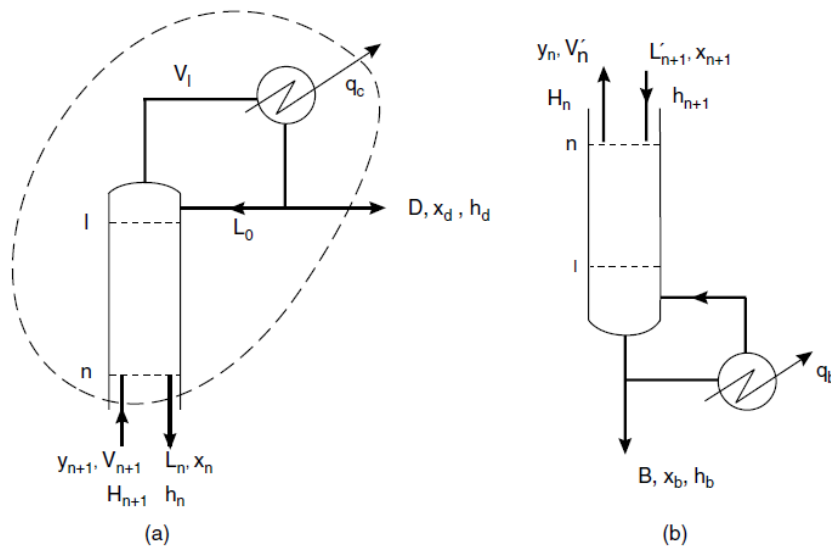
sendo os calores específicos calculados de maneira semelhante ao descrito para o evaporador e sendo h_c a entalpia de cristalização ($h_c > 0$, pois toda cristalização é exotérmica), ou seja, a energia de formação dos cristais a partir do soluto dissolvido na fase líquida. Portando, a energia que deve ser retirada do cristalizador por troca térmica, comumente utilizando água fria, entre 10 e 25°C (SINNOT, 2005), pode ser calculada por:

$$q_{crist} = m_f C_{p_f} T_f + m_c h_c + m_c C_{p_c} T_f - m_0 C_{p_0} T_0 \quad (58)$$

Destilação fracionada

Uma coluna de destilação e suas correntes são representadas segundo a Figura 10. A coluna está dividida na região sobre a alimentação e sob a mesma:

Figura 10: Representação da coluna de destilação fracionada. (a) região acima da alimentação e (b) região abaixo da alimentação.



Fonte: SINNOTT, 2005.

Na maioria dos problemas de destilação, uma simplificação pode ser feita para que não se necessite resolver os balanços de energia estágio a estágio da coluna. As correntes de líquido e vapor internas à coluna são consideradas constantes nas regiões de esgotamento (abaixo da alimentação) e retificação (acima da alimentação) da coluna. Esta suposição é verdadeira se os calores latentes de vaporização e calores específicos das substâncias não variam consideravelmente com o intervalo de temperaturas da coluna e se o calor de mistura das substâncias e as possíveis perdas no decorrer da coluna possam ser desprezados. Estas condições são verdadeiras para a maioria das misturas, resultando em erros que não são representativos ao cálculo do número de estágios da coluna. Os cálculos da coluna de destilação apresentados referem-se ao método de Lewis & Matheson. Pelo método, as correntes de líquido e vapor na região de retificação e de esgotamento são, respectivamente: L , V , L' e V' .

O balanço de massa na região de retificação é expresso por:

$$V = L + D \quad (59)$$

E para cada componente:

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_d \quad (60)$$

E o balanço de energia nesta região:

$$VH_{n+1} = Lh_n + Dh_d + q_c, \quad (61)$$

ou, ainda, realizando o balanço de energia no condensador:

$$VH_1 = (L + D)h_d + q_c, \quad (62)$$

sendo q_c o calor removido pelo condensador.

Analogamente, para a região de esgotamento, tem-se:

$$L' = V' + B \quad (63)$$

$$L'x_{n+1} = V'y_n + Bx_b \quad (64)$$

$$L'h_{n+1} = V'H_n + Bh_b + q_r, \quad (65)$$

E o balanço de energia no refeedor pode ser expresso por:

$$(L' - B)h_b = (L' - B)H_b + q_r, \quad (66)$$

sendo q_r o calor fornecido ao refeedor.

As linhas de operação da coluna podem ser calculadas por:

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_d \quad (67)$$

$$x_{n+1} = \frac{V'}{L'}y_n + \frac{B}{L'}x_b \quad (68)$$

O refeedor é onde o fluido na coluna recebe energia de uma fonte externa através de uma superfície de troca térmica. No topo da coluna, na saída de vapor, há o condensador, que pode condensar total ou parcialmente o vapor gerado, sendo o vapor condensado retornado em parte de volta para a coluna e o restante é o destilado da coluna. A razão entre a vazão que retorna para a coluna e o destilado é chamada razão de refluxo da coluna. Para cada caso específico de destilação, tem-se um valor mínimo para a taxa de refluxo ($Rmín$). Este valor deve ser calculado previamente ao detalhamento da operação de destilação. O cálculo do $Rmín$ parte do cálculo de q , que é definido por:

$$q = \frac{\text{calor para vaporizar 1 mol da alimentação}}{\text{calor molar latente da alimentação}} \quad (69)$$

A equação de Underwood para o cálculo da taxa de refluxo mínimo em sistemas multicomponente pode ser escrita como (SINNOTT, 2005):

$$\sum \frac{\alpha_i x_{i,d}}{\alpha_i - \theta} = R_{\min} + 1 \quad (70)$$

onde α_i é a volatilidade relativa do componente i em relação a um componente referência, no presente trabalho, escolheu-se a água; $x_{i,d}$ é a composição do componente i no destilado e θ pode ser calculado utilizando o valor de q na expressão:

$$\sum \frac{\alpha_i x_{i,f}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \quad (71)$$

sendo $x_{i,f}$ a composição do componente i na alimentação.

2.4.2 Avaliação econômica da operação do processo

Todo processo químico industrial caracteriza-se pela transformação de matérias-primas em produtos. Em geral, esta transformação é o elemento chave da geração de lucro de um empreendimento. A seleção de um novo processo ou mesmo a criação de alternativas para um processo existente deve satisfazer critérios de viabilidade técnica e econômica. O desenvolvimento de novas tecnologias é um caminho de várias etapas, a citar: estudo de mercado, pesquisa básica, pesquisa aplicada, estudo econômico de rentabilidade, comercialização, partida e operação da planta (KWONG, 2005). O projeto de um processo pode ser identificado dentro de três níveis: projeto preliminar, estudo econômico preliminar e projeto final (básico e de detalhamento).

Todo novo processo requer um investimento e este deve levar em conta o investimento fixo (equipamentos, tubulações, instrumentação, etc.), investimento auxiliar (caldeiras, torres de resfriamento, etc.), bem como o investimento relativo ao capital de giro empregado no processo. Já o custo de produção deve levar em conta os custos relacionados ao investimento fixo como serviços e manutenção. Deve contar, ainda, com os custos de matéria-prima e mão-de-obra. O lucro bruto é a diferença entre as vendas e o custo de produção. Já o lucro líquido deve levar em consideração a taxa de lucro bruto, subtraída de termos referentes à taxa de depreciação do investimento fixo, impostos etc.

Estimativas de investimento fixo podem ser feitas através de informações baseadas e dados históricos encontradas na literatura. Existem tabelas na literatura que listam o investimento necessário a vários equipamentos comuns de processo de acordo com a sua

capacidade. O investimento para compra de um determinado equipamento pode ser determinado a partir do preço de um equipamento similar de capacidade diferente. Isto se dá por intermédio de um escalonamento de acordo com a expressão:

$$I = I_B \left(\frac{Q}{Q_B} \right)^M \quad (72)$$

em que I_B é o preço do equipamento para uma dimensão ou capacidade Q_B , I é o preço do equipamento que se deseja, Q a dimensão ou capacidade do mesmo e M um fator experimental de escala para o equipamento. Quando o fator M não está disponível na literatura, utiliza-se o fator 0,6 como uma aproximação (KWONG, 2005). Além disso, existe, na literatura, um fator de correção de tempo, utilizado para atualizar um preço em determinado ano para o ano atual, ou qualquer outro ano que se deseje. Um índice bastante conhecido é o da revista *Chemical Engineering*. Existem, ainda, fatores individuais, relativos aos mais diversos tipos de despesas adicionais de uma planta, que podem ser aplicados ao preço dos equipamentos para determinar o custo total da planta (por exemplo, tubulações, instrumentação, construções especiais ou auxiliares, engenharia, montagem, fatores eventuais etc.). Há ainda que se corrigir estes valores de acordo com a região onde foram estimados. Existem índices econômicos especializados que podem ser utilizados para fazer tal correção. Finalmente, devem ser levados em consideração os custos de manufatura, ou seja, custo da operação dia-a-dia da planta, estes custos levam em consideração utilidades, consumo de matéria-prima, etc.

A fim de se efetuar uma comparação entre diferentes formas de operação do processo do presente trabalho, foi utilizada uma avaliação econômica englobando os custos de manufatura do processo. A Tabela 10 apresenta valores padronizados a US\$/MJ para as utilidades e US\$/kg para os insumos dos principais custos de manufatura do processo. Foi utilizada uma conversão R\$/US\$ de 1,6878, cotação corrente no dia 1º de novembro de 2011 segundo o Banco Central do Brasil (<http://www.bcb.gov.br>).

Tabela 10: Preço das utilidades e do etanol.

Item	Descrição	Referência	US\$/kg	US\$/MJ
Água de resfriamento	30 a 45°C	SINNOT, 2005	-	0,00016
Água fria	10 a 25°C	SINNOT, 2005	-	0,00128
Etanol anidro	-	ALICEWEB, 2011	0,861	-
Frutose	-	ALICEWEB, 2011	1,061	-
Vapor	Saturado a 6 kgf/cm ² (158,08°C)	LUZ <i>et al.</i> , 2010	-	0,00287

Fonte: Acervo próprio.

O custo do etanol anidro foi obtido com base no preço de exportação do mesmo. Dados da União das indústrias de cana-de-açúcar (UNICA, 2012), acessados em 11 de março de 2012, mostram uma variação do álcool anidro para o hidratado de 6,11%. Portanto, a fim de se efetuar uma comparação entre a utilização de cada um dos tipos de álcool para reposição no sistema, foi considerado o preço do etanol hidratado 6% mais baixo do que o preço de exportação do etanol anidro, sendo, portanto, o custo do etanol hidratado de 0,826 US\$/kg.

O objetivo do presente trabalho é um estudo do processo integrado de produção de frutose. Portanto, as análises de custo efetuadas visaram, unicamente, a comparação entre diferentes formas de operação do sistema. Não foram calculados preços de equipamentos, instalações das utilidades, sistemas de geração de vácuo, etc. Foram utilizados, apenas, dados básicos de custo das utilidades usadas para geração das energias da planta em operação, a fim de se efetuar uma comparação, em termos da somatória do custo, dos gastos com a matéria-prima etanol e das utilidades para as diferentes formas de operação do processo.

2.5 Avaliação experimental do processo

A avaliação experimental do processo se deu pela realização de ensaios laboratoriais visando prevenir a geração de características indesejáveis a alguma das operações unitárias, por uma das operações precedentes. Uma das características estudadas via ensaios laboratoriais, foi a influência que a temperatura pode ter na solução que recirculará pelo processo.

É bastante conhecida a ocorrência de degradação de açúcares pela temperatura. Estudos mostram que, por exemplo, a degradação da sacarose ocorre em temperaturas de 168 a 180°C (QUINTAS; SILVA, 2001). A degradação de açúcares pode ocorrer, não só pelo efeito da temperatura (HELDMAN; LUND, 2007), como também pelo do pH, seja ácido ou básico (KROH, 1994). A desidratação de alguns açúcares, seja pelo efeito da temperatura ou do pH, pode dar origem a um composto amarelado de baixo ponto de fusão e altamente solúvel em água chamado hidroximetilfurfural, ou HMF (ROSATELLA *et al.*, 2011). Além da cor característica, o HMF possui também um aroma característico, devido à formação de compostos voláteis como a ciclopentanona e a hidroximetilfuranona (KROH, 1994). A produção de hidroximetilfurfural a partir da frutose é objeto, de longa data, de diversos estudos de catalisadores especiais para tal reação, em geral, ácidos (ROMÁN-LESHKOV; CHHEDA; DUMESIC, 2006, SU *et al.*, 2009).

Os efeitos da presença do HMF no processo do presente trabalho não são claramente conhecidos, no entanto, evitar sua geração é objetivo do presente estudo. Pode-se, como alternativa, utilizar carvão ativado para remoção, através de adsorção, de substâncias como os formadores de cor, HMF, furfural, acetaldeído (LILLARD *et al.*, 1993a, 1993b), entretanto, objetiva-se, no presente trabalho, identificar a ocorrência de fenômenos e/ou a existência de características que afetem negativamente o processo de cristalização, de modo a evita-los e/ou suprimi-los.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais bem como as metodologias utilizadas em cada etapa do desenvolvimento do processo. Primeiramente, são apresentados os materiais utilizados na parte laboratorial e em seguida a metodologia utilizada em cada uma das etapas. Os trabalhos foram realizados no laboratório de cristalização industrial do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.1 Materiais utilizados

- Agitador de vidro com pás do tipo hélice com diâmetro de 2,6 cm;
- Água deionizada produzida no laboratório;
- Aquecedor para o etanol com termômetro de mercúrio de precisão 0,5°C;
- Balança analítica digital da marca Mettler Toledo (mod. PB 3002) com precisão de 10 mg;
- Balão volumétrico de 500 mL;
- Banho termostático Polystat da marca Cole Palmer (mod. 12101-20 – série 709316);
- Bomba de vácuo da marca KMIF Neuberger;
- Condensador horizontal com dimensões aproximadas de 45cm de comprimento e 2,5cm de diâmetro;
- Dessecador de vidro provido de sílica-gel desidratada;
- Etanol P.A. das marcas Quemis e Quimesp;
- Frutose (C₆H₁₂O₆) da marca Synth;
- Manômetro de vácuo marca Marsh, modelo 16656, precisão 2 kPa;
- Manta térmica da marca Fisatom potência de 330 W modelo 102, ajustada em

aproximadamente 74 W;

- Reator de vidro encamisado com 15 cm de altura, 8 cm de diâmetro e capacidade de 400 mL;
- Sistema de agitação Stirrer Controler PT-100 ADI1032, da marca Applikon;
- Sistema de filtração a vácuo Sartorius com papel de filtro e Kitassato de 250 mL;
- Termômetro RTD de Platina Cole-Parmer, precisão 0,1°C;
- Tubo de Vigreux, 48 cm de altura com 14 estágios;
- Vidraria de laboratório em geral.

3.2 Estudo da termodinâmica da solução ternária

O estudo da termodinâmica da solução ternária etanol/frutose/água foi efetuado, primeiramente, através de métodos semiempíricos de cálculo dos coeficientes de atividade para obtenção da curva de equilíbrio líquido-vapor desse sistema. Dados experimentais do ELV dessa solução ternária não existem na literatura. A primeira etapa foi executada comparando os dados calculados por modelos a dados experimentais do ELV, obtidos da literatura, para as soluções binárias frutose/água e etanol/água. Após comparação com os valores da literatura para as soluções binárias e validação dos métodos, os mais promissores foram utilizados para a determinação do ELV da solução ternária, possibilitando um estudo da influência da presença de frutose o equilíbrio líquido-vapor da solução etanol/água.

Os métodos utilizados tratam do cálculo dos coeficientes de atividade para determinação dos dados de equilíbrio da solução a partir deles. A partir dos valores dos coeficientes de atividade, foi utilizado o procedimento iterativo sugerido por Poling, Prausnitz e O'Connell (2004) para o cálculo das propriedades de equilíbrio das soluções. O procedimento está descrito a seguir:

Passo 1: Atribuir valores para as frações molares da solução líquida (valores de x_i);

Passo 2: Atribuir um valor inicial para a temperatura;

Passo 3: Calcular, via equação de Antoine, as pressões de vapor dos componentes puros na temperatura do passo 2 (P_{vpi}^0);

Passo 4: Calcular os coeficientes de atividade pelo método que se esteja utilizando;

Passo 5: Para o componente mais volátil (etanol) recalculer a pressão de vapor pela expressão:

$$P_{vp1} = \frac{P_{vp1}^0}{\sum_1^3 x_i \gamma_i P_{vpi}^0} \quad (73)$$

Passo 6: Recalculer, via Antoine, a temperatura a partir da pressão de vapor calculada no passo 5;

Passo 7: Comparar a nova temperatura com o valor inicial, se o erro for menor do que $0,1^\circ\text{C}$, ir ao passo 8, senão, voltar ao 3 a temperatura do passo 6 como novo valor inicial;

Passo 8: Calcular a pressão de vapor da água, via Antoine novamente e calcular as frações do vapor através da equação:

$$y_i = x_i \gamma_i P_{vpi} / P \quad (74)$$

O procedimento é repetido para quantos conjuntos x_i se desejarem para se obter as curvas de equilíbrio.

3.3 Ensaio sequenciais

Foram realizados ensaios experimentais sequenciais das etapas de evaporação e cristalização utilizando a solução evaporada a fim de se avaliar a influência que a etapa de evaporação pode ter na etapa seguinte de cristalização. Ensaio de evaporação foram realizados a pressão atmosférica e a vácuo, as Figuras 11 e 12 ilustram os arranjos experimentais utilizados:

Figura 11: Arranjo experimental de evaporação a pressão ambiente.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 12: Arranjo experimental de evaporação a vácuo.



Fonte: Acervo próprio.

O procedimento experimental adotado difere para o sistema aberto, a pressão atmosférica, ou a vácuo. A potência de aquecimento da manta foi fixada, mantendo a mesma energia fornecida ao sistema em todos os ensaios de evaporação. A solução a ser evaporada foi preparada e adicionada ao balão volumétrico de 500 mL. Foram utilizadas diferentes soluções

aquosas de frutose nos ensaios de evaporação. O conjunto balão + manta foi pesado previamente para permitir a determinação da massa final presente no balão, evitando perdas.

No caso do sistema aberto, o balão foi acoplado à manta e ao condensador, sendo vedados com rolhas seus demais bocais. Na saída do condensador, foi utilizada uma proveta colocada previamente sobre uma balança, sendo possível a determinação da massa e do volume de condensado no decorrer da evaporação. Foi determinado o valor médio do *hold-up* do sistema, ou seja, a massa de evaporado incrustada ou perdida no decorrer do ensaio. Assim, pôde-se calcular a massa evaporada durante o ensaio (*hold-up* + massa na proveta). Determinando a massa evaporada, considerou-se, sem perdas significativas de precisão, que não havia soluto no evaporado, sendo possível, portanto, calcular a concentração da solução resultante no balão.

No caso do sistema fechado, o balão foi acoplado à manta e ao condensador como nos ensaios abertos. Na saída do condensador foi conectado um erlenmeyer a fim de manter o sistema fechado à atmosfera. A bomba de vácuo foi conectada a um sistema de segurança para a bomba e este ao sistema e a um manômetro de vácuo. Foram realizados ensaios com tempos de batelada diferentes resultando em diferentes massas evaporadas. Com isso, foram determinadas as perdas de água, seja por incrustação, aqui chamadas de *hold-up*, ou pela sucção da bomba, massa retida no kitassato com sílica. Com os tempos e as massas de evaporado no erlenmeyer, foi calculada a taxa de evaporação média. Com essa taxa, juntamente com o valor médio do *hold up*, pôde-se determinar a concentração na solução resultante no balão através do tempo do ensaio.

Nos dois casos foi possível efetuar a evaporação da solução aquosa de frutose até valores de concentração de início do processo de cristalização. Pôde-se, portanto, iniciar o processo de cristalização utilizando a solução evaporada. O procedimento utilizado nos ensaios de cristalização foi o descrito por Silva (2010). Foi utilizado um cristizador encamisado com controle de agitação, iniciando os ensaios com soluções aquosas de frutose a diferentes concentrações. Cada solução foi aquecida até 8°C acima de sua temperatura de saturação e, então, iniciou-se o resfriamento à taxa constante. O etanol foi introduzido no sistema quando a temperatura da solução estava em 2°C abaixo da temperatura de saturação da solução sem etanol. O etanol adicionado estava em torno da mesma temperatura da solução. Em todos os ensaios de cristalização, a temperatura final da curva de resfriamento foi de 30°C, permanecendo a solução nessa temperatura até o final do ensaio. A suspensão foi, então, passada por um filtro conectado a uma bomba de vácuo para remoção dos cristais da suspensão. Estes cristais foram deixados em um dessecador provido de sílica gel por 24 horas e, então, pesados. A Figura 13 ilustra o esquema utilizado para cristalização:

Figura 13: Arranjo experimental utilizado nos ensaios de cristalização



Fonte: Acervo próprio.

3.4 Desenvolvimento do processo

O desenvolvimento do processo global foi realizado através dos balanços de massa e energia do sistema proposto na Figura 1. No caso dos balanços de energia, as temperaturas das correntes foram estimadas por métodos semiempíricos de cálculo das propriedades termodinâmicas. O presente trabalho avaliou alguns métodos de cálculo dos coeficientes de atividade e alguns dos métodos testados se mostraram capazes de calcular com precisão o equilíbrio líquido-vapor (ELV) das soluções binárias etanol/água e frutose/água. Tais métodos mostraram-se promissores para o cálculo do ELV da solução ternária etanol/frutose/água. Um destes métodos, o chamado A-UNIFAC (FERREIRA; BRIGNOLE; MACEDO, 2003), foi utilizado para o cálculo das temperaturas de cada corrente com base em sua composição.

A fim de se avaliar as diferentes formas de operação do sistema, alguns dos principais custos operacionais foram determinados. Os custos somados para determinação comparativa dos custos de operação são o do etanol adicionado ao processo, do vapor utilizado no evaporador e no refeedor da coluna de destilação, da água de resfriamento utilizada no condensador da coluna e da água fria utilizada na cristalização.

Os preços das utilidades empregadas para prover as energias necessárias às trocas térmicas do processo foram determinados utilizando diferentes fontes com o intuito de tornar os preços os mais gerais possíveis. Estes preços devem ser utilizados apenas como um guia do custo das utilidades. No presente trabalho, os preços foram fixados meramente com a finalidade de comparar as diferentes formas de operação do sistema. Foi possível, ainda, analisar a viabilidade do processo produtivo, comparando custos de matéria-prima e utilidades com a rentabilidade do produto produzido.

Todos os cálculos foram realizados com um valor fixo da razão de purga, estipulado como 10%, visto que não se sabe, a priori, a natureza e a quantidade de impurezas a ser eliminada do processo via purga. O procedimento foi realizado inicialmente considerando realimentação com etanol anidro e repetido para o caso de o *make up* de etanol ser realizado com etanol hidratado ao invés de anidro, avaliando o impacto no processo e nos custos de tal substituição. O procedimento de cálculo é detalhado a seguir:

- Fixaram-se as condições de operação do cristalizador, com os valores tidos como ótimos do estudo da cristalização em batelada (SILVA, 2010);

- Escolheu-se o valor da fração mássica de etanol no topo da coluna, e calculou-se q e $R_{mín}$. Os valores escolhidos variaram de 0,95 a 0,97.

- Escolheu-se, então, um valor para a fração mássica de etanol no fundo da coluna. Os valores variaram de 0,01 a 0,1;

- A partir dessa concentração no fundo, com um limite de temperatura de 100°C para esta corrente, valor determinado pelos estudos do item 4.2, a seguir, foi determinada a pressão de operação da coluna;

- Para tais dados, o número de estágios foi calculado variando a vazão de refluxo em $R_{mín}$, $1,2 * R_{mín}$, $2 * R_{mín}$ e $3 * R_{mín}$;

- Mantendo as demais condições do balanço de massa constantes, para cada par de concentrações da coluna, tem-se uma diferente pressão de operação do evaporador, para manter sua temperatura dentro do limite de 100°C, estabelecido pelos resultados do item 4.2;

- Comparou-se cada uma das operações acima através da soma dos custos das utilidades e do custo do etanol;

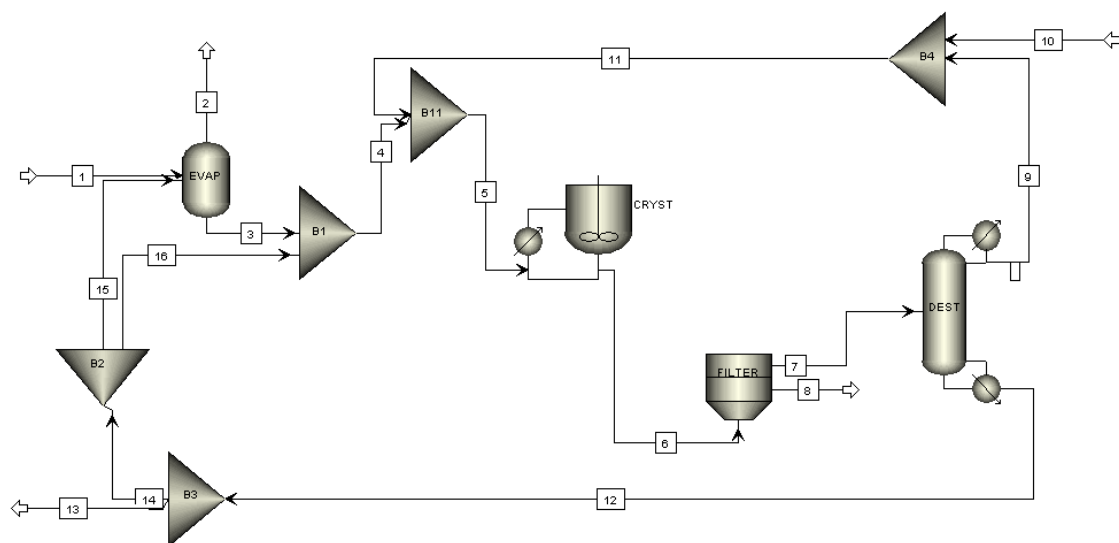
- Para a pressão de operação do evaporador, determinou-se a razão F_{15}/F_{14} (Figura 1) que minimiza a soma dos custos de utilidades e matéria-prima, sendo este valor

escolhido como valor ótimo de alimentação do reciclo a montante do evaporador.

Simulação do processo

Além dos cálculos dos balanços de massa e energia efetuados no Microsoft Excel, foi realizada uma simulação do processo utilizando o software Aspen Plus 2006. O software foi escolhido após testes preliminares que incluíram softwares como o EMSO e o SuperPro Designer. A Figura 14 ilustra o fluxograma da simulação no Aspen Plus:

Figura 14: Simulação do processo no software Aspen Plus.



Fonte: Acervo próprio.

O software utilizado não possui a frutose em seu banco de dados, portanto, para se efetuar a simulação, foi criada uma nova substância e foram atribuídas a esta substância os valores das propriedades químicas e físicas da frutose. A solubilidade da frutose no solvente misto foi inserida no software para uma composição fixa do solvente. O método utilizado para se calcular as propriedades termodinâmicas dos fluidos de processo foi o método UNIQUAC tradicional. Métodos de cálculo genéricos, quando aplicados a soluções contendo açúcares, tendem a não representar adequadamente dados experimentais, resultando em inconsistências. Nos cálculos efetuados no Microsoft Excel, foi utilizado o método A-UNIFAC, método próprio para utilização em soluções contendo açúcares e que não pode ser implementado no software por utilizar uma equação modificada. Portanto, os cálculos realizados no Microsoft Excel mostraram-se muito mais precisos e confiáveis do que os simulados, sendo esses resultados utilizados no desenvolvimento do processo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão discutidos sequencialmente de acordo com o escopo do projeto. Serão descritos os resultados do estudo da termodinâmica da solução ternária, os resultados dos ensaios laboratoriais sequenciais e, finalmente, os resultados do desenvolvimento do processo, compostos pelos cálculos dos balanços de massa e energia e avaliação das diferentes formas de operação do sistema global integrado.

4.1 Estudo da termodinâmica da solução ternária

Após o levantamento dos métodos aplicáveis ao cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da solução ternária etanol/frutose/água, foram realizados testes preliminares e destes testes resultaram quatro métodos escolhidos para se trabalhar. Os métodos escolhidos foram o P&M-UNIQUAC (PERES; MACEDO, 1996), P&M-UNIFAC (PERES; MACEDO, 1997), A-UNIFAC (FERREIRA; BRIGNOLE; MACEDO, 2003) e mS-UNIFAC (TSAVAS *et al.*, 2004). Efetuou-se uma etapa de validação dos modelos, comparando-os a outros dados experimentais da literatura para então, efetuarem-se os cálculos com os métodos que se mostraram promissores no cálculo do ELV do sistema ternário.

4.1.1 Validação dos modelos

Cada um dos modelos foi testado, comparando dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) calculados utilizando os coeficientes de atividade calculados por eles, a dados experimentais encontrados na literatura. Entretanto, não há na literatura dados de ELV do sistema ternário etanol/frutose/água. Por esse motivo, os coeficientes de atividade calculados por cada método foram utilizados para descrição do ELV das soluções binárias frutose/água e etanol/água. Dados desses equilíbrios binários estão disponíveis na literatura e, portanto, cada um dos métodos pode ser avaliado comparando os resultados dos cálculos a dados experimentais da literatura para as soluções binárias.

A Tabela 11 apresenta os resultados de predição da temperatura de equilíbrio da solução binária frutose/água em função da fração molar de frutose (x_F) a pressão de 760mmHg, comparados a dados experimentais (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994). Notam-se bons ajustes para os quatro métodos, com desvios relativos inferiores a 2%.

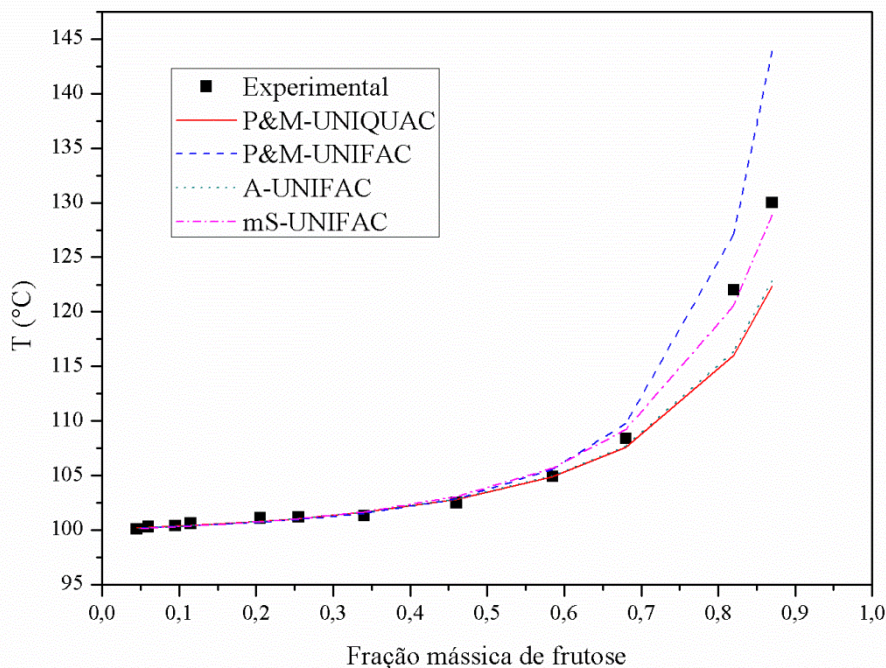
Tabela 11: Temperatura de equilíbrio da solução binária frutose/água experimental a 760 mmHg (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994) e calculada pelos modelos de predição e seus respectivos desvios relativos (σ (%)).

x_F (massa)	T (°C)				
	Experimental	P&M-UNIQUAC	P&M-UNIFAC	A-UNIFAC	mS-UNIFAC
0,045	100,1	100,17	100,17	100,13	100,13
0,060	100,3	100,22	100,21	100,18	100,18
0,095	100,4	100,34	100,32	100,30	100,30
0,115	100,6	100,41	100,39	100,38	100,37
0,205	101,1	100,80	100,73	100,78	100,76
0,255	101,2	101,07	100,98	101,05	101,04
0,340	101,3	101,65	101,54	101,63	101,67
0,460	102,5	102,84	102,85	102,84	103,07
0,585	104,9	104,90	105,57	104,96	105,68
0,680	108,4	107,58	109,78	107,71	109,23
0,820	122,0	116,00	127,10	116,36	120,55
0,870	130,0	122,34	143,92	122,85	128,89
		σ (%) = 1,09	σ (%) = 1,53	σ (%) = 1,03	σ (%) = 0,45

Fonte: Acervo próprio.

A Figura 15 mostra, graficamente, os ajustes dos modelos aos dados experimentais:

Figura 15: Temperatura de equilíbrio da solução binária frutose/água experimental a 760 mmHg (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994) e calculada pelos modelos de predição.



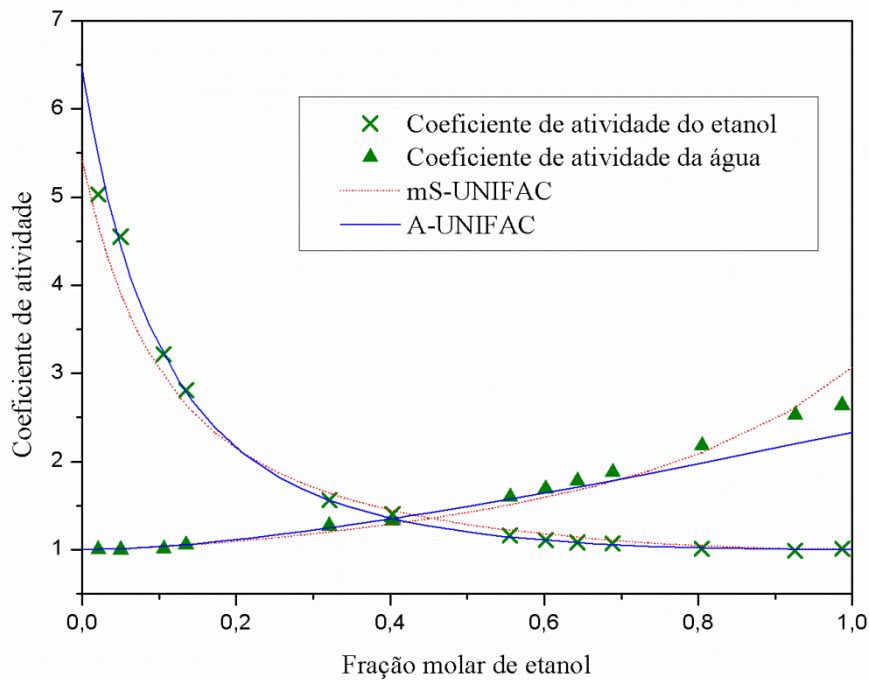
Fonte: Acervo próprio.

A Figura 15, bem como os valores dos desvios relativos (σ) apresentados na Tabela 11, mostram um melhor ajuste do modelo mS-UNIFAC aos dados experimentais, sendo o P&M-UNIFAC o método testado que pior ajustou os dados experimentais.

Para a predição do ELV binário água/etanol, dois dos métodos testados obtiveram resultados superiores aos demais. Como para altas concentrações de etanol, os métodos P&M-UNIQUEAC e P&M-UNIFAC resultaram em ajustes inferiores aos dos demais métodos, esses dois métodos foram descartados nesta etapa do trabalho. Este resultado já era esperado, pois, conforme citado anteriormente no item 2.3.2, os dois métodos foram utilizados por seus autores para solventes mistos contendo etanol apenas até 60°C (equilíbrio sólido-líquido), sendo, acima deste valor, utilizado apenas para soluções aquosas de açúcares. Conclui-se, portanto, que os dois métodos, quando utilizados com a presença do etanol, são válidos para um intervalo de temperaturas menor do que para soluções aquosas de açúcares.

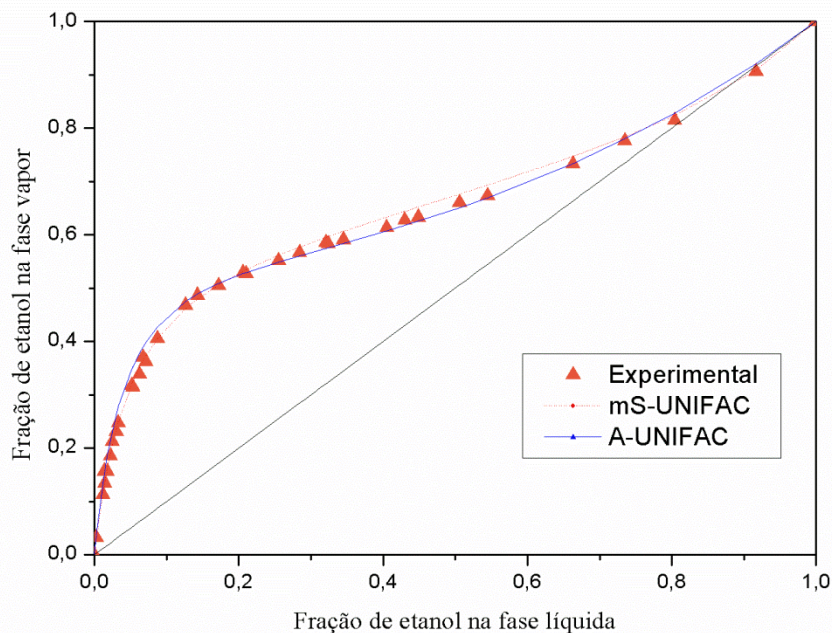
Para os métodos A-UNIFAC e mS-UNIFAC, a Figura 16 apresenta a comparação dos coeficientes de atividade experimentais (BLOOM; CLUMP; KOECKERT, 1961) aos calculados pelos métodos. A Figura 17 apresenta a comparação de dados experimentais no equilíbrio (RIEDER; THOMPSON, 1949) aos calculados pelos métodos. Em ambos os casos os dados foram obtidos a pressão constante de 760 mmHg.

Figura 16: Dados experimentais (BLOOM; CLUMP; KOECKERT, 1961) versus calculados dos coeficientes de atividade da solução etanol/água a 760 mmHg.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 17: Dados experimentais (RIEDER; THOMPSON, 1949) versus calculados da curva xy etanol/água a 760 mmHg.



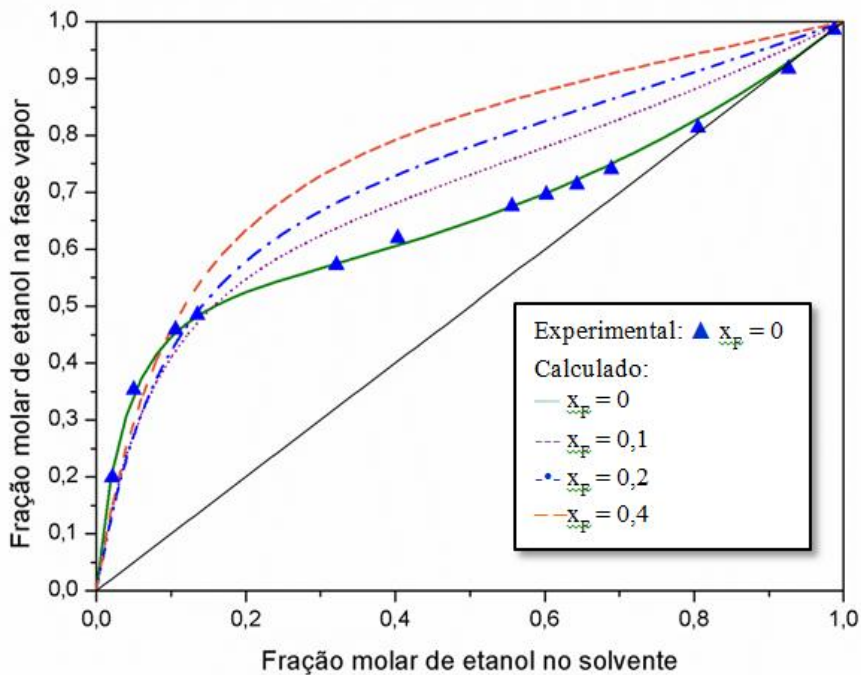
Fonte: Acervo próprio.

O método A-UNIFAC, cujos resultados para a solubilidade da frutose em água/etanol foram comparados pelos próprios autores aos do P&M-UNIFAC, sendo os valores próximos ou até inferiores, não demonstrou a mesma tendência ao erro gerada pela presença do etanol a temperaturas mais altas. O método ajustou bem os dados experimentais de coeficiente de atividade tanto da água, quanto do etanol na solução binária (Figura 16), bem como os dados de composição da fase vapor em função da fase líquida (Figura 17) calculados utilizando os coeficientes de atividade previstos pelo método. Os resultados de predição do mS-UNIFAC foram também bastante próximos aos dados experimentais utilizados para a comparação. Os resultados dos autores do método já não apresentavam, segundo os resultados de solubilidade de frutose em etanol/água apresentados em seu trabalho, tendência maior ao erro a temperaturas mais altas.

4.1.2 Equilíbrio líquido-vapor da solução ternária

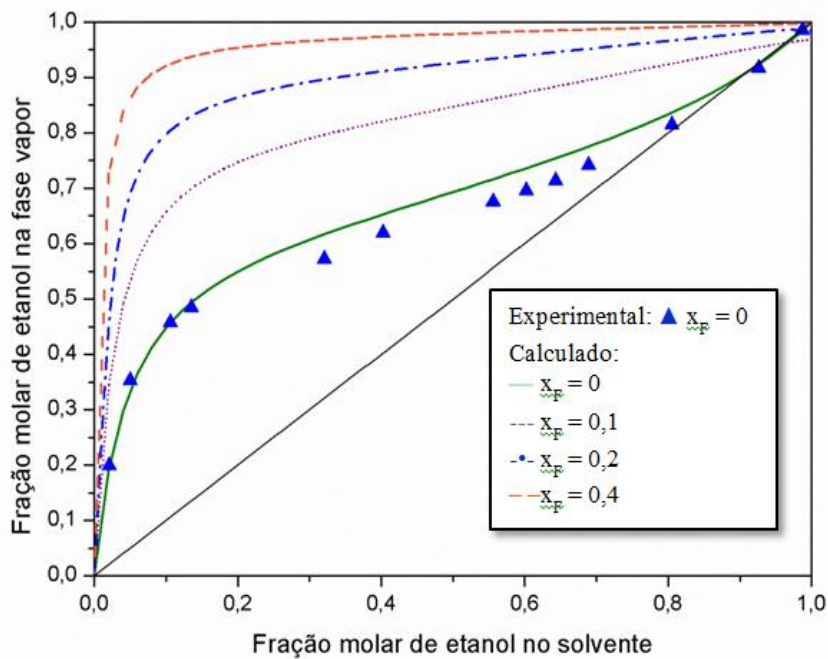
Após os testes dos modelos de predição, os métodos A-UNIFAC e mS-UNIFAC foram utilizados para predizer qual a influência da presença da frutose no ELV da solução ternária. As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente para os modelos A-UNIFAC e mS-UNIFAC, dados de fração molar do etanol no vapor em função da fração do etanol na fase líquida. A fração da fase líquida foi calculada desconsiderando a frutose, ou seja, foi utilizada a fração molar do etanol no solvente. É possível, desta forma, se fazer uma comparação entre diferentes concentrações de frutose presentes na solução e sua influência no ELV etanol/água.

Figura 18: Predição pelo modelo A-UNIFAC da influência da presença de frutose no ELV etanol/água a 760 mmHg. Dados experimentais de Bloom, Clump e Koeckert (1961).



Fonte: Acervo próprio.

Figura 19: Predição pelo modelo mS-UNIFAC da influência da presença de frutose no ELV etanol/água a 760 mmHg. Dados experimentais de Bloom, Clump e Koeckert (1961).

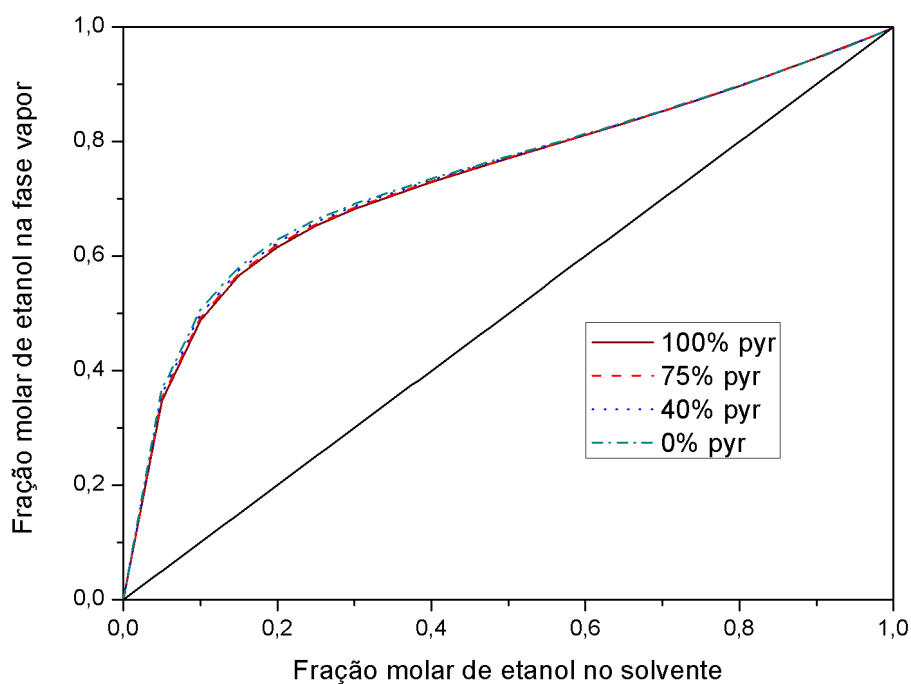


Fonte: Acervo próprio.

Uma primeira comparação entre os métodos mostra diferença entre os dois. No A-UNIFAC a influência da presença de frutose no ELV etanol/água é menor do que no mS-UNIFAC, sendo que, o primeiro dos métodos apresenta valores mais próximos dos dados experimentais para a solução binária, sem frutose. Entretanto, nos dois casos, com o aumento da concentração de frutose, a fase vapor tende a ficar mais rica em etanol, o que, se for confirmado após obtenção de dados experimentais, será benéfico ao projeto da coluna de destilação, já que o vapor nos estágios de equilíbrio inferiores será mais rico em etanol, minimizando o número de estágios para atingir o mesmo resultado.

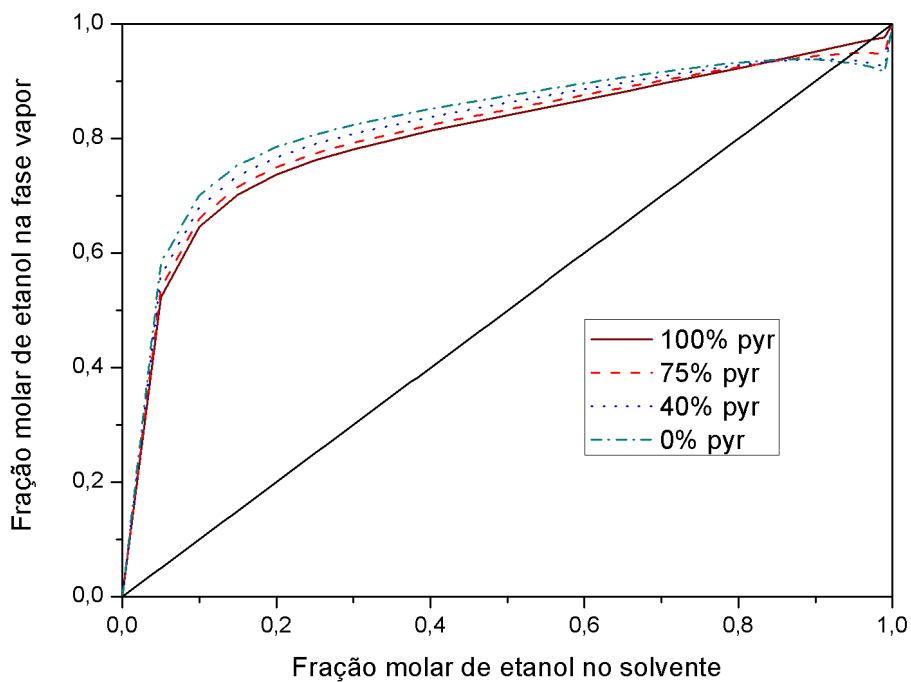
Uma diferença importante entre os modelos está na decomposição da molécula de frutose utilizando o equilíbrio químico da frutose em solução. O método A-UNIFAC representa a molécula de frutose pelo tautômero mais representativo, a *β -frutopiranosose*, responsável por 75% da frutose em solução aquosa. Enquanto isso, o método mS-UNIFAC representa a molécula de frutose como uma pseudo-molécula composta pelos principais tautômeros em solução. A pseudo-molécula é composta por 75% de *β -frutopiranosose* e 25% de *β -frutofuranose*, equilíbrio químico da solução aquosa a 30°C. Entretanto, estudos (FLOOD; JOHNS; WHITE, 1996) mostram que em solvente misto água/etanol, o equilíbrio químico da frutose é diferente, sendo, em altas concentrações de etanol, a *β -frutopiranosose* responsável por menos de 40% da frutose em solução. A *β -frutofuranose* é responsável por 50 a 60% e a *α -frutofuranose* por 5 a 13% da frutose em solvente misto. Portanto, essa é uma possível fonte de erro de ambos os métodos. Em geral, as maiores dificuldades dos métodos preditivos quando aplicados a soluções contendo açúcares está justamente no equilíbrio químico e nas forças associativas relacionadas à presença das hidroxilas em solução. As Figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, para os modelos A-UNIFAC e mS-UNIFAC, a uma fração molar de frutose constante igual a 0,1, a influência da tautomeria da frutose no equilíbrio líquido vapor etanol/água com a presença de frutose. A tautomeria da frutose foi representada pela porcentagem de *piranoses* (PYR), sendo o restante da frutose em solução constituído pelas *furanoses*.

Figura 20: Predição pelo A-UNIFAC da influência da tautomeria da frutose no equilíbrio líquido-vapor etanol/água com a presença de frutose a 760 mmHg.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 21: Predição pelo mS-UNIFAC da influência da tautomeria da frutose no equilíbrio líquido-vapor etanol/água com a presença de frutose a 760 mmHg.

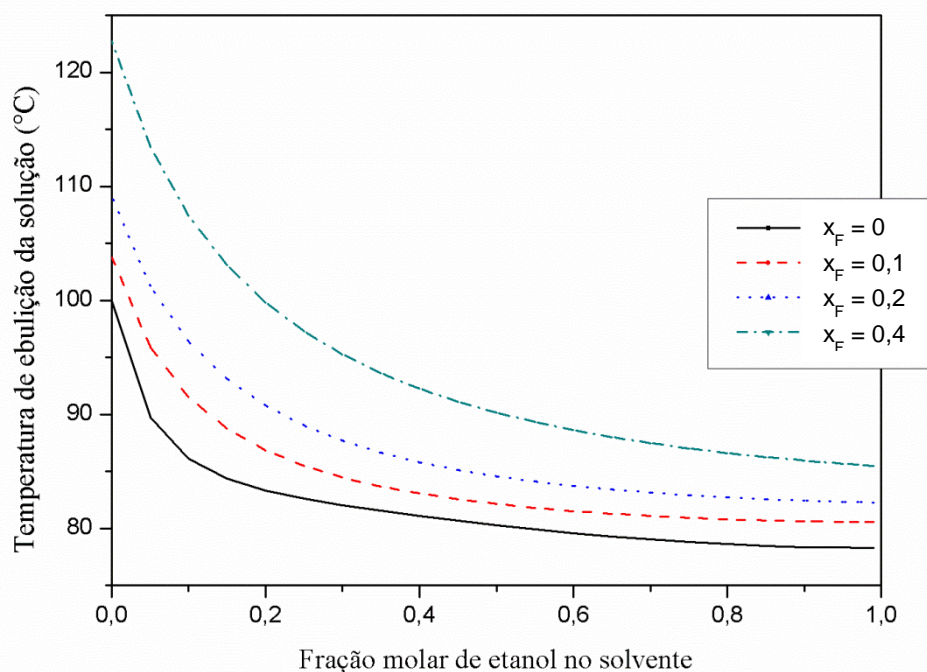


Fonte: Acervo próprio.

Em ambas as predições, as furanoses tornam a fase vapor mais rica em etanol do que as piranoses. Nos cálculos de predição efetuados utilizando o mS-UNIFAC esta diferença entre os tautômeros é mais acentuada, no entanto, os valores de concentração do azeótropo são menores com maiores quantidades de *furanoses*. Outra diferença entre os resultados dos modelos foi notada na utilização dos coeficientes de atividade da solução ternária calculados por cada um, no cálculo da temperatura de ebulição das soluções. Os gráficos das Figuras 22 e 23 apresentam, respectivamente, para o modelo A-UNIFAC e mS-UNIFAC, a temperatura de ebulição da solução ternária em função da fração de etanol no solvente.

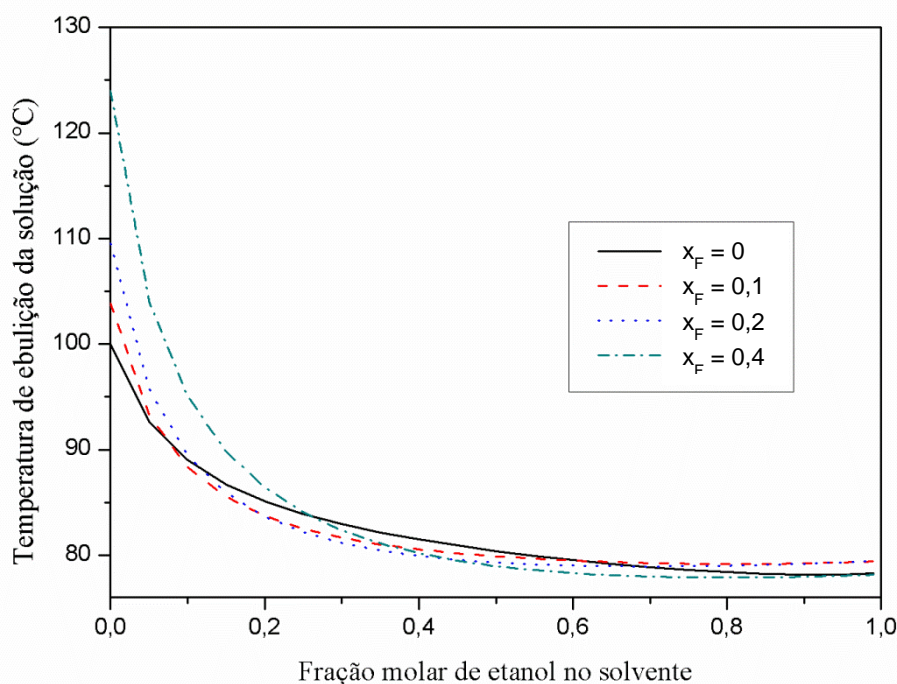
Figura 22: Previsão pelo modelo A-UNIFAC da temperatura de ebulição da solução em função da concentração de etanol no solvente em diferentes frações molares de frutose em solução a

760 mmHg.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 23: Previsão pelo modelo mS-UNIFAC da temperatura de ebulição da solução em função da concentração de etanol no solvente em diferentes frações molares de frutose em solução a 760 mmHg.



Fonte: Acervo próprio.

Para uma fração molar de frutose constante, espera-se que, até o azeótropo, quanto maior for a fração de etanol, menor a temperatura de ebulição da solução, visto que o etanol possui maior pressão de vapor do que a água. Além disso, espera-se que, em uma maior fração molar de frutose, a temperatura de ebulição da solução seja maior do que em menores frações de frutose. Na predição pelo modelo mS-UNIFAC, as curvas de temperatura de ebulição para cada uma das frações de frutose apresentam valores próximos para as diferentes frações de frutose em solução e, ainda, se cruzam, não apresentando, portanto, um comportamento de aumento da temperatura de ebulição da solução com o aumento da concentração de frutose. Os resultados obtidos pelo método A-UNIFAC foram superiores aos obtidos pelo mS-UNIFAC e, portanto, o A-UNIFAC foi utilizado nos cálculos do desenvolvimento do processo. O método foi tido como o mais promissor para descrever o equilíbrio líquido-vapor da solução ternária etanol/água/frutose, entretanto, dados experimentais são necessários para comprovar a eficácia de qualquer método preditivo.

4.2 Avaliação experimental sequencial

Foram realizados ensaios de evaporação de duas maneiras diferentes: a pressão ambiente e a vácuo. Em cada um dos casos, foram realizadas bateladas a partir de soluções aquosas de frutose e objetivando uma solução específica de acordo com a composição de entrada da cristalização. Para isso, a partir de uma massa inicial de solução no balão (m_{TOTAL}), com determinada concentração inicial de frutose (x_F), evaporou-se a solução, obtendo os valores de massa evaporada (m_{colet}) e retida no balão ($m_{balão}$) ao final do experimento. Com estes valores, calculou-se a massa de solução incrustada no sistema experimental (Hold up). Nos ensaios realizados no sistema a vácuo, houve, ainda, a massa de solução evaporada succionada pela bomba, ficando retida na sílica do sistema de segurança da bomba ($m_{sílica}$). Além disso, nos ensaios a vácuo, foram medidos os tempos de batelada a fim de se calcular a taxa de evaporação da solução. As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados obtidos, respectivamente, para os ensaios a pressão ambiente e a vácuo:

Tabela 12: Resultados da evaporação a pressão ambiente.

Ensaio	m_{TOTAL} (g)	x_F	m_{colet} (g)	$m_{balão}$ (g)	Hold up (g)
E1	200,08	0,33	125,65	69,20	5,15
E2	200,03	0,33	114,31	81,40	4,29
E3	200,03	0,33	120,02	76,21	3,77
					4,40

Fonte: Acervo próprio.

Tabela 13: Resultados da evaporação a vácuo.

Ensaio	m_{TOTAL} (g)	x_F	Pressão (kPa)	Tempo (min.)	m_{colet} (g)	$m_{balão}$ (g)	$m_{sílica}$ (g)	Hold up (g)	Taxa (g/min)
Ev1	199,59	0,33	-83/-86	30	69,50	125,40	1,03	3,99	2,48
Ev2	193,97	0,34	-85/-88	44,5	96,75	90,98	1,44	4,80	2,31
Ev3	200,00	0,33	-88/-89	50	111,69	80,81	1,23	6,27	2,38
Ev4	200,13	0,33	-83/-83	56	124,12	70,07	1,12	4,82	2,32
							1,21	4,97	2,38

Fonte: Acervo próprio.

Nos ensaios de evaporação a pressão ambiente, foi notada uma coloração amarelada na solução ao final dos ensaios. A Figura 24 mostra a solução sendo evaporada no início e no final do ensaio, após a formação da coloração amarelada.

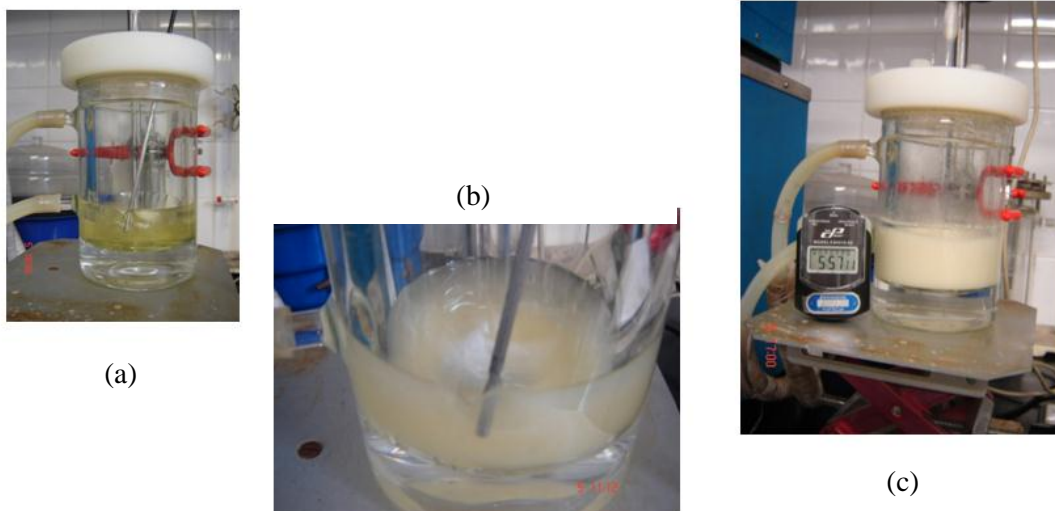
Figura 24: Formação de cor durante a evaporação a pressão ambiente.



Fonte: Acervo próprio.

A formação de cor foi notada apenas nos ensaios de evaporação em sistema aberto, nos quais a temperatura variou, durante os ensaios, de 100 a 126°C. A formação da cor amarelada foi notada sempre em torno de 104°C. Nos ensaios a vácuo não foi notada tal coloração, com a temperatura nestes ensaios variando entre 63 e 89°C. As soluções evaporadas foram utilizadas em ensaios subsequentes de cristalização, para avaliação da influência das altas temperaturas da evaporação na cristalização de frutose. Esperava-se, nos ensaios realizados com a solução proveniente dos ensaios de evaporação, prover a formação de cristais conforme os ensaios anteriores de cristalização (SILVA, 2010), no entanto, nas soluções provenientes das evaporações em sistema aberto, não foi o que ocorreu. No primeiro ensaio, a curva de resfriamento atingiu 30°C em 65 minutos sem a formação de cristais, tendo sido a solução mantida nesta temperatura por mais 115 minutos não se observando a formação de cristais. No segundo ensaio, novamente utilizando uma solução proveniente de ensaio de evaporação em sistema aberto, solução esta que apresentava a coloração amarelada e odor característicos da caramelização de açúcares, iniciou-se o resfriamento, adicionou-se etanol na mesma temperatura da solução e, ao final da curva de resfriamento, com 49 minutos de batelada, não haviam sido formados cristais. A solução foi mantida nesta temperatura até o tempo final de batelada de 360 minutos. Observou-se a formação de uma solução turva, entretanto, sem cristais visíveis a olho nu. A Figura 25 apresenta as soluções (a) antes da adição de etanol, (b) após a adição e (c) ao final do experimento:

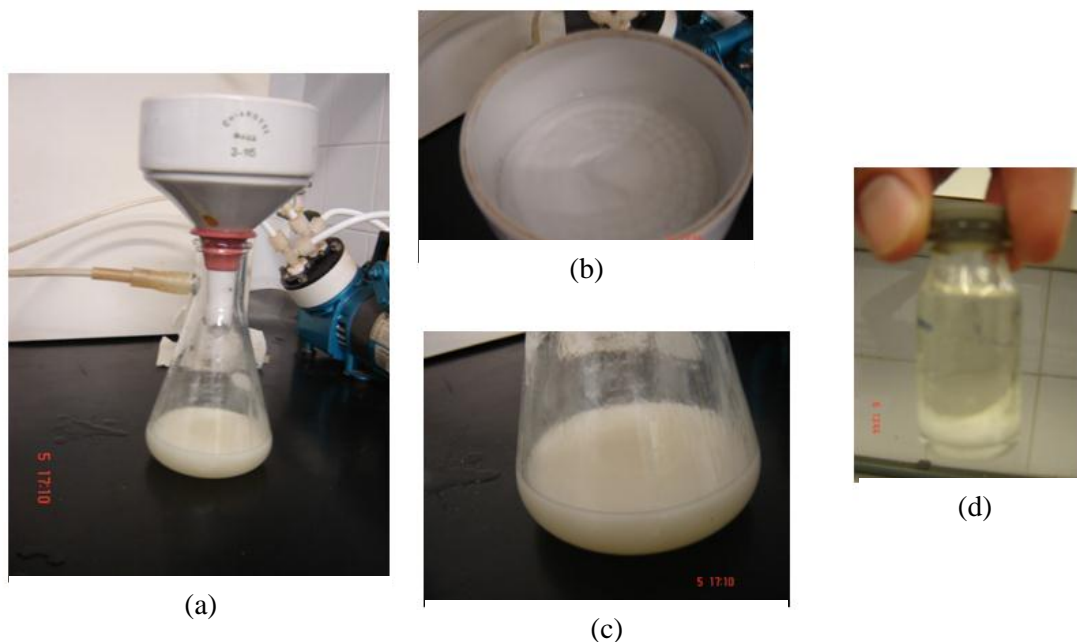
Figura 25: Ensaio de cristalização com a solução evaporada a pressão ambiente.



Fonte: Acervo próprio.

Não foram obtidos cristais visíveis, mesmo com um tempo de batelada maior do que o utilizado no procedimento padrão. A solução retirada do cristalizador foi filtrada a vácuo conforme o procedimento da cristalização. A solução, aparentemente uma suspensão, foi passada pelo filtro que não reteve praticamente nada da solução. Uma amostra da solução filtrada foi reservada e deixada descansar por 24 horas. Após este período, os cristais existentes na solução decantaram, demonstrando que se tratava realmente de uma suspensão, todavia, com cristais extremamente pequenos. A Figura 26 apresenta imagens do momento da filtragem (a, b e c) e da amostra reservada após 24 horas de descanso (d):

Figura 26: Filtração da suspensão do ensaio de cristalização realizado com a solução evaporada a pressão ambiente.



Fonte: Acervo próprio.

Nota-se, portanto, que as altas temperaturas, com formação de cor e odor característicos da caramelização do açúcar, alteram as condições da cristalização da frutose. Possivelmente, pode-se estar provendo a formação de hidroximetilfurfural (HMF) nos ensaios de evaporação à pressão ambiente, devido às altas temperaturas atingidas. As alterações geradas na solução aquosa de frutose podem ter aumentado a largura da zona metaestável da solução, aumentando seu tempo de indução, sendo que, quando apareceram os primeiros cristais, a supersaturação era tão grande, que fez com ocorresse uma altíssima taxa de nucleação. Como não havia mais resfriamento e a maior parte da supersaturação havia sido consumida pela excessiva nucleação, restou pouca massa de frutose disponível para crescimento dos cristais existentes, formando cristais muito menores do que o esperado.

As soluções provenientes dos ensaios de evaporação a vácuo foram utilizadas, também, em ensaios de cristalização seguindo o mesmo procedimento experimental. Os resultados destes ensaios mostraram não haver influência desse processo de evaporação na cristalização. Nos ensaios de evaporação a vácuo, não se atingiram altas temperaturas como nos ensaios à pressão ambiente, não provendo a formação de cor amarelada característica da caramelização da frutose. Portanto, com os resultados dos ensaios sequenciais de evaporação e cristalização, pode-se concluir que as altas temperaturas do processo de evaporação alteram as características da solução, podendo promover a formação do HMF. Tais alterações na solução mostraram-se prejudiciais ao processo de cristalização, prejuízo este não notado nos ensaios de

cristalização utilizando soluções evaporadas a vácuo. Pode-se, como alternativa à utilização de vácuo, incluir um processo de adsorção com carvão ativado para remoção desses compostos indesejáveis. Entretanto, o presente trabalho utilizou a solução trabalhar a temperaturas menores do que as de degradação da frutose, ao invés de incluir uma nova etapa de processo. Conclui-se, portanto, que as temperaturas em todo o processo não podem atingir o limite máximo de 104°C. Nos cálculos do desenvolvimento do processo, no item subsequente, devido às variações que um sistema industrial pode sofrer, as temperaturas nas operações de evaporação e destilação foram limitadas a um valor máximo de 100°C.

4.3 Desenvolvimento do processo

Ensaio de cristalização de frutose por resfriamento associado à adição do antissolvente etanol foram realizados em etapa prévia do projeto (SILVA, 2010). A Tabela 14 apresenta alguns dos resultados mais importantes dos ensaios de cristalização. O rendimento calculado foi obtido baseado na solubilidade da frutose em cada composição do solvente. Esse rendimento representa a relação entre a máxima massa de frutose que pode ser obtida na fase sólida e a massa total de frutose. Rendimento experimental é a relação entre a massa de cristais de frutose obtida experimentalmente e a massa total adicionada.

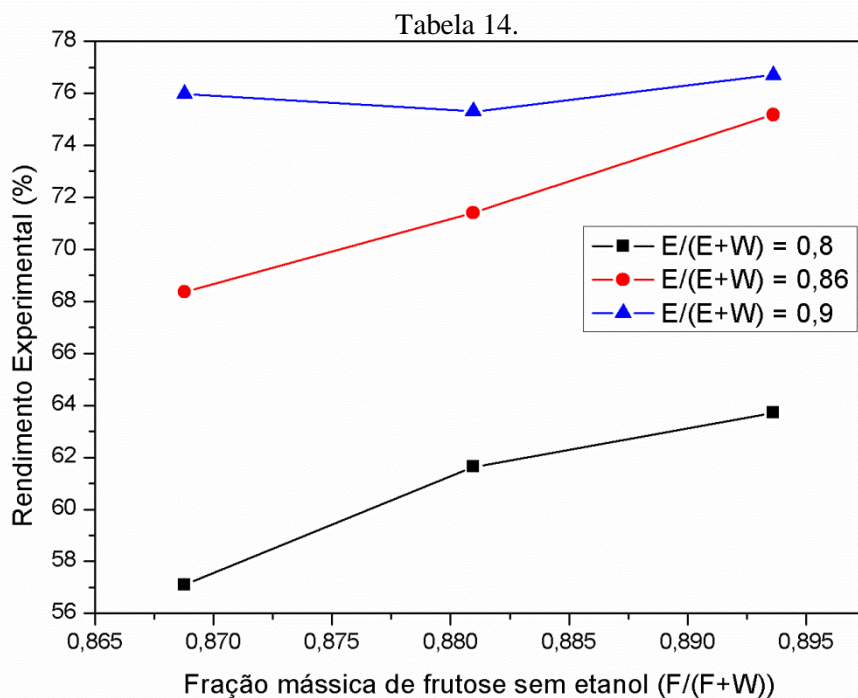
Tabela 14: Resultados das bateladas de cristalização. T^{sat} é a temperatura de saturação, F a massa de frutose, E a massa de etanol e A a massa de água.

Experimento	Fração mássica de etanol no solvente (E/(E+A))	Fração mássica de frutose sem etanol (F/(F+A))	T^{sat} sem etanol (°C)	Rendimento calculado (%)	Rendimento experimental (%)
1		0,869	50,5	58,56	57,10
2	0,80	0,881	55,0	62,93	61,64
3		0,894	60,0	68,36	63,71
4		0,869	50,5	70,63	68,37
5	0,86	0,881	55,0	73,73	71,41
6		0,894	60,0	76,86	75,17
7		0,869	50,5	78,04	75,98
8	0,90	0,881	55,0	80,35	75,30
9		0,894	60,0	83,68	76,70

Fonte: Acervo próprio com resultados de SILVA, 2010.

Os resultados das bateladas de cristalização mostram que, para cada composição de solvente, quanto maior a fração mássica inicial de frutose, maiores os rendimentos, como é esperado. No entanto, a temperatura de saturação é maior também, provocando uma maior demanda energética do processo. O rendimento experimental, em geral, resultou em valores inferiores aos calculados, tal fato pode ser atribuído a fatores como a cinética das reações de equilíbrio químico já que, apesar de haver diversos tautômeros da frutose em solução, apenas a forma β -D-frutopiranosose existe na forma sólida. Os tempos de batelada poderiam ser aumentados para um aumento do rendimento, entretanto, ensaios prévios realizados por Silva (2010) mostraram que acima de quatro horas, é necessário um grande aumento no tempo de batelada para ocasionar um pequeno aumento no rendimento, sendo o tempo utilizado o tempo ótimo de batelada. A Figura 27 apresenta os rendimentos experimentais para cada composição de solvente para diferentes frações mássicas iniciais de frutose sem etanol.

Figura 27: Rendimentos da cristalização em diferentes composições. F , E e A são os mesmos da



Fonte: Acervo próprio com resultados de SILVA, 2010.

Fica evidenciado que melhores rendimentos são obtidos com o solvente mais concentrado em etanol e que, quanto maior a concentração de etanol, os rendimentos se tornam quase independentes da fração mássica de frutose, por causa do excesso de etanol. Como se esperava, portanto, é interessante conduzir o processo de cristalização com o solvente mais concentrado em etanol. Além disso, baseado no fato da solução de frutose se tornar altamente viscosa em grandes frações de açúcar, torna-se vantajoso trabalhar com soluções de frutose não tão concentradas.

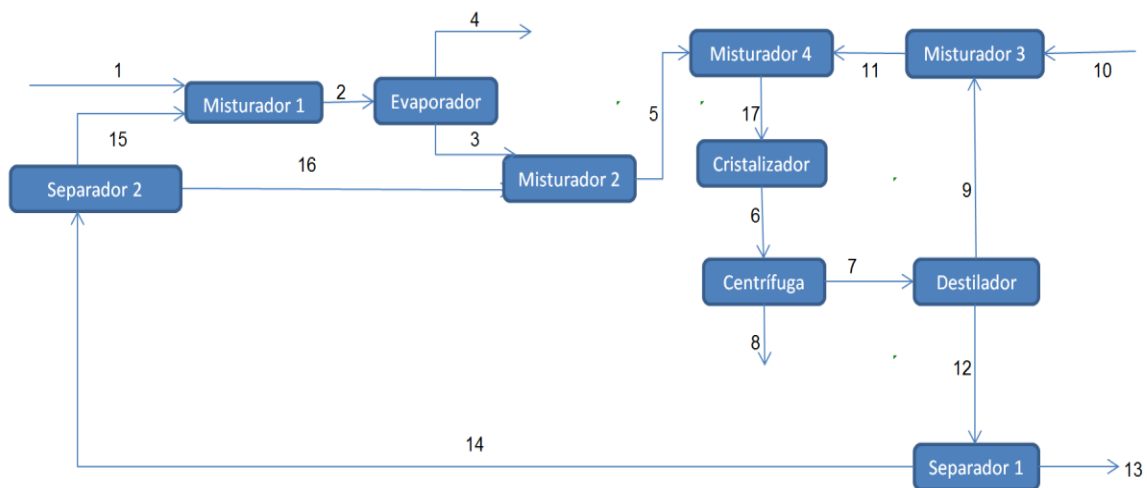
Analisando os dados de cristalização e levando em consideração as condições que levam a melhores resultados, conforme discutido, tem-se que, com fração de etanol 0,9 no solvente e fração mássica de frutose sem etanol de 0,869, alcança-se um rendimento de 76%. Adotando uma base de cálculo de 100 kg de frutose em solução, tem-se, portanto, 76kg de frutose cristalizada. Com a fração mássica de etanol no solvente de 0,9, para uma produção de 76kg de frutose cristalina são necessários 135,95 kg de etanol, ou seja, 1,79 kg de etanol para cada kg de frutose cristalina produzida. Considerando os custos de frutose e etanol da Tabela 10 no item 2.4.2, respectivamente 1,061 e 0,861 US\$/kg tem-se um custo de US\$ 1,54 em etanol para cada kg de frutose cristalina produzida, ou seja, US\$ 1,54 de etanol gasto para um rendimento em frutose cristalina de US\$ 1,061. A adição de etanol gera as condições necessárias à efetiva cristalização da frutose por resfriamento, com rendimentos superiores a 70% em massa cristalizada, todavia, a adição de antissolvente ao processo gera também um custo adicional ao mesmo. Como era esperado, o processo de cristalização sem a recuperação do antissolvente é inviável economicamente. Portanto, após o estudo das melhores condições de processo para a cristalização ocorrer, a próxima etapa do trabalho é a integração do processo de cristalização à separação e reuso do etanol, etapa crucial à viabilidade do processo.

Além do fator econômico, há um ponto ainda mais importante: a excessiva quantidade de etanol necessária ao processo, se não separada e reutilizada, gera um resíduo que não pode ser descartado no meio ambiente. Portanto, o etanol deve ser destilado e reciclado ao processo originando, por outro lado, uma solução aquosa da frutose não cristalizada que também pode ser reciclada ao processo. O desenvolvimento do sistema integrado para produção da frutose cristalina é de suma importância para torna-la viável econômica e ambientalmente, via cristalização por resfriamento associado à adição do antissolvente etanol. Os resultados de cada uma das etapas do desenvolvimento são apresentados a seguir.

4.3.1 Balanços de massa

Os balanços de massa foram efetuados a partir de numeração prévia das correntes e inserção de misturadores e separadores de corrente, a fim de organizar e facilitar os cálculos do balanço de massa. A Figura 28 ilustra o diagrama de blocos utilizado no Microsoft Excel® 2010 para efetuação dos cálculos.

Figura 28: Diagrama de blocos do Microsoft Excel.



Fonte: Acervo próprio.

A nomenclatura das frações mássicas das correntes seguiu o padrão apresentado na Tabela 15:

Tabela 15: Nomenclatura de correntes e composições.

Componente 1:	Água
Componente 2:	Etanol
Componente 3:	Frutose
Componente 4:	Frutose Sólida
x_{ij}	i =corrente
	j =componente
F_i	Vazão mássica

Fonte: Acervo próprio.

Todas as vazões foram divididas pela vazão de produção de frutose cristalina. Portanto, todas as vazões estão computadas como kg/kgFc (sendo Fc a frutose cristalizada). Os cálculos do balanço de massa para uma condição determinada de processo serão detalhados a seguir. Algumas das variáveis de processo devem ser fixadas para efetuarem-se os cálculos dos balanços de massa do processo global. Para o exemplo que será apresentado, foram fixados: a concentração de frutose na corrente de alimentação do sistema (x_{13}), informação que será definida nos estudos de produção do gluconato de cálcio a partir da sacarose; a vazão e as frações da corrente de entrada no cristalizador, condições que levaram aos melhores resultados dos ensaios de cristalização em batelada (SILVA, 2010); a concentração de frutose solúvel na corrente de saída do cristalizador, de acordo com a curva de solubilidade a 30°C, temperatura fixa de saída do cristalizador; as razões dos dois *splitters*, 10% de purga e 32% da solução alimentada à montante do evaporador; a razão de refluxo da coluna de destilação, neste exemplo com três vezes o R_{\min} calculado; as pressões de operação do evaporador e da coluna,

limitando as temperaturas a um máximo de 100°C, de acordo com os resultados do item 4.2; o valor mínimo para a fração de topo do etanol na coluna, 0,96 neste exemplo e; a fração de fundo do etanol na coluna, 0,01. Os valores das variáveis encontram-se na Tabela 16:

Tabela 16: Condições de processo fixadas.

Parâmetro	Valor
x_{13}	0,25
F_{17} (kg/kgFc)	3,17
x_{171}	0,0602
x_{172}	0,5415
x_{173}	0,3983
x_{174}	0,0000
x_{63}	0,0825
F_{13}/F_{12}	0,10
F_{15}/F_{14}	0,32
R	4,97
P_{dest} (mmHg)	274
P_{evap} (mmHg)	141
x_{92}^{min}	0,96
x_{122}	0,01

Fonte: Acervo próprio.

O desenvolvimento dos cálculos de balanço de massa inicia-se com a determinação dos valores de vazão e composição da corrente 17, valores tidos como ótimos para os estudos de cristalização em batelada (SILVA, 2010) e utilizados como entrada do cristalizador em operação contínua. A temperatura de saída do cristalizador foi fixada em 30°C e, de acordo com a curva de solubilidade da frutose no solvente misto nas proporções de entrada no cristalizador, tem-se o valor da fração solúvel de frutose na corrente de saída do cristalizador. Considerou-se o valor da umidade retida na centrífuga de separação da frutose sólida como 1% da solução em massa. Tal valor depende do projeto da centrífuga e este valor foi utilizado em todos os cálculos do presente trabalho. Os resultados dos cálculos do balanço de massa do conjunto cristalização + separação são apresentados na Tabela 17:

Tabela 17: Balanços de massa do conjunto cristalização + centrífuga.

CRISTALIZAÇÃO		CENTRÍFUGA	
$F_{17} \text{ (in)} =$	3,166	$F_6 \text{ (in)} =$	3,166
		$F_7 \text{ (out)} =$	2,145
$F_6 \text{ (out)} =$	3,166	$F_8 \text{ (out)} =$	1,022
x_{171}	0,060	x_{61}	0,060
x_{172}	0,542	x_{62}	0,542
x_{173}	0,398	x_{63}	0,082
x_{174}	0,000	x_{64}	0,316
		x_{71}	0,088
		x_{72}	0,791
		x_{73}	0,121
		x_{74}	0,000
x_{61}	0,060	x_{81}	0,002
x_{62}	0,542	x_{82}	0,017
x_{63}	0,082	x_{83}	0,003
x_{64}	0,316	x_{84}	0,979

Fonte: Acervo próprio.

A próxima etapa de processo é a destilação. Com os valores de entrada da destilação, foi calculado o $R_{mín}$ (1,66) e fixou-se o valor de R em $3 \cdot R_{mín}$, e a pressão de operação da coluna (272 mmHg, mantendo a temperatura de fundo da coluna dentro do limite de 100°C). Com tais valores, juntamente com os valores de fração de etanol no fundo e mínima no topo, fixados segundo a Tabela 16 e utilizando as Equações 59, 60, 63 e 64, a coluna de destilação foi calculada possuindo 18 estágios de equilíbrio, temperatura de topo de 54,8°C e fração de etanol no topo de 0,961. Tal fração de etanol no topo é possível graças à influência da presença de frutose na coluna de destilação. Os cálculos de equilíbrio na coluna foram realizados utilizando o coeficiente de atividade calculado pelo método semiempírico A-UNIFAC, que, conforme apresentado no item 4.2, é um método promissor à realização dos cálculos do sistema ternário.

Com as razões dos *spliters* fixadas nos valores de 10% de purga, valor fixado e que dependerá da quantidade de impurezas presentes no processo, de 32% de alimentação do reciclo a montante do evaporador, foram calculados os balanços de massa em tais equipamentos. Finalmente, definindo o *make up* de etanol, pelo balanço global do componente, como sendo a soma das quantidades de etanol presente nas correntes de saída da frutose sólida (8), de purga (13) e de vapor do evaporador (4), calcula-se a corrente 10, neste caso composta de etanol anidro. A Tabela 18 apresenta os resultados dos balanços de massa para a destilação, para os *spliters* e para o misturador 3:

Tabela 18: Balanço de massa na coluna de destilação, *spliters* e misturador 3.

DESTILAÇÃO		MISTURADOR 3		SEPARADOR 1	
F_7 (in) =	2,145	F_9 (in) =	1,762	F_{12} (in) =	0,383
F_9 (out) =	1,762	F_{10} (in) =	0,019	F_{13} (out) =	0,038
F_{12} (out) =	0,383	F_{11} (out) =	1,781	F_{14} (out) =	0,344
x_{71}	0,088	x_{91}	0,039	F_{13}/F_{12} =	0,10
x_{72}	0,791	x_{92}	0,961		
x_{73}	0,121	x_{93}	0,000		
x_{74}	0,000	x_{94}	0,000		
				SEPARADOR 2	
x_{91}	0,039	x_{101}	0,000	F_{14} (in) =	0,344
x_{92}	0,961	x_{102}	1,000	F_{15} (out) =	0,110
x_{93}	0,000	x_{103}	0,000	F_{16} (out) =	0,234
x_{94}	0,000	x_{104}	0,000	F_{15}/F_{14} =	0,32
x_{121}	0,309	x_{111}	0,038		
x_{122}	0,010	x_{112}	0,962		
x_{123}	0,676	x_{113}	0,000		
x_{124}	0,000	x_{114}	0,000		

Fonte: Acervo próprio.

Através do balanço global de massa da frutose, sendo conhecida a concentração da solução de alimentação do sistema, calcula-se a vazão de tal corrente (corrente 1). Com os valores de vazão e composição na corrente de alimentação e com os valores da corrente 15, cuja vazão foi calculada anteriormente (Tabela 18) e composição é a mesma da corrente 12, calcula-se, através do balanço de massa no misturador 1, a vazão e a composição da corrente de entrada no evaporador (2). Passando ao misturador 4, as correntes 17, de saída, e 11, de entrada, estão totalmente determinadas, podendo calcular os valores da corrente 5. Com tais valores, juntamente com os valores da corrente 16, calcula-se a corrente 3, de saída do evaporador. Com o balanço de massa no evaporador, Equações 45 e 46, obtêm-se os valores de vazão e concentração de sua corrente de vapor (4). A Tabela 19 apresenta os valores dos cálculos para os misturadores e para o evaporador:

Tabela 19: Balanço de massa no evaporador e nos misturadores 1, 2 e 4.

MISTURADOR 1		EVAPORADOR		MISTURADOR 2		MISTURADOR 4	
F_1 (in) =	4,114	F_2 (in) =	4,224	F_3 (in) =	1,152	F_5 (in) =	1,386
F_{15} (in) =	0,110	F_3 (out) =	1,152	F_{16} (in) =	0,234	F_{11} (in) =	1,781
F_2 (out) =	4,224	F_4 (out) =	3,073	F_5 (out) =	1,386	F_{17} (out) =	3,166
x_{11}	0,750	x_{21}	0,738	x_{31}	0,043	x_{51}	0,088
x_{12}	0,000	x_{22}	0,000	x_{32}	0,000	x_{52}	0,002
x_{13}	0,250	x_{23}	0,261	x_{33}	0,958	x_{53}	0,910
x_{14}	0,000	x_{24}	0,000	x_{34}	0,000	x_{54}	0,000
x_{151}	0,309	x_{31}	0,043	x_{161}	0,309	x_{111}	0,038
x_{152}	0,010	x_{32}	0,000	x_{162}	0,010	x_{112}	0,962
x_{153}	0,676	x_{33}	0,958	x_{163}	0,676	x_{113}	0,000
x_{154}	0,000	x_{34}	0,000	x_{164}	0,000	x_{114}	0,000
x_{21}	0,738	x_{41}	1,000	x_{51}	0,088	x_{171}	0,060
x_{22}	0,000	x_{42}	0,000	x_{52}	0,002	x_{172}	0,542
x_{23}	0,261	x_{43}	0,000	x_{53}	0,910	x_{173}	0,398
x_{24}	0,000	x_{44}	0,000	x_{54}	0,000	x_{174}	0,000

Fonte: Acervo próprio.

A partir dos cálculos dos balanços de massa determinaram-se as vazões e as composições de todas as correntes de processo do sistema, sendo possível, então, efetuarem-se os cálculos dos balanços de energia.

4.3.2 Balanços de energia

Os balanços de energia foram efetuados com a finalidade de se calcular as necessidades energéticas do sistema, possibilitando, com uma análise de custos preliminar, determinar os custos das utilidades e comparar diferentes formas de operação do sistema. Os balanços de energia em regime permanente visam, portanto, o cálculo das energias necessárias às operações de troca térmica, a citar a evaporação, a cristalização e na coluna de destilação, o refeedor e o condensador.

A primeira etapa dos cálculos do balanço de energia foi a determinação das entalpias de cada uma das correntes envolvidas nas operações unitárias. Para isso, são necessários os cálculos das temperaturas das correntes e a determinação dos calores específicos a pressão constante (C_p) de cada uma delas. Os cálculos de algumas temperaturas, tais como as de saída do evaporador, as internas e de saída da coluna, foram efetuados utilizando os coeficientes de atividade calculados pelo método A-UNIFAC, que se mostrou promissor nos cálculos do equilíbrio do sistema ternário, conforme descrito no item 4.1. As temperaturas de

algumas correntes foram fixadas, como as correntes 1 e 10 de entrada no sistema, ambas fixadas em 25°C. A partir destas, o restante das correntes pôde ser calculado. O cálculo do calor necessário ao evaporador foi realizado utilizando a equação 54, do item 2.4.1 na forma:

$$q_{evap} = F_3 h_3 + F_4 H_4 - F_2 h_2 \quad (75)$$

Com as vazões em kg/kgFc (ou g/gFc) e as entalpias em J/g, o calor resultante estará em J/gFc, ou, de forma equivalente, kJ/kgFc. A Tabela 20 apresenta os valores das variáveis utilizadas no cálculo do calor necessário ao evaporador. A temperatura da corrente 2 foi calculada através do balanço de energia no misturador 1, a partir das temperaturas conhecidas das correntes 1 e 15. As temperaturas das correntes 3 e 4 foram calculadas pela temperatura de equilíbrio da solução no evaporador. Com base nos calores específicos das substâncias puras da Tabela 9, nas composições das correntes da Tabela 19, calcularam-se os calores específicos e entalpias das correntes com base nas Equações 48 até 53.

Tabela 20: Temperaturas, calores específicos e entalpias das correntes do evaporador.

Corrente	T (°C)	Cp (J/g.K)	h (J/g)
2	26,96	3,56	96,01
3	99,13	1,94	190,78
4	99,13	1,93	2751,23

Fonte: Acervo próprio.

Portanto, o calor necessário à operação do evaporador, calculado pela Equação 54, é de:

$$q_{evap} = 8.267,48 \text{ kJ/kgFc}$$

O calor a ser retirado do cristalizador será calculado segundo a equação 58 do item 2.4.1 na forma:

$$q_{crist} = F_6 C p_6 T_6 + (F_8 \cdot x_{84}) h_c - F_{17} C p_{17} T_{17} \quad (76)$$

sendo $F_8 \cdot x_{84}$ a massa de cristais de frutose, h_c o calor de cristalização da frutose, igual a 50,24 J/g (HENDRICKS *et al.*, 1934). A temperatura T_6 foi fixada em 30°C, a T_{17} , igual a 74,08°C, foi calculada através das misturas das correntes 5 e 11, sendo as temperaturas destas correntes calculadas a partir das temperaturas conhecidas das correntes 3, 16 (temperatura considerada igual à da corrente 12), 10 e 9. Os calores específicos das correntes 6 e 17 foram calculados utilizando a Equação 44, a partir dos valores para substâncias puras da Tabela 9 e utilizando as composições das correntes, apresentados na Tabela 17, como sendo iguais a 2,08 e 2,25 J/g°C, respectivamente.

E, portanto, o resultado é:

$$q_{\text{cris}} = 559,19 \text{ kJ/kgFc}$$

Lembrando que este é o calor a ser retirado do sistema. O cristalizador deve trocar calor com um fluido chamado de água fria, uma água de processo com temperaturas entre 10 e 25°C (SINNOT, 2005).

Finalmente, na coluna de destilação, é necessário calcular o calor fornecido ao refulvador e o calor retirado do condensador. Tais calores podem ser calculados, de acordo com as equações 62 e 66 do item 2.4.1, nas formas:

$$q_c = (L + F_9)h_9 - VH_n \quad (77)$$

$$q_r = (F_{12} - L')(h_{12} - H_{12}) \quad (78)$$

sendo L, V, L' e V', respectivamente, as correntes de líquido e vapor na região de retificação e de esgotamento e o subscrito *n* refere-se ao *n*ésimo estágio de equilíbrio da coluna, no presente cálculo é o 18º estágio, pois os estágios da coluna foram numerados de baixo para cima. Os valores das vazões internas, temperaturas, calores específicos e entalpias são apresentados na Tabela 21, onde o subscrito 18 refere-se ao estágio de equilíbrio mais próximo ao condensador e o subscrito 1 refere-se ao estágio de equilíbrio mais próximo ao refulvador. O cálculo das temperaturas foi realizado utilizando os coeficientes de atividades calculados com o A-UNIFAC. Os calores específicos das correntes líquidas foram calculados a partir da Equação 44 utilizando as composições de cada uma das correntes apresentadas na Tabela 18 e os valores para substâncias puras da Tabela 9. As entalpias das correntes líquidas foram calculadas utilizando a Equação 48 enquanto na fase vapor, foram utilizadas as Equações de 51 a 53, juntamente com a Equação 48 para o cálculo do último termo da Equação 53.

Tabela 21: Temperaturas, Cps e entalpias das correntes da coluna de destilação.

Corrente	T (°C)	Cp (J/g.K)	h (J/g)	Vazão (kg/kgFc)
9	54,94	2,42	133,06	1,762
L ₁₆	54,94	2,42	133,06	8,757
V ₁₆	54,94	-	1026,29	10,519
12	99,65	2,56	255,73	0,383
L' ₁	99,65	2,56	255,73	10,902
V' ₁	99,65	-	1319,41	10,519

Fonte: Acervo próprio.

A partir destes valores, os calores retirado do condensador e fornecido ao refervedor são, respectivamente:

$$q_c = 9.395,91 \text{ kJ/kgFc}$$

$$q_r = 11.188,90 \text{ kJ/kgFc}$$

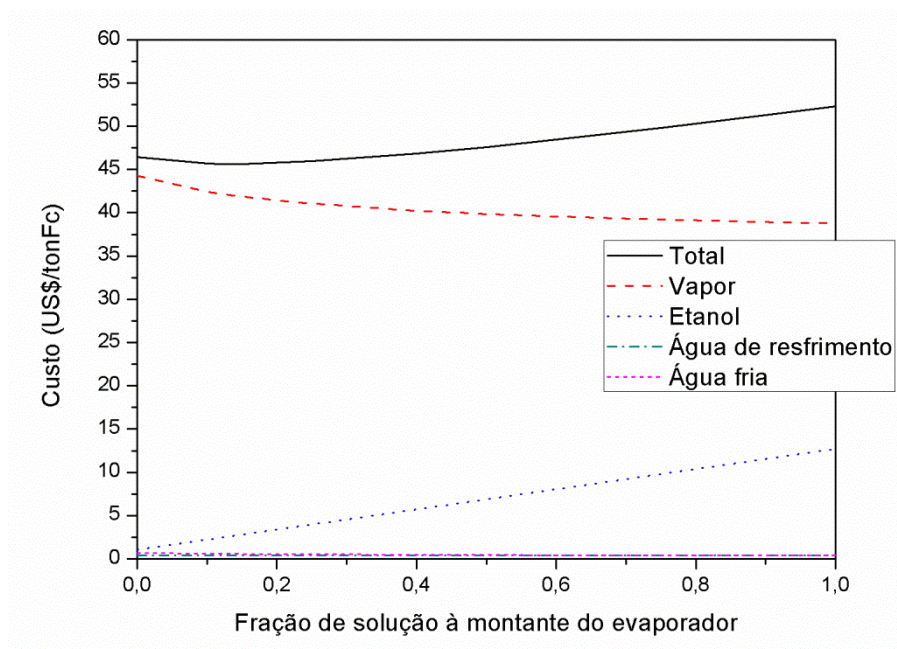
O condensador deve ser provido de troca térmica com a chamada água de processo, água de retorno da torre de resfriamento que deve estar entre 30 e 45°C e o refervedor deve ser provido de troca térmica com vapor de processo saturado.

4.3.3 Avaliação das formas de operação do processo

Estudo preliminar do Evaporador e seu impacto no processo

Baseando na discussão dos resultados da cristalização, a operação do cristalizador foi fixada com a fração mássica de etanol no solvente igual a 0,9 e a fração mássica de frutose na solução aquosa, antes da adição do etanol, igual a 0,869. Em uma primeira análise, com o objetivo de se estudar a operação do evaporador e seu impacto no processo isoladamente, foi estabelecida uma condição arbitrária de processo. A operação de destilação na coluna foi especificada, à pressão de 760 mmHg, com frações mássicas de etanol no topo de 0,95, baseado no azeótropo água/etanol, e de fundo com o valor arbitrário de 0,03. Com estas considerações, foi possível analisar a influência dos valores estipulados para o divisor de fluxo da linha 14 nos custos do processo. A razão F_{15}/F_{14} representa a fração da solução aquosa de frutose de reciclo alimentada a montante do evaporador e foi utilizada para analisar o sistema. Os custos das utilidades e do etanol repostos ao processo foram determinados utilizando os valores da Tabela 10, que apresenta os custos por quantidade de energia gerada e as quantidades de energia, calculadas de maneira similar ao item 4.2, resultando, portanto, nos custos por utilidade ou etanol em dólares por tonelada de frutose cristal produzida (US\$/tonFc). A Figura 29 apresenta a influência de cada um dos custos individuais na soma dos mesmos à pressão de 67,5mmHg, menor pressão de trabalho dos ensaios de evaporação no laboratório.

Figura 29: Influência de cada custo a 67,5mmHg no evaporador.



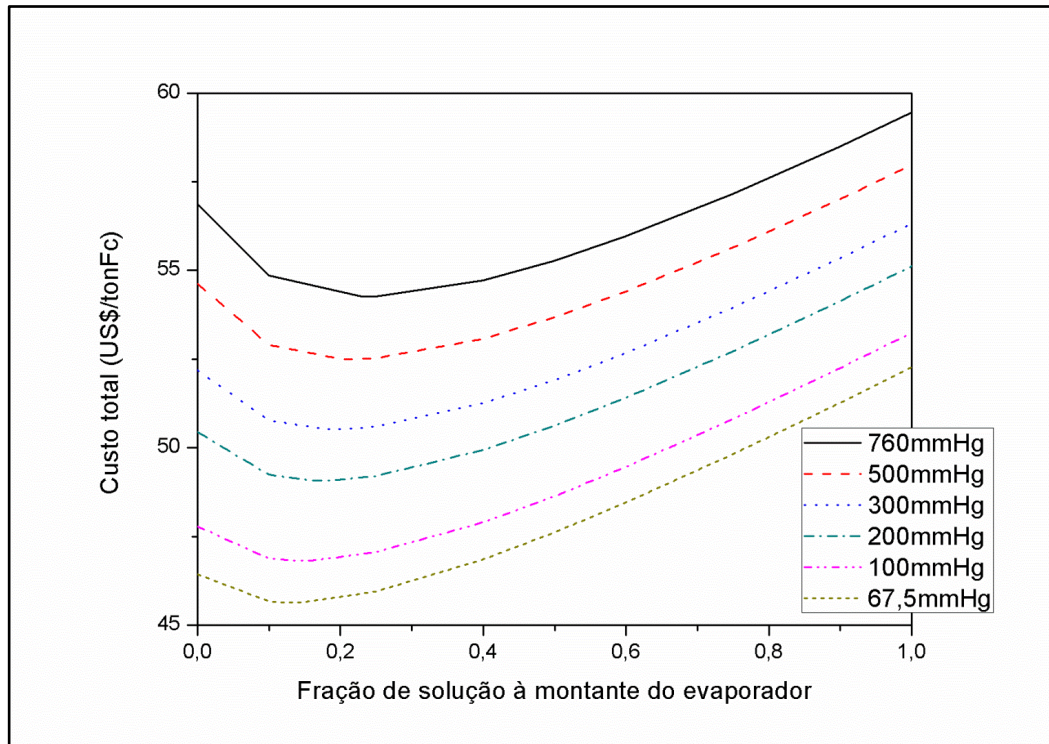
Fonte: Acervo próprio.

Os custos do vapor e do etanol são os mais significantes ao processo, enquanto os custos gerados pelas águas fria e de resfriamento são menos representativos. O custo do vapor decresce enquanto o custo do etanol cresce com o aumento da fração de solução alimentada a montante do evaporador. Com uma maior fração da solução de reciclo, corrente 14 do fluxograma da Figura 1, alimentada a jusante do evaporador, corrente 16, maior será a energia dispendida pelo evaporador, pois como a corrente 16 é uma corrente diluída, mais concentrada terá que ser a corrente 3, de saída do evaporador, para que quando misturadas, resultem em um mesmo resultado de concentrações de entrada no cristalizador. Por outro lado, alimentando uma fração maior da corrente 14 a montante do evaporador, corrente 15, tem-se perda do etanol presente nesta corrente por evaporação, no entanto, menos concentrada terá que ser a corrente 3 e, portanto, menores as necessidades energéticas do evaporador.

Além disso, o etanol alimentado ao evaporador é, em grande parte, evaporado juntamente com a água, podendo gerar um problema ambiental dependendo da sua fração na corrente de vapor (corrente 4). No presente trabalho, tal concentração é tão pequena, como mostram os resultados da Tabela 19 que não se espera tal impacto. Com o decréscimo da vazão alimentada a montante do evaporador, o custo com a água fria diminui também, pois, quanto menor a temperatura no evaporador, menor será a temperatura da corrente de entrada na cristalização, dispendendo menos energia com o resfriamento. A curva da Figura 29 foi elaborada com um vácuo bastante grande, comparável aos valores obtidos em laboratório. Conforme se aumenta a pressão de operação do evaporador, maior será a curva do *custo total*,

soma dos custos considerados no cálculo, entretanto, sempre haverá um ponto de custo mínimo, sendo este um ponto ótimo de operação. A Figura 30 apresenta uma comparação do somatório dos custos das utilidades e do etanol em diferentes pressões de operação do evaporador.

Figura 30: Somatório dos custos de utilidades e insumos a diferentes pressões de operação do evaporador.



Fonte: Acervo próprio.

Pode-se, com este tipo de curva, efetuar uma análise para o caso de haver, durante a operação da planta, uma oscilação em algum dos preços. Por exemplo, se o vapor ficar mais barato, o custo mínimo deverá ser encontrado em regiões de menor valor de F_{15}/F_{14} . Isto ocorre, porque, com a diminuição do preço do vapor, maior é a importância do etanol, havendo um deslocamento da curva para a região de menores perdas de etanol. É esperado, ainda, que esta influência seja notadamente maior a menores pressões de operação do evaporador, pois, quanto maior a pressão, maior a temperatura de equilíbrio da solução sendo evaporada e, portanto, maior será a influência do custo do vapor de aquecimento, sendo a influência do etanol menor. Esta análise pode ser feita para oscilações em qualquer um dos preços avaliados.

Avaliação de condições de operação do sistema global

Os estudos de integração do sistema global iniciaram-se do processo de destilação, pois, visto que as condições de operação do cristizador são fixas, a entrada da coluna de destilação terá sempre o mesmo valor, sendo, portanto, um bom ponto de partida.

Para cada caso específico de destilação, tem-se um valor mínimo para a taxa de refluxo. Este valor deve ser calculado previamente ao detalhamento da operação de destilação. Os valores dos parâmetros utilizados no cálculo de q , pela Equação 69, são apresentados na Tabela 22. As frações de entrada na coluna, x_{9i} foram transformadas para base molar, os calores específicos e de vaporização individuais são os apresentados na Tabela 9 e o calor específico da solução foi calculado utilizando a Equação 44:

Tabela 22: Parâmetros para cálculo de q .

Componente	x_{9i}	x_{9i} molar	λ (J/g)	C_p (J/g.K)	C_p (J/mol.K)
Etanol	0,791	0,756	838,26	2,35	108,26
Água	0,088	0,215	2256,27	4,22	75,96
Frutose aq.	0,121	0,029	-	1,82	328,29
Solução					107,80

Fonte: Acervo próprio.

Sendo a temperatura da alimentação de 30°C e a de ebulição da solução nas condições de alimentação de 79,8°C, os calores calculados são:

$$q_{\text{LATENTE}} = 39060,19 \text{ J}$$

$$q_{\text{SENSÍVEL}} = 5368,40 \text{ J}$$

E, portanto, pela Equação 69:

$$q = 44428,59/39060,19 = 1,137$$

Para a utilização da Equação de Underwood para o cálculo da taxa de refluxo mínimo em sistemas multicomponente, primeiramente, foi calculada a volatilidade relativa dos compostos em relação a um composto de referência, escolhido como a água. Foram utilizados dados calculados pelo método A-UNIFAC de composição do vapor (y) em função da composição do líquido (x) nas condições da alimentação da destilação. A partir destes dados, calculou-se a volatilidade relativa pela expressão:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (79)$$

Os parâmetros e resultados do cálculo são apresentados na Tabela 23:

Tabela 23: Cálculo da volatilidade relativa.

Comp.	x	y	$\alpha_{i,A}$
Etanol	0,791	0,927	1,418
Água	0,088	0,073	1
Frutose	0,121	0,000	0

Fonte: Acervo próprio.

Com os valores de q e das volatilidades relativas calculados, pôde-se calcular o valor de θ , através da Equação 71, como sendo igual a:

$$\theta = 1,0413$$

Com este valor, foi possível o cálculo do R_{\min} para cada uma das condições de processo utilizando a Equação 70. A Tabela 24 apresenta os valores calculados para uma fração mínima de etanol no destilado (y_{92}^{\min}) de 0,97, variando a fração de vapor no fundo da coluna. É importante destacar que, segundo o método preditivo A-UNIFAC, tal composição é possível devido à presença de frutose na coluna. A vazão de refluxo foi variada nos valores R_{\min} , $1,2 * R_{\min}$, $2 * R_{\min}$ e $3 * R_{\min}$ com R_{\min} calculado no valor de 1,92. Foram fixadas as pressões de operação, tanto da coluna quanto do evaporador (neste caso, fixada em 165 mmHg), para que se tivesse, com a utilização do mínimo vácuo possível, a operação dentro do limite de 100°C, evitando a formação de características indesejáveis ao processo como descrito no item 4.2. Com tais dados, foi possível calcular a fração de etanol no destilado e os custos com as energias necessárias ao processo e com a reposição de etanol, considerando, em uma primeira análise, o *make up* de etanol sendo realizado com etanol anidro.

Tabela 24: Parâmetros calculados para fração mínima de etanol no destilado de 0,97 com R_{\min} igual a 1,92.

Coluna de destilação						Custos em US\$/kgFc				
x_{122}	R	P (mmHg)	n° estágios	T_1 (°C)	T_n (°C)	US\$ _{VAP.}	US\$ _{ÁG . FRIA}	US\$ _{ÁG . RESF.}	US\$ _{ET}	US\$ _{TOTAL}
0,1	2* R_{\min}	646,00	56	99,58	74,44	0,0392	0,0006	0,0013	0,0285	0,0696
	3* R_{\min}	646,00	28	99,53	74,45	0,0493	0,0006	0,0018	0,0285	0,0802
0,03	2* R_{\min}	395,00	53	99,99	62,99	0,0400	0,0006	0,0013	0,0188	0,0607
	3* R_{\min}	395,00	27	100,00	62,95	0,0508	0,0006	0,0018	0,0188	0,0720
0,01	2* R_{\min}	296,40	49	99,48	56,65	0,0403	0,0006	0,0013	0,0161	0,0583
	3* R_{\min}	296,40	27	96,78	56,67	0,0508	0,0006	0,0018	0,0161	0,0694

Fonte: Acervo próprio.

Utilizando os valores de R_{\min} e $1,2*R_{\min}$, não se pôde calcular uma coluna viável ao serviço desejado. Em uma primeira análise, nota-se uma diminuição do custo total, diminuindo a fração de etanol no fundo da coluna e um aumento do mesmo com o aumento da razão de refluxo. Tais valores eram esperados, pois, quanto menor a fração de etanol no fundo da coluna, menos etanol é perdido, sendo seu custo diminuído e aumentando a razão de refluxo aumentam-se as vazões dentro da coluna, aumentando os custos das utilidades de troca térmica do refeedor e do condensador.

A Tabela 25 apresenta os resultados para a fração mínima de etanol no topo (y_{92}^{\min}) de 0,96. A pressão de operação do evaporador, neste caso, foi de 140 mmHg e o R_{\min} 1,66.

Tabela 25: Parâmetros calculados para fração de etanol no destilado de 0,96 com R_{\min} igual a 1,66.

Coluna de destilação						Custos em US\$/kgFc				
x_{122}	R	P (mmHg)	n° estágios	T_1 (°C)	T_n (°C)	US\$ _{VAP.}	US\$ _{ÁG . FRIA}	US\$ _{ÁG . RESF.}	US\$ _{ET}	US\$ _{TOTAL}
0,1	2* R_{\min}	623,20	26	99,84	73,58	0,0358	0,0006	0,0012	0,0277	0,0653
	3* R_{\min}	623,20	18	99,84	73,55	0,0440	0,0006	0,0016	0,0279	0,0741
0,03	2* R_{\min}	364,80	26	99,71	61,21	0,0363	0,0006	0,0012	0,0186	0,0567
	3* R_{\min}	364,80	18	99,71	61,17	0,0452	0,0006	0,0016	0,0186	0,0660
0,01	2* R_{\min}	273,60	25	99,65	54,92	0,0365	0,0006	0,0012	0,0160	0,0543
	3* R_{\min}	273,60	18	99,65	54,94	0,0454	0,0006	0,0016	0,0160	0,0637

Fonte: Acervo próprio.

Em comparação com os dados da Tabela 24 para fração mássica de 0,97 de etanol no topo, nota-se uma diminuição da somatória dos custos de operação. Isto, devido ao fato de, no caso da fração de topo 0,96, a razão de refluxo mínima ser menor, dispendendo

menos energia com as trocas térmicas na coluna. Além disso, o etanol de topo não é perdido, não significando um aumento do custo do etanol com a diminuição da fração de topo. Outro ponto positivo é o tamanho da coluna, visto que, os números de estágios da fração 0,97 são menos viáveis à construção de uma coluna de destilação de etanol do que trabalhando com a fração de topo 0,96. Neste cálculo, com a razão de refluxo de $3 \cdot R_{\min}$, temos colunas com menos de 20 estágios de equilíbrio, números condizentes com um projeto de coluna de destilação de etanol. Entretanto, obteve-se um aumento nos valores de vácuo utilizados tanto na coluna, quanto no evaporador. Tal fato geraria um custo adicional no que diz respeito aos equipamentos, projetados para suportar tal pressão a menos que se considere um sistema de vácuo composto, por exemplo, por uma bomba de vácuo ligada a um tanque pulmão, com regulagem via sistema de controle de pressão. Neste caso não se geraria um custo maior utilizando maior quantidade do vácuo já disponível na planta.

A Tabela 26 apresenta os valores calculados para uma fração de etanol no topo da coluna de 0,95. A pressão de operação no evaporador, nesta situação, seria de 130 mmHg e o R_{\min} igual a 1,37.

Tabela 26: Parâmetros calculados para fração de etanol no destilado de 0,95 com R_{\min} igual a 1,37.

Coluna de destilação						Custos em US\$/kgFc				
x_{122}	R	P (mmHg)	n° estágios	T1 (°C)	Tn (°C)	US\$ _{VAP.}	US\$ _{ÁG . FRIA}	US\$ _{ÁG . RESF.}	US\$ _{ET}	US\$ _{TOTAL}
0,1	$2 \cdot R_{\min}$	585,20	18	99,72	72,03	0,0321	0,0006	0,0010	0,0271	0,0609
	$3 \cdot R_{\min}$	585,20	13	99,72	72,04	0,0390	0,0006	0,0014	0,0271	0,0682
0,03	$2 \cdot R_{\min}$	334,40	18	99,74	59,28	0,0325	0,0006	0,0010	0,0184	0,0525
	$3 \cdot R_{\min}$	334,40	13	99,75	59,25	0,0394	0,0006	0,0014	0,0184	0,0599
0,01	$2 \cdot R_{\min}$	243,20	18	99,56	52,42	0,0326	0,0006	0,0010	0,0160	0,0502
	$3 \cdot R_{\min}$	243,20	13	99,56	52,42	0,0396	0,0006	0,0014	0,0160	0,0576

Fonte: Acervo próprio.

Nesta terceira situação, com a concentração de topo de etanol com um mínimo de 0,95, o número de estágios necessários à destilação é ainda menor, viabilizando o projeto da coluna de destilação já com a razão de refluxo de $2 \cdot R_{\min}$, sendo a operação com estes valores melhores ao processo. Mais uma vez, tem-se um aumento do valor de vácuo utilizado em comparação à situação anterior, à concentração de topo de 0,96, ocasionando um aumento dos preços dos equipamentos utilizados. Apesar de o somatório dos custos com utilidades e matérias-primas ser menor, não se pode concluir que tal situação seja melhor do que as anteriores. A comparação, em uma etapa de projeto, deverá ser feita levando em consideração o investimento inicial com equipamentos, sistema de vácuo, que pode ser diferente para cada

situação dependendo de outras necessidades da planta, ou seja, o cálculo do custo de produção de uma planta, não considera apenas os custos relativos à produção, mas também um termo relativo ao investimento inicial, diferente em cada um dos casos considerados.

Os cálculos realizados são de suma importância para o estudo da influência da presença da frutose em uma coluna de destilação. Além disso, o caráter comparativo das análises de processo pode servir como um guia das possibilidades de operação da planta e seu impacto nos cálculos de custo em uma etapa de projeto da planta, ou mesmo de estudo econômico geral da mesma. Podem-se analisar, ainda, os impactos ao processo da reposição do etanol perdido ser realizada com etanol hidratado. Com o custo do etanol hidratado, segundo a UNICA (UNICA, 2012), 6% mais baixo do que o do etanol anidro, a Tabela 27 apresenta resultados comparativos do somatório dos custos de utilidades e matéria-prima utilizando as duas opções:

Tabela 27: Reposição com etanol anidro ou hidratado.

y ₉₂	x ₁₂₂	R	n estágios	anidro		hidratado	
				US\$ _{ETANOL}	US\$ _{TOTAL}	US\$ _{ETANOL}	US\$ _{TOTAL}
0,96	0,10	3*R _{mín}	18	0,0279	0,0741	0,0270	0,0737
0,96	0,03	3*R _{mín}	18	0,0186	0,0660	0,0175	0,0650
0,96	0,01	3*R _{mín}	18	0,0160	0,0636	0,0151	0,0627
0,95	0,10	2*R _{mín}	18	0,0271	0,0609	0,0257	0,0591
0,95	0,10	3*R _{mín}	13	0,0271	0,0681	0,0255	0,0664
0,95	0,03	2*R _{mín}	18	0,0184	0,0525	0,0174	0,0512
0,95	0,03	3*R _{mín}	13	0,0184	0,0598	0,0172	0,0587
0,95	0,01	2*R _{mín}	18	0,0160	0,0502	0,0150	0,0491
0,95	0,01	3*R _{mín}	13	0,0160	0,0576	0,0150	0,0564

Fonte: Acervo próprio.

Como, com a separação e reuso do etanol proposta pelo presente trabalho, a quantidade de etanol sendo repostado é bastante pequena, a alteração de reposição do etanol de anidro para hidratado ocasionará um pequeno aumento na energia dispendida ao evaporador, devido ao pequeno aumento da concentração de saída do equipamento. Isto ocorre porque, sendo a corrente 10 do fluxograma da Figura 1 substituída de etanol anidro para hidratado, a corrente resultante desta com a corrente 9, a corrente 11, terá uma fração maior de água. Como os valores de concentração da corrente 17, de entrada no cristalizador, são fixos, a fração de água da corrente 5 deverá ser menor para um mesmo resultado após a mistura. Finalmente, para que a corrente 5 seja mais concentrada (com menor fração de água), a corrente que sai do evaporador, corrente 3, deverá ser mais concentrada, dispendendo mais energia na evaporação. Entretanto, tal alteração é quase imperceptível nos cálculos e as diferenças sensíveis dizem

respeito ao custo. Considerando o custo do etanol hidratado como sendo 94% do custo do etanol anidro, tem-se uma diminuição no custo de etanol, gerando uma diminuição no custo total, mesmo com o aumento da energia gasta no evaporador, tal fato pode ser observado em todos os casos da Tabela 27. Portanto, no presente processo, conclui-se ser melhor trabalhar com o etanol hidratado ao anidro.

A fim de se comparar a influência da presença de frutose em uma coluna de destilação, foram realizados cálculos comparativos de uma coluna com ou sem frutose. Mais uma vez, os cálculos foram realizados utilizando os coeficientes de atividade preditos pelo método A-UNIFAC. Para uma fração de etanol de topo de 0,95, com fração de etanol na alimentação de 0,791 conforme as situações descritas anteriormente, com a taxa de refluxo de $2 \cdot R_{\min}$ e mesma pressão de operação, a coluna sem frutose foi calculada como tendo 20 estágios, contra os 18 estágios de equilíbrio calculados anteriormente, com a presença de frutose em uma fração mássica de 0,121. Portanto, como era previsto pelas curvas equilíbrio calculadas no item 4.1, a presença da frutose na coluna de destilação desloca o equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol/água para regiões mais ricas em etanol, diminuindo o número de estágios para realização de um mesmo serviço ou, ainda, permitindo trabalhar com concentrações de etanol no topo da coluna que não seriam possíveis em uma coluna comum, devido à existência do azeótropo. É possível, por exemplo, com os cálculos realizados pelo método utilizado, obter, com a razão de refluxo de três vezes o R_{\min} e pressão de operação de 100 mmHg, uma concentração de etanol no topo da coluna de 0,99 com 145 estágios de equilíbrio. É óbvio que a coluna é inviável para uma indústria, mas o cálculo mostra que a curva de equilíbrio com a presença de frutose permite que se trabalhe com etanol bastante concentrado. Outra hipótese que poderia servir a uma coluna de laboratório, por exemplo, é a produção de álcool 99,9% puro. Neste caso, trabalhando com dez e vinte vezes o R_{\min} , ainda com 100 mmHg de pressão, seriam necessários, respectivamente 176 e 98 estágios de equilíbrio para tal produção. O equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol/água/frutose mostrou-se positivo em relação à separação do etanol, entretanto, o método A-UNIFAC, utilizado nos cálculos, é um método preditivo e, portanto, necessita de dados experimentais que confirmem a eficácia dos resultados de seus cálculos.

4.4 Fluxograma de processo

Como síntese dos resultados do desenvolvimento do processo integrado de cristalização de frutose por adição de antissolvente, foi desenvolvido um fluxograma de

processo com informações detalhadas de uma das opções de trabalho do processo integrado. Tal fluxograma de processo está apresentado no Apêndice A deste trabalho.

4.5 Resultados à comunidade científica

O presente trabalho gerou, até o momento, dois trabalhos apresentados à comunidade científica nacional e internacional. Outros trabalhos devem ser gerados, visto à natureza dos resultados. Trabalhos baseados nos resultados deverão ser confeccionados e enviados a revistas científicas para publicação e divulgação dos resultados obtidos. Os trabalhos já apresentados em congressos são os seguintes:

- *“Integration of the process of fructose crystallization by addition of anti-solvent”* de autoria de C. E. Crestani, A.T.C.R. Silva, A.S. Weber, A. Bernardo, C. B. B. Costa, M. Giuliatti, apresentado no *18th International Symposium of Industrial Crystallization (18th ISIC)*, ocorrido nos dias 13 a 16 de setembro de 2011, em Zurich, Suíça. O trabalho foi apresentado em forma de pôster no congresso e publicado nos anais em forma de trabalho completo.

- *“Análise da influência da presença de frutose no equilíbrio líquido-vapor da solução água e etanol”* de autoria de Crestani, C. E., Bernardo, A., Costa, C. B. B., Giuliatti, M., apresentado no *VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo 2011)*, ocorrido nos dias 22 a 25 de novembro de 2011 em Salvador, BA. O trabalho foi apresentado de forma oral pelo aluno de mestrado e publicado nos anais do congresso na forma de trabalho completo.

É importante citar, ainda, que o estudo da termodinâmica da solução ternária gerou um projeto que proporcionou iniciação ao meio científico a uma aluna de graduação em Engenharia Química. O projeto foi intitulado *“Destilação e ajuste de modelos termodinâmicos para a mistura água-etanol-frutose”* e proporcionou uma bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) à aluna de iniciação científica, sob orientação da Prof^a Caliane B.B. Costa e co-orientação do mestrando Carlos Eduardo Crestani.

5 CONCLUSÕES

Foi realizada a integração do processo de cristalização de frutose por resfriamento associado à adição de antissolvente, processo estudado anteriormente, à uma fonte de matéria-prima, sub-produto de outro processo e, ainda, o processo foi integrado a um sistema de separação e reuso do antissolvente bem como da frutose não cristalizada, tornando o processo, com esta integração, viável econômica e ambientalmente.

Foi estudada a termodinâmica da solução ternária etanol/frutose/água, a fim de se determinar a curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV) da solução. Devido à falta de dados experimentais da solução, métodos de predição de equilíbrio foram testados para avaliar a possibilidade de utilização na determinação da influência da presença da frutose no ELV água/etanol. Diversos métodos foram analisados, sendo quatro deles considerados aplicáveis à solução do presente trabalho. Tais métodos foram escolhidos para modelar dados das soluções binárias frutose/água e etanol/água e comparar seus resultados a dados experimentais, a fim de validar os modelos. Dois métodos foram superiores aos demais, sendo escolhidos para predição do ELV da solução ternária, o mS-UNIFAC e o A-UNIFAC. No cálculo das temperaturas de ebulição da solução ternária, o mS-UNIFAC apresentou resultados fora do esperado, tendo sido o A-UNIFAC escolhido como o modelo mais promissor e sendo utilizado para os cálculos do balanço de energia do sistema integrado. Os resultados de ambos os modelos mostram uma tendência à fase vapor ser mais rica em etanol quando a frutose está presente na fase líquida, tornando mais eficiente o projeto da coluna de destilação para a separação do etanol. Tal fato foi comprovado pelos cálculos do número de estágios de uma coluna com e sem a presença de frutose, sendo o número de estágios de equilíbrio menor na presença de frutose. A tautomeria da frutose em solução foi apresentada como forma de melhoria dos ajustes dos modelos, que podem incluir em trabalhos futuros o equilíbrio químico da frutose na solução etanol/água. A eficácia do método preditivo, todavia, será determinada apenas quando se tiver dados experimentais do ELV da solução frutose/etanol/água para comparação com os resultados preditos pelos modelos.

Foram estudadas, via bateladas experimentais sequenciais, as operações unitárias presentes no sistema integrado. A evaporação da solução aquosa de frutose foi efetuada tanto a pressão ambiente quanto a vácuo, tornando possível a produção de solução aquosa de frutose concentrada nas condições necessárias ao processo de cristalização. Nos ensaios de evaporação a pressão ambiente nos quais as temperaturas atingidas foram mais altas, notou-se a formação de coloração e cheiro característicos da caramelização de açúcares. Tal formação ocorreu

sempre em torno de 104°C podendo ser a formação de cor amarelada atribuída à desidratação da frutose dando origem ao hidroximetilfurfural. Os ensaios a vácuo não passaram dos 90°C, impedindo a formação de tais características. Com as soluções provenientes dos ensaios de evaporação, foram realizadas bateladas de cristalização. A alteração das características das soluções evaporadas a pressão ambiente pode ter aumentado a largura da zona metaestável nas condições operacionais estudadas, ocorrendo a nucleação quando já não havia mais resfriamento. Com uma taxa de nucleação extremamente alta, produziram-se cristais extremamente pequenos, não ficando retidos nem mesmo no processo de filtração. Nos ensaios de cristalização utilizando a solução evaporada a vácuo, não houve os mesmos problemas. Os resultados destes ensaios mostraram não haver influência do processo de evaporação na cristalização, quando, na evaporação, não se atingem temperaturas maiores do que 100°C, devendo, portanto, tanto a evaporação quanto a destilação serem realizadas a vácuo para evitar altas temperaturas.

O desenvolvimento do processo se deu através da execução dos balanços de massa e energia de todas as operações unitárias envolvidas no processo, integrando o sistema global e possibilitando o cálculo das energias dispendidas no processo. Tais energias, juntamente com o etanol repostado ao sistema, foram utilizadas através da determinação do custo das mesmas, para a comparação de diversas condições operacionais do processo. O processo sintetizado pode tornar viável economicamente a produção de frutose por cristalização, um processo que já tinha se mostrado viável em termos técnicos, com rendimentos maiores que 90%. Foram analisadas diferentes formas de operação do sistema, podendo ser encontrado um ponto ótimo de operação de acordo com os preços vigentes do etanol bem como das utilidades vapor, água de resfriamento e água fria, utilizados para prover as trocas térmicas necessárias ao processo.

Portanto, foi desenvolvido um processo integrado de produção de frutose cristalina, via cristalização por resfriamento associado à adição do antissolvente etanol. O reciclo do licor-mãe deve estar livre de características como a coloração amarelada notada no presente trabalho, devendo, para isso, limitar a temperatura das operações de evaporação e destilação a 100°C, devendo, para isso, estas operações serem realizadas a vácuo. Métodos semiempíricos de cálculo se mostraram promissores à predição do equilíbrio ternário demonstrando que a presença de frutose facilita a separação do etanol via destilação. O fluxograma de processo do sistema integrado foi estabelecido para a melhor condição de operação, levando em consideração os custos operacionais e uma taxa de purga de 10%.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As próximas etapas do presente trabalho são, em primeiro lugar, a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor da solução ternária etanol/água/frutose, dados não existentes na literatura, para que se possam comparar tais dados aos cálculos realizados pelos modelos semiempíricos utilizados no presente trabalho e validar a utilização de tais métodos. Ajustes podem ser realizados nos modelos preditivos incorporando dados específicos do equilíbrio químico da frutose em solvente misto água/etanol, no caso de os modelos apresentarem desvios na predição dos dados de equilíbrio.

Além disso, sugere-se como continuidade das etapas de projeto, o dimensionamento dos equipamentos. Nesta etapa, pode-se estudar a utilização de uma fração menor de antissolvente na cristalização, diminuindo seu rendimento, entretanto diminuindo também a vazão de saída do licor-mãe e, portanto, as dimensões do sistema de separação de antissolvente. O dimensionamento dos equipamentos possibilita um estudo econômico do processo, incluindo custos de investimento como equipamentos, utilidades, instrumentação básica, tubulação, engenharia, mão-de-obra, etc. Os custos com instrumentação e instalação dos instrumentos podem ser detalhados através da geração do fluxograma de engenharia, incorporando os instrumentos ao processo. Sugere-se, ainda, a montagem de uma planta piloto para se avaliar tecnicamente a operação em sistema contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, fructose and water components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 93, p. 337-351. 1994.

ABED, Y. *et al.* Measurement of liquid-solid phase equilibrium in ternary systems of water-sucrose-glucose and water-sucrose-fructose, and predictions with UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 73, p. 175-184. 1992.

ANGYAL, S. J.; BETHELL, G. S. Conformational analysis in carbohydrate chemistry. III. The ¹³C N.M.R. spectra of the hexuloses. **Australian Journal of Chemistry**, v. 29(6), p. 1249 – 1265, 1976.

ARAÚJO, E. C. C. **Evaporadores**. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2009.

ARAÚJO, E. C. C. **Notas de Aula**. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2003.

BANCO CENTRAL DO BRASIL, **Taxas de câmbio**. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br>>. Acessado em nov. 2011.

BINDER, T.P.; LOGAN R.M. **Aqueous-alcohol fructose crystallization**. US Patent 5,004,507, 1991.

BENSON, G.C.; D'ARCY, P.J. Excess isobaric heat capacities of water normal-alcohol mixtures, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 27, p. 439-442, 1982.

BLOOM, C. H.; CLUMP, C. W.; KOECKERT, A. H. Simultaneous measurement of vapor-liquid equilibria and latent heats of vaporization. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 829-832, 1961.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Portal da Secretaria de Comércio Exterior. **ALICE WEB**. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acessado em nov. 2011.

CATTÉ, M. *et al.* Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous-solutions of sugars using a UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, p. 33-50, 1994.

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.

CHU, Y.D.; SHIAU, L.D.; BERGLUND, K.A. Effects of impurities on crystal-growth in fructose crystallization. **Journal of Crystal Growth**, v. 97, p. 689-696, 1989.

COCKMAN, M. *et al.* The mutarotation of fructose and the invertase hydrolysis of sucrose. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 6 (2), p. 181-201, 1987.

COOKE, S.; JÓNSDÓTTIR, S.Ó. The vapour pressure of water as a function of solute concentration above aqueous solutions of fructose, sucrose, raffinose, erythritol, xylitol, and sorbitol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.34, p. 1545-1555. 2002.

COOKE; S.A.; JÓNSDÓTTIR, S.Ó.; WESTH, P. A thermodynamic study of glucose and related oligomers in aqueous solution: vapor pressures and enthalpies of mixing. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, p. 1185-1192. 2002.

FLOOD, A.E. *et al.* Refractive index, viscosity, density, and solubility in the system fructose + ethanol + water at 30, 40, and 50°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, p. 418-421.1996.

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.

FLOOD, A.E.; PUAGSA, S. Refractive index, and solubility at 30°C and density at 25°C for the system fructose + glucose + ethanol + water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, p. 902-907. 2000.

FERREIRA, O.; BRIGNOLE, E.A.; MACEDO, E.A. Phase equilibria in sugar solutions using the A-UNIFAC model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6212-6222. 2003.

FORSBERG, K.H. *et al.* **pH adjustment in fructose crystallization for increased yield.** US Patent 3,883,365, 1975.

FOUST, A.S. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias**, 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1982.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC.** Amsterdam: Elsevier, 1977.

GABAS, N.; LAGUÉRIE, C. Predictions with UNIFAC of liquid-solid phase diagrams: application to water-sucrose-glucose, water-sucrose-fructose and water-xylose-mannose. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, p. 1245-1249, 1993.

GABAS, A.L., *et al.* Influence of fluid concentration on the elevation of boiling point of blackberry juice. **International Journal of Food Properties**, v. 11, p. 865-875. 2008.

GOLDBERG, R. N.; TEWARI, Y. B. Thermodynamic and transport properties of carbohydrates and their monophosphates: the pentose and hexoses. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 2, p. 809, 1989.

GREEN, D.W.; PERRY, R.H.; **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, 8th ed. USA: The McGraw-Hill Companies, 2008.

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

HEIKKILA, H.; KURULA, V. **Method for the crystallization of fructose.** US Patent 4,938,804, 1990.

HELDMAN D. R.; LUND, D. B. **Handbook of food engineering.** 2nd ed. USA: Taylor & Francis Group, 2007.

HENDRICKS, C. *et al.* Heats of solution of sugars in water, **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, p. 99-101, 1934.

HOLVEN, A.L. Sucrose solutions – influence of pressure on boiling point elevation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 452-455. 1936.

HYVÖNEN, L.; VARO, P; KOIVISTOINEN, P. Tautomeric equilibria of D-glucose and D-fructose: polarimetric measurements. **Journal of Food Science**, v. 42, p. 652-653, 1977a.

HYVÖNEN, L.; VARO, P; KOIVISTOINEN, P. Tautomeric equilibria of D-glucose and D-fructose: gas-liquid chromatographic measurements. **Journal of Food Science**, v. 42, p. 654-656, 1977b.

ITO, Y. *et al.* **Continuous crystallization of fructose anhydride**. US Patent 4,666,527, 1987.

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, p. 920-923. **Proceedings of Australia's Bicentennial International Conference for the Process Industries**, Sydney, Australia, 1988.

JONES, A.G. **Crystallization Process Systems**. London, UK: Butterworth-Heinemann Ltd, 2002.

KAWAIZUMI, F. *et al.* Calorimetric and compressibility study of aqueous-solutions of dextran with special reference to hydration and structural-change of water. **Polymer Journal**, v. 13, p. 209-213, 1981.

KROH, L.W. Caramelisation in food and beverages. **Food Chemistry**, v. 51, p. 373-379, 1994.

KURAMOCHI, H. *et al.* Representation of activity coefficients of fundamental biochemicals in water by the UNIFAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 130, p. 117-132. 1997.

KWONG, W. H. **Síntese e otimização de processos químicos – Análise econômica**. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2005. (Série Apontamentos)

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase-equilibria and heats of mixing, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 2274-2286, 1987.

LILLARD, Jr, D.W. *et al.* **Integrated process for producing crystalline fructose and a high-fructose, liquid-phase sweetener**. US Patent 5,234,503, 1993a.

LILLARD, Jr, D.W. *et al.* **Fructose Crystallization**. European Patent Specification EP 0 613 954, 1993b.

LUZ, T.P.A. *et al.* Avaliação termodinâmica e termoeconômica do aproveitamento energético da vinhaça em um sistema de cogeração de energia de uma usina sucroalcooleira. **Proceedings of the 9th Brazilian Conference on Dynamics, Control and their Applications**, Serra Negra, SP, 2010.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, p. 331-339, 1981.

MACEDO, E.A.; PERES, A.M. Thermodynamics of ternary mixtures containing sugars. SLE of d-fructose in pure and mixed solvents. comparison between modified UNIQUAC and modified UNIFAC. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4633-4640. 2001.

MAXIMO, G.J. **Determinação experimental e modelagem de temperatura de ebulição e pH de sistemas binários contendo compostos presentes em sucos de frutas**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia de

Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

MEHL, P.M. Fictive glass-transition temperature and fragility for the phase diagram of the system fructose/water. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 215-221. 1998.

MENDONÇA FERREIRA, J.A.; TEIXEIRA, C.O.M; SOARES, S.M.S. **Process for the production of crystalline fructose of high purity utilizing fructose syrup having a low content of fructose made from sucrose and product obtained**. US Patent 7,150,794 B2, 2006.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2nded. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

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

MYERSON, A.S. **Handbook of Industrial Crystallization**, 2nd Ed., Elsevier Science & Technology Books, 2001.

NURMI, J., HEIKKILA, H. **Method for crystallizing anhydrous fructose from its aqueous solutions**. US Patent 6,206,977 B1, 2001.

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

PERES, A.M.; MACEDO, E.A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC 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. 1997.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. The properties of gases and liquids. 5th Ed. USA: The McGraw-Hill Companies, 2004.

QUINTAS, M.; SILVA, C.L.M. , Characterization of traditional degrees of sugar boiling: hydroxymethylfurfural (HMF), 5-methylfurfural and 2-furaldehyde. **Actas do 5º encontro de química de alimentos: Qualidade, Segurança & Inovação**, Porto, Portugal, 2001.

RIEDER, R.M.; THOMPSON, A.R. Vapor-liquid equilibria measured by a gillespie still. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, p. 2905-2908, 1949.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J.N.; DUMESIC, J.A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. **Science** v. 312, n.5782, p. 1933–1937, 2006.

ROSATELLA, A.A.*et al.* 5-hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chemistry**, v. 13, p. 754-793, 2011.

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

SILVA, A.T.C.R. **Estudo da cristalização de frutose em diferentes meios**. 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

SINNOTT, R.K. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering**, 4th ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. Volume 6.

SPILOTIS, N.; TASSIOS, D.; A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 39-55. 2000.

STROMSOE E.; RONNE, H. G.; LYDERSEN A. L. Heat capacity of alcohol vapors at atmospheric pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v. 15, p. 286-290, 1970.

SU, Y. *et al.* Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. **Applied Catalysis a-General**. v. 361, p. 117-122, 2009.

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.

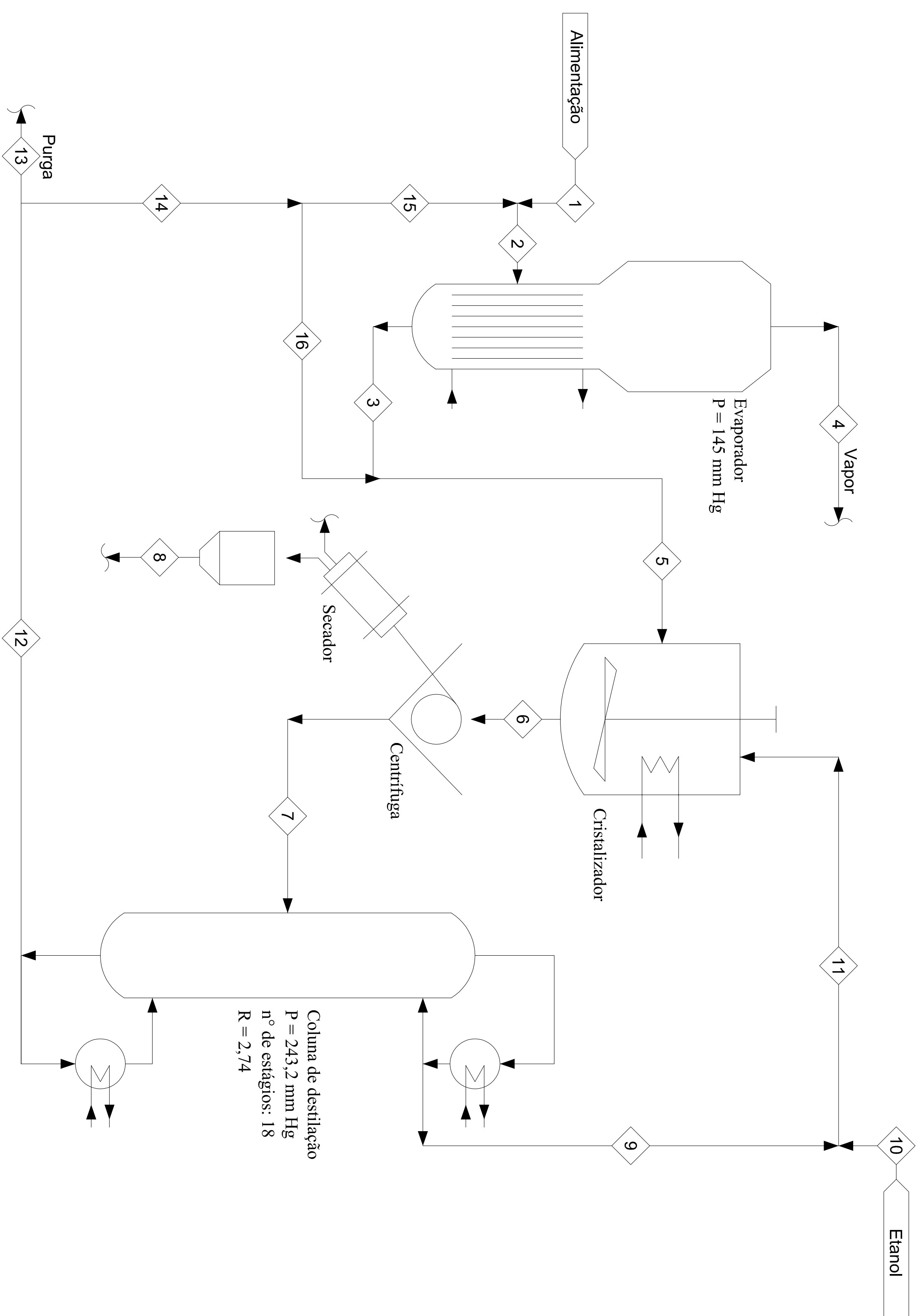
TELIS-ROMERO, *et al.* Thermal evaporation: representation of rise in boiling point of grapefruit juice. **Food Science and Technology International**, v. 13, p. 225-229. 2007.

TSAVAS, P. *et al.* Phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous mixtures of sugars and sugar derivatives with a group-contribution model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 8391-8399, 2004.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. **Dados e cotações**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acessado em: mar. 2012.

VAN WINKLE, M. **Distillation**. USA: McGraw-Hill, Inc., 1967.

YOUNG, F. E.; JONES, F. T.; LEWIS, H. D-fructose-water phase diagram. **Journal of Physical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1093–1096, 1952.



Fração mássica							Fração mássica								
Corrente	Vazão (ton/h)	Água	Etanol	Frutose	Frutose sólida	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)	Corrente	Vazão (ton/h)	Água	Etanol	Frutose	Frutose sólida	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)
1	4,114	0,7500	-	0,2500	-	25,00	90,51	9	1,782	0,0494	0,9506	-	-	52,42	128,02
2	4,251	0,7347	0,0003	0,2649	-	27,41	97,37	10	0,019	0,0660	0,9340	-	-	25,00	61,84
3	1,176	0,0430	0,0011	0,9575	-	99,54	191,74	11	1,801	0,0489	0,9504	-	-	52,13	127,19
4	3,075	0,9996	0,0004	-	-	99,54	2763,11	12	0,363	0,2743	0,0100	0,7127	-	99,61	247,01
5	1,366	0,0751	0,0023	0,9235	-	99,55	199,61	13	0,036	0,2743	0,0100	0,7127	-	99,61	247,01
6	3,166	0,0602	0,5415	0,0825	0,316	30,00	62,52	14	0,327	0,2743	0,0100	0,7127	-	99,61	247,01
7	2,145	0,0879	0,7915	0,1206	-	30,00	73,52	15	0,137	0,2743	0,0100	0,7127	-	99,61	247,01
8	1,022	0,0019	0,0168	0,0026	0,979	30,00	39,41	16	0,189	0,2743	0,0100	0,7127	-	99,61	247,01

PLAQUEM	CRÉSPRESSURA
1	0,10
2	0,20
3	0,30
4	0,40
5	0,50
6	0,60
7	0,20
8	0,80
1,50	0,10
1,60	0,10

FORMATO A2

DESENHOS DE REFERÊNCIA

REV.	EMISSÃO INICIAL PARA COMENTÁRIOS	DATA	PROJ.	VERIF.	APROV.
0		29/03	CEC	MG	MG



PROGRAMA: PPGEQ – UFSCar
 ÁREA DE PESQUISA: Controle Ambiental (AP-04)
 LINHA DE PESQUISA: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos Industriais
 TÍTULO: Integração do Processo de Cristalização de Frutose por Adição de Antissolvente
 PROJETO Nº: 29/03/2012
 DESenhado por: GEORGINA MOULLETTI
 VERificado por: GEORGINA MOULLETTI
 APROvado por: GEORGINA MOULLETTI
 ESCALA: N°: 29/03/2012
 FOLHA: 106
 REV.: 0