

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA SACAROSE COM ADIÇÃO DE
ANTISSLVENTE**

HERNÁN DARIO ROJAS MANTILLA

SÃO CARLOS-SP

2013

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

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA SACAROSE COM ADIÇÃO DE
ANTISSLVENTE**

Hernán Dario Rojas Mantilla

Prof. Dr. Marco Giulietti
Orientador PPGEQ/UFSCar

Prof. Dr. André Bernardo
Co-Orientador PPGEQ/UFSCar

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

**São Carlos, 2013
SP – Brasil**

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

R741ec Rojas Mantilla, Hernán Dario.
Estudo da cristalização da sacarose com adição de
antissolvente / Hernán Dario Rojas Mantilla. -- São Carlos :
UFSCar, 2013.
177 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2013.

1. Cristalização. 2. Sacarose. 3. Modelagem Nývlt. 4.
Método dos momentos. I. Título.

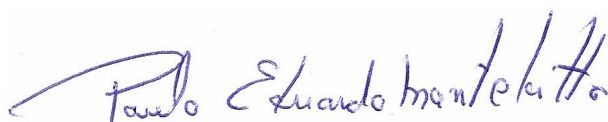
CDD: 660.284298 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **HERNAN DARIO ROJAS MANTILLA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 28 DE MARÇO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



André Bernardo
Co-orientador, UFSCar



Paulo Eduardo Mantelatto
CTBE



Everaldo Cesar da Costa Araujo
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Quero expressar os meus sinceros agradecimentos a:

Às famílias Rojas Mantilla e Durán Ayala, pelo apoio, compressão, amor, confiança e carinho durante esta nova etapa da minha vida.

Aos meus pais, Hernán e Leonor, e meus irmãos: Eleonora, Alexander e Julian por ser um exemplo a seguir, a palavra exata, o conselho preciso, e ser a inspiração de cada dia.

Ao Professor Marco Giulietti pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa, pela ajuda, compreensão e sabedoria, além disso porque representa um exemplo a seguir.

Ao professor André Bernardo um grande reconhecimento pelos conselhos, amizade, pelas sugestões e correções, assim como a sua, paciência, compreensão, acompanhamento e apoio incondicional neste trabalho de pesquisa.

Aos amigos do laboratório de cristalização, Carlos, Dimas e Marco pela amizade, e ajuda nesta etapa acadêmica.

Ao Brasil pela oportunidade de cursar estudos de pós-graduação, e conhecer esta alegre cultura.

À UFSCar e especialmente à faculdade de ENGENHARIA QUÍMICA, pela oportunidade de desenvolver estudos de pós-graduação, assim mesmo pelos recursos, materiais e espaços subministrados na realização do presente trabalho.

À banca pelo aceite do convite, e sua valiosa presença para o meu trabalho.

Aos todos meus amigos colombianos e brasileiros, pelos bons momentos, a sua amizade e as experiências compartilhadas.

Ao apoio técnico e financeiro do CAPES, que tornaram possível a execução do trabalho assim como a minha formação.

Finalmente desejo agradecer aqueles que direta ou indiretamente contribuíram à minha formação como pessoa e profissional, pelo apoio, conselhos e sugestões durante este tempo.

RESUMO

No estudo do processo de cristalização da sacarose foram avaliados os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino, quando o sistema foi submetido a um segundo solvente e a diferentes condições operacionais.

O objetivo central do presente trabalho foi estudar o processo de cristalização da sacarose em solução, através da mudança parcial de solvente. Essa mudança foi estudada com a adição de etanol como segundo solvente, composto que reduz a solubilidade do soluto, sendo, no entanto, miscível no primeiro. A adição de um segundo solvente gera um alto grau de supersaturação, que diminui a solubilidade do soluto em solução e promove a formação de núcleos cristalinos de menor tamanho para serem utilizados como sementes em processos industriais.

Outro objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de escoamento granulométrico mediante a determinação do índice de Hausner e ângulo de repouso que permita relacionar alguma variável obtida pelo resultado da cristalização de sacarose.

Com a realização do estudo proposto, foram obtidas informações que possibilitaram melhorar o controle das propriedades finais do produto cristalino, tais como a distribuição de tamanho dos cristais (DTC), hábito cristalino, inclusões fluidas cristalinas entre outras.

Palavras-chave: Cristalização. Sacarose. Antissolvente. Modelagem NYVLT. Método dos momentos.

ABSTRACT

In the study of the sucrose crystallization process, the nucleation phenomena and crystalline growth have been evaluated, when the systems were submitted to different solvent and operational conditions.

The main objective of the present work was to study the sucrose crystallization process in solution through the partial change of the solvent. This change occurs through studied with the ethanol addition of a second solvent, a compound that reduces the solute solubility, but that is miscible in the first one. The addition of a second solvent generates a high degree of supersaturation, and promotes the formation of crystalline nuclei of smaller size to be used as seeds in industrial processes.

Another objective was to study the flowability properties of particle size by determining the Hausner ratio and repose angle that allows relate some variable results obtained by the crystallization of sucrose.

With the obtained results, it would be possible to improve the control of the finally properties of the crystalline product, such as crystal size distribution (CSD), crystalline habit, crystalline fluid inclusions and the formation of crystalline polymorphs.

Keywords: Crystallization. Sucrose. Antisolvent. Method Nývlt. Method of moments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química da sacarose.	6
Figura 2.2 – Fluxograma de produção do açúcar.	9
Figura 2.3 – Recepção da cana.	10
Figura 2.4 – Limpeza da cana.	11
Figura 2.5 – Moagem.	12
Figura 2.6 – Extração do caldo.	13
Figura 2.7 – Tratamento do caldo de cana.	15
Figura 2.8 – Evaporação do caldo.	16
Figura 2.9 – Cozedores.	16
Figura 2.10 – Cristalizador de açúcar.	17
Figura 2.11 – Conjunto de centrifugas.	18
Figura 2.12 – Montagem secador de açúcar.	19
Figura 2.13 – Curva de solubilidade da sacarose em água.	33
Figura 2.14 – Tipos de nucleação primária.	35
Figura 2.15 – Mecanismo de nucleação primária.	36
Figura 2.16 – Forma estrutural da sacarose.	43
Figura 2.17 – Representação tridimensional de uma das possíveis.	44
Figura 2.18 – Algumas Efeitos da temperatura e da supersaturação na.	45
Figura 2.19 – Curva típica de densidade populacional.	47
Figura 2.20 – Curva logarítmico da densidade populacional.	49
Figura 2.21 – Distribuição de tamanho dos cristais segundo NÝVLT (1985).	52
Figura 2.22 – Distribuição diferencial de tamanho dos cristais, NÝLVT (1985).	52
Figura 2.23 – Distribuição Linearizada dos tamanhos de cristais.	53
Figura 2.24 – Métodos utilizados para a medição do ângulo de repouso.	67
Figura 3.1 – Montagem utilizada.	73
Figura 3.2 – Agitador de peneiras marca Bertel Indústria Metalúrgica.	76
Figura 3.3 – Janela, atingir meta.	79
Figura 3.4 – Arranjo utilizado para o método dos momentos.	83
Figura 3.5 – Equipamento Malvern Mastersizer Microplus MAF5001.	85
Figura 3.6 – Montagem da determinação do ângulo de repouso.	90
Figura 3.7 – Microscópio ótico, Olympus modelo BX60.	91

Figura 4.1 – Solubilidade de sacarose em água.	93
Figura 4.2 – Solubilidade sacarose em misturas 20%água- 80%etanol	94
Figura 4.3 – Solubilidade de sacarose em água e misturas 20%água; 80%etanol.	94
Figura 4.4 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 1, 2 e 3.....	97
Figura 4.5 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 4, 5 e 6.....	97
Figura 4.6 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 7, 8 e 9.....	98
Figura 4.7 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 10, 11 e 12.....	98
Figura 4.8 – Curva de ajuste de z ensaio 1.	103
Figura 4.9 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 1.	104
Figura 4.10 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 2.....	104
Figura 4.11 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 3.....	105
Figura 4.12 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 4.....	105
Figura 4.13 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 5.....	106
Figura 4.14 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 6.....	106
Figura 4.15 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 7.....	107
Figura 4.16 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 8.....	107
Figura 4.17 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 9.....	108
Figura 4.18 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 10.....	108
Figura 4.19 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 11.....	109
Figura 4.20 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 12.....	109
Figura 4.21 – Valor máximo de $\Delta T_{m\acute{a}x}$ em função da velocidade de resfriamento para todos os ensaios.	115
Figura 4.22 – Comparação dos tamanhos médios experimentais e calculados.	118
Figura 4.23 – Turbidez em função do tempo, ensaio 1.....	121
Figura 4.24 – Turbidez em função do tempo, ensaio 2.....	121
Figura 4.25 – Turbidez em função do tempo, ensaio 3.....	122
Figura 4.26 – Dados experimentais e calculados do μ_2 para o ensaio 2.....	125
Figura 4.27 – Dados experimentais e calculados do μ_2 para o ensaio 3.....	125
Figura 4.28 – Dados experimentais e calculados do C e C* para o ensaio 2.	126
Figura 4.29 – Dados experimentais e calculados do C e C* para o ensaio 3.....	126
Figura 4.30 – Cristais de Sacarose - ensaio 1 – malha 170 – 10X.....	131
Figura 4.31 – Cristais de Sacarose - ensaio 2 – malha 170 – 10X.....	131
Figura 4.32 – Cristais de Sacarose - ensaio 3 – malha 170 – 10X.....	132
Figura 4.33 – Cristais de Sacarose - ensaio 4 – malha 170 – 5X.	132

Figura 4.34 – Cristais de Sacarose - ensaio 5 – malha 170 – 20X.....	133
Figura 4.35 – Cristais de Sacarose - ensaio 6 – malha 70 – 20X.	133
Figura 4.36 – Cristais de Sacarose - ensaio 7 – malha 70 – 10X.	134
Figura 4.37 – Cristais de Sacarose - ensaio 8 – malha 170 – 20X.....	134
Figura 4.38 – Cristais de Sacarose - ensaio 9 – malha 70 – 20X.	134
Figura 4.39 – Cristais de Sacarose - ensaio 10 – malha 170 – 20X.	135
Figura 4.40 – Cristais de Sacarose - ensaio 11-malha 170 – 20X.....	135
Figura 4.41 – Cristais de Sacarose - ensaio 12 – malha 170 – 20X.	136
Figura 4.42 – Cristais de açúcar comercial – 5X.....	136
Figura 4.43 – Cristais de Sacarose - ensaio 1 – 10X.	138
Figura 4.44 – Cristais de Sacarose - ensaio 2 – 10X.	138
Figura 4.45 – Cristais de Sacarose - ensaio 3 – 10X.	139
Figura 4.46 – Sementes sacarose, cristais de açúcar comercial, 10X.	139
Figura A.1 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 1, pela metodologia de NÝVLT).	156
Figura A.2 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 2, pela metodologia de NÝVLT).	157
Figura A.3 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 3, pela metodologia de NÝVLT).	158
Figura A.4 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 4, pela metodologia de NÝVLT).	159
Figura A.5 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 5, pela metodologia de NÝVLT).	160
Figura A.6 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 6, pela metodologia de NÝVLT).	161
Figura A.7 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 7, pela metodologia de NÝVLT).	162
Figura A.8 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 8, pela metodologia de NÝVLT).	163
Figura A.9 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 9, pela metodologia de NÝVLT).	164
Figura A.10 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 10, pela metodologia de NÝVLT).....	165
Figura A.11 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 11, pela metodologia de NÝVLT).....	166
Figura A.12 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 12, pela metodologia de NÝVLT).....	167
Figura A.13 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 1.	168
Figura A.14 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 2.	168
Figura A.15 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 3.	169
Figura A.16 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 4.	169
Figura A.17 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 5.	170
Figura A.18 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 6.	170
Figura A.19 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 7.	171
Figura A.20 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 8.	171
Figura A.21 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 9.	172

Figura A.22 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 10.....	172
Figura A.23 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 11.....	173
Figura A.24 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 12.....	173
Figura A.25 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 2, para determinação de parâmetros cinéticos pelo método dos momentos.	174
Figura A.26 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 2, para a determinação de cinética pelo método dos momentos.....	175
Figura A.27 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 3, para determinação de parâmetros cinéticos pelo método dos momentos.	176
Figura A.28 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 3, para a determinação de cinética pelo método dos momentos.....	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação da escoabilidade segundo o ângulo de repouso.	67
Tabela 2.2 – Escoabilidade de partículas sólidas segundo o índice de Hausner.	70
Tabela 3.1 – Condições operacionais da cristalização de sacarose.	74
Tabela 3.2 – Tipos de peneiras escolhidas.	77
Tabela 3.3 – Condições operacionais da cristalização de sacarose pelo método dos momentos.	84
Tabela 4.1 – Resultados da solubilidade de sacarose em água.	92
Tabela 4.2 – Resultados da solubilidade de sacarose em misturas 20% água- 80% etanol.	93
Tabela 4.3 – Condições iniciais da cristalização de sacarose pelo método NÝLVT.	96
Tabela 4.4 – Tempo de batelada dos ensaios	99
Tabela 4.5 – Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios realizados.	101
Tabela 4.6 – Valores calculados de z dos ensaios.	102
Tabela 4.7 – Determinação dos valores de L_m obtidos experimentalmente pelo método de Nývlt. ..	110
Tabela 4.8 – Valores de velocidades de crescimento aparente, massas de cristais por volume de suspensão e taxas de nucleação média.	112
Tabela 4.9 – Dados de Velocidade de resfriamento e $\Delta T_{m\acute{a}x}$	114
Tabela 4.10 – Parâmetros cinéticos.	116
Tabela 4.11 – Parâmetros de n/g obtidos por MANTELATTO (2005).	116
Tabela 4.12 – Tamanhos médios L_m experimental e L_m calculo	117
Tabela 4.13 – Condições iniciais da cristalização de sacarose pelo método dos momentos.	120
Tabela 4.14 – Desvio relativo da estimação dos parâmetros cinéticos associados a DTC.	123
Tabela 4.15 – Desvio relativo da estimação dos parâmetros cinéticos associados ao balanço de massa.	123
Tabela 4.16 – Parâmetros da cristalização da sacarose.	124
Tabela 4.17 – Resultado das propriedades de fluxo granular.	128
Tabela 4.18 – Malhas escolhidas dos ensaios de cristalização para o analise de microscopia ótica.	130

LISTA DE SÍMBOLOS

A_c	Área do cristal individual
A_{cr}	Área total de cristais
B_N	Constante cinética do sistema [g soluto /g solvente]
C_{sat}	Concentração de Equilíbrio [g soluto /g solvente]
c	Concentração da solução [g soluto /g solvente]
C_{eq}	Concentração de equilíbrio a uma dada temperatura
C_S	Concentração de sólidos na suspensão [g /mm ³]
Δc	Supersaturação absoluta [g soluto /g solvente]
dL/dt	Taxa de crescimento aparente
dN/dt	Taxa de nucleação media
D_m	Diâmetro médio de duas peneiras [mm]
$f(L)$	Função normalizada no intervalo entre zero e infinito
$f(z_n)$	Função que expressa o tamanho mínimo da amostra
G	Velocidade de crescimento linear global [mm/min.]
g	Ordem de crescimento
J	Taxa de nucleação
j	Expoente que representa os diferente fenômenos da cristalização
L	Tamanho dos cristais [mm]

L_c	Tamanho dos cristais individual [mm]
L_{cr}	Tamanho total dos cristais [mm]
L_N	Tamanho inicial do cristal [mm]
$M(L)$	Distribuição acumulada de tamanho dos cristais
$M'(L)$	Distribuição diferencial de tamanho dos cristais
m_c	Massa cristalizada [$g_{cristais}/g_{solução}$]
m_{cr}	Massa total de Cristais [g]
N_c	Numero de cristais individuais
N_{cr}	Quantidade total de cristais
N_N	Taxa de nucleação [$\#/mm^3$]
$n(L)$	Densidade populacional de cristais
n°	Densidade populacional dos núcleos [$\#/mm^3$]
n_N°	Densidade populacional dos cristais iniciais [$\#/mm^3$]
S	Razão de supersaturação
t_r	Tempo de residência [min]
t_b	Tempo de batelada [min]
T	Temperatura [$^\circ C$]
T_s	Temperatura de saturação [$^\circ C$]
V	Volume do cristal [mm^3]
V_R	Velocidade de resfriamento [$^\circ C/min$]
z	Tamanho adimensional, relação entre o tamanho do cristal e o tamanho médio dos cristais

z_n	Tamanho adimensional, relação entre o tamanho mínimo e médio do cristal
α	Fator de forma volumétrico
β	Fator de forma superficial
ρ_c	Densidade do cristal [g/mm ³]
y	Coefficiente de supersaturação (g/g solução).

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
SUMÁRIO	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ESCOPO	1
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.2.1 OBJETIVO GERAL	4
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Sacarose.....	5
2.2 História do açúcar	7
2.3 Processo de produção do açúcar.....	8
2.3.1 Recepção	9
2.3.2. Limpeza da cana	10
2.3.3. Preparo para moagem ou difusão.....	11
2.3.4. Extração do caldo	13
2.3.5. Tratamento do caldo.....	14
2.3.6. Evaporação do caldo	15
2.3.7. Cozimento.....	16
2.3.8. Cristalização	17
2.3.9. Centrifugação	18
2.3.10. Secagem do açúcar.....	19
2.3.11. Estocagem	19
2.4 Cristalização	20
2.4.1 Cristalização por resfriamento	21
2.4.2 Cristalização por antissolvente	23

2.5 Solubilidade	28
2.6 Tipos de soluções	28
2.6.1 Soluções insaturadas	29
2.6.2 Soluções saturadas.....	29
2.6.3 Soluções supersaturadas	29
2.7 Fatores que afetam a solubilidade	30
2.7.1 Natureza do solvente e do soluto	30
2.7.2 Temperatura.....	30
2.8 Curvas de solubilidade e supersaturação	32
2.8.1 Região insaturada.....	33
2.8.2 Região metaestável	33
2.8.3 Região saturada ou lábil.....	34
2.9 Nucleação	34
2.9.1 Nucleação primária	36
2.9.2 Nucleação secundária	37
2.9.2.1 Nucleação secundária falsa.....	37
2.9.2.2 Nucleação secundária verdadeira	37
2.9.2.3 Nucleação por contato	38
2.10 Semeadura	38
2.11 Tempo de indução.....	39
2.12 Crescimento dos cristais	40
2.12.1 Teoria que avalia a forma final do cristal	40
2.12.2 Teorias que estudam a cinética de crescimento cristalino	41
2.13 Fenômenos secundários	41
2.13.1 Aglomeração.....	41
2.13.2 Hábito cristalino	42
2.13.3 Impurezas	45
2.14 Determinações dos parâmetros cinéticos.....	47
2.15 Distribuição do tamanho do Cristal (DTC)	51
2.16 Modelagem da metodologia de NÝVLT	54
2.17 Monitoramento da suspensão para o método dos momentos	60
2.18 Modelagem pelo Método dos Momentos	62
2.19 A aglomeração e as implicações da existência de aglomeração	63
2.20 Escoabilidade	64

2.21 Critérios quantitativos de escoabilidade de cristais.....	65
2.21.1 Ângulo de repouso	66
2.21.2 Índice de Hausner	68
2.21.2.1 Densidade Aparente	68
2.21.2.2 Densidade Compactada.....	69
3. MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1 Materiais	71
3.2 Metodologia	72
3.2.1 Curva de solubilidade	72
3.2.2 Cinética da cristalização da sacarose pelo método de NÝVLT.....	73
3.2.2.1.1 Distribuição Granulométrica por Peneiramento.....	75
3.2.2.1.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pela metodologia de NÝVLT	77
3.2.3 Cinética de cristalização da sacarose pela metodologia do método dos momentos.....	82
3.2.3.1.1 Distribuição granulométrica por difração de raios laser	85
3.2.3.1.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método dos momentos.....	86
3.2.4 Análise das propriedades do fluxo	89
3.2.4.1 Ângulo de repouso	89
3.2.4.2 Índice de Hausner	90
3.2.5 Microscopia Ótica	91
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
4.1 Solubilidade de sacarose em água.....	92
4.2 Solubilidade de sacarose em misturas 20% água; 80% etanol	93
4.3 Cristalização de Sacarose pelo método NÝVLT	95
4.3.1 Condições iniciais	95
4.3.2 Rampas lineares de resfriamento	96
4.3.3 Tempo de batelada	99
4.3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos da cristalização de sacarose pela metodologia de NÝVLT.....	100
4.3.5 Tamanho dominante dos cristais na distribuição pela metodologia de NÝVLT.....	100
4.3.6 Linearização e determinação do tamanho médio dominante	103
4.3.7 Determinação dos parâmetros cinéticos de velocidade de crescimento aparente, taxas de nucleação média, massa de cristais por volume de solução e número de cristais finais.	111
4.3.8 Separações dos expoentes g e n	113
4.3.9 Determinação dos coeficientes cinéticos de nucleação (n) e crescimento (g).	115

4.4	Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método dos momentos	119
4.5	Cálculo das propriedades de fluxo do material granulométrico	127
4.5.1	Índice de Hausner.....	128
4.5.2	Ângulo de repouso.....	129
4.6	Hábito cristalino pela metodologia de NÝVLT	129
4.6.1	Micrografias do hábito cristalino pela metodologia de NÝVLT	131
4.6.2	Hábito cristalino pela método dos momentos	138
5.	CONCLUSÕES	141
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	143
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
A.	ANEXO.....	155

1. INTRODUÇÃO

1.1 ESCOPO

A sacarose, mais conhecida como açúcar, é um carboidrato formado pela união de uma molécula de glicose e uma de frutose. Seu nome oficial é α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofranoside e sua fórmula é $C_{12}H_{22}O_{11}$. A sacarose tem aparência de um pó branco cristalino, solúvel em água e estável no ar, mas na forma de pó absorve umidade, cerca de até 1%. É o principal produto da fotossíntese das plantas, encontrado naturalmente em todas as frutas e vegetais, especialmente na cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e na beterraba (*Beta vulgaris*). A garapa, caldo extraído da cana de açúcar, contém entre 15 e 20% de sacarose, e o suco de beterraba contém entre 14 e 18% de sacarose.

O açúcar confere aos alimentos aromas, texturas e sabores, sem os quais a alimentação não seria tão prazerosa. Pode-se destacar entre os diversos usos: confecção de alimentos em geral, indústrias de refrigerantes, sucos, bebidas adoçadas, processo cervejeiro, panificação e indústrias alimentícias. Em concentrações elevadas resiste à decomposição bacteriana e é utilizado como agente edulcorante, conservante, antioxidante, excipiente de granulação e surfactante em sabões, cosméticos e tintas.

A primeira etapa da produção de sacarose é a extração do caldo da cana de açúcar. Em um processo industrial, a produção baseia-se em moer, filtrar e evaporar o caldo, cristalizar e centrifugar açúcar a partir do xarope – que é convertido em açúcar. Dentro de todas as etapas do processo de produção, a cristalização pode ser definida como um método de purificação, separação e produção de um material sólido partindo de uma solução concentrada. É amplamente utilizada em processos biotecnológicos porque oferece as seguintes vantagens:

- Pode-se obter um produto de alta pureza (99%) em uma única etapa.

- Operação que pode ser feita a temperaturas baixas e com custos de produção razoáveis.
- Pode-se controlar o tamanho do cristal desejado, facilitando seu manuseio, embalagem e armazenamento.

O processo de cristalização se desenvolve por dois mecanismos principais que ocorrem simultaneamente: a nucleação e o crescimento dos cristais, que juntos com fenômenos secundários vão gerar a distribuição granulométrica dos cristais, caracterizado pelo tamanho médio e sua dispersão (RIOS DA SILVA, 2010).

A nucleação é a etapa em que as moléculas do soluto disperso no solvente começam a se juntar formando *clusters* (aglomerados) a partir de uma solução supersaturada. Esses *clusters* constituem o núcleo e só ficam estáveis quando atinge certo tamanho crítico, pois dependem das condições do meio. O crescimento do cristal ocorre pelo aumento do núcleo quando este atingiu o tamanho crítico. Esses dois mecanismos continuam a ocorrer simultaneamente enquanto a supersaturação existir.

Dependendo das condições de processamento, a nucleação e o crescimento podem interferir uma na outra, e conseqüentemente gerarem cristais com tamanho e formato diferentes. O controle do tamanho e da forma dos cristais constitui um dos principais desafios da indústria atual.

Como a forma, o tamanho e a estrutura final de um produto cristalino são dependentes da nucleação e do crescimento, e estes são dependentes da supersaturação da solução – a diferença entre a concentração da solução e a concentração de equilíbrio naquelas condições – o controle do perfil de supersaturação atingido em um processo de cristalização é crucial. Normalmente o estado de supersaturação para uma substância pode ser atingido por resfriamento, evaporação ou pela adição de antissolvente. No caso da cristalização por resfriamento em que a supersaturação é gerada através da diminuição da temperatura, a taxa em que a temperatura diminui influencia o nível de

supersaturação, e pode ser usada como uma variável de controle para alcançar desejadas propriedades do produto final.

A cristalização a partir de uma solução usando um antissolvente é conhecida como precipitação física ou salting-out. É uma técnica onde pode se atingir alto grau de supersaturação através da mudança parcial ou total do meio. Tal mudança é gerada pela adição de um antissolvente, composto que tem a capacidade de reduzir a solubilidade do soluto e criar novas condições de cristalização, gerando elevadas taxas de nucleação e produzindo cristais de tamanho pequeno.

O etanol foi selecionado como antissolvente no presente trabalho por ser uma substância facilmente disponível no mercado a custos razoáveis, ser completamente miscível com o solvente presente na solução, imiscível com o soluto, ter baixa toxicidade e fácil recuperação. Para efeitos de cristalização o aumento na quantidade de etanol aumenta o grau de supersaturação e reduz a solubilidade da sacarose criando condições efetivas para a cristalização dita substância.

Um passo importante no processo industrial da cristalização de sacarose é a inclusão de sementes que é uma boa maneira de evitar a nucleação primária e apresenta como vantagem controlar o tamanho do cristal produzido melhorando a qualidade do açúcar a obter.

A motivação inicial deste trabalho era estudar a possibilidade de obter cristais com tamanho pequeno, pois esses cristais podem ser utilizados como sementes na cristalização da sacarose a nível industrial, e a metodologia sugerida para criação desses cristais é mediante adição de antissolvente. Lembrando que neste método são criadas condições termodinâmicas que favorecem as moléculas se aproximar e formar estruturas altamente organizadas (MYERSON, 2001). Caso diferente ao industrial, onde as sementes são obtidas a partir da quebra de cristais maiores, o qual gera cristais com crescimentos irregulares e estruturas diferenciadas.

Existem na literatura diferentes trabalhos que estudaram processos de cristalização de antissolvente. Por exemplo (SHISHIKURA *et al.*, 1994) estudaram a separação e purificação do ácido cítrico por cristalização de antissolvente gasoso (CO₂) a partir de uma solução de acetona.

A acetona na fase líquida foi diluída com adição do CO₂. No equilíbrio de fases para o sistema binário de CO₂-acetona, a quantidade de CO₂ dissolvido na fase líquida aumentou linearmente com o aumento da pressão e o sistema acetona-CO₂ tornou-se miscível ao aproximar-se à pressão de vapor de CO₂, como resultado a solubilidade do soluto é reduzido promovendo a nucleação dos cristais.

(YU *et al.*, 2005) estudaram os efeitos da velocidade de agitação e da taxa de alimentação na aglomeração e no hábito dos cristais de paracetamol utilizando o método de antissolvente em misturas água/acetona. Os resultados mostraram que o grau de aglomeração dos cristais depende do tamanho da partícula. Nos processos em que a agitação foi elevada o grau de aglomeração diminuiu, pois as partículas de menor tamanho geralmente apresentaram maior grau de aglomeração e esse grau de aglomeração se modifica quando a velocidade de agitação aumenta.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo estudar o método de cristalização da sacarose em solução aquosa por adição de antissolvente (etanol) para a produção de cristais de menor tamanho para serem utilizados como sementes.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os parâmetros cinéticos da nucleação e do crescimento da cristalização da sacarose pela metodologia do modelo matemático de NÝVLT e pela metodologia do método dos momentos.

Obter as propriedades do fluxo granular através do cálculo dos índices de Hausner e dos ângulos de repouso, pois através dessas propriedades tentarem relacionar alguma variável obtida pelo resultado da cristalização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica referente às propriedades da sacarose, sua história, produção industrial e dos fenômenos associados à cristalização como: solubilidade, supersaturação, nucleação, crescimento, aglomeração, hábito cristalino, impurezas e da cristalização da sacarose por resfriamento e adição de antissolvente, especificamente com o etanol.

Também é descrita a metodologia da modelagem de NYVLT, o método dos momentos utilizados no cálculo dos principais parâmetros cinéticos da cristalização da sacarose e algumas técnicas que permitem determinar a escoabilidade de sólidos cristalinos.

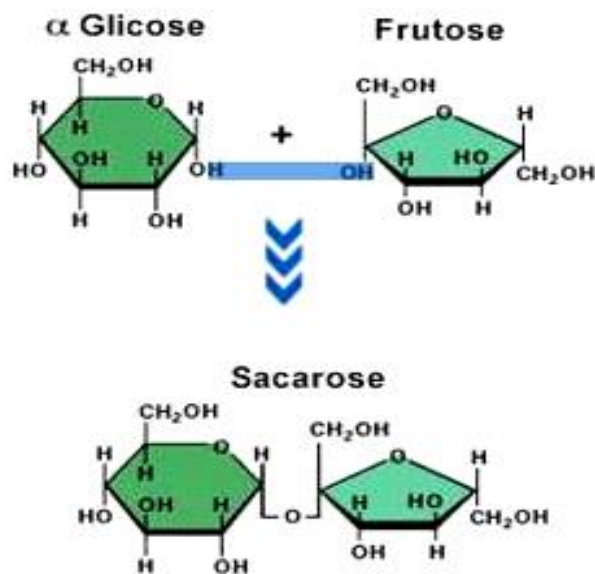
2.1 Sacarose

A sacarose de fórmula ($C_{12}H_{22}O_{11}$) contém 51,42% de oxigênio, 42,10% de carbono, 6,48% de hidrogênio e peso molecular igual a 342,30 gramas. A sacarose é um carboidrato de origem natural composto por uma molécula de glicose (α -D-glucopiranosida) e uma molécula de frutose (β -D-fructofuranosil) apresentado na Figura 2.1, comercialmente a sacarose é conhecida como açúcar. A sacarose é uma substância sólida e cristalina de coloração branca a marrom dependendo do seu grau de pureza, é estável ao ar, mas na forma de pó torna-se higroscópica, é fermentável em altas concentrações (~17%) e resistente à decomposição bacteriana.

A sacarose pode se converter em quantidades iguais de glicose e frutose, mediante a hidrólise ácida ou enzimática, é conhecida no mundo como o principal edulcorante utilizado na fabricação de alimentos, é antioxidante, excipiente e tensoativa.

O açúcar é um alimento habitual na dieta de todos os países, considerado como o principal elemento energético e está presente na lista dos alimentos seguros da administração de alimentos e drogas dos Estados Unidos De América (RIVERA, 2010).

Figura 2.1 – Estrutura química da sacarose.



Fonte: O que é a sacarose (2011).

A sacarose é utilizada nos alimentos por causa do seu sabor doce, por estar presente em uma grande variedade de produtos forneados, onde pequenas quantidades ajudam à levedura a crescer e por apresentar a propriedade de reter a umidade no produto feito, além disso, pode ajudar na mudança da cor e conservação do alimento.

A sacarose é obtida da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L*) ou da beterraba açucareira (*Beta vulgaris L*) mediante procedimentos industriais de cristalização. A beterraba é cultivada em climas mais frios e a cana-de-açúcar é cultivada em zonas tropicais (VETORAZZI, 1989).

2.2 História do açúcar

Antes que o açúcar fosse um produto acessível, as únicas fontes para obter este produto eram a partir do mel e da cana-de-açúcar. O açúcar é conhecido desde a antiguidade – a primeira referência remonta-se há 5000 anos em Nova Guiné, onde era mastigado para extrair aquele doce produto. Rapidamente seu cultivo expandiu-se pela Índia onde foi descoberto o primeiro processo de extração do açúcar o qual consistia em evaporar o caldo da cana obtido mediante a prensagem, metodologia que não tem variado muito no presente.

Depois da conquista da Índia por Alexandre, o grande, o açúcar foi descoberto e levado ao seu império e tornou-se conhecido no resto do mundo como “sal indiano”; depois o açúcar passou a ser um importante produto comercial com altíssimo valor, comercializado principalmente pelos gregos e romanos.

Séculos após, na antiga Pérsia, começaram a se desenvolver técnicas de refinação deste produto fundamentalmente pela ideia de facilitar tanto o estoque quanto o comércio e transporte dessa maravilhosa substância sem fermentá-la e devido à expansão e conquista dos árabes sobre a Pérsia no século VII o segredo do seu cultivo e processamento foi propagando em regiões tão distantes como Egito, Chipre e o norte da África. O princípio das cruzadas em terra santa causou a difusão do açúcar na Europa onde os cruzados falavam maravilhados de uma espécie doce (MUSEU VIRTUAL DO AÇÚCAR, 2011).

Até o século XVII, o açúcar era extremamente raro. Foi muito utilizado como remédio contra a peste negra, como tempero e como conservante de frutas, mas o açúcar tinha um preço tão elevado que logo se tornou um bem de ostentação e luxo, por exemplo, em Londres era comercializada a dois xelins por libra, isso na atualidade equivaleria a 100 dólares por Kg, também é de citar que o açúcar pela sua estética e maleabilidade era muito utilizado na elaboração de grandes esculturas para enfeitar cerimônias reais. Sua demanda foi crescendo tanto que os portugueses e espanhóis iniciaram extensos cultivos nos grandes territórios colonizados onde o clima era suficientemente favorável para a sua produção. A introdução da escravidão na América colonial aumenta com o aumento das plantações açucareiras

no novo mundo. Os primeiros canaviais foram plantados na atual República Dominicana depois se estenderam às Antilhas maiores e no cone sul da América colonial, isso fez com que o consumo do açúcar no mundo aumentasse ainda mais, tanto que passou a ser considerado um produto comum nas diferentes camadas sociais.

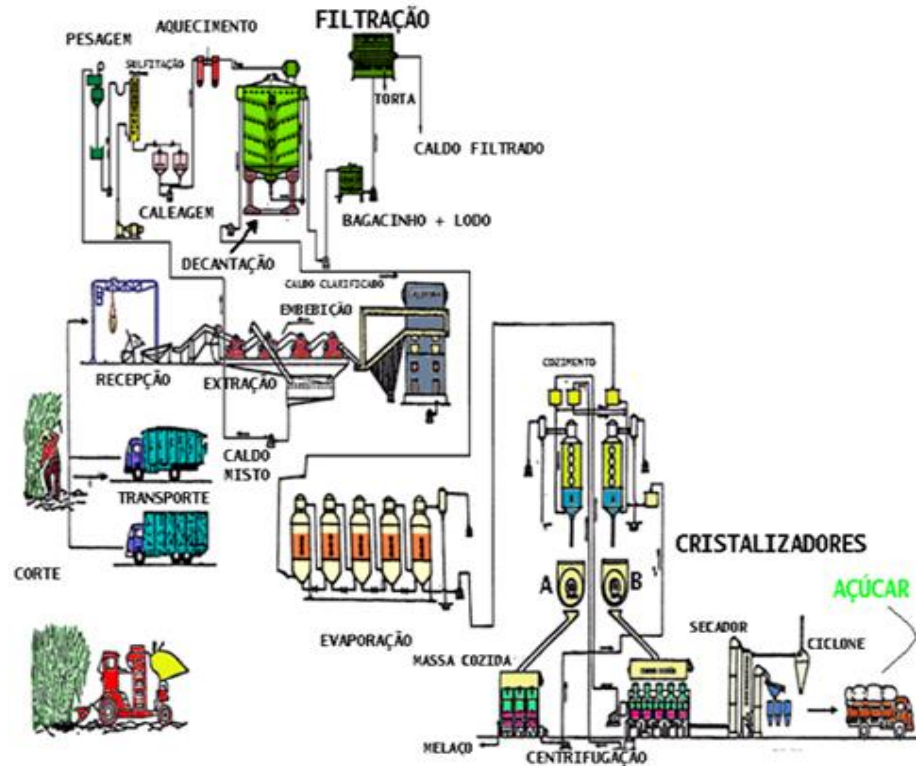
No século XIX a produção de açúcar aumentou simultaneamente com a produção do açúcar proveniente da beterraba. Depois da abolição da escravidão, a mão-de-obra tornou-se mais cara e a produção do açúcar entrou em crise. O início da Primeira Guerra Mundial permitiu aos produtores de cana recuperar o mercado e controlar mais da metade da produção. Essa produção e consumo de açúcar não têm deixado de crescer no presente século, hoje a produção mundial esta entre 140 milhões de toneladas e tem aumentado consideravelmente (LOMBARDO, 2007).

2.3 Processo de produção do açúcar

O processo de fabricação de açúcar visa, de forma simplificada, à extração do caldo contido na cana, em seu preparo e “concentração”, culminando nos vários tipos de açúcares conhecidos.

Dentro desse processo de fabricação Figura 2.2 podemos classificar uma usina de açúcar como uma indústria de extração, uma vez que o açúcar já é produzido pela natureza, através da cana, sendo ele somente concentrado no processo, nas suas várias modalidades. O processo de produção do açúcar envolve especificamente etapas físicas e químicas.

Figura 2.2 – Fluxograma de produção do açúcar.



Fonte: Projeto genoma fapesp (1999).

O potencial de produção do açúcar faz desse produto uma das mais importantes atividades agroindustriais no Brasil, segundo (MEZAROBA; MENEGUETTI; GROFF, 2010) a produção industrial de açúcar envolve diferentes etapas que são apresentadas a seguir:

2.3.1 Recepção

De acordo com (PAYNE, 1989) a recepção da cana Figura 2.3 segue os seguintes procedimentos:

- **Pesagem:** O peso da quantidade de cana recebida é a diferença entre o peso do veículo antes e depois da descarga da cana. Este peso está relacionado com a indicação do local da colheita e o número do veículo.
- **Amostragem:** Nesse processo é utilizado um amostrador por sonda horizontal ou vertical. O tubo é introduzido na cana retirando uma amostra para ser analisada no laboratório para a determinação dos açúcares totais recuperáveis (ATR), ou seja, o tanto de açúcar que a cana possui.
- **Estocagem:** A estocagem é feita para suprir possíveis faltas por motivo de chuva ou por falha no transporte, e também por eventuais quebras e avarias nos silos e nas mesas alimentadoras.

Figura 2.3 – Recepção da cana.



Fonte: Preparo da cana (2012).

2.3.2. Limpeza da cana

(PAYNE, 1989) também informa que as etapas essenciais na limpeza efetiva da cana apresentada na Figura 2.4 são:

- **Abertura do feixe:** Esta ação é geralmente efetuada por um tambor nivelador situado acima da passagem da cana, formando um colchão de cana de

aproximadamente dois ou três colmos de espessura. Esta operação é realizada para garantir uma boa limpeza dos colmos.

- Remoção de pedras, seixos e areia: A limpeza da cana para retirada dessas impurezas é feita através de um banho hidráulico, no qual as pedras, os seixos e a areia por possuir maior densidade vão para o fundo.
- Lavagem: Nesse processo a cana é lavada em uma esteira por um fluxo turbulento de água eliminando a terra pelas ranhuras da rampa.
- Remoção de impurezas fibrosas: A redução de ponteiros, folhas e raízes é feita por meio de rolos eliminadores de impurezas. A cana colhida mecanicamente segue diretamente para o picador.

Figura 2.4 – Limpeza da cana.



Fonte: Mesa alimentadora (2012).

2.3.3. Preparo para moagem ou difusão

Segundo (ANDRADE; CASTRO, 2006) o objetivo desta etapa Figura 2.5 é aumentar a capacidade das moendas pela diminuição do tamanho da cana e do rompimento da sua estrutura facilitando a extração do caldo e moagem. As vantagens da etapa do preparo da cana no desempenho do processo são:

- Aumento do rendimento da usina;
- Regularidade de alimentação das moendas;
- Redução do consumo de energia;
- Homogeneização do teor de fibras nas canas;
- Redução do desgaste e quebra das moendas.

Os equipamentos necessários para preparação da cana são:

- Picador: são geralmente usados picadores de facas do tipo niveladoras (regulariza e uniformiza a carga de cana) e do tipo cortadoras (reduz a massa heterogênea de cana em massa uniforme e homogênea).
- Desfibrador: consta de um cárter cilíndrico fundido, provido em seu interior de um rotor com série de martelos oscilantes que trabalham sobre barras desintegradoras. A cana picada é alimentada no equipamento pela parte superior e é descarregada triturada pela parte inferior.

Figura 2.5 – Moagem.



Fonte: Moagem da cana (2012).

2.3.4. Extração do caldo

Segundo (ALCARDE, 2007) a extração do caldo da cana Figura 2.6 consiste do processo físico de separação da fibra (bagaço), sendo feito, fundamentalmente, por meio de dois processos: moagem ou difusão.

Na extração por moagem, a separação é feita por pressão mecânica dos rolos da moenda sobre o colchão de cana desfibrada, durante a passagem do bagaço de uma moenda para outra é realizada a adição de água para auxiliar na extração da sacarose. Na difusão, a separação é feita pelo deslocamento da cana desintegrada por um fluxo contracorrente de água.

Com a utilização de difusores a eficiência obtida na extração é da ordem de 98%, contra os 96% conseguidos com a extração por moendas. A desvantagem do uso dos difusores é que estes carregam mais impurezas com o bagaço para as caldeiras, exigindo maior limpeza das mesmas devido à pior qualidade do bagaço.

Figura 2.6 – Extração do caldo.



Fonte: Extração do caldo (2012).

2.3.5. Tratamento do caldo

Segundo (ANDRADE; CASTRO, 2006) para remover as impurezas grossas, o caldo é inicialmente peneirado, e em seguida tratado com agentes químicos, para coagular parte da matéria coloidal (ceras, graxas, proteínas, gomas, pectinas, corantes), precipitar certas impurezas (silicatos, sulfatos, ácidos orgânicos, Ca, Mg, K, Na) e modificar o pH.

Existem cinco métodos utilizados no processo de clarificação do caldo de cana Figura 2.7 e são apresentados abaixo:

- **Caleação ou calagem (uso de cal virgem (CaO)):** O objetivo da caleação é a reação com o sulfito e com o ácido fosfórico (P_2O_5), formando sulfito e fosfato de cálcio, que são insolúveis em pH neutro. Após a adição de leite de cal, a mistura é aquecida com vapor de água a alta pressão e as impurezas contidas no caldo formam uma borra que é separada do caldo, através de decantadores, que fazem a separação através da diferença das densidades. O pH do caldo atinge a faixa de 7,2 a 7,8.
- **Sulfitação (uso de anidrido sulfuroso (SO_2)):** Auxilia na redução do pH, diminuição da viscosidade do caldo, formação de complexos com açúcares redutores, preservação do caldo contra alguns microrganismos, prevenção do amarelamento do açúcar (cristal branco) por algum tempo durante o armazenamento.
- **Fosfatação (uso de ácido fosfórico (P_2O_5)):** A fosfatação auxilia na remoção de materiais corantes e parte dos colóides do caldo.
- **Carbonatação (uso de anidrido carbônico (CO_2)):** É um método usado na produção de açúcar de beterraba e é muito pouco citado para açúcar proveniente da cana. Nesse processo há precipitação de carbonato de cálcio, que englobará as matérias primas, os corantes e as gomas, tornando um complemento da clarificação.

- Uso de óxido de magnésio: Estes agentes químicos sob efeito da temperatura provocam a formação de precipitados que promovem a remoção das impurezas sem afetar o teor de sacarose.

As conseqüências do emprego do caldo tratado de forma deficiente são: problemas de incrustação na etapa de evaporação e formação de cristais de sacarose impuros. É necessário submeter à borra a uma filtragem adicional, para isso são empregados filtros prensa ou filtros rotativos. O pH do caldo varia de 5 a 6. A acidez aumenta nas canas queimadas, doentes, praguejadas, cortadas a mais de 24 horas, verdes e passadas.

Figura 2.7 – Tratamento do caldo de cana.



Fonte: Tratamento do caldo (2012).

2.3.6. Evaporação do caldo

De acordo com (ANDRADE; CASTRO, 2006) a evaporação do caldo é feita para que a concentração do xarope fique entre 60 e 70° Brix, sendo recomendado 65° Brix (valor do teor de sólidos solúveis contido no caldo). A quantidade de água removida na evaporação é cerca de 80% em peso do caldo ou aproximadamente 70 – 80% do peso da cana Figura 2.8.

Figura 2.8 – Evaporação do caldo.



Fonte: Processamento do caldo – extração (2012).

2.3.7. Cozimento

(ANDRADE; CASTRO, 2006) explica que o xarope resultante dos evaporadores passa então para os cozedores Figura 2.9, também chamados de vácuos, vasos muito semelhante aos evaporadores de simples efeito, ou seja, cada vaso recebe independentemente uma carga de vapor, através de um distribuidor de vapor, levando o xarope até a supersaturação e ficando com a consistência de mel. Os cristais de açúcar formados após terem crescidos em tamanho, aumentam o volume da massa cozida e são descarregados nos cristalizadores, onde se completa a cristalização do açúcar. O principal objetivo do cozimento é produzir a maior porcentagem possível de cristais e produzir um açúcar uniforme com cristais de tamanho desejado.

Figura 2.9 – Cozedores.



Fonte: Cozedores (2012).

2.3.8. Cristalização

É o segundo processo de separação mais utilizado na Indústria Química, sendo de grande importância devido à grande quantidade de materiais que são comercializados na forma cristalina. É um processo de separação sólido-líquido em que ocorre a transferência de massa de um soluto a partir de uma solução líquida para uma fase cristalina pura.

(MULLIN, 2001) a cristalização da sacarose baseia-se no princípio de que uma solução saturada ao ser resfriada ou concentrada, sofre um fenômeno de histerese, no qual uma única fase (líquida) pode sobreviver por algum tempo sem que ocorra a formação de sólido. Ao prosseguir o processo, a supersaturação atinge seu nível máximo, quando ocorre a formação dos primeiros sólidos (núcleos), tendendo a voltar ao equilíbrio do sistema pelo crescimento dos núcleos. Ao longo deste caminho, denomina-se supersaturação a diferença entre a concentração da solução e a concentração de equilíbrio naquela condição sendo a força motriz do processo. A supersaturação em uma solução pode ser criada tanto pelo resfriamento quanto pela evaporação do solvente.

(ALCARDE, 2007) informa que os cristalizadores Figura 2.10 são todos basicamente iguais, providos de um elemento que gira lentamente, uma espécie de parafuso que movimenta a massa e faz com que o açúcar dissolvido no mel entre continuamente em contato com os cristais, aumentando o volume enquanto também se processa o resfriamento. Dependendo da quantidade das massas, os cristalizadores são empregados em conjunto. Após a cristalização a massa cozida é centrifugada.

Figura 2.10 – Cristalizador de açúcar.



Fonte: cristalizador de açúcar (2012)

2.3.9. Centrifugação

O objetivo da centrifugação Figura 2.11 consiste basicamente em separar o melaço dos cristais de açúcar. Sob a força centrífuga o melaço sai através das perfurações e dirige-se à caixa dos méis. A centrifugação do açúcar é uma etapa fundamental para obtenção de um produto de qualidade. O conhecimento das máquinas, equipamentos e das técnicas corretas envolvidas é fundamental para obter o máximo de eficácia, qualidade e segurança desta operação (PAYNE, 1989).

As centrífugas podem operar em:

- Batelada: É normalmente utilizada na produção de açúcar cristal, e VHP. Nesse processo ocorre primeiramente a remoção do mel em excesso, depois a expulsão adicional do mel e por último a redução do filme de mel ao redor dos cristais.
- Contínuas: É geralmente utilizada para açúcares intermediários que são refundidos. Possui a desvantagens de quebrar os cristais de açúcar, produzindo poeiras que passam com o melaço através da tela.

Figura 2.11 – Conjunto de centrífugas.



Fonte: Trisa (2012).

2.3.10. Secagem do açúcar

(ANDRADE; CASTRO, 2006) explicam que nessa fase o melaço é enviado para a fabricação de álcool, enquanto o açúcar é enviado ao secador para a retirada da umidade contida nos cristais Figura 2.12. O processo de secagem consiste basicamente das etapas de evaporação e resfriamento e a temperatura em que o açúcar sai dos secadores deve ser mantida na faixa de 30 °C a 40°C para que não ocorra amarelamento e empedramento do açúcar no período de estocagem. Os secadores mais utilizados são: Secador de Tambor Rotativo (Secador Horizontal) e Secador Vertical de Bandejas.

Figura 2.12 – Montagem secador de açúcar.



Fonte: Secador de açúcar (2012).

2.3.11. Estocagem

Após a secagem, o açúcar é recolhido a uma moega com fundo afunilado que o despeja diretamente no saco localizado em cima de uma balança para ser ensacado e pesado. Máquinas industriais de costura realizam o fechamento do saco geralmente de 50 kg ou contêineres (big bags) de 1200 kg, depois o açúcar é estocado em condições adequadas de umidade e temperatura para manter a qualidade do produto (PAYNE, 1989).

2.4 Cristalização

A cristalização pode ser definida como um processo de purificação pelo qual certas substâncias gasosas, líquidas ou amorfas adotam a forma cristalina mais estável dependendo da natureza da substância e das condições do meio de cristalização.

O sólido é dito cristalino quando seus átomos e suas moléculas que o constitui estão organizados em uma estrutura tridimensional regular. Se não existir essa conformação estrutural o material é considerado amorfo (COSTA; GIULIETTI, 2010).

(NÝLVLT, 2001) define a cristalização como uma operação de separação onde, partindo de um vapor, de um sólido fundido ou de solução, se obtém cristais de um dos compostos da mistura. Esta técnica é de grande importância a nível industrial porque permite obter cristais em forma pura e atrativa a partir de soluções relativamente impuras, em uma única etapa de processo.

Segundo (OUIAZZANE, 2008), a cristalização é um processo de separação sólido-líquido, em que as moléculas do soluto dissolvido na fase líquida se organizam para formar a fase sólida através de dois passos: a nucleação e o crescimento dos cristais. A formação de núcleos secundários é indesejável em muitos processos de cristalização, especificamente na cristalização do açúcar. Esta técnica é amplamente utilizada nos processos biotecnológicos porque oferece as seguintes vantagens:

- Pode-se obter um produto de alta pureza (99%) em uma única etapa;
- Operação que pode ser feita a temperaturas baixas e custos de produção razoáveis;
- Pode-se controlar o tamanho do cristal desejado, facilitando seu manuseio, embalagem e armazenamento.

Muitos processos de produção industrial utilizam em determinado ponto a cristalização como o processo de separação ou purificação. Do ponto de vista dos

processos, sua ocorrência se dá em um sistema multicomponente e multifásico, com troca simultânea de calor e massa entre as fases. Como o processo produz material sólido particulado, o tamanho e a forma das inúmeras partículas formadas podem variar durante o curso da operação (COSTA; GIULIETTI, 2010).

A forma com que o processo é conduzido afeta essas características (tamanho e forma) do material particulado formado. Além do mais, as impurezas presentes na solução também influenciam o produto, podendo levar a uma alteração desejável ou indesejável na forma dos cristais, ou mesmo afetar suas características físicas, como sua resistência. A operação de um cristalizador deve, portanto, satisfazer as especificações necessárias para a pureza e o tamanho de produto, sendo a distribuição de tamanhos a mais rigorosa.

Segundo (RIOS DA SILVA, 2010) o estado de supersaturação é um requisito essencial para todas as operações de cristalização, podendo ser atingido por diferentes métodos, tais como, resfriamento, aquecimento, evaporação ou adição de um solvente menos eficiente que seja miscível com o solvente original.

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

2.4.1 Cristalização por resfriamento

A forma, tamanho e a estrutura final do produto cristalino são dependentes do perfil de supersaturação atingido em um processo de cristalização. No caso da cristalização por resfriamento em que a supersaturação é gerada através da diminuição da temperatura, ou seja, a taxa em que a temperatura diminui influencia o nível de supersaturação, e pode ser usada como uma variável de controle para alcançar as propriedades desejadas do produto final.

Os métodos mais comuns de resfriamento são por convecção natural, por tubos com troca de calor ou pela utilização de reatores encamisados. O emprego do resfriamento por contato direto elimina problemas de incrustação nas superfícies e na transferência de calor. A principal vantagem da cristalização por resfriamento é que não necessita adicionar algum material no meio reacional, podendo criar problemas adicionais na pureza do produto e aumentar os custos de operação, também apresenta outras vantagens como bons rendimentos, menores consumos de energia e simplicidade dos equipamentos necessários na sua produção.

Existem na literatura muitos trabalhos relacionados à cristalização por resfriamento, entre esses trabalhos podemos citar o de (SHI *et al.*, 1990) que estudaram a cristalização de alfa-lactose mono-hidratada em um cristalizador de resfriamento contínuo, para várias temperaturas e supersaturações. Os resultados mostraram que o processo de nucleação e crescimento dos cristais tinha uma grande dependência da temperatura, avaliada em termos de energia de ativação.

(MANTOVANI *et al.*, 1999) compararam a cristalização por resfriamento com o processo convencional (por evaporação) de cristalização de sacarose e destacou as vantagens do primeiro método em relação ao convencional para o caso da produção de açúcar.

(KERWARD *et al.*, 2000) desenvolveram um trabalho comparativo da cristalização com e sem mudanças de temperatura, e observaram que abaixo de certas condições de concentração e na presença de outros materiais na solução as taxas de cristalização foram afetadas.

(VACCARI *et al.*, 2003) desenvolveram estudos aplicados a técnica de cristalização por resfriamento do extrato obtido pela separação cromatográfica (simulated moving bed) para o caldo de betarraba, e observaram modificações no hábito cristalino causado pela presença de açúcares redutores no extrato.

(OUIAZZANE *et al.*, 2008) fizeram uma discussão da cinética da cristalização da sacarose a partir de dados obtidos a partir da cristalização por lotes, a partir de um perfil de resfriamento linear. Foi aplicado um método de otimização não linear para estimar a taxa de crescimento e de formação de núcleo, os quais foram relacionados com o perfil de concentração da fase líquida.

(NAGY *et al.*, 2008) desenvolveram um estudo da cristalização de alguns fármacos pelo método combinado de resfriamento e adição de antissolvente para o controlar a supersaturação durante o processo de cristalização. A velocidade da adição do antissolvente e o perfil de resfriamento foram controlados. O estudo indicou que a combinação dos métodos resulta em um melhor controle da distribuição do tamanho do cristal.

(CALLAHAN *et al.*, 2012) apresentaram estudos comparativos do comportamento da nucleação observadas para um conjunto de cristalização por resfriamento realizadas em um cristalizador tipo tanque de agitação (STC) e em um cristalizador oscilatório perplexo (OBC). Nas mesmas condições operacionais ocorreu à nucleação secundária exclusivamente no STC, e uma combinação de nucleação primária e secundária foi exibida na OBC, onde umas misturas de cristais coexistiram.

2.4.2 Cristalização por antissolvente

No caso da cristalização a partir de uma solução usando um antissolvente, muitas vezes chamada de precipitação física ou *salting out*, é uma técnica onde podem ser atingidos altos graus de supersaturação através da mudança parcial ou total do meio. Tal mudança é gerada pela adição de um antissolvente, composto que tem a capacidade de reduzir a solubilidade do soluto presente na solução e criar novas condições para que a cristalização ocorra. O antissolvente adicionado na solução produz elevadas taxas de nucleação e produz cristais de tamanhos pequenos. O antissolvente deve ter as seguintes características: dever ser completamente miscível com o solvente presente na solução, mas deve ser insolúvel no soluto.

Uma vantagem da cristalização por antissolvente é que o processo pode ser efetuado a temperaturas próximas da temperatura ambiente. É muito conveniente para substâncias sensíveis ao calor. Além disso, o processo exige menos energia do que um processo de evaporação do solvente. No entanto, a mistura de solvente-

antissolvente devem ser separados a fim de recuperar e reciclar um ou ambos dos solventes. Outra vantagem da cristalização antissolvente é que a mudança na composição do solvente pode favorecer uma estrutura cristalina nos casos em que o soluto pode se cristalizar em duas ou mais fases cristalinas o que é chamado de polimorfismo, e apenas uma delas é desejado para a aplicação do produto (BERNARDO, 2012).

Outro aspecto importante na cristalização por antissolvente é a formação de polimorfos. O qual é definido como um composto químico que pode formar diversos reticulados cristalino. Estes cristais diferentes de um mesmo composto têm propriedades físicas diferentes, por exemplo, a solubilidade, a taxa de dissolução e o ponto de fusão (NAGY, 2008).

O processo de cristalização abordados neste trabalho de pesquisa é baseado no método de adição de antissolvente, durante essa operação deve-se criar as condições termodinâmicas que levam as moléculas a se aproximarem e formar uma estrutura altamente organizadas (MYERSON, 2001).

Existem na literatura diferentes trabalhos estudou os processos de cristalização por antissolvente, por exemplo (SHISHIKURA *et al.*, 1994) estudaram a separação e purificação do ácido cítrico por cristalização utilizando um antissolvente CO₂ gasoso a partir de uma solução de acetona.

A acetona na fase líquida foi diluída pela adição do CO₂. No equilíbrio de fases para o sistema binário de CO₂-acetona, a quantidade de CO₂ dissolvido na fase líquida aumentou linearmente com o aumento da pressão e o sistema acetona-CO₂ tornou-se miscível quando a pressão se aproximou da pressão de vapor do CO₂. Obteve como resultado a diminuição da solubilidade do soluto promovendo a nucleação dos cristais.

(BARATA *et al.*, 1995) estudaram a precipitação do PDK (fosfato de potássio di-hidrogênio) em solução aquosa pela adição de diferentes antissolventes, 1-propanol e 2-propanol na temperatura de 30°C. A partir dos resultados experimentais foi possível concluir que a formação da nova fase sólida esta controlada pela nucleação primária seguida de um crescimento cristalino normal.

(YU *et al.*, 2005) estudaram os efeitos da velocidade de agitação e da taxa de alimentação na aglomeração e no hábito dos cristais de paracetamol, utilizando o método de cristalização utilizando um antissolvente em misturas água/acetona. Os resultados mostraram que o grau de aglomeração dos cristais depende do tamanho da partícula. Nos processos em que a agitação foi elevada o grau de aglomeração diminuiu, pois as partículas de menor tamanho geralmente apresentaram maior grau de aglomeração e esse grau de aglomeração se modificou quando aumentou a velocidade de agitação.

(O'GRADY, 2007) investigou os efeitos da taxa de adição de antissolvente e da velocidade de agitação sobre a largura da zona metastável de um sistema com antissolvente por medição da refletância do feixe focado (FBRM) e refletância-com transformada de Fourier de infravermelhos total atenuada. FBRM provou ser o método mais sensível para a detecção do início da nucleação. Foi observada a zona metaestável, ampliada com o aumento da taxa de adição. Neste local, um aumento na intensidade de agitação resultou numa zona metaestável estreita para todas as taxas de adição.

Foi também observada variação na largura da zona metastável medida, e a nucleação ocorreu quando as concentrações foram menores do que a da saturação. Foi discutido que a largura da zona metastável é influenciada pelos diferentes graus de incorporação de antissolvente em cada local de adição.

(FALCON *et al.*, 2003) estudaram a técnica de espectroscopia Raman de fibra ótica para a monitorização *in situ* da cristalização por antissolvente, acetato em cortisona. Foram realizados espectros Raman do solvente, o antissolvente, e o soluto para medir a concentração relativa dos componentes. Diferentes taxas de adição de antissolvente foram monitoradas e a forma do estado sólido resultante foi caracterizada por espectroscopia Raman. O presente trabalho demonstrou as vantagens da utilização da espectroscopia de Raman para o controle da fase em solução durante a cristalização.

A cristalização por antissolvente pode ser combinado com o resfriamento para favorecer o processo de cristalização. (SHEIKHZADEH *et al.*, 2008) estudo a cristalização de paracetamol em sistema isopropanol-água onde foi adicionada água

como antissolvente variando a temperatura entre 40 °C e 10 °C. Quando as sementes foram adicionados, o rendimento do produto atingiu 99%, concluído que a adição de semente no método combinado de cristalização por resfriamento e adição de antissolvente permitiu reduzir significativamente o tempo do processo, sem redução de tamanho de cristal médio.

(TAKIYAMA *et al.*, 2010) utilizaram a cristalização por antissolvente para controlar a formação de duas possíveis polimorfos de indometacina (alfa e gama). Para obter apenas o polimorfo estável desejada e evitar a precipitação de cristais de polimorfo meta-estáveis. Para dita cristalização a indometacina foi dissolvida em acetona e heptano o qual foi usado como antissolvente. Foram controladas a velocidade de agitação e a taxa de adição do antissolvente e os experimentos foram realizados a intervalos de temperatura entre 288 e 313 K.

(BRITO, 2007) desenvolveu um estudo da cristalização de lactose utilizando o método combinado de resfriamento e adição de antissolvente a pH diferentes, usando isopropanol e acetona como antissolvente e variando a concentração inicial da solução aquosa de lactose, a temperatura final e a taxa de resfriamento, mantendo fixa a quantidade de antissolvente adicionado e a agitação (350 rpm) para todos os ensaios. Os resultados permitem concluir que a taxa de crescimento de cristal e o rendimento é afetado pelo aumento do pH, e diminui a taxa de nucleação. Para o caso do isopropanol, um aumento no tempo do processo quase sempre implica em maiores rendimentos e maiores tamanhos médios, devido ao aumento da taxa de crescimento. No caso da acetona, foram obtidos rendimentos próximos a 90%, um aumento da taxa de resfriamento (que significa um aumento da supersaturação média) gerou um aumento na velocidade de nucleação resultando uma diminuição do tamanho médio dos cristais de lactose.

(RIOS DA SILVA, 2010) fez um estudo a cristalização de frutose pelo método combinado de resfriamento e adição de antissolvente utilizando etanol como antissolvente. Nos ensaios foi variada a concentração inicial da solução aquosa de frutose, a quantidade de etanol adicionado expressa como razão de etanol / água (E / S) e a taxa de resfriamento. A taxa de agitação utilizada foi 500 rpm e a temperatura final foi de 30 °C durante todas as experiências o rendimento de cristais foi superior a 93%. Os cristais obtidos tinham hábito cúbico, e aglomeração ocorreu

em todas as experiências. O tamanho médio do cristal, e a cinética de cristalização, calculado pelo método de Nývlt não apresentou diferença significativa com a quantidade de etanol adicionado.

É importante citar que o estudo da cristalização pelo método de adição por antissolvente pode ser usado como um método alternativo ou combinado com o resfriamento para a separação e purificação de produtos sólidos na indústria. Lembrando que o processo de adição de antissolvente reduz a solubilidade do soluto na solução, facilitando assim a geração da supersaturação, que representa a força motriz para nucleação e para o crescimento na cristalização. Alguns dos problemas associados com a cristalização por antissolvente é que ela pode produzir cristais finos de forma irregular, formação de polimorfos, solvatos e hidratos (O'GRADY *et al.*, 2006).

Um desafio adicional na cristalização por antissolvente esta associada com a mistura e a necessidade de misturar o antissolvente rapidamente, tentando assegurar um nível de supersaturação homogênea em todo o processo (O'GRADY *et al.*, 2006). Além disso, a variação do tempo nos sistemas de misturas e os perfis de velocidade podem ser problemáticos quando se aumenta a escala do processo.

Um fator de grande importância apreciado no levantamento bibliográfico é que da diversa quantidade de estudos desenvolvidos por cristalização com antissolvente a produção de açúcares é quase uma exceção, no caso da sacarose, muito pouca pesquisa esta orientada à obtenção desta substancia baseada neste método de cristalização por adição de um antissolvente que poderia ter um uso significativo em alguma etapa da sua produção, por exemplo, na criação de sementes (partículas solidas adicionadas à solução concentrada próxima à supersaturação, que dão passo à formação de novos núcleos cristalinos), já que na atualidade aquelas sementes são preparadas a partir da moagem de cristais de açúcar em álcool (etanol ou isopropílico) num moinho de bolas, ate um tamanho uniforme (PAYNE, 1990).

A experiência tem sugerido, porém, que é necessário adicionar de 2 a 3 vezes mais a quantidade de cristais calculados que são usados como sementes, e as razões para isto são varias. O tamanho médio dos cristais usados como sementes

feitas pelo método de moagem é de 4,5 microns (PAYNE, 1990) partículas tão pequenas tendem a conglomerar-se gerando um produto com habito predominantemente amorfo e tamanho cristalino diferenciado, outro fator importante, é que de acordo à atual forma de obtenção de sementes (moagem), método que reduz significativamente o número efetivo de partículas com habito cristalino apropriado, introduzindo na mistura a cristalizar sistemas com alta presença de cristais deformados, restos de cristais de tamanho médio e presença de cristais com tamanhos minúsculos (pó cristais) produto da quebra conseqüência do processo de moagem. Daí a importância do estudo da presente proposta de investigação orientada à procura de uma nova metodologia para obter cristais com bons hábitos que pudessem ser usados como sementes em processos industriais a grande escala.

2.5 Solubilidade

A solubilidade pode ser definida como a capacidade que certas substâncias possuem para se dissolver em outra. A condição de solubilidade pode ser experimentalmente determinada aquecendo uma suspensão e observando a temperatura de saturação em que os sólidos são completamente dissolvidos (RIOS DA SILVA, 2010). A solubilidade da sacarose em água é extremadamente dependente da temperatura (BRITO, 2007).

2.6 Tipos de soluções

As soluções podem ser classificadas de acordo com o grau de solubilidade, apresentada como:

2.6.1 Soluções insaturadas

São aquelas em que a quantidade de soluto dissolvido a certa temperatura é inferior à que indica sua solubilidade, isso significa que ainda pode dissolver uma quantidade maior de soluto antes que atinja o equilíbrio de saturação.

2.6.2 Soluções saturadas

São aquelas soluções em que a quantidade de soluto dissolvido a certa temperatura é igual à que indica sua solubilidade, esse tipo de soluções se reconhece experimentalmente acrescentando uma pequena quantidade de soluto, esse soluto acrescentado irá precipitar no fundo da solução (excesso).

2.6.3 Soluções supersaturadas

São aquelas soluções em que a quantidade de soluto dissolvido a certa temperatura é maior do que indica sua solubilidade, são soluções altamente instáveis, já que, na presença dos efeitos de agitação, perturbações mecânicas ou adição de um pequeno cristal do soluto, é promovida a cristalização devido ao excesso de soluto na solução. Existem diferentes formas de atingir o estado de supersaturação, por exemplo, diminuindo a temperatura através do resfriamento controlado, este método é muito empregado quando a solubilidade da substância aumenta intensamente com a temperatura (RIOS DA SILVA, 2010). Agora, se a solubilidade é relativamente dependente da temperatura, a supersaturação pode ser atingida evaporando o solvente presente na solução, também para solubilidades muito elevadas a supersaturação pode ser gerada com a mudança parcial do meio, mediante a adição de um antissolvente na solução.

Existe uma idéia geral que define a solubilidade das substâncias de acordo com sua natureza, sendo assim, para uma substância se dissolver em outra deve existir semelhança nas polaridades das suas moléculas (CODOTTA, 2002). De acordo com isso, é fácil perceber a água sendo um composto polar, pode-se dissolver com facilidade em substâncias polares, por exemplo, em ácidos, alcoóis, hidróxidos e sais inorgânicos, essa regra não acontece sempre com exatidão, já que, há compostos inorgânicos altamente polares que são insolúveis em água como os carbonetos, alguns fosfatos e sulfetos.

2.7 Fatores que afetam a solubilidade

2.7.1 Natureza do solvente e do soluto

Não existe uma regra fixa que permite uma generalização sobre o fenômeno da dissolução. Quando um soluto é adicionado em um solvente cria-se um processo de difusão das moléculas do soluto no interior das moléculas do solvente, isso ocorre quando as forças interativas são capazes de vencer as forças intermoleculares da substância a solubilizar.

2.7.2 Temperatura

Geralmente o aumento da temperatura facilita o processo de solubilidade de um soluto, isso ocorre devido:

- O calor subministrado no sistema aumenta a velocidade de difusão das partículas do soluto no interior do solvente.
- O calor subministrado é absorvido pelas moléculas do soluto, enfraquecendo as forças intermoleculares e facilitando o processo de solvatação.

É conhecido para muitas substâncias que a solubilidade dos gases diminui e a dos líquidos e os sólidos aumentam com o aumento da temperatura da solução, mas essa regra não se aplica para todas as substâncias (BRITO, 2007).

Matematicamente o grau de solubilidade pode ser expresso como $(q_{sat,p})$ no caso da sacarose, esse grau pode ser relacionado entre a massa da sacarose e a massa da água pura saturada a uma determinada temperatura como:

$$q_{sat,p} = \left(\frac{W_s}{W_w} \right)_{sat,p} \quad (1)$$

Em que w_w é a massa de água em gramas e w_s é a massa de sacarose em gramas.

O estado de supersaturação, no qual a concentração da solução é maior do que a concentração do equilíbrio representa o estado desejado em todo o processo de cristalização, e a diferença (Δc) entre a concentração da solução supersaturada representada como (c) e a concentração da solução saturada representada como (c^*) é conhecida como a supersaturação absoluta:

$$\Delta C = C - C^* \quad (2)$$

Existem também outro conceito importante que definem um processo de cristalização:

Coeficiente de supersaturação (y): que define quanto uma solução está afastado da saturação, matematicamente relaciona a massa da sacarose em uma quantidade de água, pela razão da massa da sacarose por uma quantidade de água no estado saturado.

$$y = \frac{\frac{W_s}{W_w}}{\left(\frac{W_s}{W_w} \right)_{sat}} = \frac{C}{C^*} \quad (3)$$

Supersaturação relativa (σ) definida como:

$$\sigma = y - 1 \quad (4)$$

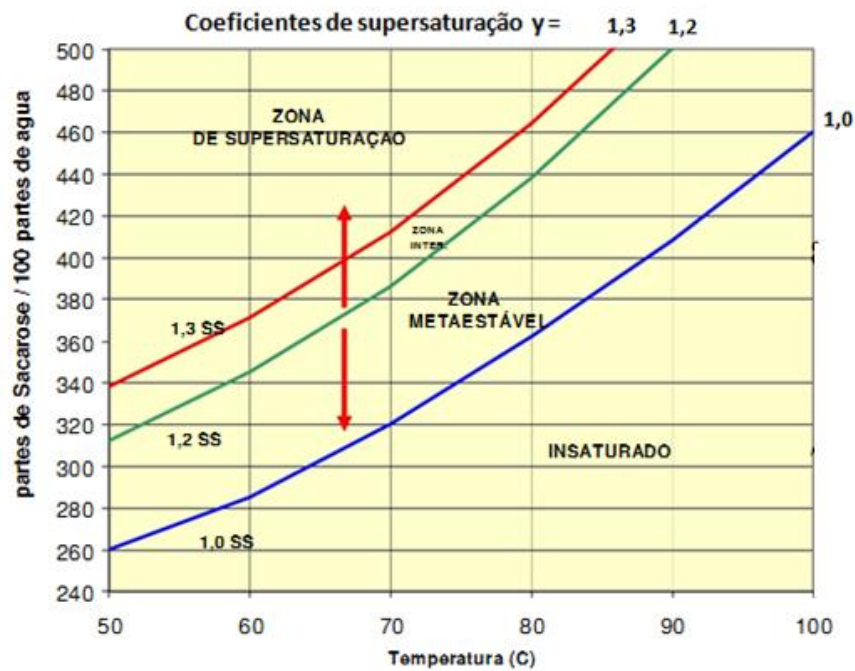
2.8 Curvas de solubilidade e supersaturação

O Equilíbrio na cristalização de qualquer sistema pode ser definido em termos da curva de saturação e da curva de supersaturação. A curva de supersaturação difere da saturação apenas na sua posição e depende de fatores como o taxa de resfriamento, o grau de agitação e a presença de partículas estranhas no meio.

No entanto, sob determinadas condições, a curva de solubilidade para um dado sistema representa a máxima supersaturação que o sistema pode atingir e o ponto em que a nucleação ocorre espontaneamente. A curva de solubilidade também descreve o balanço entre o soluto e o solvente, e representa as condições em que o soluto é cristalizado e o licor-mãe coexistem em equilíbrio termodinâmico, (MULLIN, 2001).

Na Figura 2.13 são apresentadas as regiões da curva de solubilidade do açúcar e seus respectivos coeficientes de supersaturação (y):

Figura 2.13 – Curva de solubilidade da sacarose em água.



Fonte: Miranda (2012).

2.8.1 Região insaturada

Representada na direita da curva de saturação ($y \leq 1$), zona na qual é impossível realizar a cristalização, porque ainda não se atingiu o excesso na concentração.

2.8.2 Região metaestável

Dividida em duas zonas importantes, a primeira definida em ($1 < y \leq 1,2$), indica pouca probabilidade de formar núcleos. Uma segunda zona ($1,2 < y \leq 1,3$), indica uma boa probabilidade de criar núcleos. Nesta etapa é impossível que ocorra a cristalização espontânea, além disso, a largura da zona metaestável pode estar influenciada pelos seguintes fatores:

- Taxa de agitação;
- Presença de impurezas;
- Temperatura;
- Aditivos;
- Perturbações mecânicas.

2.8.3 Região saturada ou lábil

Na esquerda da curva de saturação, é definida a zona na qual é provável que ocorra a cristalização espontânea, mas não é inevitável (POEL *et al.*, 1998).

2.9 Nucleação

No processo de cristalização a nucleação é um conceito de grande importância no estudo e no entendimento das estruturas cristalinas, já que ela se apresenta como uma etapa em que as moléculas do soluto dispersas no solvente começam a se juntar em clusters, em escala nanométrica, (MYERSON, 2001). Esses clusters constituem o núcleo e só se tornam estáveis a partir de certo tamanho crítico. Portanto a nucleação pode ser definida como um processo que decide o tamanho dos cristais e é uma medida importante das propriedades físicas e da pureza do produto obtido (NÝVLT, 2001).

É importante mencionar que um aumento da supersaturação do sistema desloca o equilíbrio no sentido da maior formação de clusters, enquanto a diminuição da supersaturação desloca no sentido contrário. Existe por tanto um tamanho crítico desses agregados, que é o ponto em que os mesmos se estabilizam de maneira a não mais se dissolverem, formando assim novos núcleos. A passagem

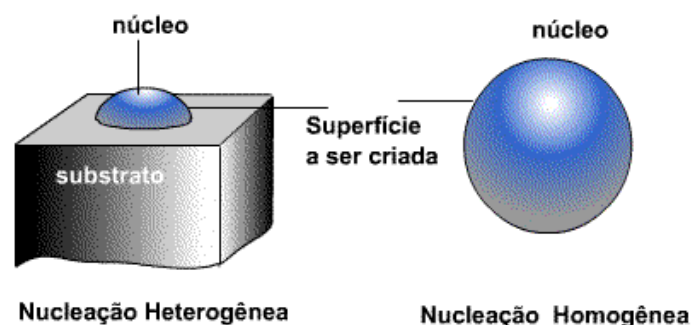
dos clusters a núcleos acompanha uma variação da energia livre global do sistema, que esta relacionada ao tamanho do aglomerado. Essa energia apresenta um ponto de máximo, que é o ponto em que se atinge o tamanho crítico do aglomerado. Tanto o tamanho crítico do núcleo, quanto a barreira energética depende do grau de supersaturação (MULLIN, 2001).

No entanto, (NÝVLT *et al.*, 2001) define os mecanismos da nucleação mediante dois mecanismos diferenciados:

- Nucleação primária: homogênea e heterogênea.
- Nucleação secundária: falsa, verdadeira ou por contato.

A nucleação primária Figura 2.14 é um tipo de nucleação na qual a origem da nova fase sólida não esta condicionada, nem influenciada pela presença de cristais, se a solução é absolutamente pura a nucleação ocorre pelo mecanismo de nucleação homogênea, enquanto na presença de substâncias sólidas estranhas no meio (pó, colóides e paredes do cristalizador), a nucleação ocorre de forma heterogênea. Se a cristalização ocorre numa suspensão cristalina como é usual em equipamentos de cristalização, ela é considerada nucleação secundária, parece provável que todas essas nucleações ocorram simultaneamente, mas a nucleação secundária prevalece fortemente em cristalizadores (NÝVLT *et al.*, 2001).

Figura 2.14 – Tipos de nucleação primária.

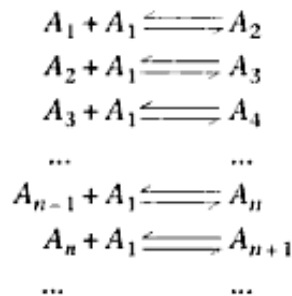


Fonte: Nucleação e crescimento (2012).

2.9.1 Nucleação primária

A nucleação primária tem sido estudada, mas não é um mecanismo frequente, é interessante observar que o modelo de nucleação homogênea elaborado por (BECKER; DÖRING, 1935) não tem sofrido maiores mudanças atualmente, e o qual demonstra que em uma solução supersaturada formam-se espontaneamente clusters de tamanhos distintos. De acordo com esse modelo o amontoamento de átomos e moléculas na nova fase (clusters) que são produzidos a partir de colisões graduais dos correspondentes átomos ou moléculas individuais, primeiro entre eles e depois com os clusters já formados Figura 2.15. Esse comportamento de átomos ocorre de forma casual, formando-se os clusters mediante reações bi-moleculares de acordo ao seguinte esquema (FREIXEDAS *et al.*, 2000).

Figura 2.15 – Mecanismo de nucleação primária.



Fonte: Mullin (2001).

(NÝVLT *et al.*, 2001) define que mediante a lei das potências pode-se fazer uma correlação dos dados de nucleação, na qual é expressada como:

$$N_N = k_N \Delta C^n \quad (5)$$

Onde:

N_N = taxa de nucleação;

k_N = constante cinética de nucleação;

Δc = supersaturação.

2.9.2 Nucleação secundária

Designa o processo de formação de cristais da nova fase que estão condicionados pela presença de partículas no sistema supersaturado. É um mecanismo bastante conhecido e estendido na cristalização a nível industrial, e que representa um dos principais mecanismos de formação de novos cristais. Até agora os conhecimentos adquiridos neste processo tem um carácter puramente empírico (FREIXEDAS *et al.*, 2000).

2.9.2.1 Nucleação secundária falsa

Existem dois mecanismos o chamado dust breeding, que ocorre durante a semeadura numa solução saturada, esse fenómeno acontece pela presença de partículas pequenas na superfície dos cristais que são levadas a solução saturada e começam a crescer até atingir as dimensões observáveis. Um mecanismo diferente da nucleação secundária verdadeira, a qual é produzido pela ação das forças mecânicas da mistura intensa da suspensão que cristaliza, acontecendo um arredondamento das arestas dos cristais maiores. Os fragmentos servem como novos núcleos de novos cristais (FREIXEDAS *et al.*, 2000).

2.9.2.2 Nucleação secundária verdadeira

Se os clusters dos novos cristais se originassem na superfície do cristal em crescimento na camada limite do líquido contíguo ao cristal ou no volume da solução supersaturada. Um possível mecanismo de nucleação secundária verdadeira se produz pela desintegração de dendritos. Quando os cristais crescem no meio de

uma alta supersaturação, sua superfície não se desenvolve uniformemente e podem originar os dendritos. Devido à ação das forças hidrodinâmicas, os dendritos se separam dos cristais e passam para o volume do sistema supersaturado, onde atuam como centros de nucleação.

2.9.2.3 Nucleação por contato

Tipo de nucleação que consiste na criação de cristais na solução pelo contato por colisões de fragmentos cristalinos presente na solução supersaturada.

2.10 Semeadura

Segundo (COSTA; GIULIETTI, 2010) a introdução de sementes no sistema é uma maneira de reduzir a supersaturação, pois a maioria dos sistemas possui uma região da zona metaestável em que os cristais podem crescer, porém onde a supersaturação não é suficiente para que ocorra a nucleação. Assim, se o sistema puder ser mantido nessa região após a semeadura inicial, haverá apenas o crescimento das sementes introduzidas. Semear em uma solução insaturada poderia resultar na dissolução das sementes e, se, por outro lado, o líquido já estiver muito supersaturado, pode ocorrer o aparecimento de diversos núcleos, via nucleação primária, levando a diferenças de produto final de uma batelada a outra. Outra questão importante é a massa de semente por unidade de volume, bem como seu tamanho e sua distribuição de tamanho. Começar com uma grande superfície de sementes e uma massa pequena de partículas pequenas é preferível em relação a uma grande massa de cristais maiores. No entanto, partículas menores se dissolvem mais facilmente que cristais maiores.

As sementes introduzidas no sistema devem ser, sempre que possível, previamente tratadas, isto é, devem ser lavadas previamente com uma solução levemente subsaturada para que haja pré-dissolução de finos. Se esses finos não

fossem retirados das superfícies das sementes com a lavagem, eles serviriam também como sementes, podendo levar a um produto final com uma distribuição de tamanhos dos cristais mais larga. A técnica de semeadura também pode ser usada para suprimir a nucleação e a incrustação no período inicial da batelada.

2.11 Tempo de indução

Em todo processo de cristalização a formação de um cristal implica no tempo que está definido entre a criação do estado de supersaturação e a aparição dos cristais na solução, chamado tempo de indução, o qual é expresso pela soma de três tempos que são elucidados a seguir (RIOS DA SILVA, 2010):

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad (6)$$

t_r = corresponde ao tempo para que o sistema atinja uma distribuição do estado quase estacionário das moléculas aglomeradas.

t_n = corresponde ao tempo necessário para a formação de um núcleo estável presente na solução.

t_g = corresponde ao tempo no qual um núcleo já formado precisa para crescer até atingir um tamanho perceptível.

Para estados de supersaturação maiores a um determinado valor crítico, as partículas em formação da nova fase apareçam em um curto período de tempo, enquanto isso para supersaturações menores o tempo necessário para a origem dessas mesmas partículas pode ser bem maiores inclusive superar os tempos de observação.

2.12 Crescimento dos cristais

O crescimento de um núcleo crítico de tamanho desprezível nas condições adequadas leva à formação de um cristal. A fim de compreender o mecanismo que relacionam a cinética de crescimento, várias teorias têm sido desenvolvidas. Segundo (NÝVLT *et al.*, 2001), em um processo de cristalização é preciso entender quais são os parâmetros cinéticos que afetam o crescimento dos cristais, para se tornar mais fácil o processo de cristalização. Para se determinar esses parâmetros algumas teorias sobre o crescimento cristalino são apresentadas.

2.12.1 Teoria que avalia a forma final do cristal

As teorias que estudam a forma final da estrutura dos cristais utilizam os parâmetros energéticos do sistema (cristal – água mãe). Dentro destas teorias pode-se mencionar:

- Teoria das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff: estuda as condições termodinâmicas de minimização da energia de superfície do cristal em um dado volume. A consideração de maior relevância enuncia que as faces cristalinas que crescem rapidamente vão desaparecendo em forma linear.
- Teoria atomista de Kossel e Stranski: através do estudo das forças interatômicas conhecidas e da estrutura cristalina, permite calcular a forma cristalina de equilíbrio. Dentro das conclusões mais importantes é que os novos íons são incorporados com facilidade no meio cristalino.

2.12.2 Teorias que estudam a cinética de crescimento cristalino

Estas teorias tentam expressar o efeito dos parâmetros, concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais. Por mencionar:

- Modelo de difusão na superfície de Burton, Cabrera e Frank (teoria BFC);
- Modelo de difusão no volume BFC e sua modificação por Chernow;
- Teoria da nucleação bidimensional na superfície cristalina;
- Modelos de mecânica estatística;
- Teoria da camada de difusão;
- Teoria cinemática;

A velocidade global de crescimento dos cristais é influenciada por diferentes fatores que afetam seu desempenho, entre eles pode-se mencionar a temperatura do meio de cristalização, os aditivos presentes na solução assim como as condições hidrodinâmicas do meio.

2.13 Fenômenos secundários

2.13.1 Aglomeração

Pode-se afirmar que a aglomeração deve-se à tendência de um sistema a diminuir sua energia livre superficial mediante a redução da área interfacial, por forças de adesão originadas pelos seguintes mecanismos.

- Força de adesão tipo Van der Waals: que aparecem por dipolos permanentes ou instantâneos originados nas moléculas.
- Forças atrativas eletrostáticas: as quais são consequência de potenciais de contato ou de interfase.

- Forças de atração magnética: podem ser originadas pela natureza da substância ferromagnética na solução.

Todos os mecanismos citados têm diferentes graus de importância de acordo com as substâncias empregadas nos processos de cristalização, ainda que isso seja verdade, existem certas condições que promovem sempre a agregação de cristais, por exemplo, a presença de temperaturas elevadas, viscosidades baixas, tamanho pequeno da partícula, alta concentração de partículas e alta difusividade (MYERSON, 2001).

(MANTELATTO, 2005) define a aglomeração como um dos fenômenos secundários mais comuns que acompanham a cristalização e contribui no aumento do tamanho médio resultante do produto cristalino. Também é um fenômeno que se caracteriza pela união de dois ou mais cristais por forças de coesão intensas, permanecendo juntos por um longo período de tempo, quando crescer, tende a formar estruturas cristalinas de alta irregularidade.

2.13.2 Hábito cristalino

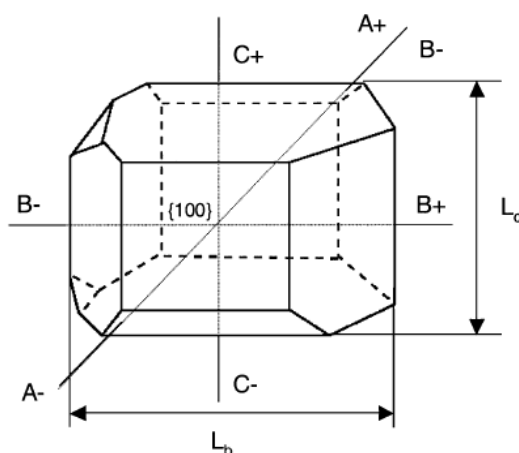
O hábito cristalino indica a acomodação estrutural final do cristal que depende da nucleação e do crescimento cristalino. A cristalização pode ser rápida ou não, se for rápida e a partir de um grande número de núcleos, os cristais que se formam não terão aparência externa reconhecível, mas em presença de poucos núcleos com crescimento devagar produz cristais reconhecíveis e com formas estruturais mais regulares. No entanto a formação dos hábitos cristalinos é influenciada pelos seguintes fatores:

- Alteração das condições operacionais;
- Natureza do solvente;
- Temperatura;
- Velocidade de resfriamento;

- Agitação;
- Quantidade de dissolvente usado;
- Pureza do solvente.

(MULLIN, 2001) afirma que a morfologia de um cristal Figura 2.16 depende geralmente das taxas de crescimento para as diferentes faces cristalográficas. Algumas faces apresentam maiores efeitos sobre o crescimento, são aquelas que crescem a velocidades maiores, assim o crescimento de uma fase particular esta governada por um lado, pela natureza química do cristal junto com seus defeitos e por outro pelas condições operacionais.

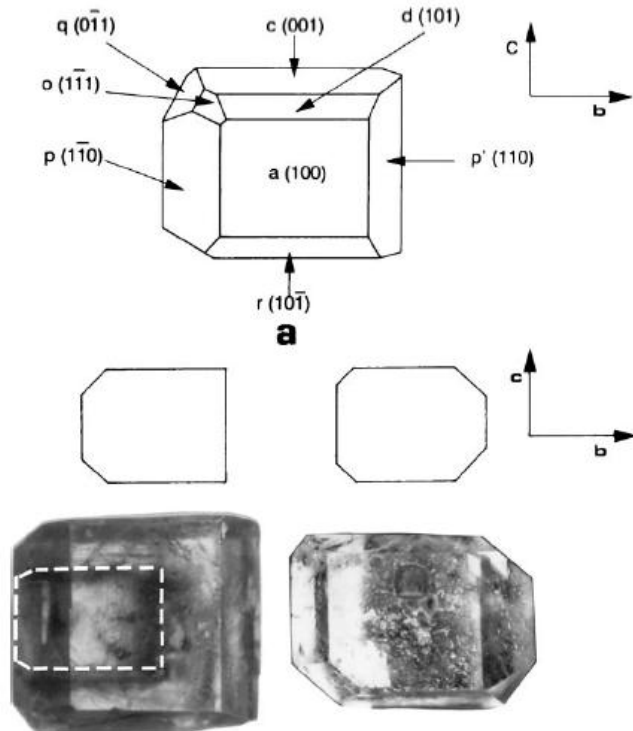
Figura 2.16 – Forma estrutural da sacarose.



Fonte: Faria (2003).

De acordo com sua forma estrutural, o cristal da sacarose é conformado por um sistema cristalino monocíclico Figura 2.17 caracterizada por ter duas dobras axiais de única simetria. Este eixo coincide com o eixo-b da figura 2.17 e é polar, sendo que a extremidade definida pelo polo esquerdo tem diferentes propriedades físicas em relação ao polo direito (MANTELATTO, 2005).

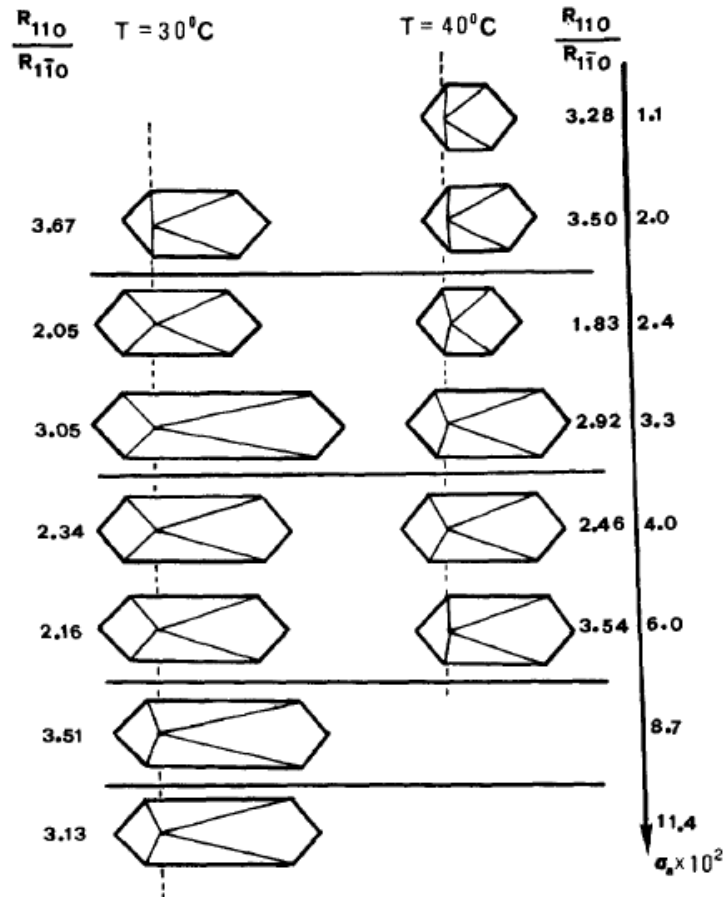
Figura 2.17 – Representação tridimensional de uma das possíveis formas do cristal da sacarose.



Fonte: Sgualdino (1998).

Os efeitos da variação da temperatura e da supersaturação Figura 2.18 na cinética de crescimento são diferentes para cada fase, segundo (SMYTHE, 1971) é possível obter mudanças parciais no hábito cristalino das soluções. Os efeitos da temperatura e da supersaturação na morfologia ao longo do eixo- b foram estudadas por (AQUILANO *et al.*, 1996).

Figura 2.18 – Algumas Efeitos da temperatura e da supersaturação na morfologia dos cristais.



Fonte: Sgualdino (1996).

2.13.3 Impurezas

Em muitos sistemas de cristalização é comum observar a presença de certas substâncias que modificam tanto a morfologia e a pureza de um cristal. Este tipo de substâncias são conhecidas como impurezas. Um exemplo disso são as taxas de nucleação primária heterogênea e secundária podem ser aumentadas ou diminuídas

pela presença de alguma partícula externa que foi incorporada ao processo de forma deliberada.

A morfologia ou hábito cristalino esta influenciada por dois fatores característicos:

- Simetria da estrutura cristalina interna;
- Taxas de crescimento das faces que limitam o cristal.

Segundo (COSTA; GIULIETTI, 2010) quanto maior o crescimento em uma determinada direção, menos a face se desenvolve na direção perpendicular a ela, de modo que a forma do cristal é determinada pela face com crescimento mais lento. As taxas de crescimento das faces estão relacionadas com a energia da inclusão do íon ou molécula às superfícies do cristal. Isto significa que a morfologia pode ser grandemente influenciada por fatores externos como o nível de supersaturação, temperatura, solvente utilizado e a pureza da solução. As taxas de crescimento das diferentes superfícies cristalinas dependem das condições do meio. Como as faces diferentes podem crescer com diferentes mecanismos, diferentes meios podem influenciar diferentemente as faces do cristal, levando à obtenção de diferentes morfologias, devido à adsorção seletiva de componentes não-cristalizantes.

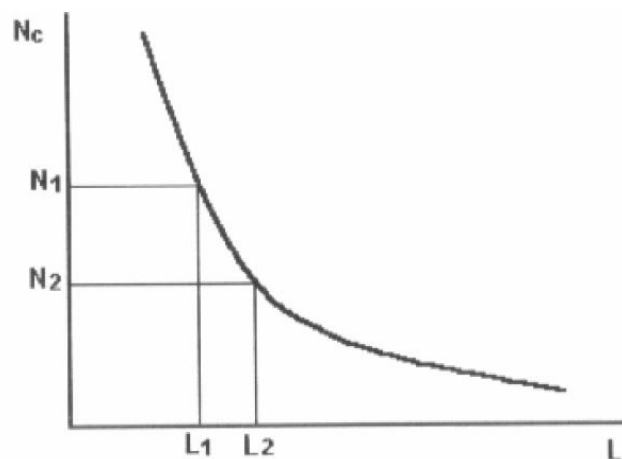
A presença de impurezas, em níveis de parte por milhão, pode provocar grande efeito na morfologia do cristal. Quando as impurezas adsorvem fortemente em uma superfície bloqueando os sítios de crescimento, a taxa de crescimento da superfície diminui. Na maioria dos sistemas orgânicos típicos da indústria química há uma tendência maior para formar agulhas do que nos sistemas inorgânicos, mesmo quando a solubilidade do componente é alta. Essa tendência é atribuída à presença de impurezas específicas, mecanismos de adesão por forças de covalência ou razões associadas a arranjos espaciais. Na maioria dos casos, pelo menos uma das faces dos cristais orgânicos tem seu crescimento mais lento que os inorgânicos.

A mudança de solvente frequentemente resulta na mudança da morfologia ou do hábito cristalino porque o solvente pode ser encarado como representativo na presença maciça de impurezas no sistema de cristalização.

2.14 Determinações dos parâmetros cinéticos

Tentando desenvolver uma metodologia para prever a distribuição dos tamanhos dos cristais, alguns pesquisadores (RANDOLPH; LARSON, 1998) consideraram que uma suspensão qualquer deve ter um número essencialmente grande de partículas suficientemente pequenas, de modo que a distribuição distinta de tamanhos pudesse ser facilmente aproximada por uma função.

Figura 2.19 – Curva típica de densidade populacional



Fonte: Nývlt (1985).

A Figura 2.19 descreve de forma pontual a dependência da quantidade dos cristais N_c pelo tamanho L , onde a densidade populacional $n(L)$, é representada segundo (NÝVLT, 1985).

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = n(L) \quad (7)$$

Também definida como:

$$\frac{dN}{dL} = n(L) \quad (8)$$

Considerando os conceitos fundamentais dos balanços de massa e energia, o balanço populacional para um sistema cristalino pode ser definido como:

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

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nG)}{\partial L} = \frac{\sum Q_0 n_0}{V} - \frac{\sum Q_i n_i}{V} + B + A + \lambda - M - P \quad (9)$$

E supondo um sistema de cristalização ideal, sem a presença de fenômenos secundários como: aglomeração, quebra, aditivos e impurezas, considerando um meio perfeitamente agitado (densidade populacional homogênea) e operando em condições estáveis de cristalização, além disso, todos os cristais apresentam a mesma forma e caracterizados por uma dimensão linear L, volume constante, alimentação constante e não apresenta cristais, as partículas formadas apenas por nucleação crescem normalmente de tamanho, o balanço populacional para um cristalizador MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal- Suspensão Bem Misturada com Remoção de Produtos Bem Misturado). Passa a ser apresentado por (NÝVLT *et al.*, 2001) como:

$$\frac{d(nG)}{dL} = \frac{Qn}{V} \quad (10)$$

Onde o tempo de retenção (t_r) é calculado, como sendo:

$$t_r = \frac{V}{Q} \quad (11)$$

Da Equação (11) é redefinida como:

$$\frac{d(nG)}{dL} = \frac{n}{t_r} \quad (12)$$

Considerando-se o crescimento dos cristais controlado pela lei de McCabe ($G \neq G(L)$) a integração da Equação (12) é definida como (NÝVLT, 1985):

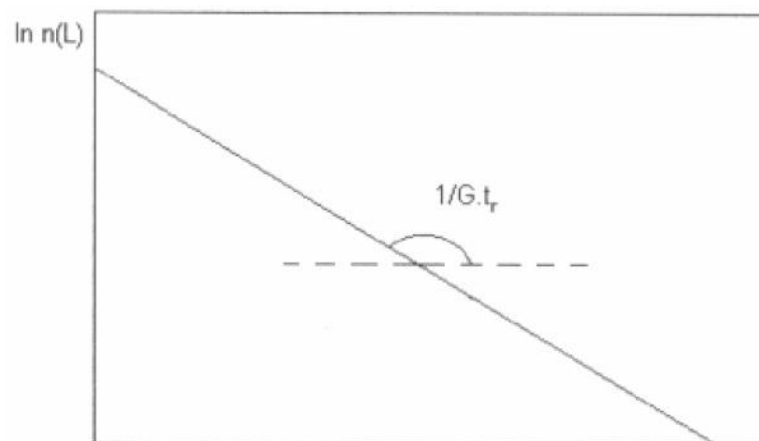
$$n(L) = n^0 \exp\left(\frac{L}{Gt_r}\right) \quad (13)$$

Onde n^0 representa a (densidade populacional dos núcleos). Linearizando a equação (13) mediante a aplicação da função logaritmo, obtém-se:

$$\log n(L) = \log n^0 - \frac{L}{Gt_r} \quad (14)$$

Obtem-se uma reta, com inclinação igual a $(-1/Gt_r)$ apresentado na Figura 2.20, conhecendo-se o valor de t_r é possível determinar a taxa de crescimento linear (G) (NÝVLT, 1985).

Figura 2.20 – Curva logarítmico da densidade populacional.



Fonte: Pamplin (1980).

A taxa de nucleação N_N , pode ser definida como:

$$N_N = \left(\frac{dN}{dt} \right)_{L=0} = \left(\frac{dN}{dL} \right)_{L=0} \left(\frac{dL}{dt} \right) = n^0 G \quad (15)$$

Segundo (NÝVLT, 1985) a distribuição de tamanhos de cristais pode ser gerada a partir do cálculo dos momentos da distribuição.

$$N_{C=0} = \int_0^L n(L).dl \quad \text{Momento zero} \quad (16)$$

$$L_{C=0} = \int_0^L n(L)L.dl \quad \text{Primeiro momento} \quad (17)$$

$$A_{C=0} = \int_0^L n(L)L^2.dl \quad \text{Segundo momento} \quad (18)$$

$$m_{C=0} = \int_0^L n(L)L^3.dl \quad \text{Terceiro momento} \quad (19)$$

Segundo (MULLIN, 2001), fazendo-se um arranjo matemático no qual $L(L \rightarrow \infty)$, as Equações dos momentos (16) a (19), passam a abranger o número total de cristais do sistema, obtendo-se:

$$N_{cr} = n_0 G t_r \quad \text{Quantidade total de cristais} \quad (20)$$

$$L_{cr} = n_0 (G t_r)^2 \quad \text{Tamanho total de cristais} \quad (21)$$

$$A_{cr} = n_0 (G t_r)^3 \quad \text{Área total de cristais} \quad (22)$$

$$m_{cr} = n_0 (G t_r)^4 \quad \text{Massa total de cristais} \quad (23)$$

2.15 Distribuição do tamanho do Cristal (DTC)

A distribuição de tamanho de cristais de um produto é extremamente importante para os estudos de cristalização, pois pode ser uma forma conveniente de diagnóstico da operação do cristizador e sua utilização fornece uma estimativa de inúmeros parâmetros de cristalização. Segundo (DERENZO *et al.*, 1995), fazendo-se a integração da Equação (19) para um tamanho L, é possível calcular a massa de cristais maiores a certo tamanho característico, encontrando-se:

$$m_c(L) = \alpha \rho_c \int_L^{\infty} L^3 n(L) dL = \alpha \rho_c n^0 (Gt_r)^4 (6 + z + 3z^2 + z^3) \exp(-z) \quad (24)$$

Onde o símbolo z representa um tamanho relativo adimensional dos cristais, definido pela razão entre o tamanho do cristal e o tamanho do cristal que tenha crescido por um período igual ao tempo de residência t_r (NÝVLT, 1985).

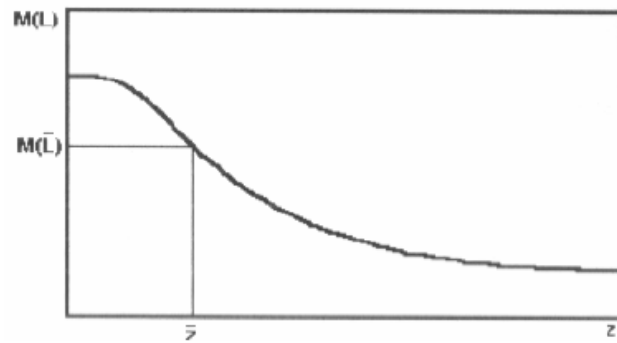
$$z = \frac{L}{Gt_r} \quad (25)$$

Baseados nas Equações (24) e (25), a fração acumulativa que representa os cristais que ficaram retidos na primeira abertura L, podem ser descrita como: (RANDOLPH; LARSON, 1988; NÝVLT, 1985).

$$M(L) = 100 \frac{m_c(L)}{m_{cr}} = 100 \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) \exp(-z) \quad (26)$$

(NÝVLT, 1985) sugeriu que a suspensão seja considerada como sendo uma mistura de duas frações onde se tem uma mistura L_0 ou menor e uma segunda com tamanhos L_N ou maior.

Figura 2.21 – Distribuição de tamanho dos cristais segundo NÝVLT (1985).



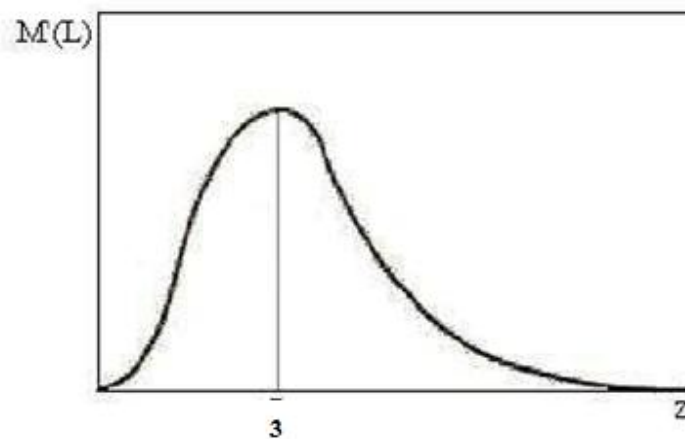
Fonte: Nývlt (1985)

Na Figura 2.21 existe um ponto de inflexão, que corresponde a um máximo na distribuição diferencial de tamanhos $M'(L)$.

$$\frac{\partial M'(L)}{\partial L} = \frac{\partial^2 M(L)}{\partial L^2} = 0 \quad (27)$$

A Equação (27) pode ser utilizada para obter o valor de $z=3$ que define o máximo de $M'(L)$ Figura 2.22 (NÝVLT, 1985).

Figura 2.22 – Distribuição diferencial de tamanho dos cristais, NÝLVT (1985).



Fonte: Nývlt (1985).

A substituição deste valor na Equação (28) fornece a fração acumulativa. Então, de acordo com a Equação (25) temos que, (NÝVLT, 1985).

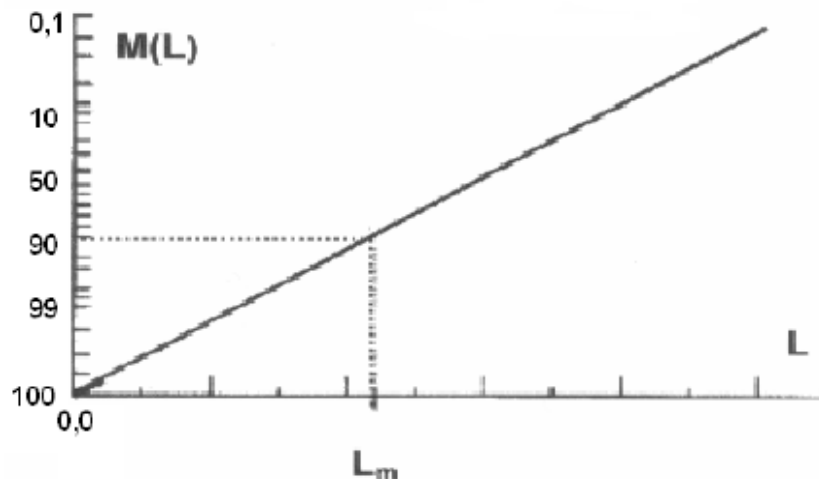
$$L_m = 3Gt_r \quad (28)$$

E o valor de z pode ser designado como o tempo de residência adimensional do cristal no cristalizador segundo (NÝVLT, 1985).

$$z = \frac{t}{t_r} \quad (29)$$

Agora é apresentada a variação de $M(L)$ em função de L Figura 2.23 fornecerá uma reta conhecida como a linearização da distribuição. Através desta reta é possível encontrar o tamanho médio do cristal correspondente a $M(L) = 64,7\%$, (NÝVLT, 1985).

Figura 2.23 – Distribuição Linearizada dos tamanhos de cristais



Fonte: Nývlt (1985).

A não linearidade da Figura 2.23 indica que pode ter acontecido alguma anomalia nas condições operacionais do cristalizador, segundo (NÝVLT, 1985), os quais podem ser produzidos por:

- Quebra dos cristais;
- Agitação insuficiente;
- Dissolução de pequenos cristais;
- Separação por remoção de finos;
- Remoção de produtos classificados;
- Desvio da lei ΔL de McCabe.

2.16 Modelagem da metodologia de NÝVLT

Na atualidade os cristalizadores agitados são os tipos mais utilizados de equipamentos de cristalização. Por isso precisa-se de modelos matemáticos que possibilitem interpretar os diversos modelos de cristalizadores. Existe um modelo apresentado por Jaroslav Nývlt, o qual é aplicado na determinação dos parâmetros cinéticos e precisa de um número razoável de experimentos para garantir confiabilidade aos dados obtidos. Ele considera na sua aplicação as equações cinéticas que descrevem a nucleação e o crescimento dos cristais e a linearização da distribuição granulométrica, calculando o tamanho dominante da cristalização, teor e experimental, mas o presente modelo considera dentro das análises as seguintes limitações:

- As propriedades do sistema são independentes do tempo;
- Suspensão perfeitamente agitada (propriedades do sistema são independentes da posição no cristalizador);

- Retirada de suspensão representativa (propriedades da suspensão na saída são idênticas aquelas no volume do cristalizador, ou seja, não há classificação de cristais na saída);
- Não há cristais na alimentação do cristalizador;
- Todos os cristais crescem com velocidade de crescimento constante G , que é independente do tamanho dos cristais;
- Não ocorre aglomeração nem quebra de cristais, por tanto não considera dentro das análises os efeitos produzidos pela aglomeração e quebra do cristal;
- Os fatores de forma α e β são constantes e idênticos para todos os cristais;
- Sua aplicação esta restringida ao cálculo da nucleação e do crescimento dos cristais.

Dentro dos primeiros cálculos, são determinados os valores da nucleação e do crescimento de acordo com as seguintes equações:

Nucleação definida como:

$$\frac{dN}{dt} = K_N C_S^c (C - C_{sat})^n \quad (30)$$

Crescimento definido como:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_g (C - C_{sat})^g = \left(\frac{k_g \beta}{3 \alpha \rho_c} \right) (C - C_{sat})^g \quad (31)$$

O coeficiente c presente na Equação (30) é definido por (NÝVLT *et al.*, 2001) de acordo com os seguintes mecanismo da nucleação, $c = 0$ (Nucleação primaria ou secundaria verdadeira), $c = 1$ (Nucleação por interações entre cristais), $c = 2$ (Nucleação por atrito entre cristais). O modelo também considera uma distribuição granulométrica mássica acumulada até o tamanho correspondente ao da abertura da peneira. Por tanto a distribuição é dada como uma função tipo gama como:

$$M(L) = 100 \frac{1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6}}{f(z_n)} \exp(-(-z - z_n)) \quad (32)$$

Sendo

$$z = \frac{L - L_n}{3L_m} \quad (33)$$

$$f(z_n) = \left(1 + z_n + \frac{z_n^2}{2} + \frac{z_n^3}{6} \right) \quad (34)$$

Sendo:

- z: valor adimensional do tamanho;
- L_m : Tamanho dominante dos cristais;
- L_n : Tamanho mínimo dos cristais na distribuição;
- G: Velocidade média de crescimento em que o nível de saturação pode variar ao longo do ensaio.

Segundo (NÝVLT, 1985), para um material em condições de operação tanto o valor de L_n quanto o valor de $f(z_n)$ são aproximadamente constantes e próximos à unidade para os núcleos pequenos, também (NÝVLT, 1985) define que para esse tipo de distribuição, o tamanho dominante pode ser obtido no ponto de inflexão na distribuição acumulada, descrevendo que o tamanho dominante é aquele definido em $z=3$ que corresponde a 64,7% da distribuição. Além disso, (NÝVLT, 1985) demonstrou que o tamanho dos cristais produzidos em um cristalizador de batelada é definido por:

$$L_m = L_n + Gt_r \quad (35)$$

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

$$\frac{d(C_s)}{dt_r} = \frac{d(W)}{dt_r} = \frac{d(C_{so}C)}{dt_r} \quad (36)$$

E aquele balanço diferencial pode ser integrado assumindo o volume ou C_s aproximadamente constantes, obtendo:

$$\int_{C_{so}}^{C_s} dC_s = \int_{W_i}^{W_f} dW = C_{so} \int_{C_i}^{C_f} dC \quad (37)$$

ou

$$C_s - C_{so} = (W_i - W_f) = C_{so} (C_i - C_f) \quad (38)$$

Sendo,

- C_s : massa dos cristais por volume de soluto em função de τ ;
- C_{so} : massa das sementes por volume de soluto;
- C_o : massa de solvente;
- W_i : concentração da solução expressa em unidades de massa de soluto por volume de solvente, no início da operação;
- W_f : concentração da solução no tempo τ , expressa em unidades de massa de soluto por volume de solvente, no início da operação;
- C_i : concentração da solução expressa em unidades de massa de soluto por massa de solvente, no início da operação;
- C_f : concentração da solução no tempo τ , expressa em unidades de massa de soluto por massa de solvente, no início da operação.

Para o caso de reatores em batelada, é preciso calcular o balanço diferencial junto com as equações cinéticas para se proceder à análise do processo, e a massa

dos cristais por unidade de volume de cristalizador pode ser dada por (NÝVLT, 1985):

$$C_s = 6\alpha\rho_c n_N^0 (Gtr)^4 f(z_n) = \left(\frac{6}{81}\right) \alpha\rho_c n_N^0 (L_m - L_n)^4 f(z_n) \quad (39)$$

Para $L_i > L_n$

Tem-se que:
$$Gt_r = \frac{L_m - L_n}{3}$$

Onde o número de núcleos (n_N^0) é definido pela Equação (40):

$$n_N^0 = \frac{\left(\frac{dN}{d\tau}\right)}{G} \quad (40)$$

(DERENZO, 2003) define como:

$$\frac{dN}{d\tau} = \frac{27C_s G}{2\alpha\rho_c f(z_n)(L_m - L_n)^4} \quad (41)$$

De acordo com as Equações (30), (39) e (40) o modelo obtido é:

$$(L_m - L_n)^{1+\frac{3g}{n}} = 3B_N C_S^{(1-c)\frac{g}{n}} \frac{\left(\frac{\tau_b}{3}\right)^{1+\frac{g}{n}}}{f(z_n)^{\frac{g}{n}}} \quad (42)$$

Onde:

$$B_N = \left(\frac{4,5k_g^{\frac{n}{g}}}{\alpha\rho_c k_n} \right)^{\frac{g}{n}} \quad (43)$$

Para os cálculos dos valores de c , g/n e B_N , é necessário aplicar a função logarítmica aos dois lados da Equação (41), além de uma regressão multilinear (neste trabalho esta foi feita com ajuda de uma planilha do Excel), a expressão resultante é expressa como:

$$Y = \text{Ln} \frac{dN}{d\tau} = \text{Ln} \left(\frac{k_N^{\frac{g}{n}}}{k_g^{\frac{n}{g}}} \right) + c \text{Ln} C_s + \frac{n}{g} \text{Ln} G = A + c \text{Ln} C_s + \frac{n}{g} \text{Ln} G \quad (44)$$

Assim,

$$B_N = \frac{4,5^{\frac{g}{n}} k_g^{\frac{n}{g}}}{(\alpha\rho_c k_N)^{\frac{g}{n}}} = \left(\frac{4,5k_g^{\frac{n}{g}}}{\alpha\rho_c k_N} \right)^{\frac{g}{n}} = \left(\frac{4,5}{\exp(A)\alpha\rho_c} \right)^{\frac{g}{n}} \quad (45)$$

Para o cálculo do tamanho médio dos cristais aplica-se a Equação (42), e a separação dos expoentes g e n , podem ser obtidas partindo do grau máximo de super-resfriamento ($\Delta T_{\text{máx}}$), que relaciona a supersaturação máxima (ΔC_{max}), da seguinte forma (NÝVLT, 1985).

$$\Delta C_{\text{max}} = \left(\frac{dC_{\text{eq}}}{dT} \right) \Delta T_{\text{max}} \quad (46)$$

(NÝVLT, 1985) assumindo que, nos inícios da nucleação, a produção seja igual à velocidade de supersaturação, velocidade de resfriamento (V_R) pode-se considerar como:

$$\frac{dC_{s(nuc)}}{d\tau} = \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) (-V_R) = k_N \Delta C^m \quad (47)$$

Onde m é conhecida como a ordem aparente da nucleação, e agora, combinando as Equações (46) e (47) temos:

$$\left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) (V_R) = k_N \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \Delta T_{max}^m \quad (48)$$

Como resultado da linearização da Equação (48) obtém-se a seguinte expressão:

$$\text{Ln} \Delta T_{max} = \frac{1+m}{m} \text{Ln} \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) - \frac{1}{m} \text{Ln} k_N - \frac{1}{m} \text{Ln} V_R \quad (49)$$

No final dos cálculos (NÝVLT *et al.*, 2001). A ordem real da nucleação n pode ser obtida conhecendo-se o expoente para a taxa de crescimento g através da Equação (49).

$$n = \frac{4m - 4}{3 \frac{g}{n} + 1} \quad (50)$$

2.17 Monitoramento da suspensão para o método dos momentos

(RAWLINGS *et al.*, 1993) citam o espalhamento de luz, a turbidez e o processamento de imagens digitais como técnicas possíveis para o monitoramento

dinâmico da distribuição de tamanho de cristal. A turbidez é definida pela lei de Beer-Lambert:

$$\frac{l}{l_0} = \exp(-\tau \cdot l) \quad (51)$$

$$\tau = \int_0^{\infty} n(L) A_p(L) Q(L) dL \quad (52)$$

Onde:

- l : a intensidade da luz não difratada que passa por uma suspensão de cristais;
- l_0 : a intensidade da luz incidente;
- τ : turbidez da suspensão;
- l : a largura da célula de fluxo;
- $n(L)$: a densidade populacional;
- $A_p(L)$: área projetada por um cristal de dimensão característica L ;
- $Q(L)$: o fator de eficiência de extinção vale 2 para qualquer L , se a difração de Fraunhofer for assumida como fenômeno de espalhamento de luz dominante.

Para o caso de partículas não esféricas, a equação (52) pode ser reescrita como:

$$\tau = \int_0^{\infty} n(L) \left(\frac{1}{4}\right) (k_a 6L^2) dL = 3k_a \int_0^{\infty} n(L) L^2 dL \quad (53)$$

Onde:

k_a : fator de forma superficial (a razão entre a área de um cristal de tamanho L é área de um cubo de lado L).

Por tanto haverá uma relação direta entre a turbidez e o segundo momento da distribuição do tamanho do cristal.

(MORENO *et al.*, 2000) apresentam o monitoramento da turbidez da suspensão baseado na espectroscopia de correlação de fótons, ou espalhamento de luz dinâmica como uma alternativa viável à predição da cristalização de proteínas.

2.18 Modelagem pelo Método dos Momentos

O método dos momentos substitui as equações diferenciais parciais do balanço populacional (7) e (8) por um conjunto de equações diferenciais ordinárias, que simplificam a simulação e a otimização do cristalizador em batelada. Admitindo que o cristalizador é perfeitamente agitado e que a velocidade de crescimento independe do tamanho, para um processo em batelada.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} = B^0 \quad (54)$$

As equações do método dos momentos são derivadas multiplicando a Equação (54) por L_j , e integrando em L utilizando a base de cálculo por massa de solvente (constante durante o processo), (Ma, 2002).

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial t} = j \cdot G \cdot \mu_{N_{j-1}} + B^0 L_n \quad j = 0,1,2 \dots \quad (55)$$

Onde L_n é o tamanho do núcleo assumido constante durante o processo e μ_j e o j -ésimo momento definido já na Equação (56):

$$\mu_j = \int_0^\alpha L^j \cdot n \cdot dL \quad (56)$$

As Equações (7) e (56) permitem inferir os significados físicos dos momentos. $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3$ e são respectivamente, o número, o comprimento, a área e o volume total dos cristais. Da mesma forma, as razões $\mu_1/\mu_0, \mu_2/\mu_1, \mu_3/\mu_2, \mu_4/\mu_3$ são, respectivamente, os tamanhos médios ponderados em número, em comprimento, área e volume (BERNARDO, 2010).

Esse equacionamento simplifica as equações dos balanços de massa e energia de um sistema de cristalização, conforme já se antecipou pelas Equações (54) à (56) deste capítulo.

Para sistemas de cristalização em batelada, com a velocidade de crescimento independente do tamanho, o método dos momentos simplifica a equação do balanço de massa (MA, 2002). Com a hipótese adicional de que o volume total não varia ao longo do processo (densidade da suspensão constante):

$$\frac{dC}{dT} = \frac{\rho_c \alpha}{m_{\text{solvente}}} (3 \cdot G \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3) \quad (57)$$

Onde C é a concentração do soluto em uma base por massa de solvente, ρ_c é a densidade do cristal e α é o fator de forma volumétrico considerando um cubo de tamanho característico do cristal.

2.19 A aglomeração e as implicações da existência de aglomeração

A aglomeração de cristais é um processo de formação de partículas que leva a um rápido aumento no tamanho de partícula, particularmente durante processo de

precipitação onde o grau de supersaturação é muito alto. Os movimentos das partículas afetam esse processo de crescimento, mas o mesmo movimento também induz ao rompimento de partículas. Então, a aglomeração de cristais é o resultado de dois processos opostos- agregação e dispersão (JONES, 2002).

(SECKELER, 1994) a partir do modelo de balanço populacional proposto por (HULBURT; KATZ, 1964) e do trabalho de (HOUNSLOW et al., 1988), propõe uma taxa de aglomeração baseada no método dos momentos:

$$\overline{B}_{ag,j}(t) - \overline{D}_{ag,j}(t) = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{j}{3}\right) \cdot \beta \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_1(t), j = 0, 1, 2 \dots \quad (58)$$

Onde \overline{B} e \overline{D} representam as taxas de surgimento e desaparecimento de cristais em função do tamanho devido à aglomeração, β é o kernel de aglomeração. Por sua vez, o kernel de aglomeração pode ser dependente ou independente do tamanho dos cristais (O'BRIEN; JONES; SECKLER, 2003, 2002, 1994).

2.20 Escoabilidade

Os termos escoamento e escoabilidade são normalmente utilizados para fluidos contínuos. O movimento relativo das partículas e sua interação com as paredes da tubulação, com a estrutura de armazenagem e até mesmo a interação entre partícula-partícula caracterizam o escoamento de matérias particuladas, ou seja, as partículas devem superar as forças de coesão e de atrito para escoarem.

A escoabilidade de pós é um fenômeno complexo em que as propriedades e as características físico-químicas do conjunto de partículas determinam o tipo de escoamento e interferem nas operações de processamento e de manuseio, tais como, o escoamento na descarga de silos, o transporte, a mistura, a massa específica, a composição, a forma e a rugosidade superficial.

(JULIANO *et al.*, 2006) citam que as propriedades de fluxo são responsáveis por determinar o comportamento dos produtos armazenáveis em silos, tremonha e transportadores. Assim, é possível maximizar operações como descargas, transilagem, dosagem e empacotamento.

(CALIL JÚNIOR *et al.*, 1984) diz o fluxo de um sólido decresce com o aumento de teor de umidade, que alcança um vapor máximo de aproximadamente 80 a 90% de saturação; acima deste teor de umidade, o sólido adquire propriedades viscosas, e teste não podem ser aplicáveis.

Para avaliar a escoabilidade desses materiais existem alguns critérios quantitativos, entre eles estão: ângulo de repouso, ângulo de atrito, índice de Hausner e índice de escoamento. Existe também uma classificação qualitativa de escoamento que se baseia na observação do movimento das partículas ao se descarregar um silo ou um recipiente de armazenamento de partículas sólidas.

2.21 Critérios quantitativos de escoabilidade de cristais

As propriedades de fluxo de um material definem a capacidade que tem um composto a fluir. A importância do estudo destas propriedades reside especialmente nas áreas de transporte, manuseio e armazenamento destas substâncias. Normalmente a fluidez de um cristal é influenciada por fatores como, o tamanho da partícula, forma, textura, composição química, umidade, entre outros. Para avaliar este tipo de propriedades existem vários métodos para a determinação da fluidez em cristais, os quais são baseados na compreensão empírica do fenômeno. Na prática, os resultados obtidos a partir desses métodos nem sempre são consistentes e podem ser difíceis de interpretar.

2.21.1 Ângulo de repouso

Um método comum e de fácil utilização especialmente na indústria farmacêutica para a medição da fluidez mediante a avaliação do ângulo de repouso permite determinar, em condições definidas, a capacidade dos pós e dos cristais escoarem verticalmente. Quando um cristal desliza livremente através de um orifício sobre uma superfície plana, o material depositado forma um cone. O ângulo da base do cone denomina-se ângulo de repouso (θ) e depende essencialmente da força de fricção entre as partículas do cristal, podendo exprimir-se pela Equação (59):

$$\theta = \tan^{-1} (h/r) \quad (59)$$

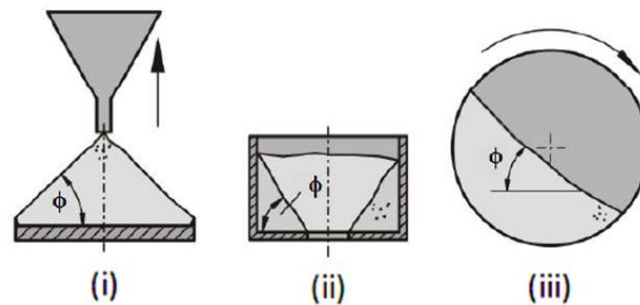
Onde h representa a (altura do cone) e r representa o (raio de cone).

(WOODCOCK *et al.*, 1987) existem vários métodos experimentais podem ser utilizados para medir o ângulo de repouso das partículas sólidas, porém o valor obtido dependerá das condições do sólido, do procedimento adotado na medição e a habilidade do operador. Os métodos mais comumente empregados Figura 2.24 para a medição desse ângulo são:

- Com despejamento na superfície lisa;
- Cilindro com furo na base;
- Cilindro rotativo.

Na Figura 2.24 ilustra o método que consiste na formação do monte cônico com a utilização de um funil (i), que é o tipo de medição mais utilizado para a determinação do ângulo de repouso.

Figura 2.24 – Métodos utilizados para a medição do ângulo de repouso



Fonte: Minniti (2012).

Tabela 2.1 mostra a classificação da escoabilidade do pó conforme o valor obtido para o ângulo de repouso. De um modo geral, o ângulo de repouso é tanto maior quanto mais reduzido é o tamanho das partículas do pó ou cristal (JULIANO *et al.*, 2006). Isto porque, os materiais mais coesivos tendem a deslizar menos, fazendo que o ângulo formado entre o material e a horizontal seja maior em relação às partículas com menores graus de aderência, que escoam com maior facilidade.

Tabela 2.1 – Classificação da escoabilidade segundo o ângulo de repouso.

ÂNGULO DE REPOUSO (θ)	ESCOAMENTO
25-30	Muito livre
30-38	Livre
38-45	Médio
45-55	Coesivo
Maior que 55	Muito difícil

Fonte: Minniti (2012).

2.21.2 Índice de Hausner

Existe outro método que é utilizado para medir a capacidade do fluxo dos sólidos granulométricos, conhecido como o índice de Hausner. (LÓPEZ *et al.*, 1985) definiram o índice de Hausner como sendo a razão entre a densidade compactada (P_b) e a densidade aparente (P_a) conforme a Equação (60).

$$I H = P_b / P_a \quad (60)$$

Segundo (ABDULLIAH; GELDART, 1999) é importante considerar que a densidade compactada dos materiais particulados, depende muito forma como as partículas são empacotadas, Portanto não há um único valor para cada substância.

(HAUSNER, 1967) mediu as densidades para três pós de cobre com distribuições granulométricas semelhantes, porem com partículas de diferentes formas (esféricas, irregular e floco) foi observado que quanto mais as partículas se desviavam do formato esférico, maior era a razão entre as densidades compactada e aparente.

(LU *et al.*, 2009) estudaram a escoabilidade de carvão pulverizado e observaram que o índice de Hausner diminui com o aumento do tamanho de partícula, e portanto, o escoamento do pó era mais fácil para as partículas maiores.

2.21.2.1 Densidade Aparente

A densidade aparente (P_a) é definida como a massa do cristal dividida entre o volume aparente e é expressa em g/ml. Experimentalmente é feita medindo uma quantidade de cristais de cada ensaio em uma proveta, anotando o volume inicial dos cristais na proveta. O calculo é realizado mediante a Equação (60), (PHANI, 2008).

$$P_a = M / V_a \quad (61)$$

Onde:

P_a = Densidade aparente;

M = Massa dos cristais (gramas);

V_a = Volume da cristal (ml).

2.21.2.2 Densidade Compactada

A densidade compactada (P_b) é definida como a proporção da massa total do cristal com relação ao volume de cristal compactado. O volume é medido em um recipiente volumétrico, tipo proveta e é submetido a uma quantidade de batidas, anotando-se o volume final depois das batidas. A densidade é calculada mediante a Equação (61):

$$P_b = M / V_b \quad (62)$$

Onde:

P_b = Densidade aparente;

M = Massa dos cristais (gramas);

V_b = Volume do cristal (mL).

(HAYES, 1987) propôs uma classificação para a escoabilidade de partículas sólidas segundo o índice de Hausner Tabela 2-2.

Tabela 2.2 – Escoabilidade de partículas sólidas segundo o índice de Hausner.

Índice de Hausner (HR)	Escoamento
Menor que 1,25	Fácil, livre
1,25-1,4	Médio
Maior que 1,4	Coesivo, difícil

Fonte: Minniti (2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, a metodologia empregada nos ensaios de cristalização em batelada por resfriamento e adição de antissolvente, a metodologia utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos e o estudo das propriedades granulométricas. Toda a parte experimental foi realizada no laboratório de cristalização industrial do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.1 Materiais

O álcool etílico utilizado para cada um dos ensaios de cristalização foi fornecido pela QUIMESP, e tem como especificação um teor de pureza de 99.5%. Além disto, também foram utilizados:

- Açúcar refinado amorfo marca União;
- Etanol Absoluto marca QUIMESP;
- Água destilada;

Equipamentos utilizados:

- Balança analítica digital da Mettler Toledo A, G;
- Reator de vidro encamisado com capacidade (500 mL);
- Agitador de ferro, tipo hélice, dimensões 2,5 cm;
- Banho termostático Polystat, marca Cole-Parmer;

- Sistema de agitação marca Applikon (ADI 1032);
- Termopar marca APPA MT-520;
- Pipeta graduada 25 mL;
- Kitasatos, 500, 250, 150, 50 mL;
- Bomba de vácuo marca KMIF Neuberger;
- Analisador de tamanho de partícula por difração de laser (Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001);
- Vibrador de peneiras marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda;
- Jogo de peneiras marca Bronzinox fabricadas em telas metálicas e sintéticas Ltda;
- Microscópio ótico marca Olympus modelo BX60 acoplado à câmera marca Sony CCD-IRIS;
- Turbidímetro marca Cole Parmer.

3.2 Metodologia

3.2.1 Curva de solubilidade

Devido à grande quantidade de estudos realizados sobre a solubilidade do açúcar em diversos solventes, foram tomadas do levantamento bibliográfico as curvas de solubilidade da sacarose em água segundo (BOUCHARD *et al.*, 2007) e sacarose em misturas água-etanol a uma relação de 20% água – 80 % etanol, segundo (PERES *et al.*, 1997). As concentrações iniciais usadas para todos os ensaios foram tomadas a partir dessa relação 20% água – 80% etanol, já que com tão alta quantidade de antissolvente presente na mistura, era possível garantir altos graus de supersaturações ($y \gg 1.3$), condição indispensável na geração e formação

de cristais pequenos que poderiam ser usados como sementes em processos industriais, lembrando o principal objetivo deste trabalho..

3.2.2 Cinética da cristalização da sacarose pelo método de NÝVLT

Para os ensaios da cristalização da sacarose a metodologia experimental consistiu em adicionar no reator de vidro encamisado uma quantidade de solução de sacarose em água com uma concentração conhecida, como é mostrado na Tabela 3.1. Em seguida, aqueceu-se essa solução através de um banho termostático, sob agitação constante, por meio de um agitador tipo hélice ligado a um controlador. A solução foi aquecida a 65 °C para garantir que não houvesse nenhum cristal de sacarose em solução. Após essa etapa, a solução foi ligeiramente resfriada até os 60 °C, nesta temperatura o etanol foi adicionado quente 60 °C, anotando-se o tempo de resfriamento antes e após a nucleação. Em seguida, esta solução foi resfriada até temperaturas de 25 °C, observando o tempo de batelada. Por fim, todo o conteúdo do reator foi conduzido para uma centrífuga na quais se obtiveram os cristais que estavam em solução, que posteriormente foram pesados após a secagem por 48 horas. Este procedimento foi repetido para diferentes concentrações.

A Figura 3.1 mostra a montagem laboratorial onde foram realizados os experimentos.

Figura 3.1 – Montagem utilizada.



Fonte: Acervo próprio.

Na Tabela 3.1 são apresentadas as condições operacionais para cada um dos ensaios realizados, mantendo constantes os seguintes parâmetros: Agitação 300 rpm, temperatura inicial 65 °C, temperatura final 25 °C.

Tabela 3.1 – Condições operacionais da cristalização de sacarose.

Número de Ensaios	Vr (°C/min)	Massa sacarose (g)	Massa água (g)	Massa etanol (g)
1	0,33			
2	0,2	30	70	280
3	0,1			
4	0,33			
5	0,2	40	60	240
6	0,1			
7	0,33			
8	0,2	50	50	200
9	0,1			
10	0,33			
11	0,2	60	40	160
12	0,1			

Fonte: Acervo próprio.

As concentrações de sacarose utilizadas no presente trabalho foram sugeridas de acordo com resultados obtidos em ensaios preliminares, onde concentrações de sacarose menores que 30 gramas e de água maiores que 70 gramas eram obtidas cristalizações longas, demais um dia e com pouca geração de cristais. No caso de cristalizações com concentrações maiores que 70 gramas e de água menores de 30 gramas, o processo de dissolução (sacarose-agua) tornava-se

impossível pela grande concentração de soluto presente. Outro fator importante é que as condições iniciais escolhidas da mistura água-etanol garantem supersaturações maiores a ($y = 1,3$) valor mínimo encontrado na literatura para atingir o estado de supersaturação para a sacarose, ver Figura 2.13. No caso das velocidades de resfriamento V_r , foram estudadas rampas lineares de resfriamento rápidas $V_r = 0,33^\circ\text{C}/\text{min}$, médias $V_r = 0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ e baixas $V_r = 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$, de modo a tentar identificar se tinham mudanças no tamanho final dos cristais no processo de cristalização.

3.2.2.1 Determinação dos parâmetros cinéticos da sacarose pela metodologia de NYVLT

Para a determinação dos parâmetros cinéticos pela metodologia de NYVLT na cristalização da sacarose pelo método de adição de antissolvente, é necessária a determinação da Distribuição de Tamanho de Cristais (DTC). Através deste método, os cristais secos são peneirados para determinar os tamanhos médios de cristais e registrar a porcentagem retida em cada peneira. Os dados são apresentados em termos do diâmetro das partículas, em milímetros, de acordo com a porcentagem acumulada em cada peneira.

3.2.2.1.1 Distribuição Granulométrica por Peneiramento

A determinação da distribuição de tamanho de cristais foi realizada com ajuda de um equipamento de agitação de peneiras marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda Figura 3.2. Foi escolhido um jogo de 15 peneiras Tabela 3.2, as quais foram agrupadas em três conjuntos e ordenadas de forma descendente, de acordo com diminuição da abertura da malha, utilizando-se a metade da quantidade de amostra obtida nos ensaios de cristalização. A outra metade foi utilizada para os ensaios de ângulo de repouso e índice de Hausner.

Figura 3.2 – Agitador de peneiras marca Bertel Indústria Metalúrgica.



Fonte: Acervo próprio.

Antes de começar os ensaios, as peneiras selecionadas foram lavadas, secas e pesadas antes e depois do processo, determinando assim a diferença de massa retida em cada peneira. O processo de peneirado foi realizado nas seguintes condições operacionais para todos os ensaios: tempo de peneiramento de 10 minutos e vibração de 6, segundo a metodologia, o material resultante na peneira do fundo foi transferido ao seguinte conjunto de peneiras; e, no final, a massa retida de cada peneira era pesada e classificada em saquinhos rotulados.

Tabela 3.2 – Tipos de peneiras escolhidas.

Malha Tyler	Abertura (mm)
8	2,38
10	2,0
14	1,4
18	1,0
20	0,85
25	0,71
30	0,6
35	0,5
40	0,425
45	0,355
50	0,300
70	0,212
170	0,090
200	0,075
270	0,053

Fonte: Acervo próprio.

3.2.2.1.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pela metodologia de NÝVLT

Em uma planilha do Excel foram anotadas as seguintes informações (para a determinação dos parâmetros cinéticos pela metodologia de NÝVLT):

1. Na primeira coluna do Excel, são colocados os valores das malhas de forma descendente, começando em 8 até 270.
2. Na segunda coluna, são organizados os valores de abertura de todas as peneiras (mm), de forma descendente.
3. Na terceira coluna, é determinado o L_m que corresponde ao valor médio entre duas peneiras próximas.
4. Na quarta coluna, é colocado o valor do peso de cada peneira vazia.
5. Na quinta coluna, é colocado o valor do peso das peneiras com cristais depois do peneiramento.

Nas colunas seguintes são determinados:

6. A diferença entre as peneiras com cristais e as peneiras vazias, conhecida como massa retida, segundo a Equação (63):

$$\text{massa retida} = \text{peso}_{\text{peneira com cristais}} - \text{Peso}_{\text{peneira vazia}} \quad (63)$$

7. É determinada a fração retida entre as peneiras, segundo a Equação (64):

$$\text{fração retida} = \frac{\text{massa}_{\text{cada peneira}}}{\text{massa}_{\text{total retida}}} \quad (64)$$

8. É determinado o $M(L)$ que representa a função da distribuição acumulada em massa experimental, e corresponde a massa retida inicial + massa retida seguinte.

9. É normalizado o $M(L)$, segundo a Equação (65):

$$M(L)_{\text{normalizado}} = \frac{\text{massa}_{\text{cada peneira}} * 100}{\text{massa}_{\text{total retida}}} \quad (65)$$

10. Calcula-se a determinação da função adimensional z.

11. Determina-se o $M(L)_{\text{calculado}}$, de acordo com a Equação (66):

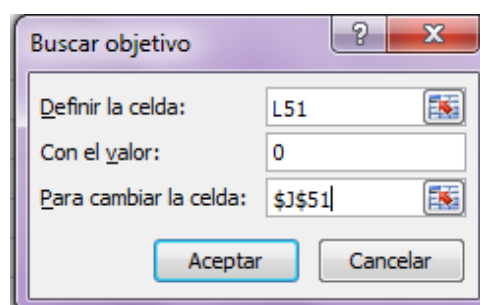
$$M(L)_{\text{calculado}} = 100 * \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) * \text{EXP}(-z) \quad (66)$$

12. Determina-se o desvio que corresponde a Equação (67):

$$\text{Desvio} = [M(L)_{\text{normalizado}} - M(L)_{\text{calculado}}] * 10000 \quad (67)$$

Com o valor obtido do desvio é possível obter a determinação do valor adimensional de z, utilizando a opção atingir meta Figura 3.3 na barra de ferramentas do Excel, na opção dados. Onde é definido o valor da célula que corresponde ao valor do desvio, o qual é calculado para um valor igual a zero para minimizar a relação entre os dados e a mudança da célula corresponde a valores de z (coluna 10) que serão calculados.

Figura 3.3 – Janela, atingir meta



Fonte: Acervo próprio.

13. Calcular o valor de z, a partir de uma figura com os valores de z em função do L_m para calcular o valor representativo do tamanho médio de partícula L_m (mm),

pela equação obtida a partir desta figura, além da velocidade de crescimento linear G (mm/s) pela Equação (25), com um valor de $z=3$.

Todos os passos apresentados até agora foram realizados individualmente para cada um dos 12 ensaios, obtendo-se os valores correspondentes de L_m (mm) e G (mm/s). A seguir, é apresentado como exemplo no (ANEXO A.1) uma planilha correspondente ao ensaio um.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos pela metodologia de Nývlt a partir dos dados experimentais obtidos de L_m e G com os valores do T_{batelada} , temperatura de nucleação T_N , velocidade de resfriamento V_R . e temperatura de saturação T_S , foram realizados os seguintes passos:

1. Obtenção do gráfico da supersaturação em função da velocidade de resfriamento $\Delta T_{\text{máx}}$ vs $-V_R$. Com estes dados, é possível obter a constante cinética de nucleação K , que é representada pela intercepção da função no eixo y e a ordem aparente da nucleação m , que representa o inverso da pendente, os quais, são importantes na determinação dos parâmetros n e g .
2. Determinação do valor da concentração de sólidos Equação 68:

$$C_s = \frac{\text{cristais}_{\text{obtidos}}}{\text{cristais}_{\text{iniciais}}} \quad (68)$$

3. Determinar a taxa de nucleação N_N , definida por Equação 69:

$$N_N = \frac{9 * C_s}{2 * \alpha * \rho * \tau * L_m^3} \quad (69)$$

Onde

N_N = taxa de nucleação (#/mm³);

C_s = concentração de sólidos (g cristais obtidos/g cristais iniciais);

α = constante de forma dos cristais igual a 0,75;

ρ = densidade dos cristais igual a $1,57E^{-6}$ (g/mm³);

τ = tempo de batelada (s);

L_m = tamanho médio dos cristais (mm).

4. Na determinação das constantes: n (constante cinética de nucleação) e g (constante cinética de crescimento) é preciso fazer na planilha do Excel uma regressão multilinear com os dados obtidos de N_N , C_S e G , mediante a seguinte expressão:

$$\ln N_N = \ln \frac{k_n}{k_g^{\frac{n}{g}}} + c \ln C_S + \frac{n}{g} \ln G \quad (70)$$

A regressão multilinear feita no Excel gera como resultados as seguintes relações:

$\frac{k_n}{k_g^{\frac{n}{g}}}$, que corresponde ao valor obtido no intercepto com o valor da variável x_1 ,

que corresponde a c ; e x_2 que corresponde a $\frac{n}{g}$.

Segundo os resultados obtidos, ainda não é possível saber o valor individual de n e g , então é preciso usar mais uma expressão matemática que igualando com o valor dado por n/g , que permitirá a solução, segundo a Equação (71).

$$m = \frac{n + 3g + 4}{4} \quad (71)$$

Obtidas as constantes n e g , é possível calcular os últimos parâmetros cinéticos definidos como B_N (constante cinética do sistema) definida matematicamente como Equação (72):

$$B_N = \left[\frac{G * 4,5 * mc^c}{\alpha * \rho_c * N_N} \right]^{\frac{g}{n}} \quad (72)$$

Onde:

B_N = constante cinética do sistema (g de soluto/g de solvente);

G = taxa linear de crescimento (mm/s);

c = constante com valor zero em função do mecanismo de nucleação;

N_N = taxa de nucleação (#/mm³);

mc = concentração de sólidos (g cristais obtidos/g cristais iniciais);

α = constante de forma dos cristais, (sacarose = 0,75);

ρ_c = densidade dos cristais. $1,57E^{-6}$ (g/mm³).

No final da metodologia, é determinado o tamanho médio calculado obtido pelo método NÝVLT, segundo a seguinte equação:

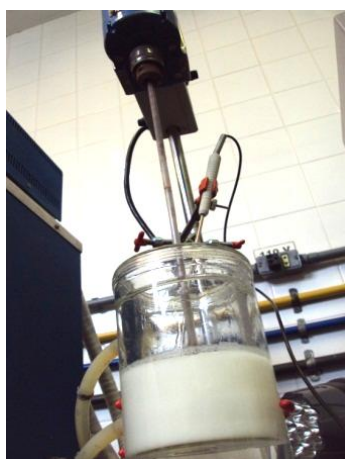
$$L_m^{1+\frac{3g}{n}} = 3 * B_N * C_S^{(1-C)*\frac{g}{n}} * \tau^{(1-\frac{g}{n})} \quad (73)$$

3.2.3 Cinética de cristalização da sacarose pela metodologia do método dos momentos

A seguir, é explicada a metodologia experimental e os cálculos aplicados na determinação pelos métodos dos momentos, os quais foram usados como uma segunda metodologia para o cálculo dos parâmetros cinéticos da cristalização da sacarose.

A metodologia experimental pelo método dos momentos consistiu em pesar certas quantidades de sacarose e água Tabela 3.3 em uma balança eletrônica. Além disso, foram pesadas à concentração de 0,5 g sementes de sacarose seguindo a metodologia utilizada por (BERNARDO, 2007). Logo as concentrações iniciais de sacarose e água foram colocadas em um reator de vidro encamisado com volume de 500 ml. O reator estava ligado a um banho termostático marca Cole-Parmer com agitação constante de 300 rpm, e um turbidímetro eletrônico marca Cole-Parmer, o qual mediu a mudança da turbidez durante todo o tempo do ensaio de cristalização Figura 3.4.

Figura 3.4 – Arranjo utilizado para o método dos momentos.



Fonte: Acervo próprio.

A solução para cada ensaio foi aquecida até 65 °C, para garantir a dissolução total da mistura sacarose/água. Atingida dita temperatura, iniciou-se o processo de resfriamento em um intervalo compreendido entre 65 °C e 25 °C; atingidos os 60 °C foi adicionada diretamente na solução certa quantidade de antissolvente (etanol) na mesma relação 20% água e 80% etanol para todos os ensaios, e também foram adicionados 0,5 gramas de sementes. Assim como no caso da metodologia de NYVLT, foi mantida essa relação na concentração para favorecer supersaturações ($y \gg 1.3$), favorecendo formação de cristais pequenos, produto de altas nucleações com pouco crescimento cristalino. A solução foi resfriada até 25 °C, onde finalizou o

processo de resfriamento. No processo foram tomados os dados da turbidez a cada dois minutos e colocados em uma tabela para seu posterior estudo.

Ao final do resfriamento, a suspensão cristalina é levada e passada pela centrífuga Supreme Juicerator marca ACME. Para garantir a limpeza dos cristais do licor mãe, posteriormente foi pesada tanto a solução mãe quanto os cristais úmidos, os quais foram pesados e colocados em um secador de sílica-gel por volta de 48 horas para favorecer uma boa secagem. No final do processo foram pesados de novo, anotados o valor dos cristais secos e colocados em saquinhos rotulados para sua posterior análise. Na Tabela 3.3 são enunciadas as condições operacionais taxa de agitação, taxa de aquecimento, concentração inicial, temperatura de aquecimento e resfriamento, $V_R = 0.5$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Tabela 3.3 – Condições operacionais da cristalização de sacarose pelo método dos momentos.

Ensaio	Sacarose (g)	Água (g)	Etanol (g)	Sementes (g)	Agitação (RPM)
1	40	60	240		
2	50	50	200	0,5	300
3	60	40	160		

Fonte: Acervo próprio.

3.2.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos da sacarose pela metodologia do método dos momentos.

Neste trabalho, a modelagem e a otimização dos parâmetros foi desenvolvida também no programa Microsoft Excel 2010, utilizando a ferramenta *solver* desse programa para a otimização dos parâmetros. No entanto, esta foi obtida antes da distribuição de tamanho de cristal DTC, pelo método de difração de raio laser.

3.2.3.1.1 Distribuição granulométrica por difração de raios laser

Para a distribuição granulométrica das amostras obtidas foi necessária o uso do equipamento Malvern Mastersizer Microplus MAF5001 Figura 3.5, que consiste em um analisador de tamanho de partículas que utiliza a tecnologia de difração laser na medição da distribuição de tamanho de partículas de amostras em dispersão líquida; tal distribuição é determinada a partir das medidas de intensidade angular da luz dispersada. Este equipamento fornece respostas rápidas e convenientes, mas uma das principais limitações dessa tecnologia é assumir que as partículas são esféricas e que a concentração de cristais é suficientemente baixa, de modo que não há espalhamento múltiplo significativo.

Figura 3.5 – Equipamento Malvern Mastersizer Microplus MAF5001.



Fonte: Acervo próprio.

Foram tomadas pequenas quantidades dos cristais obtidos nos três ensaios de cristalização, assim como sementes de cristais de sacarose amorfa com um diâmetros de cristal de 0,100 mm e colocadas em um Becker de 600 ml. Para esta análise foi utilizado etanol como solvente de dispersão, garantindo com isso que não houvesse dissolução dos cristais. Além disso, o equipamento incorpora um sistema de ultrassom que serve para diminuir a presença de aglomerados na dispersão, facilitando a leitura e as análises dos dados obtidos. Cada amostra foi deixada no ultrassom em um intervalo de tempo de 15 min.

Os resultados são fornecidos em percentagem do volume total das partículas na distribuição e obtidos através de um *software* que trabalha junto ao equipamento. Os dados obtidos foram tratados com auxílio da planilha eletrônica do Excel.

3.2.3.1.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método dos momentos

As propriedades dominantes quando se caracteriza um material particulado são o seu tamanho médio e a largura da distribuição de tamanhos, além dos momentos zero, primeiro, segundo e terceiro da distribuição, que estão relacionados, respectivamente, ao número total, ao comprimento total, à área superficial total e à massa total de partículas.

Para a determinação dos parâmetros pelo método dos momentos foi utilizada uma planilha do Excel e utilizada a ferramenta *solver* deste programa para a otimização dos parâmetros. Os passos da modelagem e otimização são mostrados a seguir:

1. Calcular a solubilidade segundo uma equação que dependa exclusivamente da temperatura do sistema, conforme a Equação (74). Essa equação da solubilidade deve ser previamente conhecida, neste caso a equação da solubilidade em misturas água-etanol.

$$C^* = f(T_I) \quad (74)$$

2. Calcular a supersaturação do sistema naquele ponto, segundo a Equação (75).

$$\Delta C = C_i - C^* \quad (75)$$

No instante inicial $i = 0$, C_i é a concentração inicial do sistema (o instante inicial é o instante em que se faz a semeadura). Para $i \neq 0$, C_i é descrita segundo a Equação (76).

$$C_i = C_{i-1} + \left. \frac{dC}{dt} \right|_{i-1} \cdot \Delta t = C_{i-1} - \frac{\rho * \alpha}{m_{solvente}} (3 * G \cdot \mu_2)_{i-1} + (B_0)_{i-1} * L_N^3 \quad (76)$$

3. Calcular a taxa de nucleação (B_i°) e velocidade de crescimento (G) Equação (77):

$$B_i^0 = k_N \Delta C_i^n \quad (77)$$

$$G = k_G \Delta C_i^g \quad (78)$$

4. Calcular os momentos do sistema

$$\mu_{j,i} = \mu_{j,i-1} + (j \cdot G \cdot \mu_{j,i-1} + B \cdot r_0^j) - \left(1 - \frac{j}{3}\right) \cdot \beta \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_j(t) \cdot \Delta t, \quad j = 0,1,2,3, \quad (79)$$

Onde $\mu_{j,0}$ são os momentos iniciais, calculados a partir da distribuição de tamanho da semente utilizada.

5. Calcular o tamanho médio (L_{43}) e o coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristal (CV):

$$L_{43} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (80)$$

$$CV = \left. \frac{\mu_4 * \mu_2}{\mu_3^2} \right|_i \quad (81)$$

6. Calcular o erro quadrático no instante i:

$$(y_i^{exp} - y_i^{teo})^2 \quad (82)$$

Onde y_i^{exp} é a propriedade monitorada (concentração ou segundo momento, neste trabalho naquele instante e y_i^{teo} é a mesma propriedade calculada para aquele instante segundo os parâmetros k_g , k_n , n , g , e β - kernel de aglomeração – nos casos em que se considerava a existência de aglomeração.

Cada equação apresentada nesta seqüência ocupa uma coluna do arquivo em Excel, e as linhas são cada instante do experimento. A soma das linhas da coluna da Equação (82) é minimizada utilizando a ferramenta *solver* variando os parâmetros cinéticos do sistema.

A resolução utilizando o *solver* não é imediata. Utilizando um dos ensaios do conjunto (de uma determinada escala), minimiza-se o somatório dos erros quadráticos variando todos os parâmetros de nucleação e crescimento simultaneamente até que se obtenha um ajuste visualmente adequado, que significa que as curvas dos valores experimentais e teóricas estejam próximas. Em seguida, tenta-se uma nova minimização, variando cada um dos parâmetros individualmente, e em seguida, faz-se uma nova minimização considerando todos os parâmetros. Esse procedimento busca obter o erro mínimo global.

Após a minimização do somatório dos erros quadráticos da propriedade monitorada (segundo momento ou concentração da solução), é feita a minimização do erro do tamanho final variando a constante de nucleação para os ensaios com aglomeração, e a constante de nucleação e o kernel de aglomeração para os ensaios com aglomeração. Para outros ensaios daquele conjunto são utilizados os mesmos parâmetros de crescimento (constante k_g^0 e ordem de crescimento g) e a mesma ordem de nucleação n , variando apenas a constante de nucleação e o kernel de aglomeração, quando for o caso.

Não foi possível fazer um ajuste único, minimizando um erro global que considerasse no somatório dos erros quadráticos o erro no tamanho médio do produto e o erro no balanço de massa. Nesses casos, o cálculo do *solver* sempre resultava em erro.

O erro do coeficiente de variação CV do produto foi considerado apenas para avaliar o desempenho da cinética obtida, não tendo sido utilizado para a otimização dos parâmetros cinéticos.

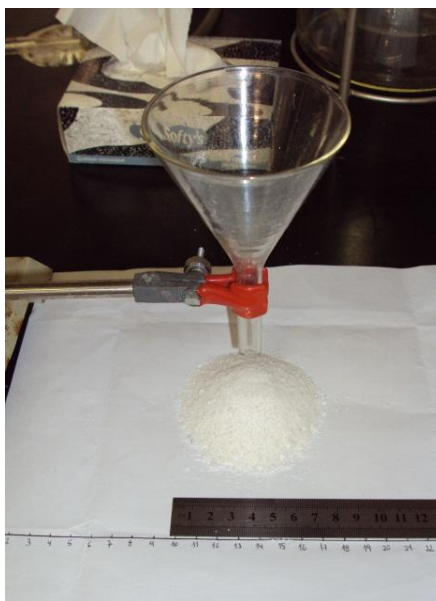
3.2.4 Análise das propriedades do fluxo

Finalizados os ensaios de cristalização, foram determinadas as propriedades granulométricas dos cristais obtidos mediante o cálculo do índice de Hausner e o ângulo de repouso.

3.2.4.1 Ângulo de repouso

Na determinação do ângulo de repouso foi utilizada a seguinte metodologia: foram pesados 15 g de cada amostra, depois foi segurado um funil de vidro em um suporte metálico e fixado com uma garra metálica a uma altura de tiro de 16 cm, depois foram jogados os 15 gramas de cristais (quando caiu todo o material); logo após foram determinados experimentalmente a altura e o comprimento do material particulado Figura 3.6. Finalmente, foi calculado o ângulo de repouso mediante a Equação (59), apresentada na revisão bibliográfica.

Figura 3.6 – Montagem da determinação do ângulo de repouso.



Fonte: Acervo próprio.

3.2.4.2 Índice de Hausner

O índice de Hausner foi avaliado mediante o cálculo da densidade aparente e a densidade compactada. A metodologia utilizada para este cálculo foi a seguinte:

Foram tomados 5,0 gramas de cristais de cada concentração e colocados em uma proveta de 10 ml, nesse momento foi anotado o volume ocupado pelos cristais na proveta, e utilizando a Equação (61) citada na revisão bibliográfica, foi calculada a densidade aparente, que é definida como a diferença da massa por volume ocupado. Para a determinação da densidade compactada, foi tomada a mesma quantidade de cristais (5,0 gramas) e colocados novamente na proveta de 10 ml, e submetidos a 30 batidas. Tempo depois, foi anotado o volume ocupado na proveta e mediante o cálculo da massa por volume ocupado foi determinado a densidade compactada Equação (62). Tendo os valores da densidade aparente e compactada foi calculado o índice de Hausner, segundo a Equação (60), citada na revisão bibliográfica.

3.2.5 Microscopia Ótica

Foi colocada em uma planilha do Excel, a distribuição das massas retidas das peneiras em função do diâmetro de abertura de peneira, na qual foram analisadas apenas as frações que representam as maiores distribuições populacionais, as quais foram analisadas no microscópio ótico marca Olympus BX-60 acoplado a uma câmera de marca Sony CCD-IRIS que enviava as fotos com ampliação de 5x, 10x e 20x a um computador. Nela foram tiradas fotos para cada um dos ensaios realizados e observada a morfologia dos cristais obtidos, especialmente nas mudanças de hábito cristalino Figura 3.7.

Figura 3.7 – Microscópio ótico, Olympus modelo BX60.



Fonte: Acervo próprio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do estudo da cinética de cristalização de sacarose divididos em:

- Solubilidade de sacarose em água.
- Solubilidade de sacarose em misturas água/etanol.
- Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método NÝVLT.
- Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método dos momentos.
- Cálculo das propriedades de fluxo do material granulométrico
- Hábito Cristalino.

4.1 Solubilidade de sacarose em água

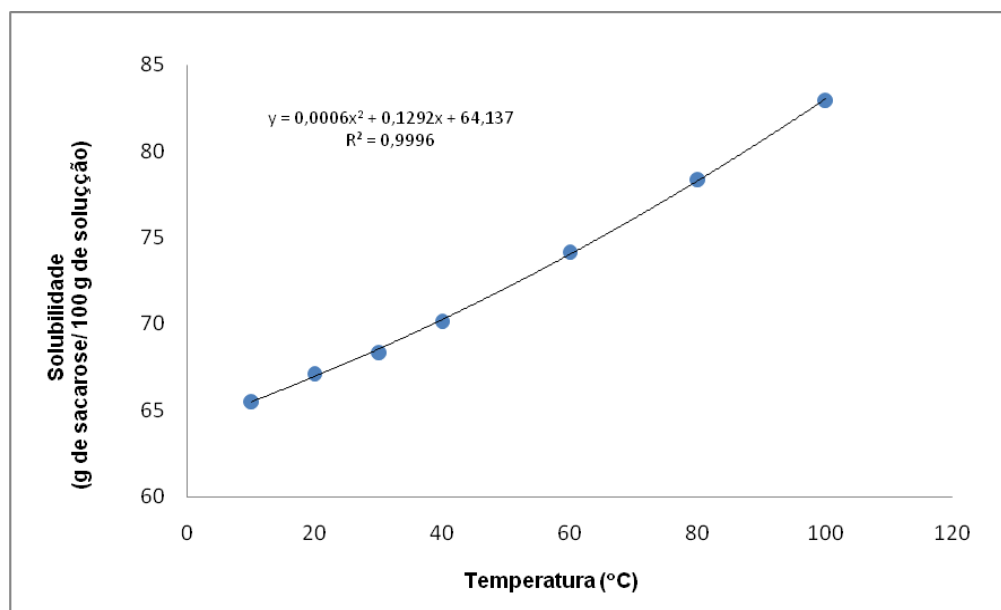
A seguir, são apresentados os resultados obtidos dos autores (BOUCHARD *et al.*, 2007) correspondentes ao gráfico de solubilidade de sacarose em água, fornecidos por levantamento bibliográfico.

Tabela 4.1 – Resultados da solubilidade de sacarose em água.

Temperatura (°C)	Solubilidade (g sacarose / 100 g solução)
10	65,51
20	67,11
30	68,65
40	70,41
60	74,16
80	78,36
100	82,96

Fonte: Bouchard *et al.*, (2007).

Figura 4.1 – Solubilidade de sacarose em água.



Fonte: Bouchard *et al.*, (2007).

4.2 Solubilidade de sacarose em misturas 20% água; 80% etanol

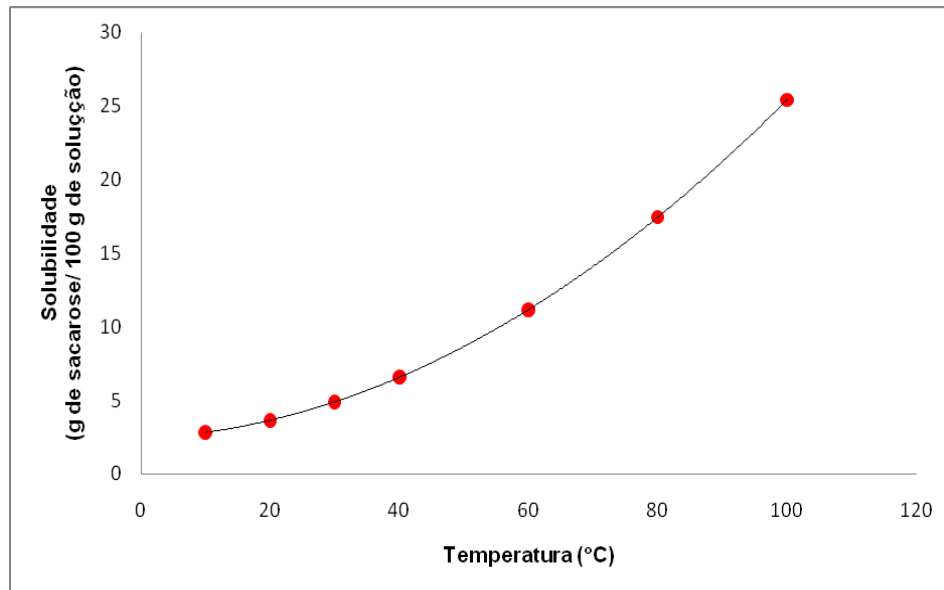
São apresentados também os resultados obtidos dos autores (PERES *et al.*, 1997) correspondentes à Figura 4.2 de solubilidade de sacarose em misturas água/etanol, fornecida por levantamento bibliográfico.

Tabela 4.2 – Resultados da solubilidade de sacarose em misturas 20% água- 80% etanol.

Temperatura (°C)	Solubilidade (g sacarose / 100 g solução)
10	2,81
20	3,64
30	4,89
40	6,56
60	11,16
80	17,44
100	25,40

Fonte: Peres *et al.*, (1997).

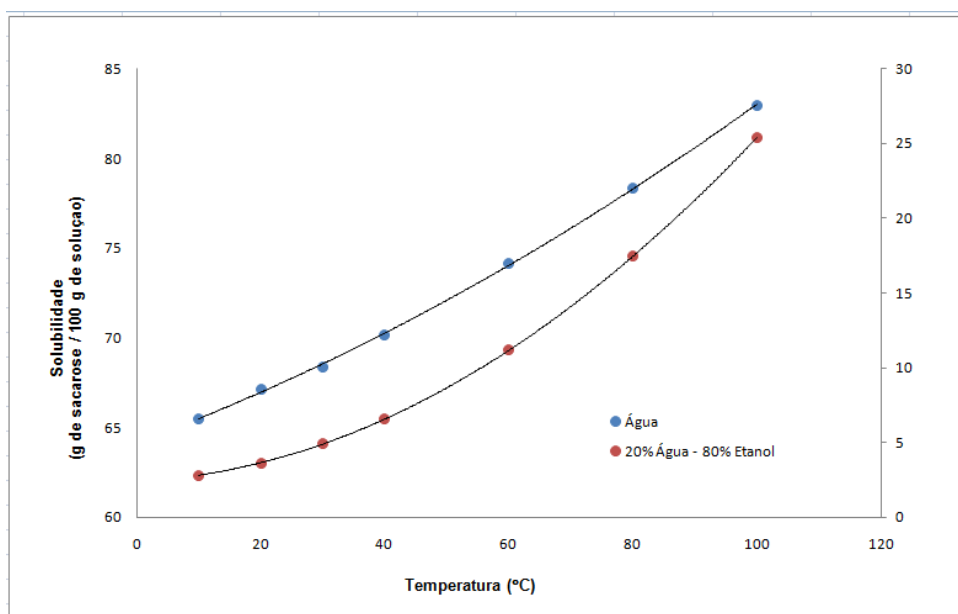
Figura 4.2 – Solubilidade sacarose em misturas 20%água- 80%etanol



Fonte: Peres *et al.*, (1997).

A Figura 4.3 mostra a comparação das curvas de solubilidade em água e em misturas de 20% água-80% etanol.

Figura 4.3 – Solubilidade de sacarose em água e misturas 20%água; 80%etanol.



Fonte: Bouchard, (2007), Peres, (1997).

De acordo com as Figuras 4.1 e 4.2, a alta solubilidade da sacarose em água e acentuadamente menores em misturas de água/etanol pode ser explicada pela grande possibilidade de formação de pontes de hidrogênio, entre as moléculas de sacarose com as moléculas de água e etanol. Respectivamente (MANTELATTO, 2005) em soluções diluídas, há suficiente quantidade de moléculas de água para formarem pontes de hidrogênio com os grupos hidroxila de sacarose, o que torna essas unidades solvatadas praticamente independentes possibilitando formar os denominados “clusters” ou núcleos cristalinos que são as unidades fundamentais em qualquer processo de cristalização.

De acordo à Figura 4.3, é possível observar que existe uma evidente diminuição da solubilidade de sacarose quando na mistura há presença de etanol. Este atua como antissolvente e tem a capacidade de aumentar a supersaturação que, em termos de cristalização, representa a força motriz, favorecendo a criação de núcleos e o posterior crescimento dos cristais.

4.3 Cristalização de Sacarose pelo método NÝVLT

4.3.1 Condições iniciais

Na Tabela 4.3 são apresentadas as concentrações, velocidades de resfriamento (V_r) e supersaturações iniciais (y) usadas no presente trabalho, para um total de 12 ensaios, mantendo constantes as seguintes condições de operação:

- Temperatura de aquecimento máxima (65 °C);
- Temperatura de adição de etanol (60°C);
- Temperatura final (25°C);
- Agitação (rpm) 300.

Tabela 4.3 – Condições iniciais da cristalização de sacarose pelo método NÝLVT.

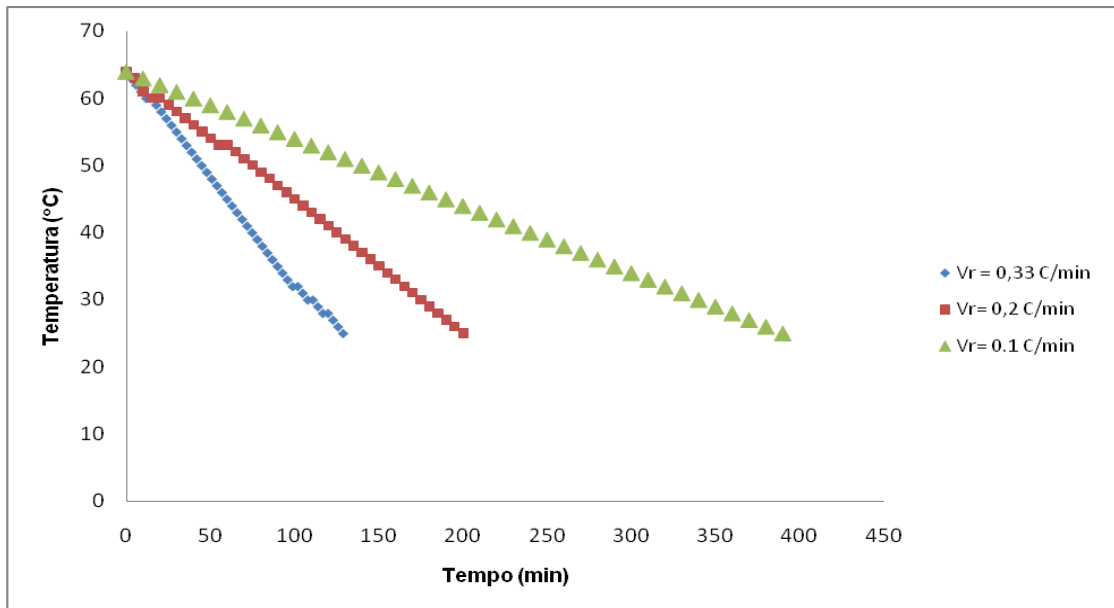
Número Ensaio	Vr (°C/min)	Massa sacarose (g)	Massa água (g)	Massa etanol (g)	Supersaturação y 60 (°C)
1	0,33				
2	0,2	30	70	280	2,7
3	0,1				
4	0,33				
5	0,2	40	60	240	3,58
6	0,1				
7	0,33				
8	0,2	50	50	200	4,47
9	0,1				
10	0,33				
11	0,2	60	40	160	5,40
12	0,1				

Fonte: Acervo próprio

4.3.2 Rampas lineares de resfriamento

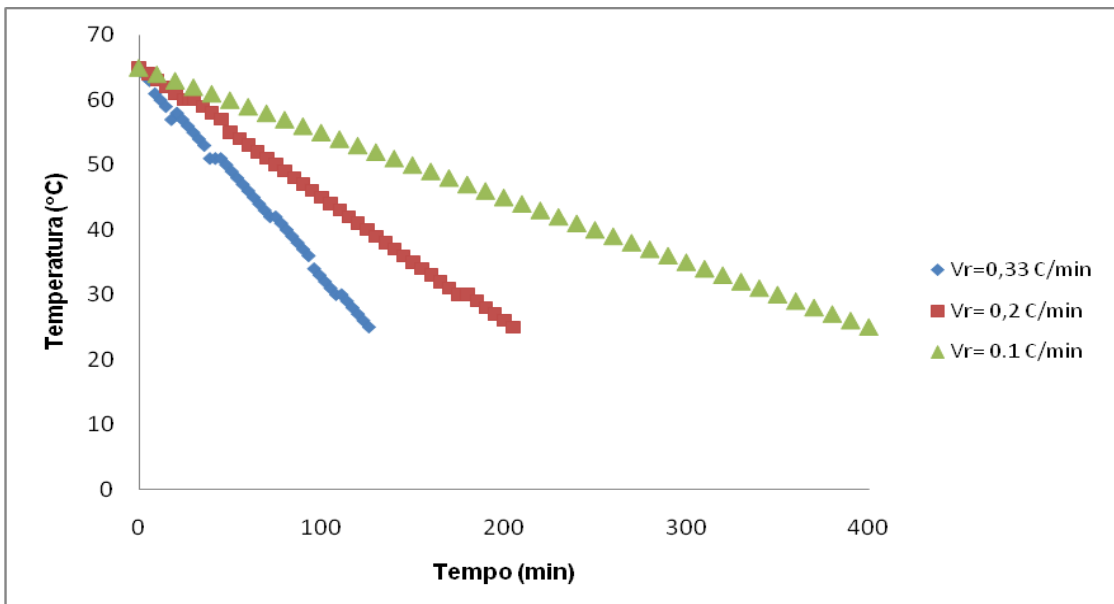
Nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentadas as rampas de velocidade de resfriamento (V_r) da sacarose obtidas nos 12 ensaios. Os gráficos apresentados a seguir relacionam cada concentração.

Figura 4.4 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 1, 2 e 3.



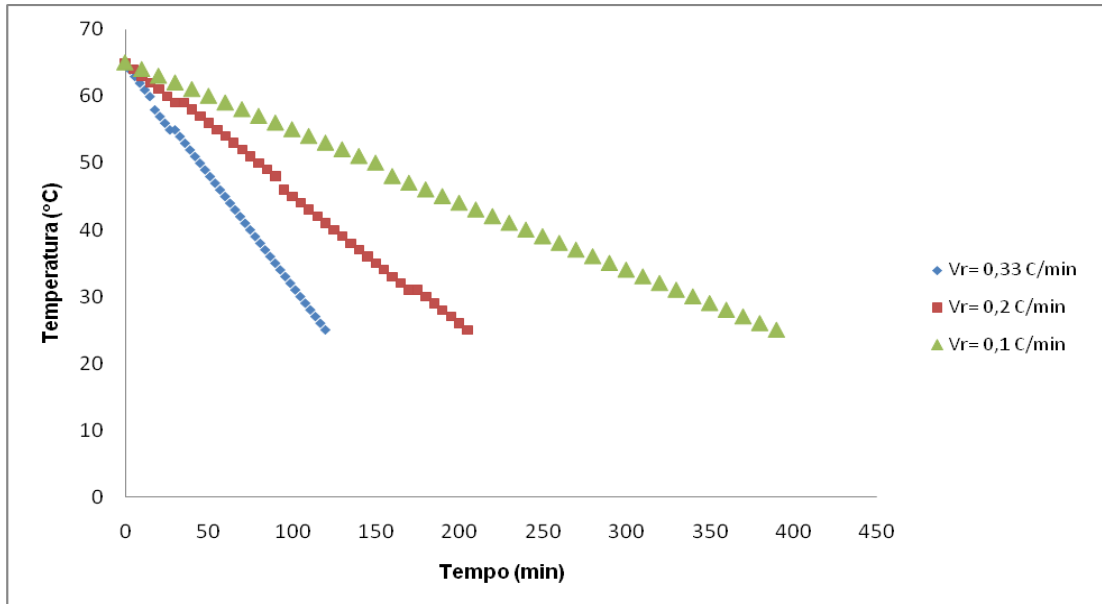
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.5 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 4, 5 e 6.



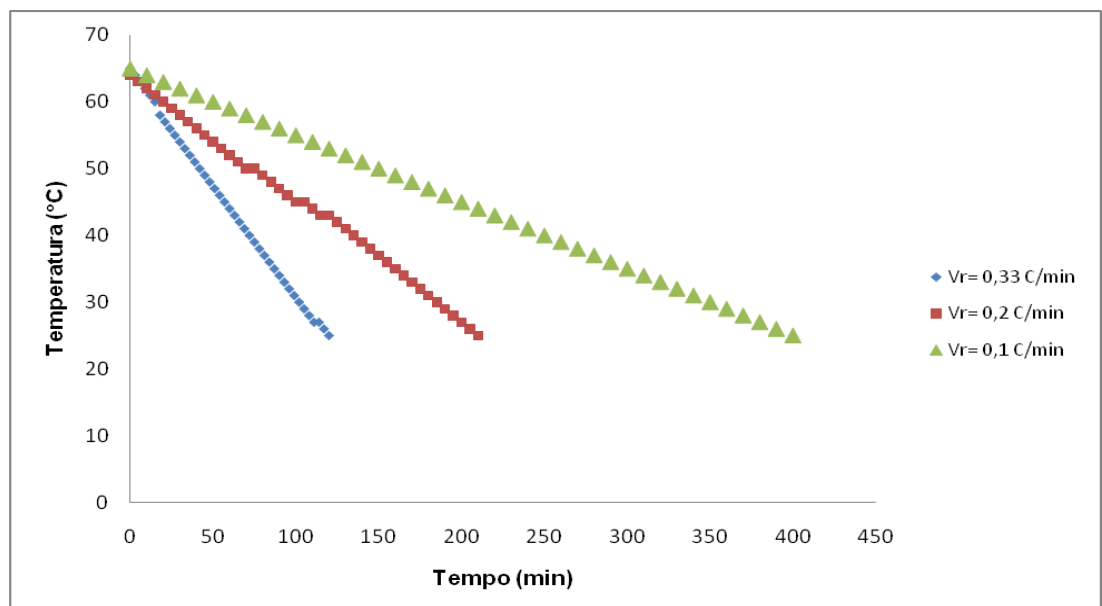
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.6 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 7, 8 e 9



Fonte: Acervo próprio

Figura 4.7 – Rampa linear de resfriamento para ensaios 10, 11 e 12.



Fonte: Acervo próprio

Da informação obtida das Figuras 4.4 até 4.7, é possível dizer que para todos os ensaios foi possível manter condições semelhantes representadas por rampas lineares de resfriamento até o final do processo. Isso é importante, já que em todo processo de cristalização qualquer mudança pode gerar resultados diversos no análise do produto a ser obtido, além disso, para fazer uma boa análise entre os dados obtidos, é preciso manter condições análogas de produção.

4.3.3 Tempo de batelada

São apresentados a seguir Tabela 4.4 os tempos de batelada correspondentes aos 12 ensaios de cristalização.

Tabela 4.4 – Tempo de batelada dos ensaios

Ensaio	V_R (°C/min)	Tempo de Batelada (τ_b) (min)
1	0,33	129
2	0,2	200
3	0,1	390
4	0,33	126
5	0,2	205
6	0,1	400
7	0,33	120
8	0,2	205
9	0,1	390
10	0,33	120
11	0,2	210
12	0,1	400

Fonte: Acervo próprio

4.3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos da cristalização de sacarose pela metodologia de NÝVLT.

Os ensaios foram realizados aquecendo as soluções até 65°C, assegurando a completa dissolução da sacarose em água. Em seguida foi efetuado o resfriamento até 25 °C. Aos 60 °C foi adicionado o antissolvente, depois de efetuadas a cristalização por resfriamento e adição de antissolvente foram centrifugados os cristais obtidos, conforme discutido no item 3.2.2. Efetuado o estudo cinético determinando a relação n/g e a constante cinética do sistema B_N para cada ensaio, foi possível determinar o tamanhos médio predominante de cada ensaio.

4.3.5 Tamanho dominante dos cristais na distribuição pela metodologia de NÝVLT

Para que os parâmetros cinéticos possam ser obtidos, é necessário primeiro conhecer o tamanho médio dominante de cada ensaio, E para obter esse tamanho médio L_m , é necessário montar um gráfico de z contra L e realizar uma regressão linear desse conjunto de dados. É importante dizer que para todos os casos estudados foram observadas variações consideráveis no comportamento, já que em todos os ensaios apresentaram aglomeração. (DERENZO, 2003) verificou que para valores de L_m calculados mediante regressão linear nem sempre coincidia com o tamanho da distribuição original e L_n geralmente era diferente de 0. Devido à dificuldade em se obter um valor fixo de L_n , (NÝVLT, 2001) considerou que este valor fosse assumido igual a zero. Ver exemplo em (ANEXO A.1 até A.12).

De acordo com isso o valor de L_n no presente trabalho foi tomado igual a zero, e apesar da distribuição hipotética poder apresentar desvios em relação a original, esta permite a obtenção dos parametros de modelagem que serão utilizados na estimativa do tamanho dominante dos cristais (MANTELATTO, 2005).

A seguir são apresentadas a Tabelas 4.5 e 4.6, onde mostram valores experimentais da frequência acumulada e os valores de z calculados para todos os ensaios

Tabela 4.5 – Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios realizados.

Abertura (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,08	0,15
2	0,00	0,18	0,00	0,28	0,11	0,31	0,15	0,15	0,34	0,11	0,52	0,50
1,4	7,03	2,32	0,53	0,67	1,73	1,38	0,44	0,78	0,91	2,28	1,49	1,22
1	8,73	4,95	1,78	1,51	4,57	4,47	1,62	4,01	2,68	4,94	3,67	2,56
0,85	9,37	6,72	2,36	2,29	6,30	5,48	2,80	9,05	4,03	5,78	6,46	3,25
0,71	10,65	7,94	3,56	3,13	8,64	7,99	5,75	15,22	7,67	7,79	10,86	4,70
0,6	11,43	9,29	4,86	3,97	11,37	11,58	11,31	19,42	11,89	10,26	13,28	13,59
0,5	12,49	10,93	7,50	4,87	13,71	18,44	14,50	23,24	19,56	12,47	18,37	38,79
0,425	14,12	14,60	15,01	7,89	19,84	32,54	31,56	28,23	33,89	15,39	33,14	61,66
0,355	15,54	16,98	20,30	10,69	22,91	41,91	39,18	30,48	40,32	17,14	40,33	65,56
0,3	20,16	27,79	34,30	24,34	29,15	61,86	55,26	39,82	56,28	24,67	52,24	69,07
0,212	40,38	50,70	58,15	46,39	48,72	82,38	77,34	62,52	79,00	56,33	73,80	76,98
0,09	91,41	91,88	93,75	78,85	84,34	99,37	95,77	90,07	99,76	90,04	97,38	99,47
0,075	95,95	98,78	97,02	89,14	89,63	99,81	99,95	94,32	99,95	94,94	99,80	100,00
0,053	99,01	99,88	100,00	98,94	95,15	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Acervo próprio

Tabela 4.6 – Valores calculados de z dos ensaios.

Abertura (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,38	26,96	26,96	26,96	26,96	26,96	26,96	26,96	26,96	12,23	26,96	13,33	12,52
2	26,96	12,29	26,96	11,74	12,92	11,59	12,57	12,57	11,50	12,90	10,91	10,99
1,4	7,24	8,87	10,90	10,58	9,29	9,60	11,14	10,38	10,17	8,90	9,49	9,77
1	6,90	7,77	9,25	9,48	7,89	7,92	9,38	8,08	8,67	7,77	8,21	8,73
0,85	6,79	7,30	8,85	8,89	7,40	7,62	8,60	6,84	8,08	7,54	7,37	8,39
0,71	6,58	7,05	8,26	8,44	6,91	7,04	7,54	5,99	7,10	7,08	6,55	7,85
0,6	6,47	6,80	7,80	8,10	6,47	6,44	6,48	5,57	6,40	6,64	6,22	6,18
0,5	6,32	6,54	7,13	7,79	6,16	5,66	6,07	5,24	5,55	6,32	5,67	4,24
0,425	6,11	6,06	6,01	7,06	5,53	4,60	4,66	4,88	4,52	5,97	4,56	3,14
0,355	5,95	5,80	5,49	6,57	5,27	4,07	4,22	4,73	4,16	5,79	4,16	2,96
0,3	5,50	4,91	4,50	5,16	4,82	3,13	3,43	4,18	3,38	5,13	3,57	2,81
0,212	4,15	3,64	3,29	3,85	3,73	2,18	2,43	3,10	2,35	3,38	2,59	2,44
0,09	1,65	1,62	1,47	2,35	2,07	0,72	1,29	1,74	0,55	1,74	1,11	0,69
0,075	1,27	0,87	1,15	1,80	1,77	0,51	0,35	1,43	0,35	1,37	0,52	0,00
0,053	0,82	0,45	0,00	0,84	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,52

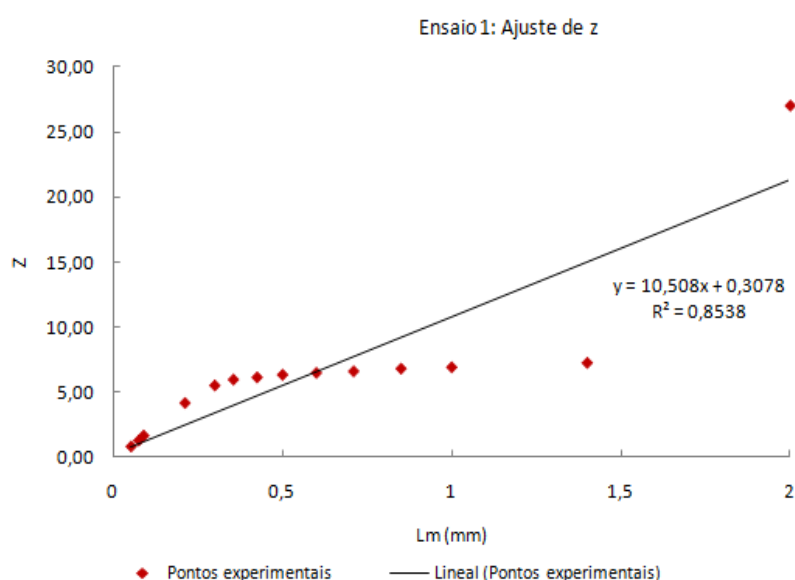
Fonte: Acervo próprio

4.3.6 Linearização e determinação do tamanho médio dominante

Partindo dos dados da variável adimensional z como função do tamanho dos cristais L representados na equação (33), foram obtidos os gráficos das distribuições, através dos quais é possível calcular o tamanho médio dominante dos cristais na distribuição que segundo (NYVLT, 2001), esta representada em $z = 3$.

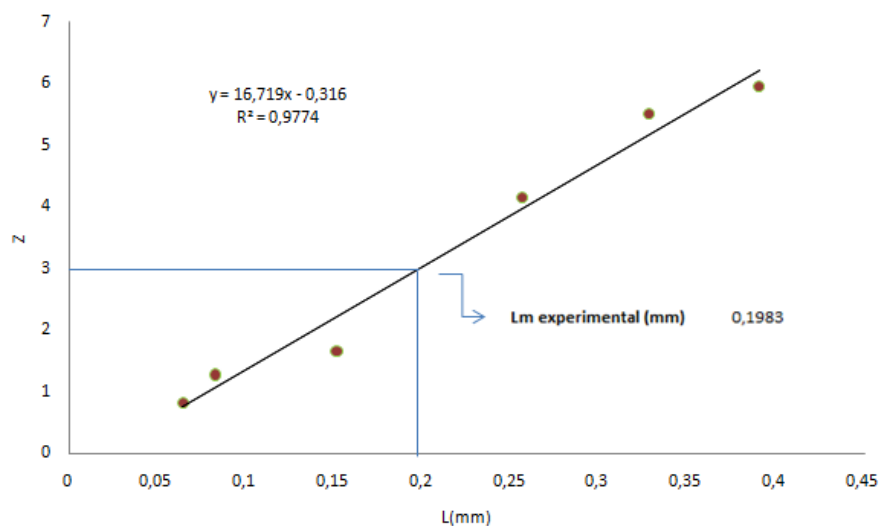
Segundo os resultados obtidos na Figura 4.8 para valores de $z > 6$ e $L_m > 0,4$ não foi possível manter um comportamento linear entre ditas variáveis. Este comportamento não linear pode ser explicado pela presença de material aglomerado em cada distribuição conforme discute (MANTELATTO, 2005). Para amenizar essa interferência foi necessário restringir o ajuste linear no setor compreendido entre valores de z menores que 5 e L menores que 0,4, os quais são apresentados nas Figuras 4.9 a 4.20. As demais curvas sem ajuste de z e L são apresentadas nos (ANEXO A.13 até A.24).

Figura 4.8 – Curva de ajuste de z ensaio 1.



Fonte: Acervo próprio

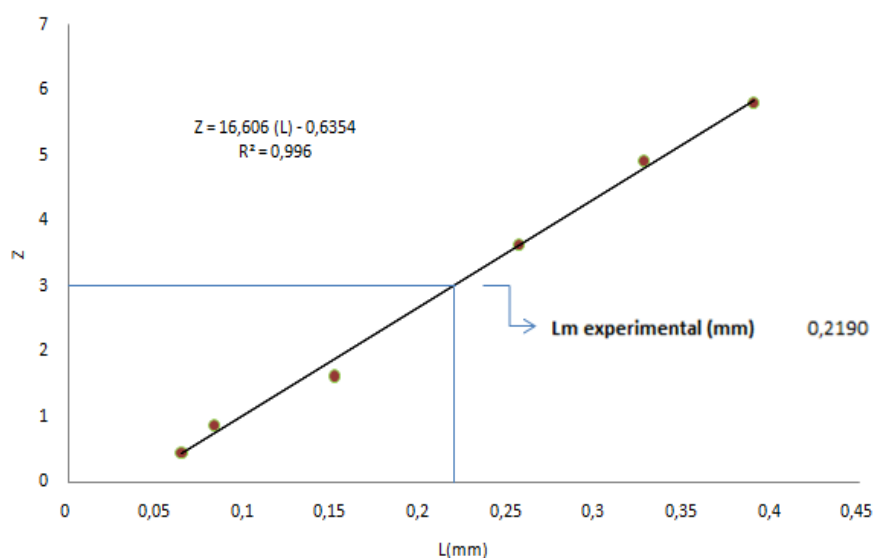
Figura 4.9 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 1.



Fonte: Acervo próprio

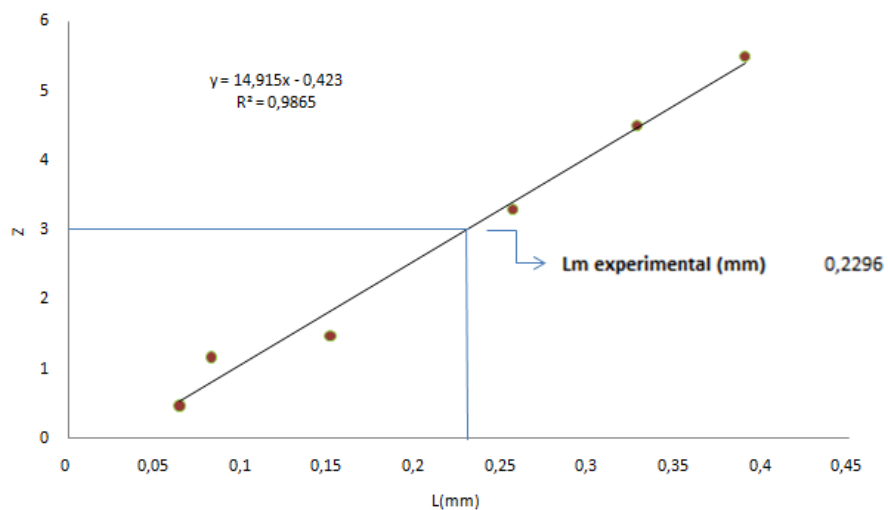
Com os valores de L_m experimentalmente obtidos foi possível calcular os valores da taxa linear de crescimento (G), com a Equação (35), para o valor de $z=3$ e com o valor de cada tempo de batelada t_b , que são apresentados na Tabela 4.7.

Figura 4.10 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 2.



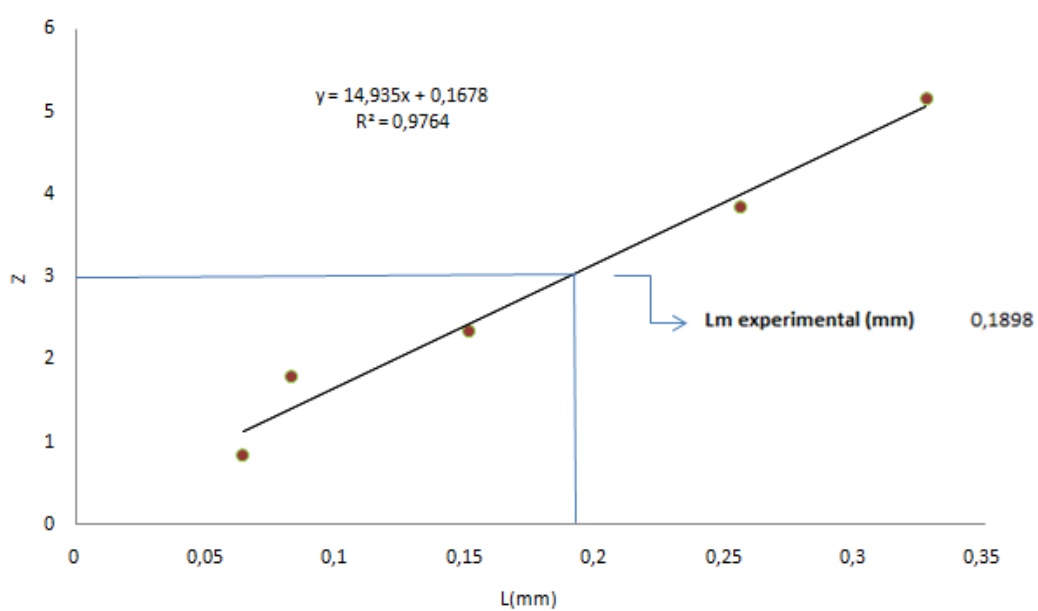
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.11 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 3.



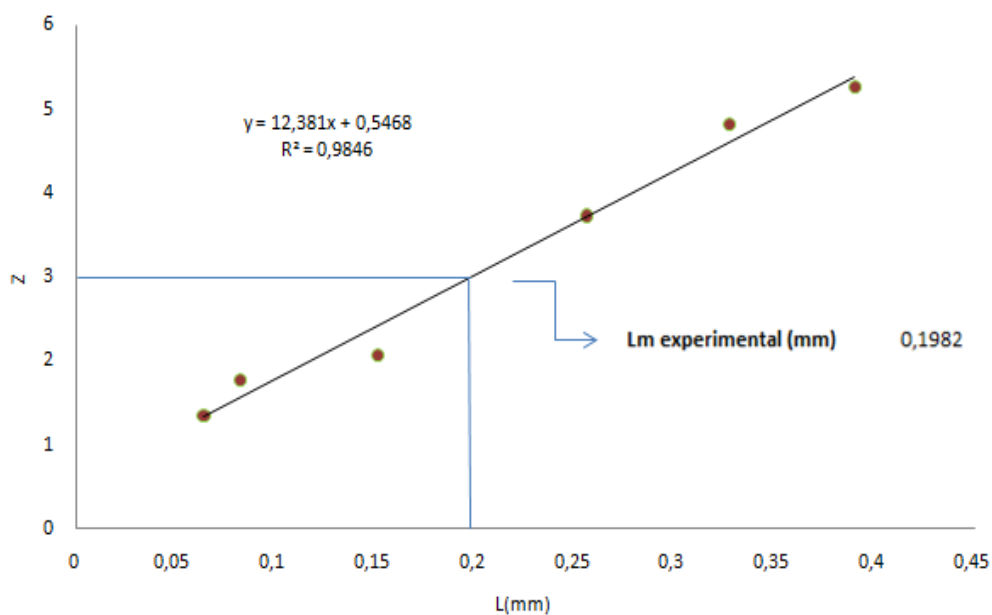
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.12 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 4.



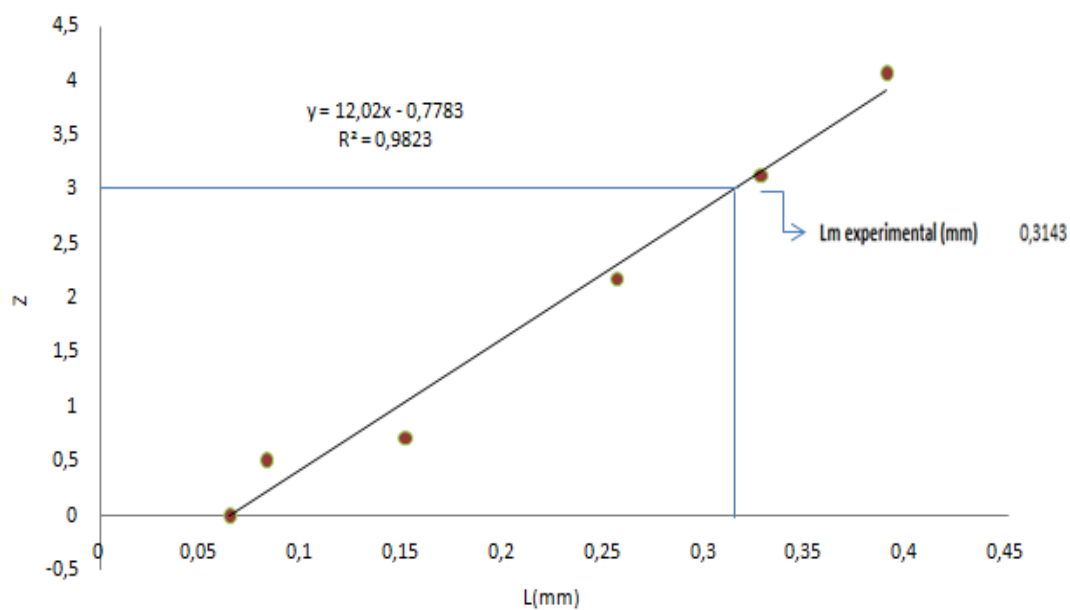
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.13 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 5.



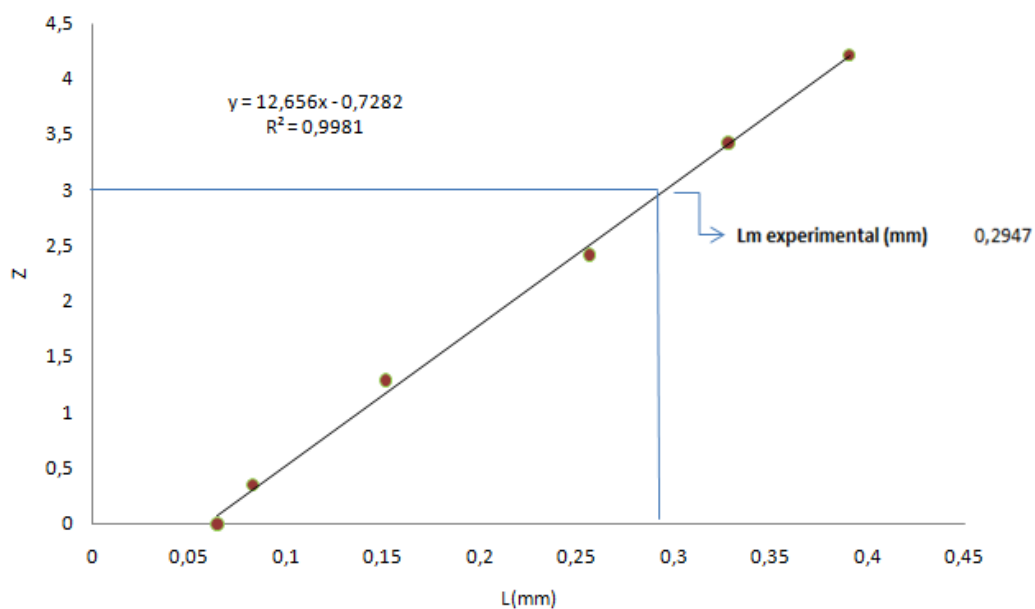
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.14 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 6.



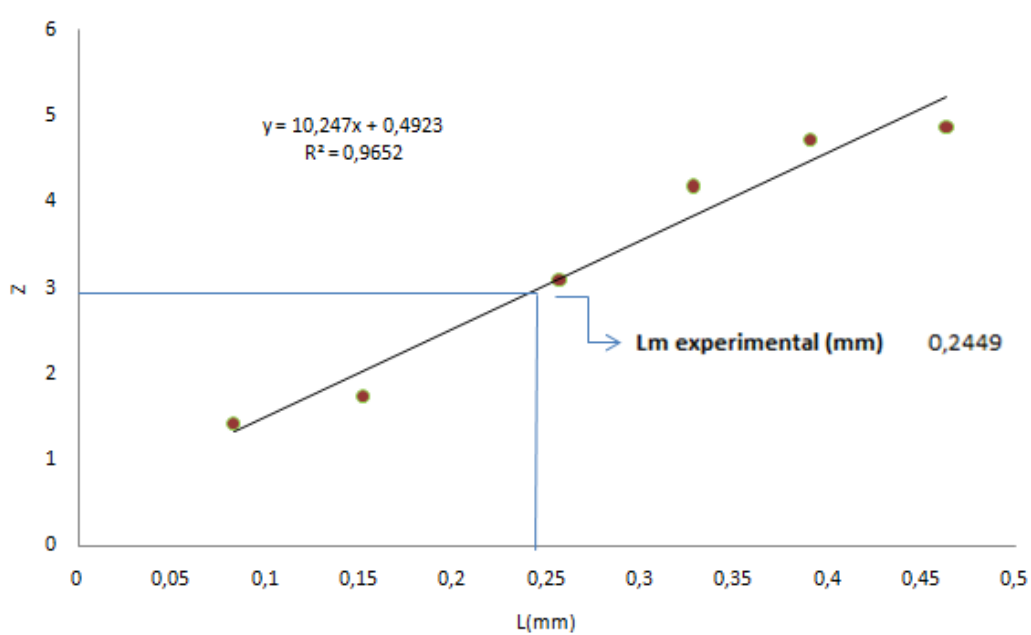
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.15 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 7.



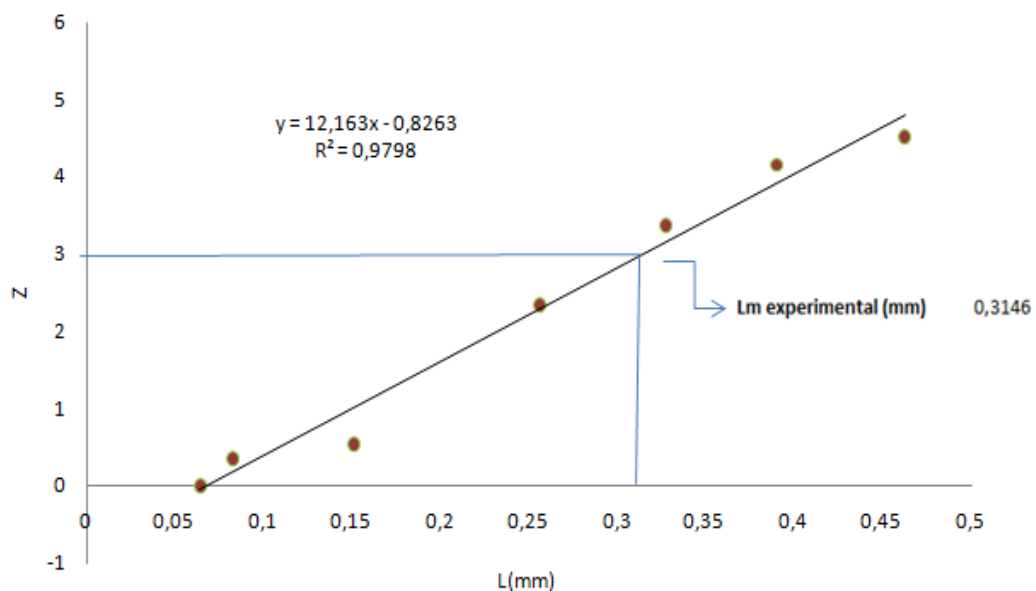
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.16 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 8.



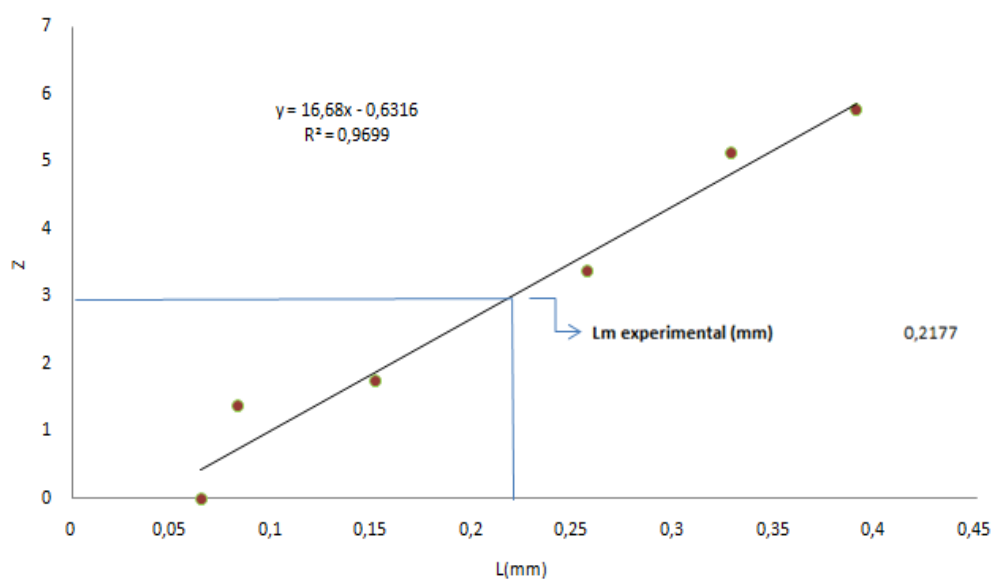
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.17 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 9.



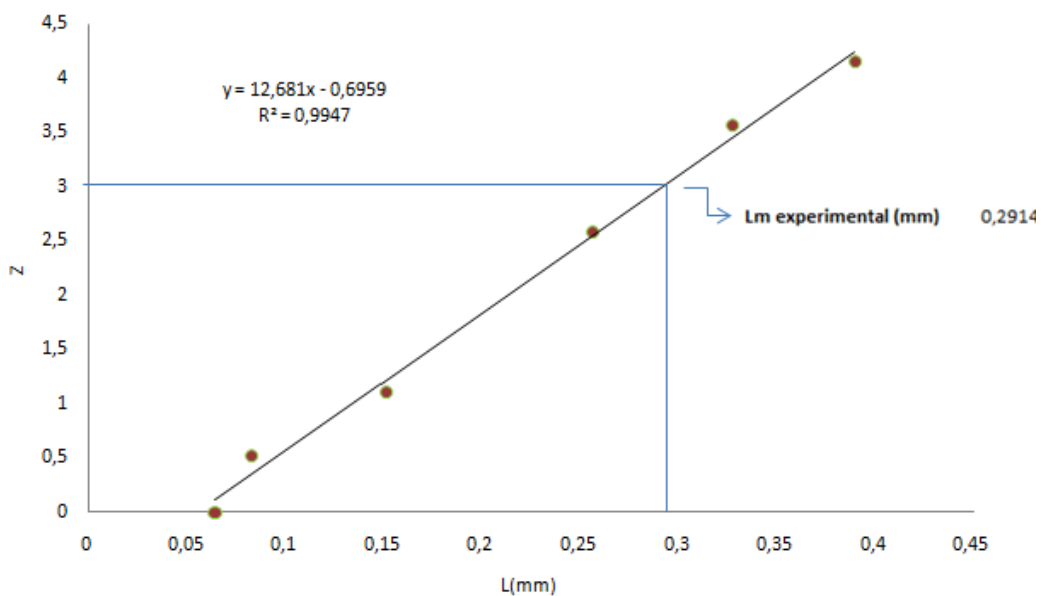
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.18 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 10.



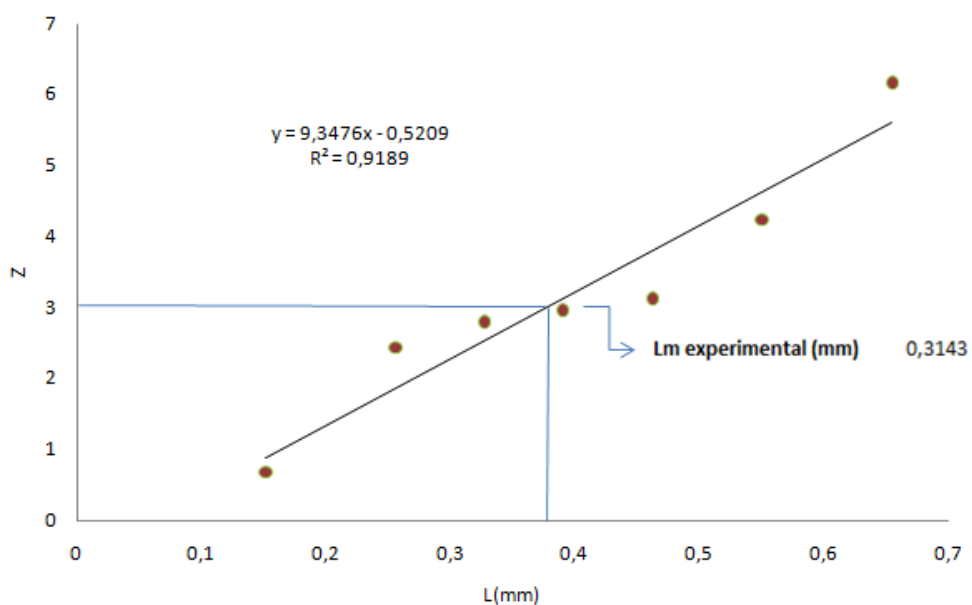
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.19 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 11.



Fonte: Acervo próprio

Figura 4.20 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 12.



Fonte: Acervo próprio

Tabela 4.7 – Determinação dos valores de L_m obtidos experimentalmente pelo método de Nývlt.

Ensaio	R^2	L_m (mm)	G (mm/min)	y 60 (°C)
1	0.9774	0.1983	9,74E-06	2,7
2	0.9960	0.2190	6,47E-06	
3	0.9865	0.2296	3,49E-06	
4	0.9764	0.1898	8,62E-06	3,58
5	0.9846	0.1982	5,73E-06	
6	0.9823	0.3143	4,43E-06	
7	0.9981	0.2947	1,39E-05	4,47
8	0.9652	0.2449	6,74E-06	
9	0.9798	0.3146	4,33E-06	
10	0.9699	0.2177	1,09E-05	5,40
11	0.9947	0.2914	7,61E-06	
12	0.9189	0.3143	5,63E-06	

Fonte: Acervo próprio

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados da distribuição de tamanho médio experimental para os 12 ensaios, foram calculados pelas Equações (25), (26) e (28). Foram observados coeficientes de correlação linear compreendidos entre 0,9189 e 0,9981. (MANTELATTO, 2005) faz uma discussão deste feito determinando aqueles desvios são freqüentes em sistemas que apresentam certo grau de aglomeração.

Outra consideração importante além desta relacionada com a aglomeração são os altos valores dos coeficientes de supersaturação atingidos para os 12 ensaios. Conforme se pode notar, estes valores na Tabela 4.7 atingiram níveis de supersaturação $y > 1.3$, ultrapassando facilmente os limites da zona metaestável, e atingindo-se a zona lábil Figura 2.13. Geralmente, quando ocorre a aglomeração,

tem-se a diminuição do número de cristais com tamanho correspondente àqueles que formaram o agregado, aumentando assim o tamanho médio dos cristais obtidos. Segundo (DERENZO, 2003) altas supersaturações atuam favorecendo o processo da aglomeração.

4.3.7 Determinação dos parâmetros cinéticos de velocidade de crescimento aparente, taxas de nucleação média, massa de cristais por volume de solução e número de cristais finais.

A determinação dos seguintes parâmetros G , N_N e C_s foram feitas com as seguintes equações:

Velocidade de crescimento do cristal G , Equação (25).

Taxa de nucleação média N_N , Equação (69).

Massa de cristais por volume de solução C_s , Equação (83).

$$C_s = \frac{2\alpha\rho_c n^\circ (L_m)^4}{27} * f(z_n) \quad (83)$$

Onde,

α : fator de forma volumétrico.

ρ_c : densidade do cristal.

L_m : tamanho experimental.

Neste caso o valor da densidade de sacarose utilizada é $1,57 \cdot 10^{-6} \text{ g/mm}^3$ e um fator de forma volumétrico $\alpha = 0,75$. Os valores de L_m , G , N_N , e C_s são apresentados na Tabela 4.8

Tabela 4.8 – Valores de velocidades de crescimento aparente, massas de cristais por volume de suspensão e taxas de nucleação média.

Ensaio	Massa de Sacarose (g)	Massa Cristalizada (g)	Lm (mm)	G (mm/s)	Cs (g/mm ³)	N _N (#/mm ³ .s)
1	30	13,33	0,1983	9,74E-06	0,4443	8,44E+02
2	30	16,58	0,2190	6,47E-06	0,5526	5,03E+02
3	30	21,02	0,2296	3,49E-06	0,7006	2,84E+02
4	40	35,02	0,1898	8,62E-06	0,8755	2,59E+03
5	40	36,38	0,1982	5,73E-06	0,9095	1,45E+03
6	40	32,10	0,3143	4,43E-06	0,8025	2,00E+02
7	50	42,47	0,2947	1,39E-05	0,8494	8,81E+02
8	50	41,27	0,2449	6,74E-06	0,8254	4,12E+02
9	50	42,47	0,3146	4,33E-06	0,8494	6,72E+02
10	60	53,17	0,2177	1,09E-05	0,8861	1,14E+03
11	60	49,95	0,2914	7,61E-06	0,8326	6,12E+02
12	60	53,44	0,3143	5,63E-06	0,8906	2,74E+02

Fonte: Acervo próprio

Os resultados obtidos na Tabela 4.8 para os parâmetros de velocidade linear de crescimento G e taxa de nucleação N_N foram comparados com resultados da literatura, caso a mencionar (MANTELATTO, 2005), que determinou para amostras de açúcar PP45, VVHP, e VHP mediante cristalização por resfriamento valores de G : na ordem de 10^{-5} mm/s e valores de N_N na ordem de 10^{-2} (#/mm³*s). No caso dos valores obtidos para G , ficaram muito próximos entre si, indicando que as velocidades de crescimento das amostras PP45, VVHP, VHP e as obtidas neste trabalho de cristalização por antissolvente foram similares.

No caso dos valores obtidos de N_N pode-se observar que a cristalização por resfriamento foi muito menor em relação aos dados obtidos pela cristalização por adição de antissolvente, indicando que para o caso do presente trabalho o mecanismo de nucleação foi altamente favorecido pela presença do solvente.

4.3.8 Separações dos expoentes g e n

Através da determinação do coeficiente ordem aparente de nucleação m , pode-se determinar separadamente os valores do coeficiente cinético da nucleação n e o coeficiente cinético do crescimento g que são correlacionados pela Equação (71) Isso pode ser efetuado partir dos dados de velocidade de resfriamento V_r e da diferença entre a $\Delta T_{m\acute{a}x}$, que corresponde à diferença entre a temperatura de saturação e a temperatura de nucleação Equação (46).

Tabela 4.9 – Dados de Velocidade de resfriamento e $\Delta T_{m\acute{a}x}$

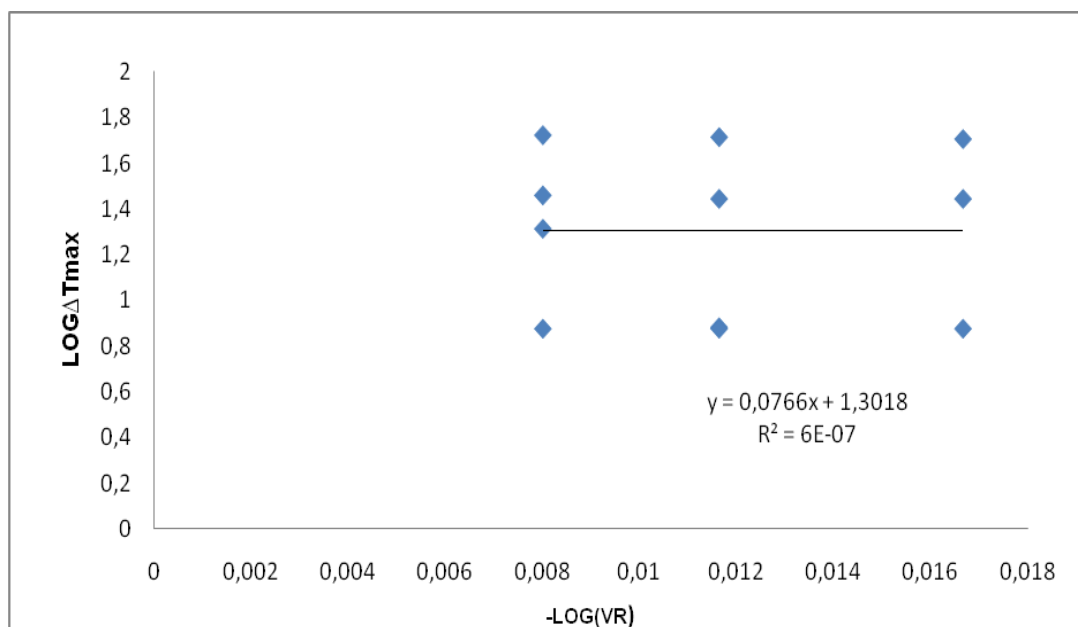
Ensaio	T _s (°C)	T _N (°C)	($\Delta T_{m\acute{a}x}$) (°C)	V _r (°C/min)
1	49,65	29	20,65	0,33
2	49,65	42	7,65	0,2
3	49,65	56	-6,35	0,1
4	67,54	60	7,54	0,33
5	67,54	60	7,54	0,2
6	67,54	60	7,54	0,1
7	86,90	58	28,9	0,33
8	86,90	59	27,9	0,2
9	86,90	59	27,9	0,1
10	98,73	57	52,97	0,33
11	98,73	58	51,97	0,2
12	98,73	59	50,97	0,1

Fonte: Acervo próprio

Com os dados da Tabela 4.9, é realizado a regressão linear, partindo dos dados da velocidade de resfriamento e $\Delta T_{m\acute{a}x}$, onde devem ser determinados os valores m que corresponde à ordem aparente de nucleação. Logo após, é determinada da inclinação da curva e o valor de k que corresponde à cinética de nucleação, determinado na interseção da curva no eixo Y, usando a Equação (84):

$$\ln(\Delta T_{m\acute{a}x}) = D \ln(V_R) + E \quad (84)$$

Figura 4.21 – Valor máximo de $\Delta T_{\text{máx}}$ em função da velocidade de resfriamento para todos os ensaios.



Fonte: Acervo próprio

De acordo com o dado obtido $R^2 = 6E-07$ da Figura 4.21, ficou demonstrado que não há correlação entre as variáveis $\Delta T_{\text{máx}}$ e V_r , por essa razão, é impossível calcular os valores de m ordem aparente de nucleação e k constante cinética de nucleação. Uma explicação razoável deste comportamento está no fato de terem sido usados somente três valores de V_r para cada concentração. Com essa pequena quantidade de valores foi impossível determinar uma boa correlação.

4.3.9 Determinação dos coeficientes cinéticos de nucleação (n) e crescimento (g).

Os parâmetros cinéticos foram determinados utilizando o software Excel 2010, através do ajuste multilinear onde são relacionadas a taxa de nucleação N_N , taxa de crescimento linear G e a concentração de sólidos C_s , os quais são linearizados na função logaritmo natural, por meio da Equação (70):

Através dos dados obtidos do ajuste multilinear no Excel, foi possível determinar os coeficientes da Equação (85). Mas não é possível determinar os valores individuais do coeficiente cinético da nucleação (n) e o coeficiente cinético do crescimento (g), Uma vez que desconhecido o valor de ordem aparente m resultante da Figura 4.21.

Tabela 4.10 – Parâmetros cinéticos.

$\frac{k_n}{k_g^n}$	n/g	C
19,38	1,082	0

Fonte: Acervo próprio

O resultado obtido na Tabela 4.10 para a relação n/g foi comparado com resultados da literatura, caso a mencionar (MANTELATTO, 2005) a Tabela 4.11 mostra os valores das relações obtidas.

Tabela 4.11 – Parâmetros de n/g obtidos por MANTELATTO (2005).

Ensaio	n/g
Açúcar PP-45	3,19
Açúcar VVHP	1,85
Açúcar VHP	2,82
Açúcar VVHP semeado	1,10
Xarope VVHP semeado	1,23
Açúcar VHP semeado	1,45

Fonte: Mantelatto (2005)

Na Tabela 4.11, pode-se observar os valores de n/g obtidos para diferentes tipos de amostras de açúcar por resfriamento em comparação com o resultado

obtido no presente trabalho por adição de antissolvente na Tabela 4.10, sugerindo que o resultado obtido está dentro da faixa de açúcar semeado.

A diminuição acentuada de n/g para as amostras em que se efetuou a semeadura em relação os ensaios nucleados, parece estar ligada à redução da ordem de nucleação, isto é, do expoente na Equação (30) (MANTELATTO, 2005). O mesmo que acontece com a adição do etanol, que fornece um alto grau de supersaturação que favorece sensivelmente o mecanismo da nucleação.

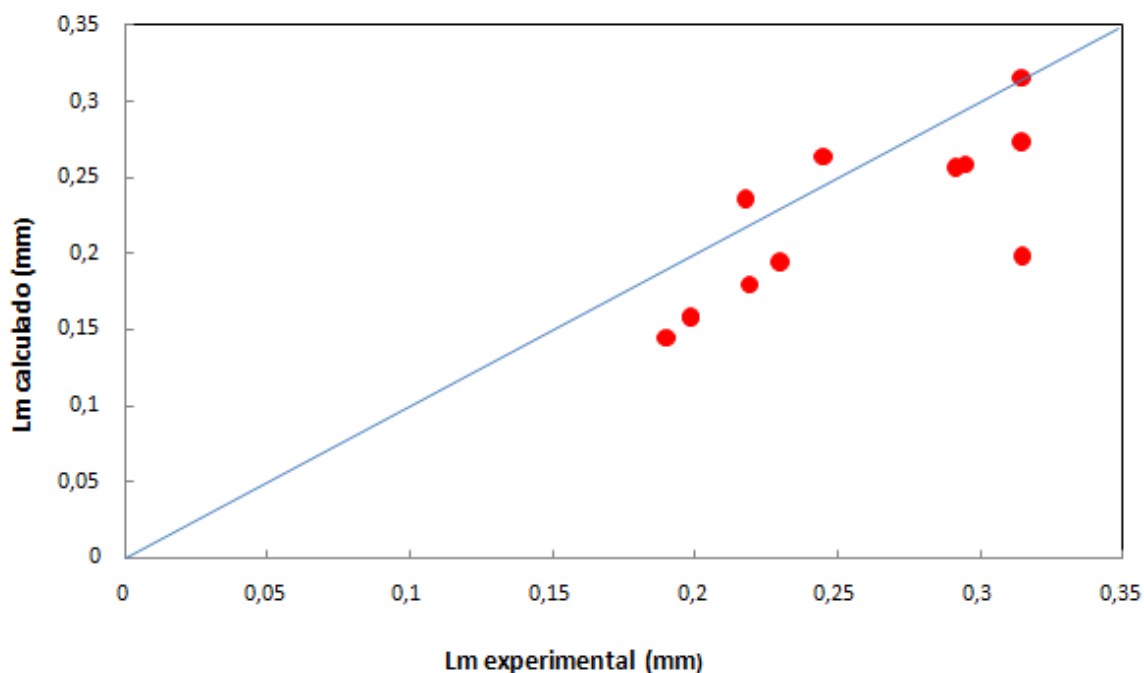
A Tabela 4.12 apresenta os valores dos tamanhos médios obtidos experimentalmente L_m experimental e os valores de tamanho médios L_m calculados pela Equação (73)

Tabela 4.12 – Tamanhos médios L_m experimental e L_m calculo

Ensaio	L_m(exp.)	L_m(cal.)	Desvio
1	0,1983	0,1590	19,83%
2	0,2190	0,1794	18,07%
3	0,2296	0,1947	15,18%
4	0,1898	0,1448	23,67%
5	0,1982	0,1573	20,63%
6	0,3143	0,2734	13,03%
7	0,2947	0,2589	12,15%
8	0,2449	0,2637	7,66%
9	0,3146	0,1985	36,90%
10	0,2177	0,2361	8,47%
11	0,2914	0,2565	11,98%
12	0,3143	0,3156	0,41%
			15,67%

Fonte: Acervo próprio.

Figura 4.22 – Comparação dos tamanhos médios experimentais e calculados.



De acordo com os resultados obtidos dos tamanhos médios experimentais e calculados pelo método NÝVLT, foi possível obter a cinética de cristalização com um erro de 15% para todos os ensaios, que em termos de cristalização define um desvio para os mecanismos da nucleação e crescimento de cristais de 15%.

Os valores com as melhores correlações foram obtidos no ensaio 12 (60 g sacarose / 40 H₂O, Vr = 0,1 °C/min), com um desvio de 0,41% seguido do ensaio oito (50 g sacarose / 50 g de solução, Vr = 0,2 °C/min), com um desvio de 7,66% e do ensaio dez (60 g sacarose / 40 g de solução, Vr = 0,33 °C/min) com um desvio de 8,47%, denotando que estão dentro dos ensaios com concentrações de sacarose maiores isso quer dizer que entre maior percentagem na supersaturação a relação entre tamanhos médios experimentais e calculados apresentam uma boa relação.

Uma comparação entre os tamanhos médios calculados e experimentais apresentados na Figura 4.22 demonstrou que os tamanhos médios experimentais são maiores do que os tamanhos calculados pelo método NÝVLT, o qual pode ser explicado por diversos fatores:

Um dos mais evidentes é a presença de sistemas aglomerados que acompanham os processos de cristalização e contribui ao aumento do tamanho

médio resultante do produto cristalino, que normalmente são formados na solução como partículas secundárias mais ou menos estáveis, as quais podem se manter unidas por forças de coesão por um período suficiente de tempo, quando crescem, formando entidades cristalinas que podem apresentar alta irregularidade assim como formas e alguns casos propriedades diferenciadas. Segundo (RIOS DA SILVA, 2010) geralmente, quando ocorre a aglomeração, tem-se a diminuição do número de cristais com tamanho correspondente aqueles que formaram o agregado, aumentando assim o tamanho médio dos cristais.

Outra explicação é que ao vencer a barreira energética para a formação de novos cristais, o sistema tende a uma grande estabilidade, resultando em uma deposição regular de excesso de soluto da solução sobre as diversas faces dos cristais, o qual causa um decréscimo na concentração de solução e por tanto um aumento no tamanho do cristal (RIOS DA SILVA, 2010).

4.4 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método dos momentos

No Capítulo 3 foi mencionada a metodologia aplicada na determinação dos parâmetros cinéticos pelo método dos momentos no item 3.2.3.

A seguir, é apresentada a Tabela 4.13, com as condições iniciais. Foram feitos 3 ensaios, e as sementes usadas foram peneiradas com antecedência para obter cristais de tamanho (0,100 mm) segundo a metodologia sugerida por (BERNARDO, 2007) ver a modo de exemplo (ANEXO A.25 até A.28); velocidade de resfriamento $V_r = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e monitorando a turbidez da solução a cada 2 minutos, após a adição do etanol.

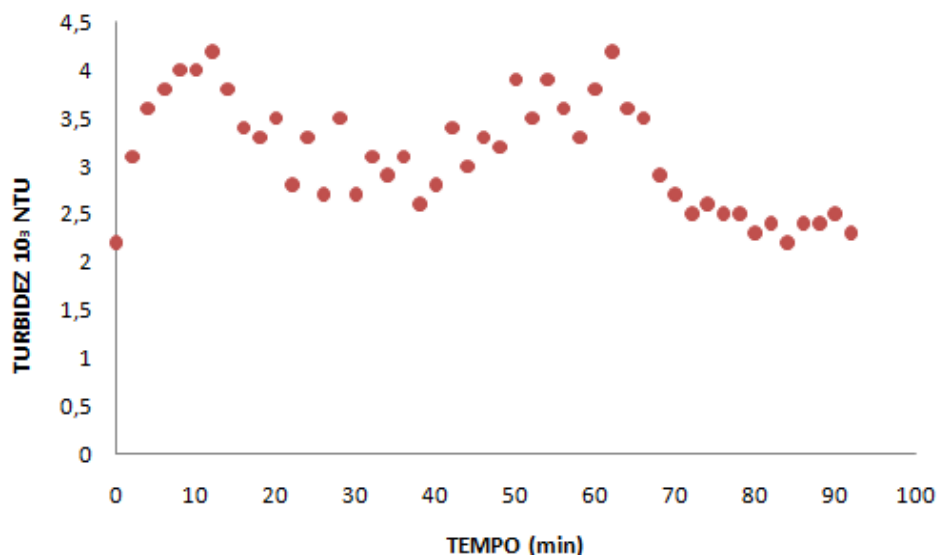
Tabela 4.13 – Condições iniciais da cristalização de sacarose pelo método dos momentos.

Ensaio	Sacarose (g)	Água (g)	Etanol (g)	Supersaturação γ (60 °C)	Sementes (g)	Agitação (rpm)	V_r (°C/min.)
1	40	60	240	3,58			
2	50	50	200	4,47	0,5	300	0,5
3	60	40	160	5,40			

Fonte: Acervo próprio.

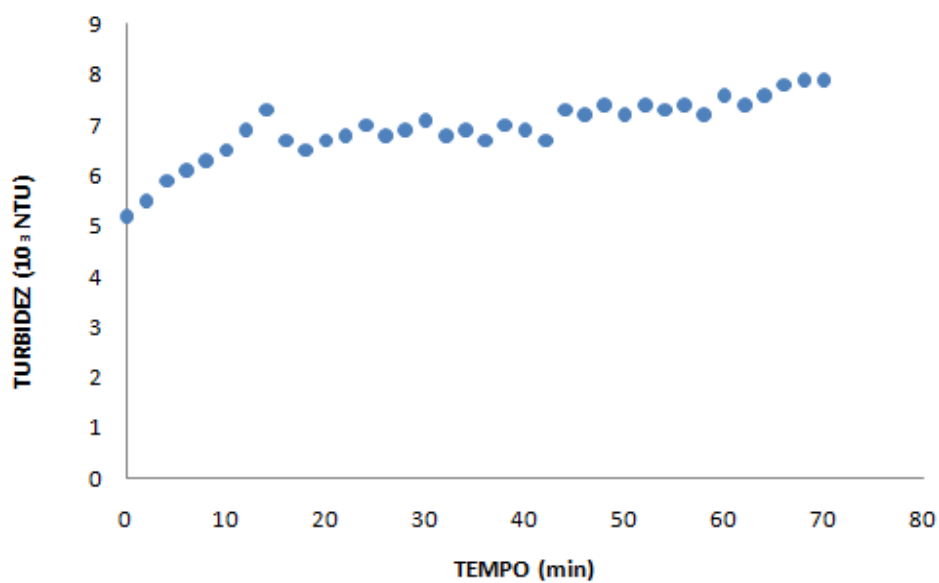
A seguir, são apresentadas as figuras de turbidez em função do tempo para os três ensaios mencionados.

Figura 4.23 – Turbidez em função do tempo, ensaio 1.



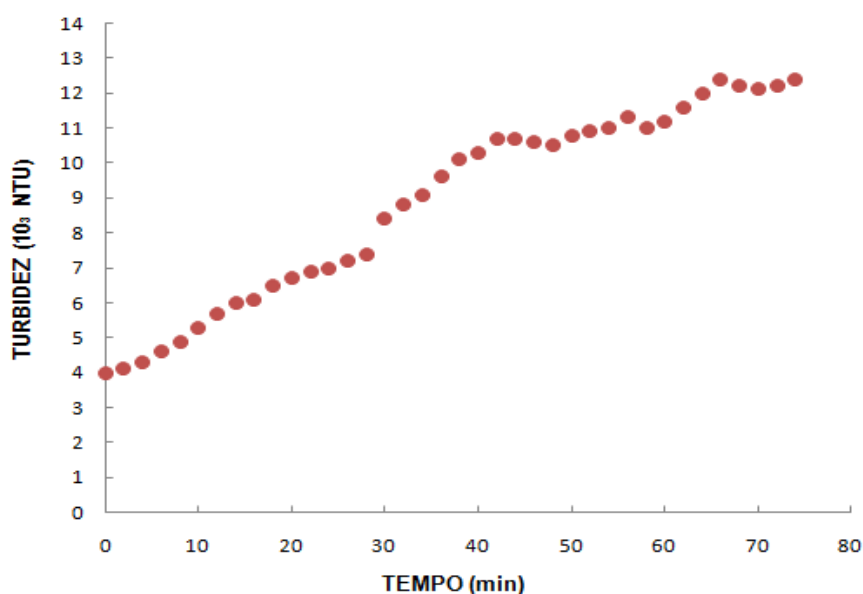
Fonte: Acervo próprio.

Figura 4.24 – Turbidez em função do tempo, ensaio 2.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 4.25 – Turbidez em função do tempo, ensaio 3.



Fonte: Acervo próprio.

As Figuras 4.23 a 4.25 descrevem a mudança da turbidez em função das concentrações utilizadas nos três ensaios. A formação dos cristais aconteceu no instante da adição do etanol e das sementes (60° C).

O comportamento obtido dos valores de turbidez na Figura 4.23 foi bem diferenciado, já que o turbidímetro registrou valores que aumentavam e diminuíam no tempo, devido ao fato que, na hora de realizar o teste foi esquecido, por erro humano, colocar uma parte do turbidímetro, influenciando os resultados obtidos, razão pela qual não foi possível utilizar aquele dado no cálculo dos momentos; já que um sistema com condições favoráveis de supersaturação é de esperar um aumento progressivo de núcleos cristalinos que gerariam um aumento da turbidez na solução, e não um aumento e diminuição aleatória, como é o caso.

No caso das Figuras 4.24 e 4.25, ao ser adicionado o etanol junto com as sementes na solução cristalina (60°C), o nível da supersaturação da mistura torna-se incontrollável, o qual promove imediatamente a aparição de novos núcleos cristalinos, o que gera um aumento na variável de controle, neste caso a turbidez. Ao longo do tempo, foi observado experimentalmente o aumento da turbidez até um

ponto no qual permanece quase constante, já que nesse instante a solução encontra-se altamente saturada de cristais dispersos e a formação dos mesmos é cada vez menor devido à diminuição da concentração do soluto.

Na Tabela 4.14 são apresentados os parâmetros cinéticos e o desvio experimental relativo associado à Distribuição de Tamanho do Cristal (DTC) para os ensaios 2 e 3.

Tabela 4.14 – Desvio relativo da estimação dos parâmetros cinéticos associados a DTC.

ENSAIO	L_{calc} (μm)	L_{exp} (μm)	Desvio (%)
2	177,29	164,26	7,34
3	288,63	268,91	6,83

Fonte: Acervo próprio.

Tabela 4.15 – Desvio relativo da estimação dos parâmetros cinéticos associados ao balanço de massa.

ENSAIO	m_{calc} (g)	m_{exp} (g)	Desvio (%)
2	38,19	37,69	1,31
3	51,37	48,20	6,17

Fonte: Acervo próprio.

O valor do desvio foi calculado em função do valor experimental. A massa experimental foi calculada como a soma da massa das sementes e a diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio na temperatura do ensaio.

Tabela 4.16 – Parâmetros da cristalização da sacarose.

ENSAIO	g	n	n/g	K _g (m/s)	K _N (gsolvente/s)	β (Kernel)
2	0,76	2,7	3,55	2,32E-07	1,64E+08	5,68E-09
3						

Fonte: Acervo próprio.

Os resultados das taxas de crescimento e de nucleação podem ser determinados e são apresentados nas Equações (93) e (94).

$$G = 2,32E - 07 * \Delta C^{0,76} \quad (85)$$

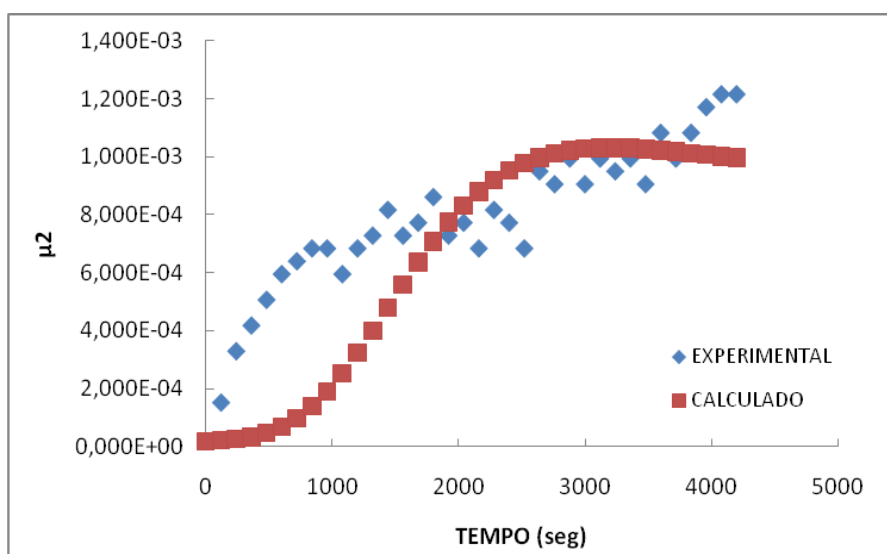
$$B_0 = 1,64E + 8 * \Delta C^{2,7} \quad (86)$$

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que os experimentos de modelagem para os ensaios 2 e 3 tiveram desvios máximos de 7.34%, relacionados ao tamanho médio do produto e um desvio máximo de 6.17% em relação ao balanço de massa. Do mesmo jeito os valores das constantes n, g, K_N e K_g foram iguais para os dois ensaios.

Os valores da relação dos constantes cinética de nucleação n e a constante cinética de crescimento g obtida pela metodologia da modelagem pelo método dos momentos foi de 3,55 em comparação com a relação obtida pela metodologia de NÝVLT, que foi de 1,082.

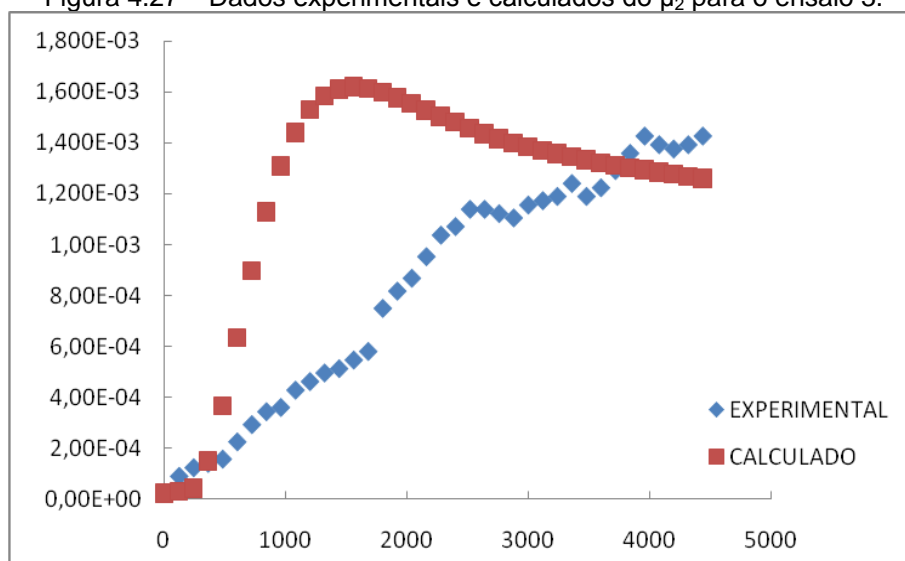
A diferença entre os dois valores pode estar relacionada à metodologia do método dos momentos, que leva em conta a presença do fator de aglomeração e a metodologia pelo método de NÝVLT que não considera a aglomeração e a quebra de cristais nos seus cálculos.

Figura 4.26 – Dados experimentais e calculados do μ_2 para o ensaio 2.



Fonte: Acervo próprio

Figura 4.27 – Dados experimentais e calculados do μ_2 para o ensaio 3.

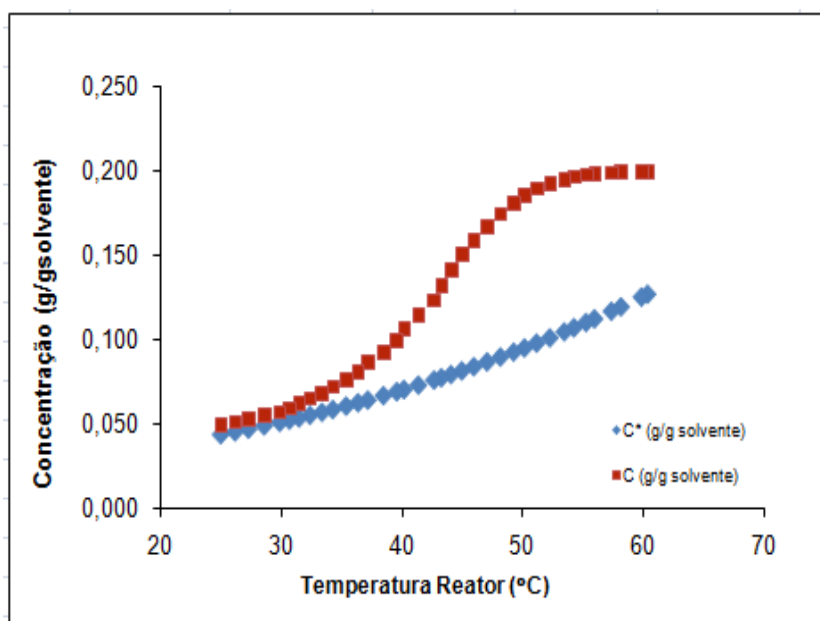


Fonte: Acervo próprio

As Figuras 4.26 e 4.27 mostram a solução numérica obtida utilizando a ferramenta *Solver* dos ensaios 2 e 3 utilizando todos os pontos do experimento e a soma dos erros quadráticos minimizados com valor de $2,476E-06$, variando todos os parâmetros de nucleação e crescimento de cristais simultaneamente, até a obtenção de um ajustamento adequado visualmente, o que significa que a trama de valores

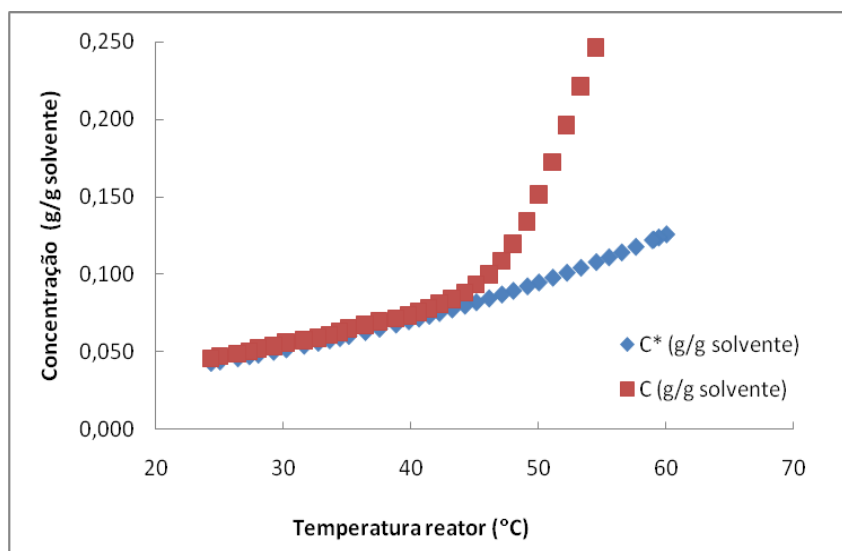
experimentais e os calculados ficam muito próximos. As figuras não se ajustam muito visualmente mais para a obtenção dos valores de L_m e da massa foram os que mais ficaram próximos.

Figura 4.28 – Dados experimentais e calculados do C e C* para o ensaio 2.



Fonte: Acervo próprio

Figura 4.29 – Dados experimentais e calculados do C e C* para o ensaio 3.



Fonte: Acervo próprio

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram o monitoramento da concentração de soluto em solução, por sua vez permite o monitoramento da supersaturação (diferença entre a concentração da solução e a concentração de equilíbrio que depende só da temperatura) e da concentração de sólidos (diferença entre a concentração inicial e a concentração no tempo, uma vez que o processo é em batelada)

A variação da concentração no reator em relação à concentração de equilíbrio em função da temperatura do reator, observadas nas Figuras 4.28 e 4.29, permite notar que a supersaturação é maior no início dos ensaios e tende a diminuir na medida em que o ensaio prossegue, já que a solução encontra-se altamente saturada de cristais dispersos e a formação dos mesmos é cada vez menor devido à diminuição da concentração do soluto. Observa-se um ajuste razoável dos dados calculados de concentração da solução com os experimentais, utilizando o Método dos Momentos.

4.5 Cálculo das propriedades de fluxo do material granulométrico

Os índices de Hausner e ângulos de repouso foram calculados mediante a metodologia proposta no Capítulo 3, no item 3.2.4.

A Tabela 4.17 mostra os resultados obtidos das propriedades de fluxo granular para os 12 ensaios:

Tabela 4.17 – Resultado das propriedades de fluxo granular.

Ensaio	Concentração (g sacarose/100g de solução)	V _R (°C/min.)	Índice de Hausner	Angulo de repouso (θ)
1		0,33	1,2187	24,30
2	30	0,2	1,1392	26,21
3		0,1	1,1526	21,80
4		0,33	1,2968	33,60
5	40	0,2	1,2187	32,41
6		0,1	1,0303	23,63
7		0,33	1,1406	25,86
8	50	0,2	1,2058	20,51
9		0,1	1,0882	25,11
10		0,33	1,1831	26,21
11	60	0,2	1,1614	24,77
12		0,1	1,1666	25,46

Fonte: Acervo próprio.

4.5.1 Índice de Hausner

Na Tabela 4-17 estão indicados os valores experimentais do índice de Hausner para 12 amostras de sacarose a diferentes concentrações. O índice define que a proporção de Hausner < 1,25 indica um material que flui livremente, entre 1.25 – 1.4 é considerado de escoamento médio, enquanto índices > 1,25 indicam pobre capacidade de escoar. Observa-se de maneira geral que todos os ensaios apresentam classificações de escoabilidade similares e segundo a Tabela 2.2, estão classificados como partículas com escoabilidade livre, excetuando o ensaio 4, que estaria dentro do índice que apresentou a pior capacidade de fluir.

4.5.2 Ângulo de repouso

A determinação do ângulo de repouso apresenta uma idéia da coesão do cristal e das suas propriedades de fluxo, a valores de ângulo entre 25 – 30 são considerados com escoamento muito livre, para ângulos entre 30 – 38, são considerados de livre escoamento, para ângulos de 38 – 45 de escoamento médio, e maiores que este ângulo aquela capacidade desce e o material é considerado de escoamento coesivo ou muito difícil. Pode-se descrever que para os valores obtidos para os 12 ensaios, seus ângulos de repouso encontram-se dentro da faixa correspondentes a matérias que apresentam uma boa coesão, o melhores valores foram encontrados nos ensaio 3 correspondente a sacarose 30 g sacarose / 70 g solução e velocidade de resfriamento de 0,1 °C/min e o ensaio 8 correspondente a sacarose 50 g sacarose / 50 g de solução e velocidade de resfriamento de 0,2 °C/seg.

De acordo com a classificação das propriedades de fluxo do material granulométrico, mediante a metodologia do Índice de Hausner e Ângulo de repouso, não foi possível fazer uma correlação direta entre os dados calculados do índice de Hausner e ângulo de repouso com os dados utilizados calculados na cinética de cristalização da sacarose, como tamanho dominante de cristal, concentração ou velocidades de resfriamento. (MINNITI, 2012) afirma que os dados de escoabilidade podem-se correlacionar com propriedades como umidade, deslocamento do cristal que não foram estudadas no presente trabalho.

4.6 Hábito cristalino pela metodologia de NYVLT

O estudo do hábito cristalino dos cristais obtidos de sacarose no processo de cristalização pelo método de antissolvente (etanol), foi realizado com ajuda de um microscópio ótico, marca Olympus, dos 12 ensaios realizados foram analisadas as

malhas com os picos com maior massa retida obtidos das distribuições do tamanho de cristal, mostrados na Tabela 4-18.

Também foram analisadas as micrografias de cristais de sacarose comercial entre os cristais obtidos e os efeitos gerados do hábito especialmente pela mudança do meio feita pela adição de etanol, além de avaliar o grau de aglomeração presente tanto nas amostras comerciais como nas cristalizadas.

Tabela 4.18 – Malhas escolhidas dos ensaios de cristalização para o análise de microscopia ótica.

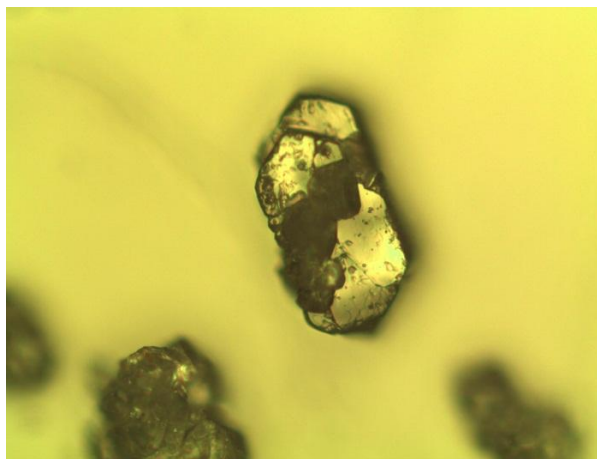
Ensaio	Massa de sacarose (g)	Massa De água (g)	Massa de etanol (g)	V_r (°C/min)	Malhas (Tyler)
1				0,33	170
2	30	70	280	0,2	170
3				0,1	170
4				0,33	40 -170
5	40	60	240	0,2	40 -170
6				0,1	40 – 70
7				0,33	40 – 70
8	50	50	200	0,2	25 -170
9				0,1	40 -70
10				0,33	40 – 170
11	60	40	160	0,2	40 – 170
12				0,1	18 -170

Fonte: Acervo próprio.

De acordo com os resultados obtidos, A maior distribuição retida de tamanho médio dos cristais no processo de cristalização esteve na malha 170, no caso da malha 40, que também existiu certa frequência acumulada nos análise, foi encontrada presença de grandes aglomerados cristalinos e sistemas amorfos de difícil identificação visual.

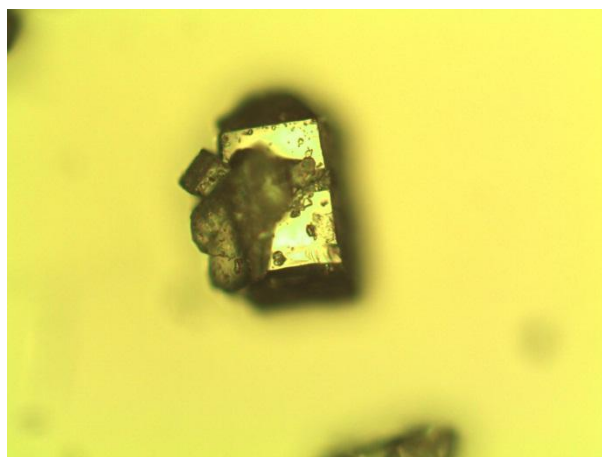
4.6.1 Micrografias do hábito cristalino pela metodologia de NYVLT

Figura 4.30 – Cristais de Sacarose - ensaio 1 – malha 170 – 10X.



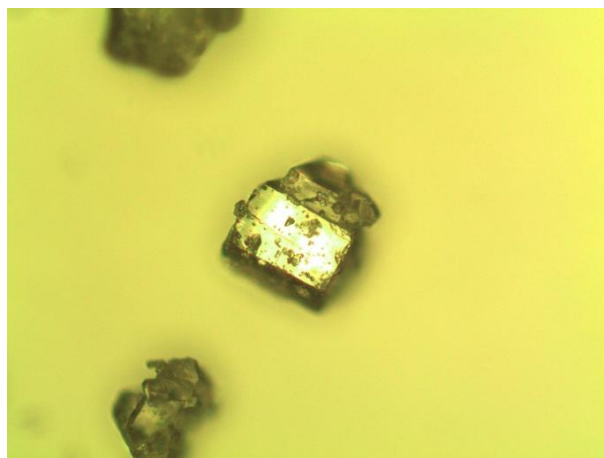
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.31 – Cristais de Sacarose - ensaio 2 – malha 170 – 10X.



Fonte: Acervo próprio

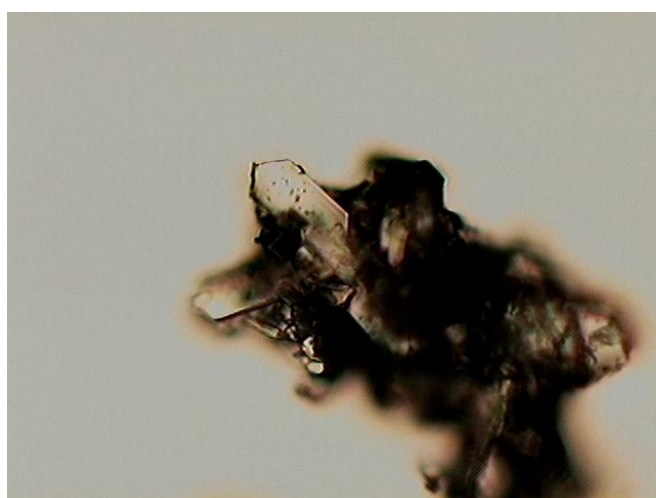
Figura 4.32 – Cristais de Sacarose - ensaio 3 – malha 170 – 10X.



Fonte: Acervo próprio

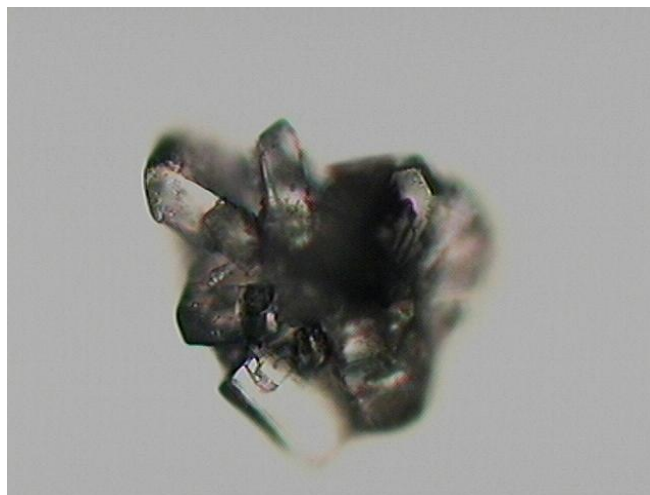
Nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32 pode ser observada a formação de aglomeração leve com cristais relativamente definidos na sua estrutura, alguns apresentando uma leve rugosidade, e outros com crescimentos aleatórios e desarranjados.

Figura 4.33 – Cristais de Sacarose - ensaio 4 – malha 170 – 5X.



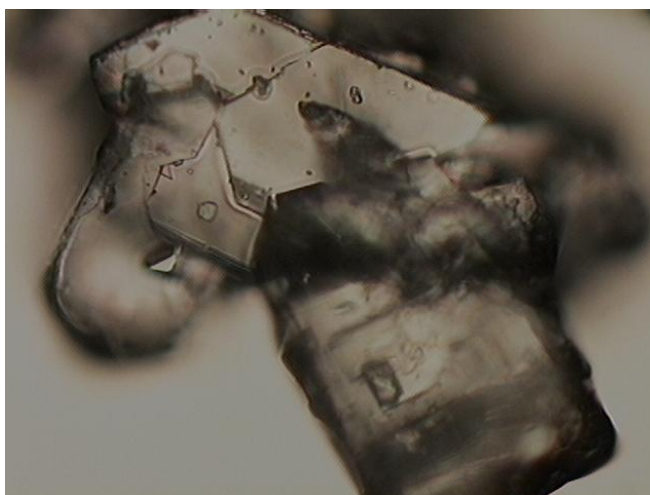
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.34 – Cristais de Sacarose - ensaio 5 – malha 170 – 20X.



Fonte: Acervo próprio

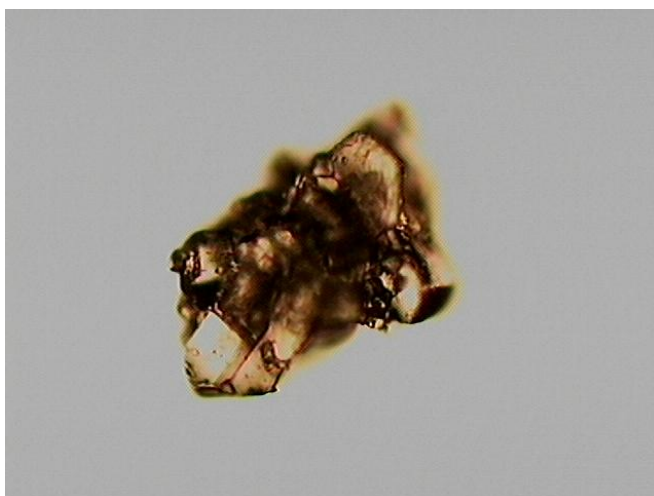
Figura 4.35 – Cristais de Sacarose - ensaio 6 – malha 70 – 20X.



Fonte: Acervo próprio

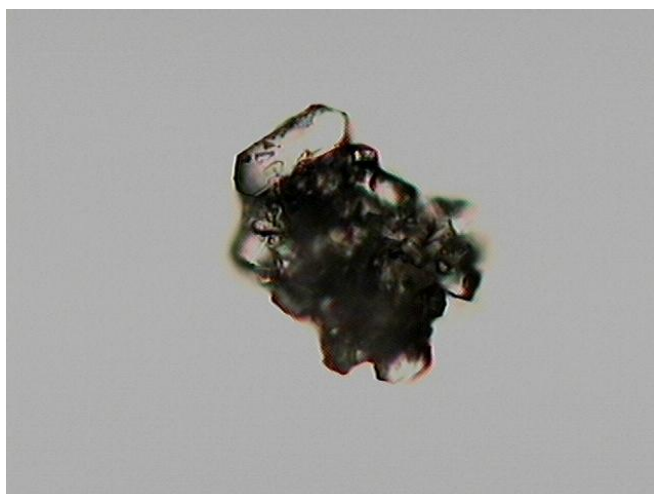
Nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.35, pode-se observar um alto grau de aglomeração, e crescimento irregular nas diferentes faces dos cristais, além disso, a presença de hábito cristalino diferenciado.

Figura 4.36 – Cristais de Sacarose - ensaio 7 – malha 70 – 10X.



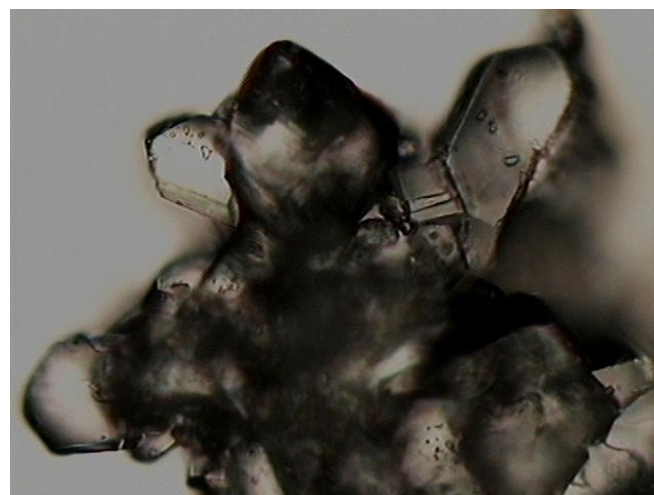
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.37 – Cristais de Sacarose - ensaio 8 – malha 170 – 20X.



Fonte: Acervo próprio

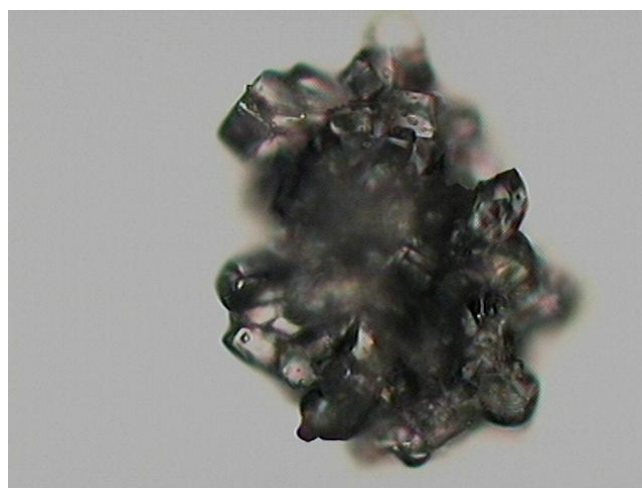
Figura 4.38 – Cristais de Sacarose - ensaio 9 – malha 70 – 20X.



Fonte: Acervo próprio

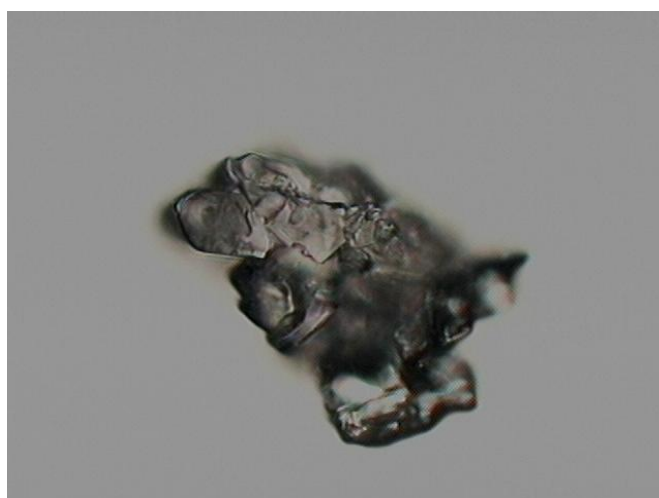
Nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38, se observa aglomeração, crescimentos irregulares de cristais, alguns cristais apresentaram seções rugosas e devido o seu alto crescimento e irregularidade, alguns tinham terminações em forma de cunha.

Figura 4.39 – Cristais de Sacarose - ensaio 10 – malha 170 – 20X.



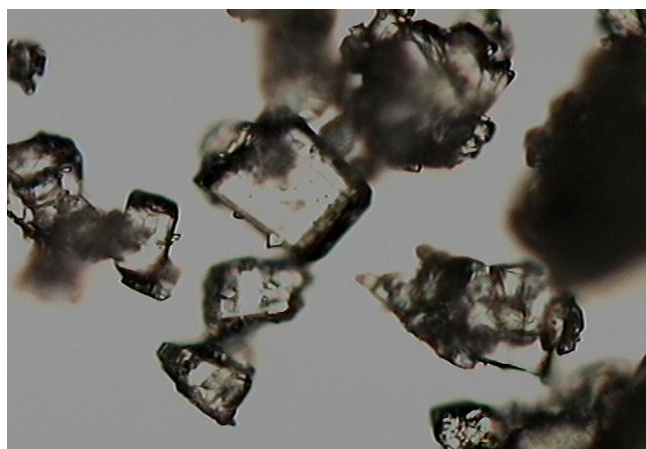
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.40 – Cristais de Sacarose - ensaio 11-malha 170 – 20X.



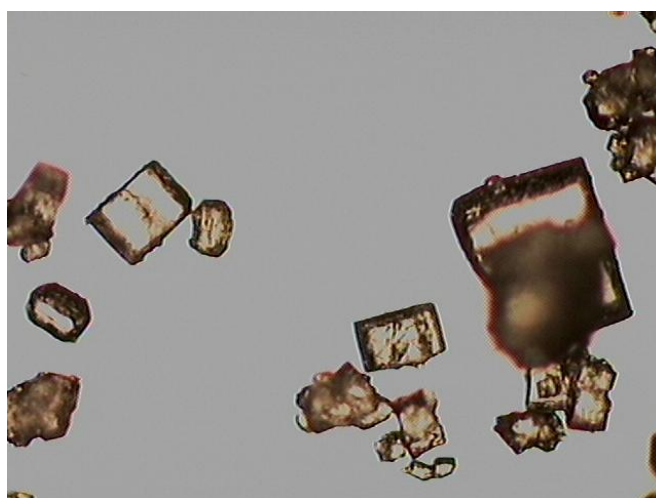
Fonte: Acervo próprio

Figura 4.41 – Cristais de Sacarose - ensaio 12 – malha 170 – 20X.



Fonte: Acervo próprio

Figura 4.42 – Cristais de açúcar comercial – 5X.



Fonte: Acervo próprio

De acordo com a análise das microfotografias tomadas, é fácil perceber que em todas as amostras de sacarose pelo método de antissolvente apresentam mudança do hábito cristalino, caso diferente da amostra comercial da Figura 4.42, onde a população de cristal predominante apresenta um hábito monocíclico mais definido, o qual sugere que a presença do antissolvente altera definitivamente os hábitos cristalinos gerando um estado de competição entre arranjos cristalinos diferenciados.

Outro fenômeno predominante em todas as amostras analisadas, inclusive na amostra comercial, mais em menor proporção, foi à formação de sistemas aglomerados, presença de cristais amorfos e misturas de hábitos cristalinos sobre um mesmo aglomerado. Lembrando que nos processos de cristalização, além da nucleação e do crescimento, existem outros mecanismos que geralmente estão presentes como a aglomeração e a quebra dos cristais. Embora estas distingam daqueles por não consumirem soluto de solução, ambos interferem na resposta do processo, especialmente, por interferir na distribuição de tamanhos dos cristais.

A aglomeração é um fenômeno muito encontrado quando se têm altas supersaturações e cristais relativamente pequenos (NÝVLT, 2001), no caso das amostras obtidas, a aglomeração pode ser gerada também por diversos fatores, entre eles, a presença de forças de coesão entre dois ou mais cristais que permanecem juntos por um tempo suficiente para crescer na forma de entidades cristalinas estáveis que os contêm, mas com propriedades e forma altamente irregulares como as observadas.

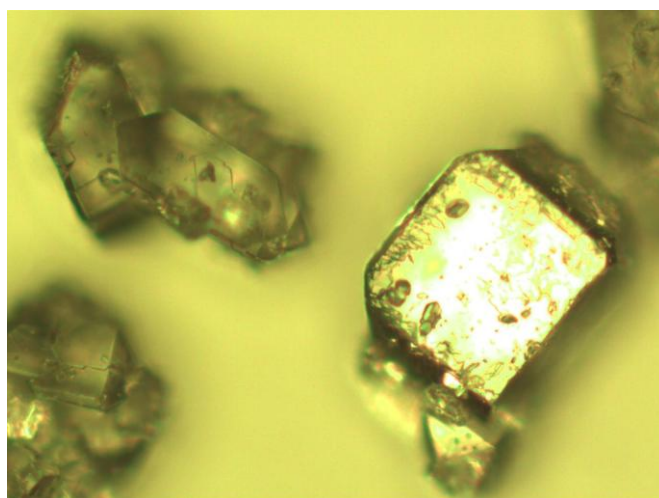
Por vezes esse crescimento irregular pode também incluir pequenas quantidades de licor-mãe que fica entre os aglomerados e que causam problemas no processamento subsequente do produto como empedramento que foi parcialmente encontrado nos cristais obtidos, mas estas amostras também apresentaram bons resultados de escoabilidade, de acordo aos valores obtidos no índice de Hausner e ângulo de repouso. Dessa forma, a aglomeração ainda que não seja um fenômeno desejado, pode ser importante dependendo das variáveis estudadas no processo.

Existem outros efeitos vinculados na mudança do hábito cristalino. (ALQUILANO et. Al., 1990) demonstrou que para variações na temperatura e supersaturação em cristais de sacarose é possível observar mudanças no hábito cristalino.

4.6.2 Hábito cristalino pela método dos momentos

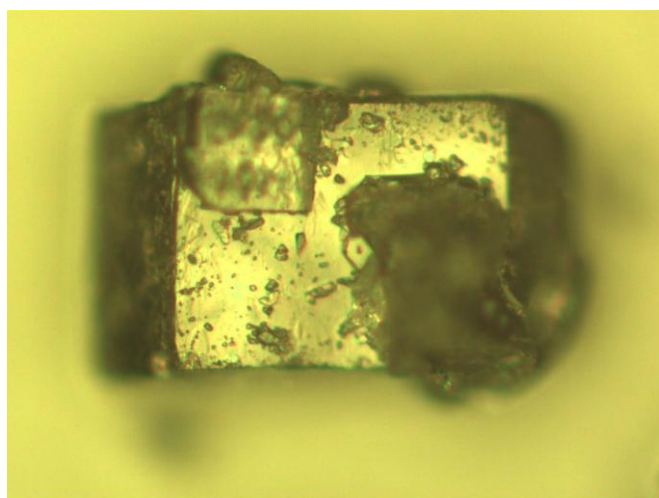
Da mesma forma que na discussão anterior são apresentadas, a seguir, algumas micrografias do hábito cristalino da sacarose, mas pelo método dos momentos. Também nesse caso foi utilizado o microscópio ótico OLYMPUS.

Figura 4.43 – Cristais de Sacarose - ensaio 1 – 10X.



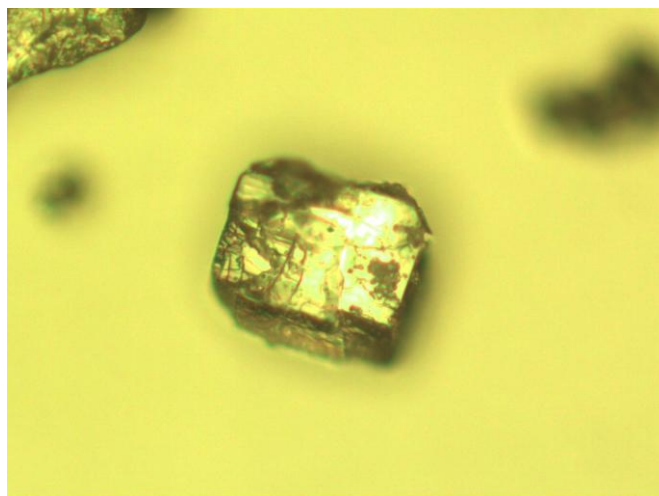
Fonte: Acervo próprio.

Figura 4.44 – Cristais de Sacarose - ensaio 2 – 10X.



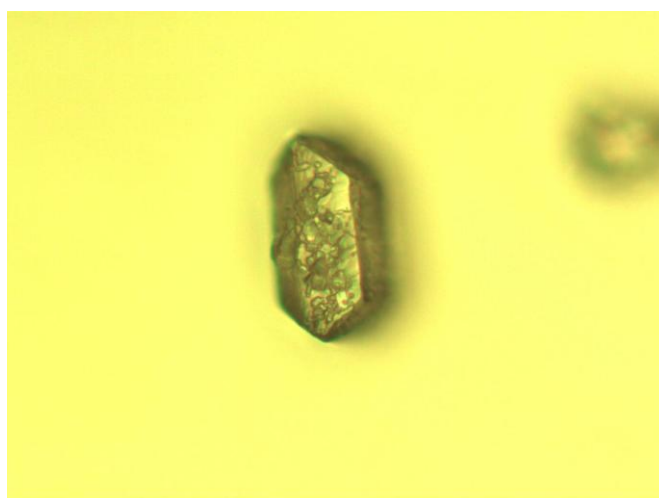
Fonte: Acervo próprio.

Figura 4.45 – Cristais de Sacarose - ensaio 3 – 10X.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 4.46 – Sementes sacarose, cristais de açúcar comercial, 10X.



Fonte: Acervo próprio.

Fazendo uma comparação das micrografias obtidas pelas duas metodologias é possível perceber que o hábito cristalino obtido pelo método dos momentos apresenta uma menor presença de sistemas aglomerados, com criação de sistemas cristalinos mais organizados e definidos, com leve presença de crescimento irregular nas diversas faces do cristal, ainda seções rugosas espalhadas nas faces maiores dos cristais, assim como seções planas e angulares bem definidas e diferenciáveis.

Pode-se observar pelas duas metodologias que a adição de etanol favorece mudanças relativas no arranjo dos cristais formados na distribuição, os quais apresentam um menor tamanho em relação com a amostra comercial, esse fato se deve que os tempos de batelada foram menores que os utilizados no processo industrial.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos referentes ao estudo da cinética de cristalização da sacarose pelo método de resfriamento e adição de antissolvente (etanol). Pode-se concluir que:

- Para a determinação dos parâmetros cinéticos da cristalização da sacarose pelo método de NÝLVT não foi possível correlacionar os valores da velocidade de resfriamento em função do $\Delta T_{\max.}$, pois foram usados 3 valores da velocidade de resfriamento para cada concentração. Como resultado não foi possível separar e calcular os valores dos coeficientes cinéticos da nucleação e crescimento n e g .
- A relação utilizada de 20% água - 80% etanol para o cálculo das concentrações iniciais, para todos os ensaios de cristalização, favoreceram os coeficientes de supersaturação iniciais $y \gg 1,3$ que corresponde à condição limite para atingir a zona lábil na curva de solubilidade da sacarose, reduzindo acentuadamente a solubilidade da sacarose e gerando rápidas e efetivas cristalizações com alta formação de núcleos e pouco crescimento cristalino.
- Pelo método dos momentos foi possível determinar os valores de n , g , K_n , K_g para os ensaios 2 e 3 com velocidade de resfriamento de $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ com um desvio médio de tamanho menor de 7,34% e um desvio menor em massa de 6,17%. Os valores correspondentes a K_n , K_g e β foram os mesmos.
- Pela modelagem de NÝVLT foi possível calcular os tamanhos médios dominantes experimentais e calculados com um desvio médio menor de 15 % para todos os ensaios; mesmo assim foi determinado o valor da relação n/g , mas não foi possível determinar os valores individuais n , g , m e k .

- Devido às elevadas supersaturações $\gamma = 2.7, 3.58, 4.47$ e 5.40 atingidas inicialmente para todos os ensaios a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, é possível afirmar que a cristalização por adição de antissolvente foi um sucesso na obtenção de cristais com tamanho pequenos menor de $0,300\text{ mm}$, que poderiam ser usados como sementes em processos industriais.
- Na determinação das propriedades de fluxo granulométrico é possível afirmar que para todos os ensaios foram encontrados valores de Índice de Hausner e ângulo de repouso com capacidade de escoamento muito livre, apresentando boas características do cristal a fluir.
- O hábito cristalino mostrado pelas Figuras 4.30 a 4.46 foram observadas mudanças no hábito cristalino, crescimentos irregulares nas faces dos cristais e arranjos amorfos em algumas estruturas cristalinas, e presença de aglomeração.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Sugere-se como continuidade das etapas do presente projeto o estudo da cristalização da sacarose por adição de antissolvente utilizando diferentes solventes, caso a mencionar, acetona ou álcool isopropílico que favorecem o princípio da supersaturação, condição ideal para todo processo de cristalização.
- Propor metodologias que facilitem o estudo da aglomeração, pois é um fenômeno que acompanha todo processo de cristalização e tem efeitos diretos na formação de agregados cristalinos.
- Estudar os efeitos associados da agitação quando as velocidades são superiores a 300 rpm em processos de cristalização, tentando avaliar sua influência nos fenômenos de aglomeração.
- Estudar o processo de recuperação do etanol utilizado como antissolvente na cristalização da sacarose.
- Para o cálculo dos coeficientes cinéticos de nucleação n e crescimento g é necessário o uso de pelo menos 6 velocidades de resfriamento para conseguir correlacionar os valores de velocidade de resfriamento em função do ΔT_{Max} .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, E. C.; GELDART, D. The use of bulk density measurements and flowability indicators. **Powder Technology**, v. 102, p. 151-165, 1999.
- ALCARDE, A. R. Processamento da cana-de-açúcar. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, Brasília, DF. **Anais**, 2007.
- AMARAL, G. **Estudo de processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana de açúcar por resfriamento controlado**. 29/06/2009. 198 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2009.
- ANDRADE, S. A. C.; CASTRO, S. B. **Engenharia e tecnologia açucareira**. Departamento de Engenharia Química, CTG – UFPE. Pernambuco. **Anais**, 2006.
- AQUILANO, D.; FRANCHINI-ANGELA, M.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. **Journal Crystal Growth**, v. 61, p. 369-376, 1983. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. Sugar technology: beet and cane sugar manufacture. Dr. Albert Bartens; Berlin. p. 655, 658, 659, 1996.
- AQUILANO, D.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; VACCARI, G. J. **Crystal Growth**, v. 74, p. 10-20, 1986.
- AQUILANO, D.; TAMBURINI, E.; VACCARI, G.; MANTOVANI, G. On the relations between morphological and structural modifications in sucrose crystals grown in the presence of tailor-made additives: effects of mono- and oligosaccharides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 66 p. 316-322, 2000.
- BHARDWA, J. M. Kingman projeta maior produção de açúcar no Brasil, Nova Délhi, (reuters). Disponível em:
<<http://economia.uol.com.br/ultimasnoticias/reuters/2012/08/23/kingsman->

projeta-maior-producao-de-acucar-no-brasil.jhtm>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2013.

- BARATA, P. A.; SERRANO, M. L. Salting-out precipitation of potassium dihydrogen phosphate (KDP)I. Precipitation mechanism. **Journal of Crystal Growth**, v. 160, p. 361-369, 1995.
- BERNARDO, A. *Cristalização de Moléculas Complexas: Fármacos, Proteínas e Açúcares*. **Notas de aula**. Disciplina cristalização dos processos indústrias. São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- BERNARDO, A.; GIULIETTI, M. Modeling of Crystal growth and nucleation rates for pentaerythritol batch crystallization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1356-1364, 2012.
- BECKER, H. DÖRING. *The kinetics of Industrial Crystallization*, Amsterdam, **Elsevier Science Publisher**, 1935.
- BHANDARI, B. R.; HARTEL, R. W. Co-crystallization of Sucrose at High Concentration in the Presence of Glucose and Fructose. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 67, Nr. 5, 2002.
- BRITO, A. **Estudo da cristalização de lactose em diferente solventes**. 2007. 137 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.
- BOUCHARD, A.; GERARD, W.; GEERT-JAN, W. Properties of Sugar, Polyol, and Polysaccharide Water-Ethanol Solutions, **Journal Chemistry Engineering**, v. 52, p. 1838-1842, 2007.
- CALLAHAN, J.; XIONG, W. Probing into Nucleation Mechanisms of Cooling Crystallization of Sodium Chlorate in a Stirred Tank Crystallizer and an Oscillatory Baffled Crystallizer, American Chemical Society, Centre for Oscillatory Baffled Reactor Applications (COBRA), **School of Engineering and Physical**, Science, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS, United Kingdom, 2012.

- CAIL, Usinas do future, **Cozedores**, Disponível em: <
<http://www.fivesgroup.com/Fivescail/br/Especialidade/Equipamentos/Cristalizacao/Pages/CozedoresBatch.aspx>>. Acesso em: 13 de abril de 2012.
- CALIL, JR. C.; CHEUNG, A. B. Silos: **pressões, fluxo, recomendações para o projeto e exemplos de cálculo**. São Carlos:USP/EESC/SET, 1994.
- CESAR, P. Portal de estudos em química, **O que é a sacarose**. Disponível em:
http://www.profpc.com.br/Qu%C3%ADmica%20na%20Cozinha/A%C3%A7%C3%BAcar/O_que_%C3%A9_sacarose.htm. Acesso em: 12 de abril de 2011.
- ÇEMSAN SUGAR. Sugar equipment, **Cristalizador de açúcar**. Disponível em: <
<http://www.cemsansugar.com/equipment/crystallizer/>>. Acesso em: 14 de abril de 2012.
- CIMM. Noções sobre a teoria de sólidos. **Nucleação e crescimento**. Disponível em:
<http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3681-nocoos-sobre-a-teoria-de-solidificacao#.UaOg8EBg--E/>. Acesso em: 14 de abril de 2012.
- CTBE. Laboratório nacional de ciência e tecnologia do bioetanol. **Moagem da cana**. Disponível em:
<<http://www.bioetanol.org.br/noticias/detalhe.php?ID=Mjk4>>. Acesso em: 19 de abril de 2012.
- CODOTTA, R. **Estudo do processo de precipitação do fosfato de bicalcio**. 2002. 148 p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2002.
- COSTA, C. B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização – principio e aplicações**, coleção UAB-UFSCar, 1 Edição. 2010.
- DERENZO, S.; SHIMIZU, P. A.; GIULIETTI, M. On the Behavior of adip acid aqueous solution batch cooling. In: International workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Washington, **Proceeding**. 3rd. 1995.

- DERENZO, S. **Cristalização de ácido adípico em diferentes solventes**. 10/02/2003. 180 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2003.
- DES O'GRADY, M. B.; GLENNON B.; CASEY, E. The Application of CFD to the Multi-Scale Characterization of Anti-Solvent Addition Crystallizations. **School of Chemical and Bioprocess Engineering**, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland.
- DE SMET. **Processamento do caldo – extração**. Disponível em: <<http://dscontractors.com.br/processo+extracao+difusor.html>>. Acesso em: 14 de abril de 2012.
- DE SMET. **Preparo da cana**. Disponível em: <<http://www.dsempral.com.br/processo+recepcao+e+preparo+de+cana.html>>. Acesso em: 14 de abril de 2012.
- DOCE GENOMA. **projeto genoma FAPESP**. Fluxograma de produção de açúcar. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/cana/cana4.htm>>. Acesso em: 12 de abril de 2012.
- FALCON, J.; BERGLUND, K.; Monitoring Of Antisolvent Addition Crystallization With Raman Spectroscopy. **Crystal Growth**, v. 3-6, p. 947-952, 2003.
- FARIA, N.; PONS, M. N.; FEYO DE AZEVEDO, A. S.; ROCHA, F. A.; VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. **Powder Technology**, v. 133 p. 54-67, 2003.
- FREIXEDAS, F.; BAUZÁ, A.; SÖNHEL, O. **Cristalización en disolución, conceptos básicos**, editorial reverté, S.A, Barcelona, España, 2000.
- GROFF, A. M. **Fatores de Produção Agropecuária**: Apostila, transparências e notas de aulas. Campo Mourão: Npp, Departamento de Engenharia de Produção, FECILCAM, 2010.

- HAUSNER, H. H. Friction condition in a mass of metal powder. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 3, n.4, p. 7-13, 1967.
- HAYES, G. D. **Food Engineering Data Handbook**. New York: Wiley, p. 83, 1987.
- HOUNSLOW, M. J.; RYALL, R. L; MARSHALL, V. R. A. Discretized balance for nucleation, growth and aggregation. **AIChE Journal**, v. 34, p. 1821-1832. 1988.
- HOWELL, T.; HARTEL, R. Drying and Crystallization of Sucrose Solutions in Thin Films at Elevated Temperatures. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 66, No. 7, p. 979-984, 2001.
- HULBURT, H. M.; KATZ, S. Some Problems in Particle Technology, a Statistical Mechanical Formulation, **Chemical Engineering Science**, v. 19, p. 555–574, 1964.
- JONES, A. G. **Crystallization Process System**. London. UK: Butterworth-Heinemann Ltd. 2002.
- JULIANO, P.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Food Powders Flowability Characterization: Theory, Methods, and Applications. **Annual Reviews – Food Science and Technology**, v. 1, p. 211-239, 2006.
- KERWARD, C. J. MACNAUGHTAN, W.; MITCHELL, J, R. Isothermal and nonisothermal crystallization in amorphous sucrose and lactose at low moisture contents. **Carbohydrate Research**, v. 329, p. 423-4302, 3 November 2000.
- LOMBARDO, L. A história do açúcar, Aventura na historia para viajar no tempo. Disponível em: <<http://guiadoestudante.abril.com.br/estudar/historia/historia-acucar-435424.shtml>>. Acesso em: 10 de março de 2012.
- LOURDES, A.; ALVES, J, B.; ALMEIDA E, S.; GIULIETTI, M. Solubility of D-Glucose in Water and Ethanol/Water Mixtures. **J. Chem. Eng**, v. 52, p. 2166-2170, 2007.
- LU, H. Study of the Flowability of Pulverized Coals. **Energy Fuels**. v. 23, p. 5529-5535, 2009.

- MA, D. L. **Simulation and optimization of batch crystallization process**, Ph.D. Tesis, Universidade de Illinois of Urbana, Champaign, 2002.
- MACHADO, J. P. “**Desenvolvimento e caracterização de comprimidos matriciais de dupla camada contendo paracetamol**”. Faculdade de farmácia, Universidade de porto, 2008.
- MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana de açúcar por resfriamento**. (24/10/05). 272 p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.
- MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; Standpoint of cooling crystallization as a method of beef or cane sugar purification. Association AVH - 6° **Symposium** – Reims, France, p. 36-43, 1999.
- MEDINA, G. Medida de compresibilidad. **Farmacotecnia I**. Disponível em: <<http://docencia.udea.edu.co/qf/farmacotecnia/07/mcompresibilidad.html>>. Acesso em: 12 jun. 2012.
- MEZAROBA, S.; MENEGUETTI, C. C.; GROFF, A. Processos de produção do açúcar de cana e os possíveis reaproveitamentos dos subprodutos e resíduos resultantes do sistema. Trabalho da Disciplina de Fatores de Produção Agropecuária (Graduação em Engenharia de Produção Agroindustrial) – Departamento de Engenharia de Produção. **Anais FECILCAM**, Campo Mourão, 2010.
- MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Agência de informação. Embrapa cana de açúcar. **Tratamento do caldo**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-açúcar/arvore/CONTAG01_104_22122006154841.html>. Acesso em: 19 de abril de 2012.

- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Museum virtual do açúcar**. Disponível em: < [http:// museu.mct.gov.mz/açúcar/Historia%20d2%20açucar-1.html](http://museu.mct.gov.mz/açúcar/Historia%20d2%20açucar-1.html)> Acesso em: 15 de abril de 2011.
- MINNITI, M.; **Análise da escoabilidade de pós**, (8/03/12). 129 p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2012.
- MIRANDA, O. T. Curso de pós-graduação, Gestão do setor sucroalcooleiro, Produção de açúcar, UFSCar, 2012.
- MORENO, J. A.; MAS-OLIVA, J.; SORIANO-GARCIA, M.; SALVADOR, C. O. and BOLAN, Turbidity as a useful optical parameter to predict protein crystallization by dynamic light scattering. **Journal of Molecular Structure**, v. 519. p. 243-256, 2000.
- MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th ed. Butterworth-Heinemann Ltd, Great Britain. p. 600, 2001.
- MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001.
- NAGY, Z. K.; FUJIWARA, M.; BRAATZ, R. D. Modelling and control of combined cooling and antisolvent crystallization processes, **Journal of Process Control**, Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Loughborough LE11 3TU, United Kingdom, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA, Elsevier, 2008.
- NÝVLT, J. The kinetics of Industrial Crystallization, Amsterdam, **Elsevier Science Publisher**, 1985.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. Brasil: EdUFSCar/IPT, p.160, 2001.
- O'BRIEN, C. S. **A mathematical Model for Colloidal Aggregation**. MSc. Thesis. University of South Florida. 2003.

- O'GRADY, M.; BARRETT, E. The effect of mixing on the metastable zone width and nucleation kinetics in the anti-solvent crystallization of benzoic acid. School of **Chemical and Biochemical Engineering**, University College Dublin, Belfield, Dublin, Ireland, v. 1, p. 945-951, 2007.
- O'GRADY, M.; BARRETT, M.; GLENNON, B.; CASEY, E. The application of CFD to the multi-scale characterization of anti-solvent addition crystallizations, **School of Chemical and Biochemical Engineering**, University College Dublin, Belfield, Dublin, Ireland, v. 1, p. 865-869, 2006.
- OUIAZZANE, S.; MESSNAQUI, B.; ABDERAFI, S.; WOUTERS, J.; BOUNAHMIDI, T. Estimation of sucrose crystallization kinetic from batch crystallizer data. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 789-803, 2008.
- PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**, tradução Florenal Zarpelon. São Paulo: Nobel S.A. 1990.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Phase equilibria of D-glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: comparison of modified UNIQUAC – based models. **Carbohydrate Research**, v. 303, p. 391-399, 1997.
- PHANI, V.; SHANMUGANATHAN, S.; PALANICHAMY, S.; THANGA, T. A. Formulation and Evaluation of Matrix tablets of Ambroxol hydrochloride using Natural hydrophilic polymeric, **Sankaralingam Bhuvaneshwari College of Pharmacy**, Anaikuttam, Sivakasi – 626130, Tamil Nadu, India, 2008.
- PIMARTINS – Processo indústria no setor sucroalcooleiro. **Mesa alimentadora**. Disponível em: <<http://pimartins.weebly.com/index.html>>. Acesso em: 14 de abril de 2012.
- POEL, P. W. V. D.; SCHEWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 1998.
- PROCESSO INDUSTRIAL NO SECTOR SUCROALCOOLERO. **Extração do caldo**. Disponível em: < <http://pimartins.weebly.com/extraccedilatildeo.html>>. Acesso em: 14 de abril de 2012.

- RANDOLPH, A. D; LARSON, M. A. **Theory of particulate processes**. Academic Press. New York. p. 251, 1971.
- RAWLINGS, J. B.; WITKOWISKI, W. R.; EATON, J. W. Modeling and control of crystallizers, **Powder Technology**. v. 69, p. 3-9, 1992.
- RIOS DA SILVA, A. T. **Estudo da cristalização da frutose em diferentes meios**. 9/03/2010. 125 p. Tese (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2010.
- RIVERA, A. Lo dulce del azúcar, revista de divulgación científica y tecnológica de la alimentación veracruzana, limen XIX, número 1. Disponível em: <<http://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol19num1/articulos/azucar/index.html>>. Acesso em: 13 de abril de 2006.
- RODITI, I. **Dicionário Houaiss de Física**, 1ª Ed, Editora Objetiva, Rio de Janeiro; 2005.
- SECKELER, M. M. **Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed**. PhD Thesis. Delft University of Technology. Delft. 1994.
- SERLOMONTI. Serviços, locações e montagens industriais LTDA. **Secador açúcar**. Disponível em: <<http://serlomonti.com.br/paginas/montagem.aspx>>. Acesso em: 14 de abril de 2012.
- SGUALDINO, G.; AQUILANO, D.; VACCARI, G.; MANTOVANI, A. Growth morphology of sucrose crystals. The role of glucose and fructose as habit-modifiers. **Journal of Crystal Growth**, v. 192, p. 290-299, 1998.
- SGUALDINO, G.; VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; AQUILANO, D. implications of crystal growth theories for mass crystallization: application to crystallization of sucrose, **Prog Crystal Growth and Charact**, v. 32, p. 225-245, 1996.
- SHEIKHZADEH, M.; TRIFKOVIC, M.; ROHANI, S. 2008. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1261-1272, 2008.

- SHI, Y.; LIANG, B.; HARTEL, R. W. Crystallization Kinetics of Alpha-Lactose Monohydrate in a continuous Cooling Crystallizer. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 817-820, 1990.
- SHISHIKURA, A.; KANAMORI, K.; TAKAHASHI, H.; KINBARAG, H. Separation and Purification of Organic Acids by Gas Antisolvent Crystallization. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 42, p. 1993-1997, 1994.
- SMITH, P.; PATON, N. Sugarcane flavonoids. **Sugar Technol.** Re v. 12, p. 1117-142, 1985.
- TAKIYAMA, H.; MINAMISONO, T.; OSADA, Y.; MATSUOKA, M. Operation design for controlling polymorphism in the antisolvent crystallization by using ternary phase diagram. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1242-1247, 2010.
- TEMA-TRISA. Conjunto de centrifugas. Disponível em: <http://www.tema-trisa.es/centrifugas_de_azucar.shtml>. Acesso em: 18 de abril de 2012.
- USINA ALTO ALEGRE. Aspectos microbiológicos 2010. Disponível em: <<http://www.altoalegre.com.br/>>. Acesso em: 18 de abril de 2012.
- VACCARI, G.; SGUALDINO, G.; TAMBURINI, E. **New proposal for sucrose crystallization from raw juice**. Zuckerindustrie 128, Nr. 11, p. 821-823, 2003.
- VASANTH, K.; ROCHA, F. Kinetics and thermodynamics of sucrose crystal growth in the presence of a non-ionic surfactant. **Surface Science**. v. 604, p. 981-987, 2010.
- VETORAZZI, G.; MACDONALD, I. Sacarose: aspectos nutricionais e de segurança no uso de açúcar. **São Paulo: Hucitec**, p. 226, 1989.
- WANG, B. G.; KRAFCZYK, S.; FOLLNER, H. Growth mechanism of sucrose in pure solutions and in the presence of glucose and fructose, **Journal of Crystal Growth**, v. 219, p. 67-74, 2000.
- WOODCOCK, C. R.; MASON, J. S. **Bulk Solids Handling: An introduction to he Practica and Technology**. Glasgow: Leonard Hill, 1987.

YU, Z. Q.; TANA, R. B. H.; CHOWB, B. Effects of operating conditions on agglomeration and habit of paracetamol crystals in anti-solvent crystallization. ELSEVIER, **Journal of Crystal Growth**, v. 279, p. 477-488, 2005.

A. ANEXO

Figura A.6 – (Planilha de software Excel 2007 do ensaio 6, pela metodologia de NÝVLT).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
49													
50	Abertura (mm)	Malha	Peneira Cheia (g)	Peneira Vacua (g)	Massa Retida (g)	$\Delta\phi$ (Fração retida)	Lm (mm)	M(L)	M(L) NORMALIZADO	Z	M(L) calculado	Desvio	G (mm/s)
51	2,38	8	226,06	226,05	0,01	0,000629327		0,01	0,06	13,65	0,062933398	0,000736341	0
52	2	10	233,03	232,99	0,04	0,002517306	2,19	0,05	0,31	11,59	0,314663837	0,000526469	7,87485E-06
53	1,4	14	231,04	230,87	0,17	0,010698553	1,7	0,22	1,38	9,60	1,384519452	0,000886385	7,37996E-06
54	1	18	255,73	255,24	0,49	0,030837004	1,2	0,71	4,47	7,92	4,46821901	4,7094E-06	6,31191E-06
55	0,85	20	237,28	237,12	0,16	0,010069226	0,925	0,87	5,48	7,62	5,475141599	1,7569E-07	5,05994E-06
56	0,71	25	236,19	235,79	0,4	0,025173065	0,78	1,27	7,99	7,04	7,9924481	1,97077E-05	4,61931E-06
57	0,6	30	221,1	220,53	0,57	0,035871617	0,655	1,84	11,58	6,44	11,57961069	0,000872455	4,23552E-06
58	0,5	35	216,64	215,55	1,09	0,068596602	0,55	2,93	18,44	5,66	18,43926998	1,21709E-07	4,05007E-06
59	0,425	40	225,55	223,31	2,24	0,140969163	0,4625	5,17	32,54	4,60	32,53618628	-9,21574E-09	4,18739E-06
60	0,355	45	219,95	218,46	1,49	0,093769666	0,39	6,66	41,91	4,07	41,91315293	-2,20908E-08	3,98862E-06
61	0,3	50	233,86	230,69	3,17	0,199496539	0,3275	9,83	61,86	3,13	61,8628068	1,17163E-06	4,36278E-06
62	0,212	70	218,44	215,18	3,26	0,205160478	0,256	13,09	82,38	2,18	82,37885463	1,79696E-07	4,89893E-06
63	0,09	170	205,83	203,13	2,7	0,169918188	0,151	15,79	99,37	0,72	99,37067338	-1,00326E-06	8,75726E-06
64	0,075	200	204,69	204,62	0,07	0,004405286	0,0825	15,86	99,81	0,51	99,81120195	-6,02848E-05	6,73343E-06
65	0,053	270	203,57	203,54	0,03	0,00188798	0,064	15,89	100,00	0,00	100	0	
66	0	0	181,12	181,12	0	0	0,0265	15,89	100,00	0,00	100	0	

Figura A.13 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 1.

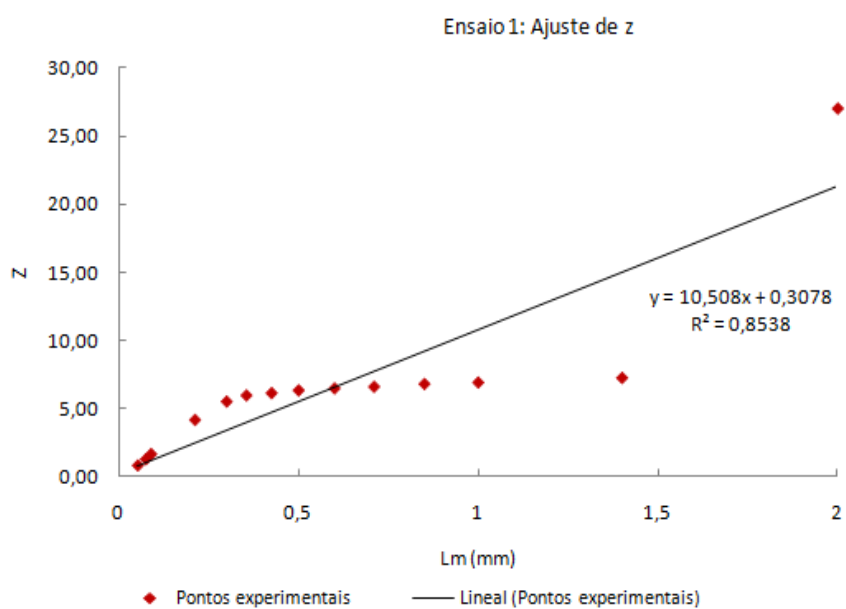


Figura A.14 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 2.

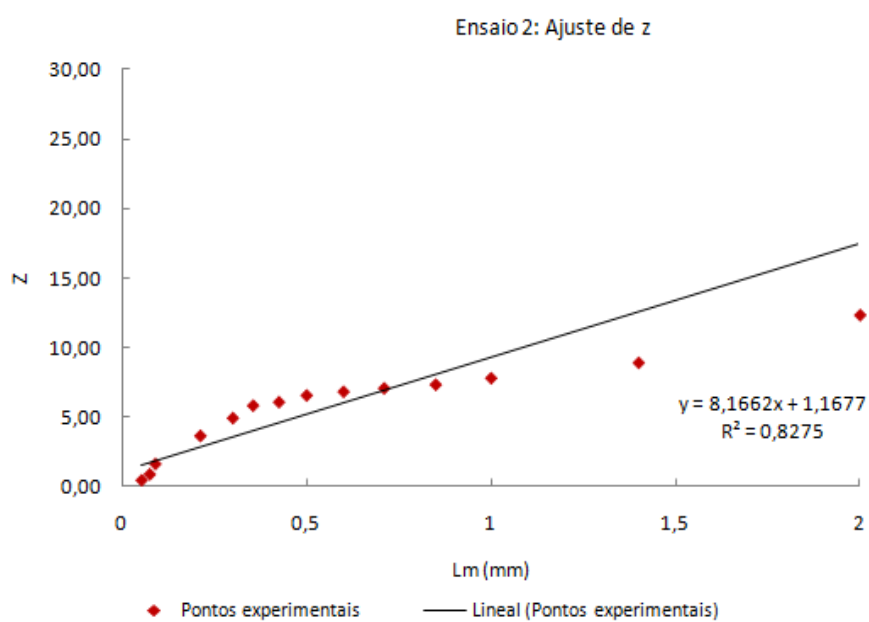


Figura A.15 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 3.

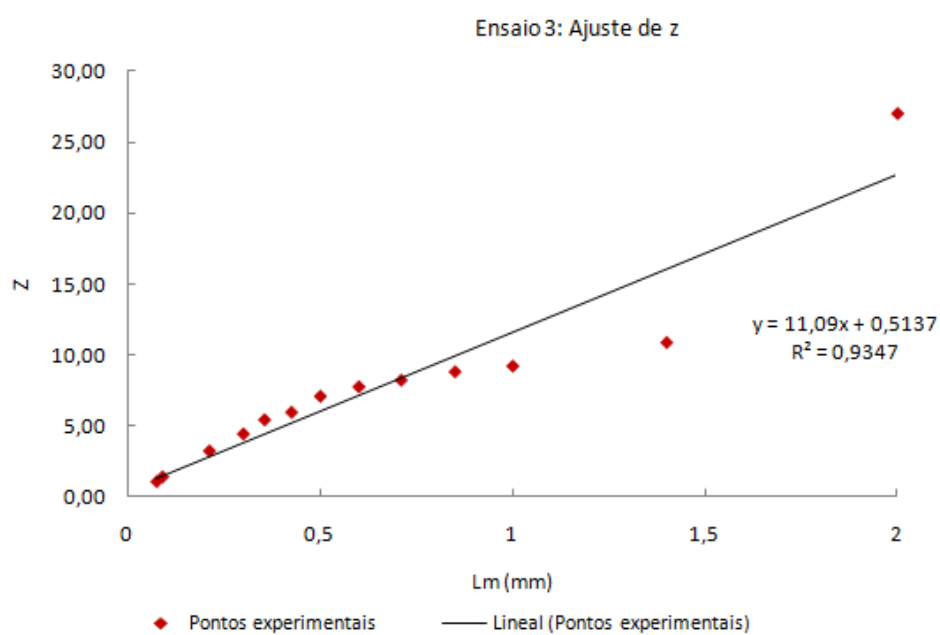


Figura A.16 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 4.

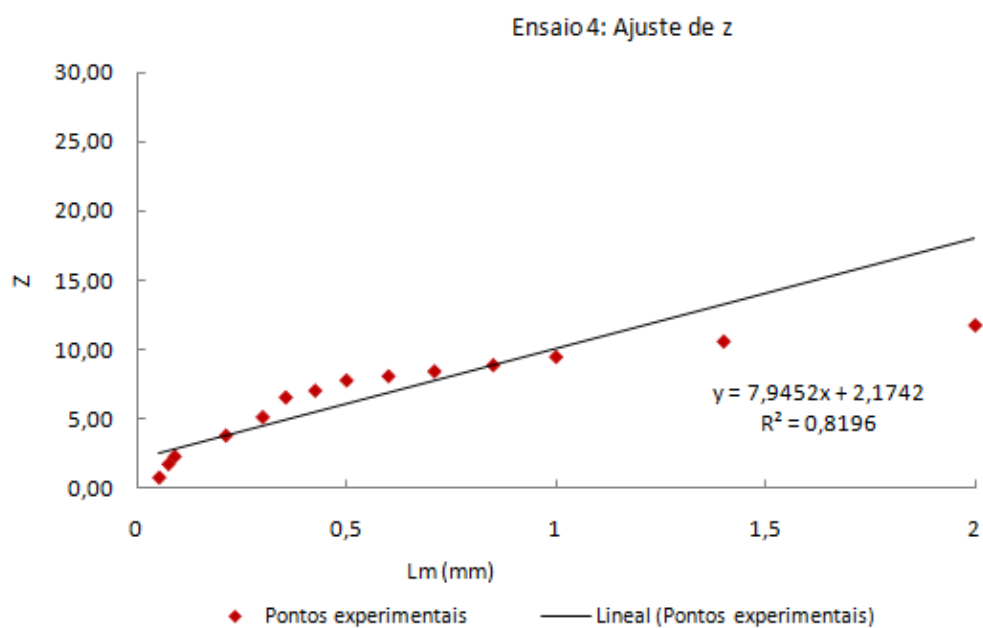


Figura A.17 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 5.

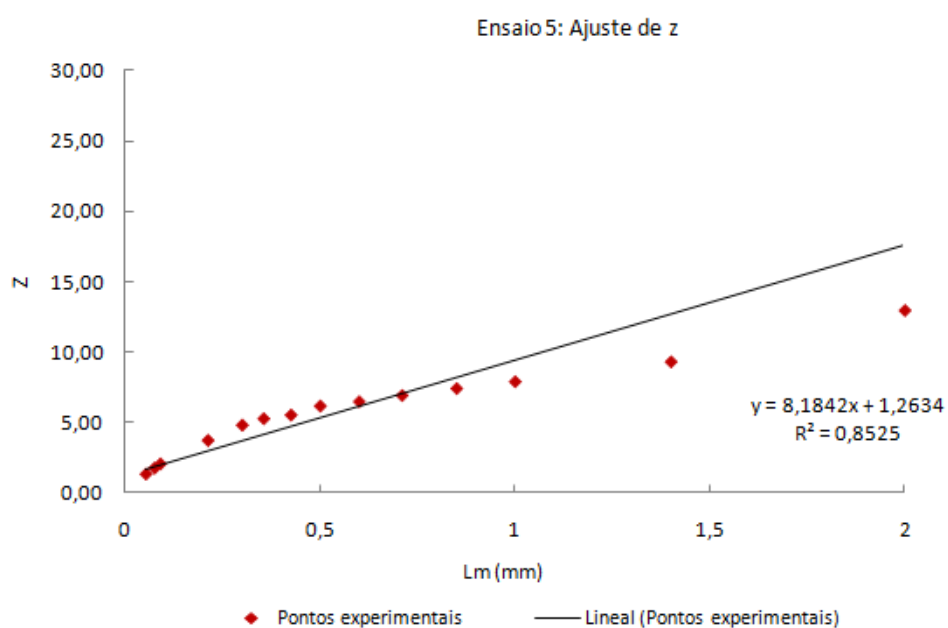


Figura A.18 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 6.

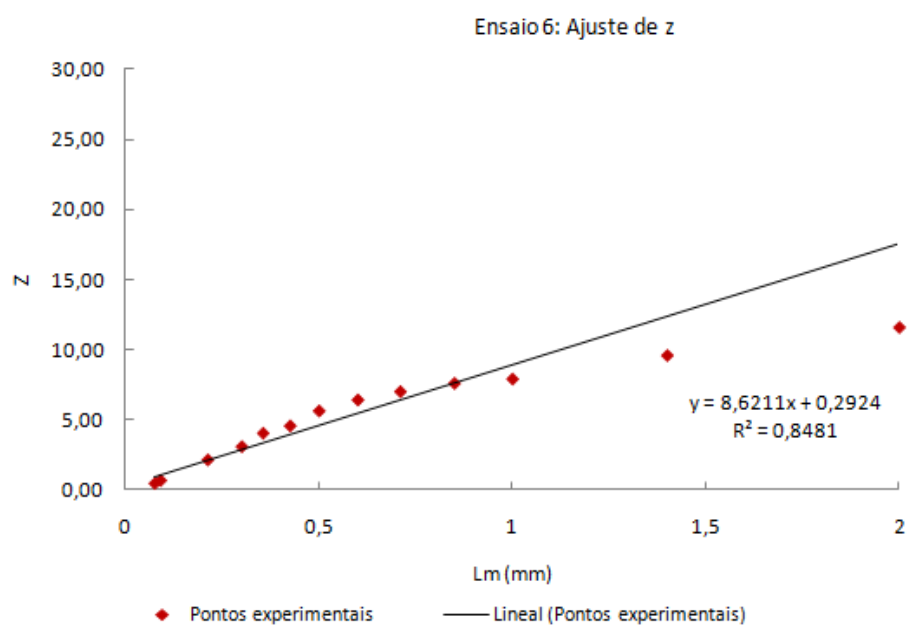


Figura A.19 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 7.

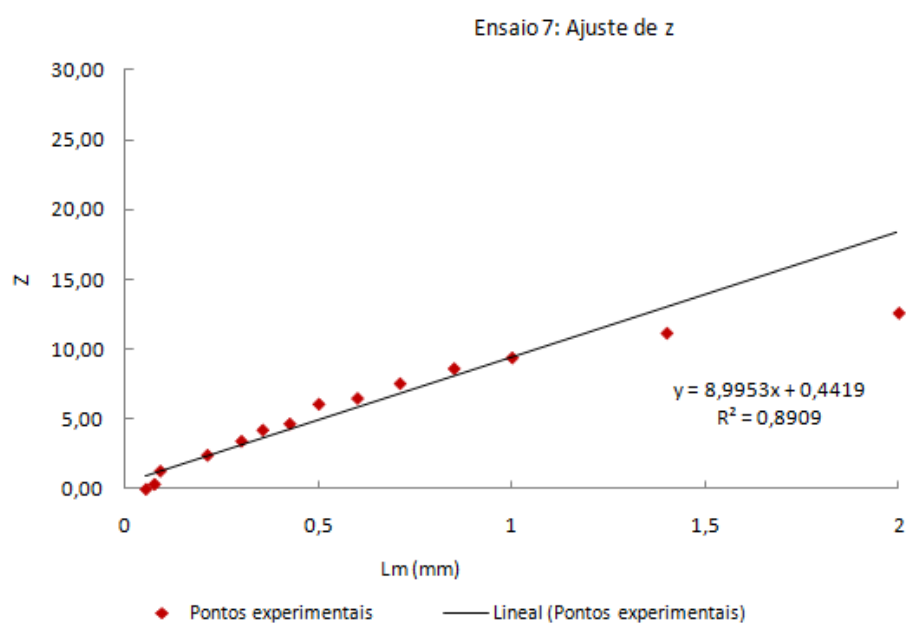


Figura A.20 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 8.

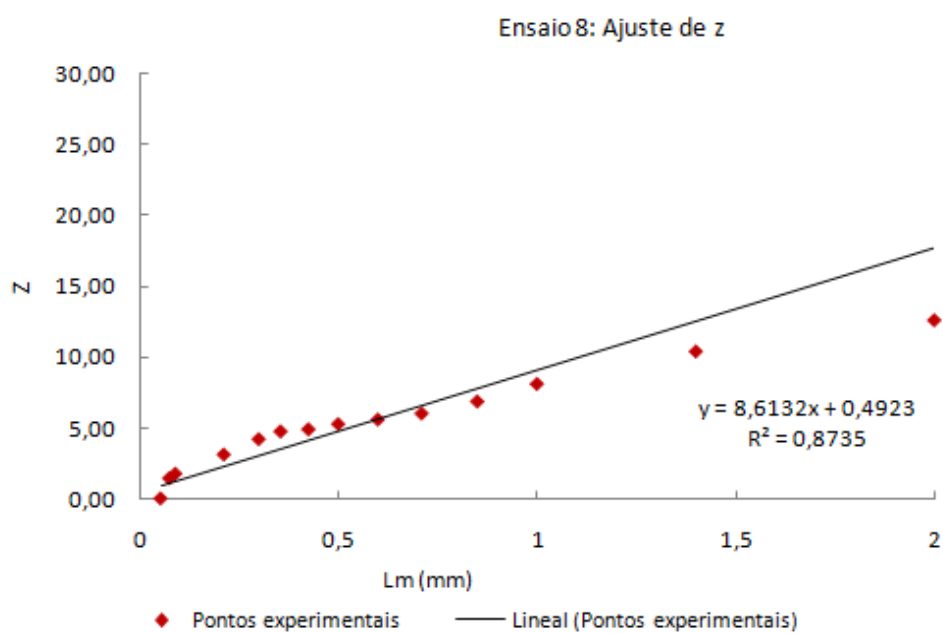


Figura A.21 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 9.

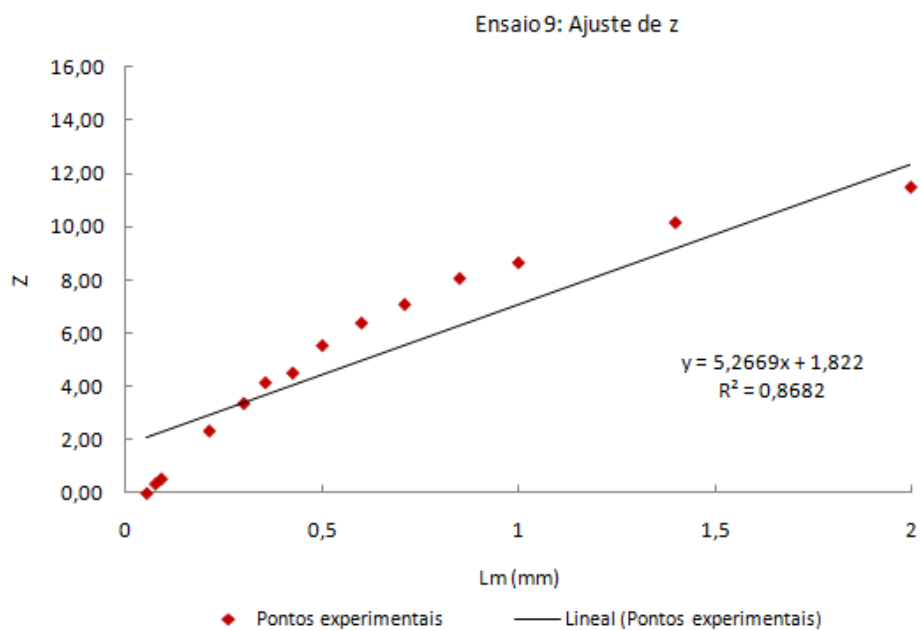


Figura A.22 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 10.

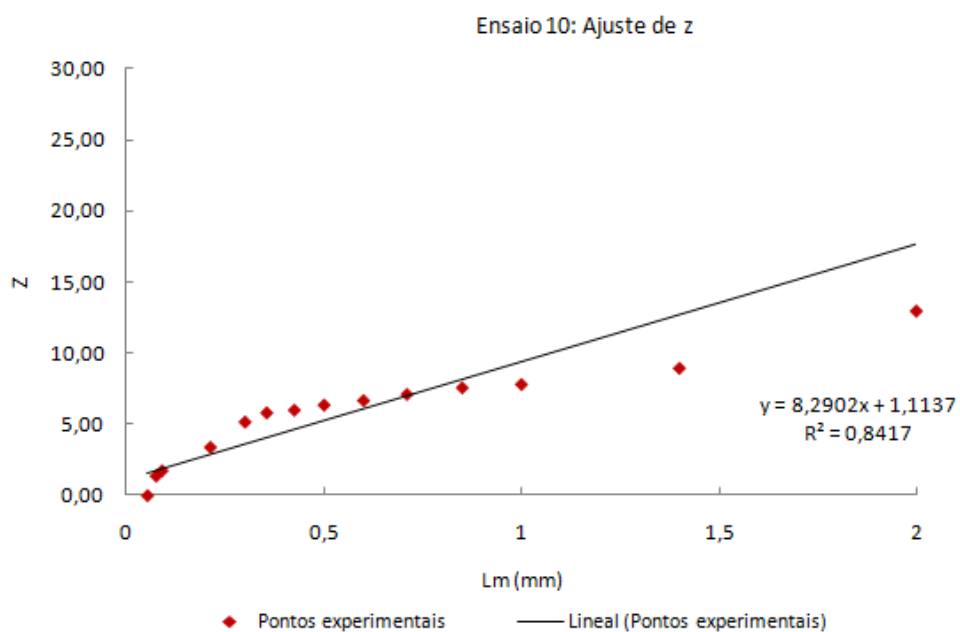


Figura A.23 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 11

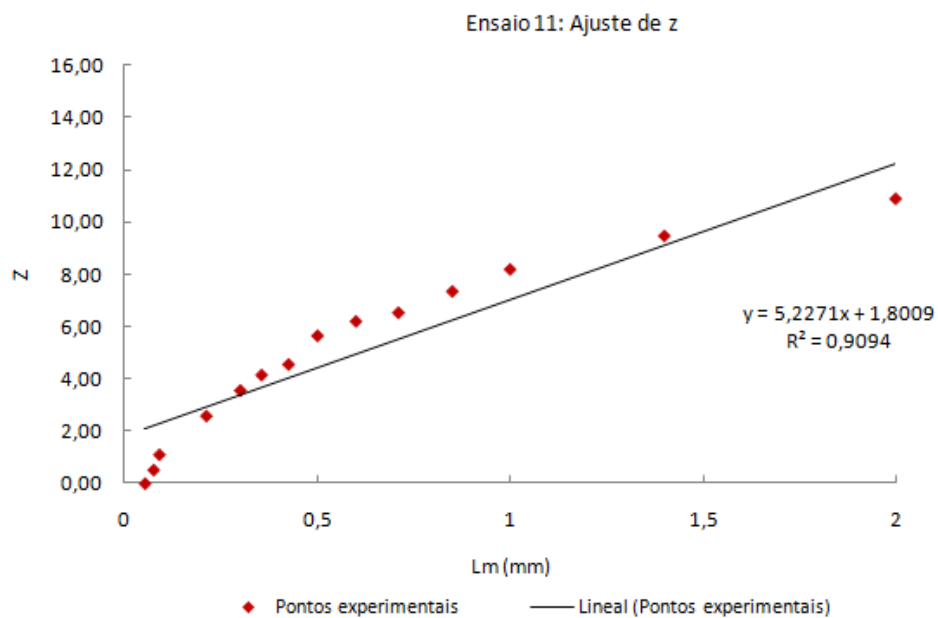


Figura A.24 – Linearização da distribuição granulométrica dos cristais do ensaio 12.

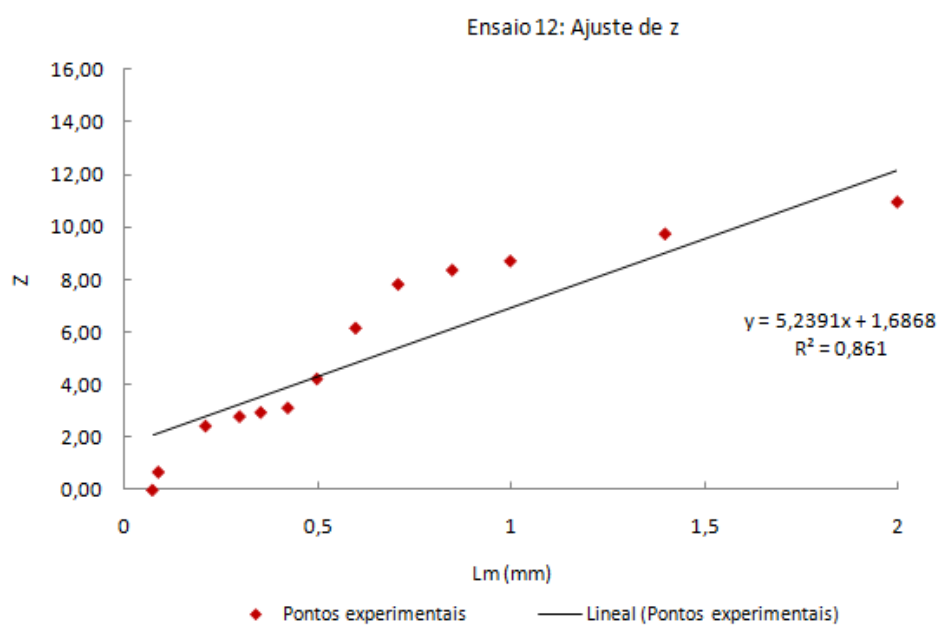


Figura A.25 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 2, para determinação de parâmetros cinéticos pelo método dos momentos.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
13					Av	0,75			0,5						37,63			
14	Secrose 50%				av	857000		Massa semente (g)	250					Massa produto (g)	250			
15					av	857000		Massa solvente (g)	250					Massa solvente (g)	250			
16																		
17																		
18																		
19	Tamanho (L)	Semente	Malvern (% massa)	Produto	Tamanho (L)	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente	semente
20	µm²					ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)	ANL¹ (kg/origista)
21	0,05	0,00	0,00	0,00000005	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
22	0,06	0,00	0,00	0,00000006	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
23	0,07	0,00	0,00	0,00000007	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
24	0,08	0,00	0,00	0,00000008	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
25	0,09	0,00	0,00	0,00000009	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
26	0,11	0,00	0,00	0,00000011	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
27	0,13	0,00	0,00	0,00000013	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
28	0,15	0,00	0,00	0,00000015	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
29	0,17	0,00	0,00	0,00000017	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
30	0,20	0,00	0,00	0,00000020	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
31	0,23	0,00	0,00	0,00000023	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
32	0,27	0,00	0,00	0,00000027	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
33	0,31	0,00	0,00	0,00000031	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
34	0,36	0,00	0,00	0,00000036	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
35	0,42	0,00	0,00	0,00000042	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
36	0,49	0,00	0,00	0,00000049	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
37	0,58	0,00	0,00	0,00000058	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
38	0,67	0,00	0,00	0,00000067	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
39	0,78	0,00	0,00	0,00000078	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
40	0,91	0,00	0,00	0,00000091	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
41	1,06	0,00	0,00	0,00000106	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
42	1,24	0,00	0,00	0,00000124	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
43	1,44	0,00	0,00	0,00000144	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
44	1,68	0,00	0,00	0,00000168	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
45	1,95	0,00	0,00	0,00000195	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
46	2,28	0,00	0,00	0,00000228	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
47	2,65	0,00	0,00	0,00000265	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
48	3,09	0,00	0,00	0,00000309	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
49	3,60	0,00	0,00	0,00000360	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
50	4,19	0,00	0,00	0,00000419	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
51	4,88	0,00	0,00	0,00000488	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
52	5,69	0,12	0,00	0,00000569	5,53E+06	5,53E+06	3,19E+01	1,79E-04	1,02E-09	5,80E-05	3,30E-20	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
53	6,63	0,15	0,00	0,00000663	4,37E+06	4,37E+06	2,50E+01	1,92E-04	1,27E-09	8,45E-05	5,60E-20	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
54	7,72	0,18	0,00	0,00000772	3,32E+06	3,32E+06	2,50E+01	1,98E-04	1,52E-09	1,10E-04	3,17E-20	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
55	9,00	0,21	0,00	0,00000900	2,45E+06	2,45E+06	2,20E+01	1,98E-04	1,78E-09	1,61E-04	1,44E-19	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
56	10,48	0,19	0,00	0,00001048	1,40E+06	1,40E+06	1,47E+01	1,54E-04	1,61E-09	1,63E-04	1,77E-19	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
57	12,21	0,17	0,18	0,00001221	7,33E+05	7,33E+05	1,93E+04	1,44E-09	1,75E-14	2,15E-19	8,40E+05	8,40E+05	1,03E+01	1,03E-04	1,03E-09	1,03E-14	1,03E-19	2,28E-19
58	14,22	0,13	0,20	0,00001422	3,84E+05	3,84E+05	5,48E+00	7,78E-05	1,10E-09	1,57E-14	2,23E-19	5,91E+05	5,91E+05	8,40E+00	1,19E-04	1,19E-09	2,42E-14	3,43E-19
59	16,57	0,08	0,30	0,00001657	1,49E+05	1,49E+05	2,47E+00	4,10E-05	6,79E-10	1,13E-14	1,87E-19	5,60E+05	5,60E+05	3,28E+00	1,54E-04	2,55E-09	4,22E-14	7,00E-19
60	19,31	0,04	0,46	0,00001931	4,72E+04	4,72E+04	3,19E+01	1,78E-05	3,40E-10	6,56E-05	1,27E-19	5,43E+05	5,43E+05	1,05E+01	2,02E-04	3,91E+00	7,54E-14	1,46E-19
61	22,49	0,01	0,71	0,00002249	7,47E+03	7,47E+03	1,60E+01	8,43E-06	1,91E-10	4,30E-05	1,91E-19	5,30E+05	5,30E+05	1,70E+01	2,68E-04	6,03E+00	1,36E-13	3,05E-19
62	26,20	0,03	1,04	0,00002620	1,42E+04	1,42E+04	3,71E+01	9,72E-06	2,55E-10	6,60E-05	1,75E-19	4,91E+05	4,91E+05	1,29E+01	3,37E-04	8,83E+00	2,31E-13	6,06E-19
63	30,53	0,08	1,43	0,00003053	2,39E+04	2,39E+04	7,23E+01	2,23E-05	6,73E-10	2,07E-04	6,33E-19	4,27E+05	4,27E+05	1,30E+01	3,36E-04			

Figura A.26 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 2, para a determinação de cinética pelo método dos momentos

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
1	Tempo (min)	Tempo (seg)	Turbidez (103 NTU)	Turbidez (%)	μ_2 exp	T(°C)	C ¹ (%massa)	C ¹ (g/g solvente)	C (g/g solvente)	ΔC	G	Bo	μ_0	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	L43 (micra)	Cv	(μ_2 exp - μ_2 calc)/2
2	0	0	5,2	0,0	1,81E-05	60,4	11,27024	0,12702	0,200	0,0730	3,17E-08	1,33E+05	3,91E+04	4,53E-01	1,81E-05	1,70E-09	2,03E-13	2,72E-17	119,53	0,34903	0
3	2	120	5,5	11,1	1,51E-04	59,9	11,13392	0,12529	0,200	0,0745	3,22E-08	1,47E+05	1,05E+05	6,01E-01	2,14E-05	1,90E-09	2,30E-13	3,13E-17	120,65	0,36072	1,68372E-08
4	4	240	5,9	25,9	3,29E-04	58,2	10,67830	0,11955	0,199	0,0799	3,40E-08	1,78E+05	1,72E+05	9,98E-01	2,58E-05	2,15E-09	2,62E-13	3,65E-17	121,68	0,36160	9,17304E-08
5	6	360	6,1	33,3	4,17E-04	57,4	10,46810	0,11692	0,199	0,0822	3,47E-08	1,92E+05	2,48E+05	1,67E+00	3,34E-05	2,47E-09	3,02E-13	4,33E-17	122,42	0,41241	1,47446E-07
6	8	480	6,3	40,7	5,06E-04	56	10,10670	0,11243	0,199	0,0862	3,60E-08	2,18E+05	3,19E+05	2,81E+00	4,64E-05	2,89E-09	3,52E-13	5,20E-17	121,90	0,46146	2,1149E-07
7	10	600	6,5	48,1	5,95E-04	55,3	9,92909	0,11024	0,198	0,0877	3,65E-08	2,29E+05	3,89E+05	3,80E+00	6,72E-05	3,49E-09	4,15E-13	6,34E-17	118,85	0,53563	2,78465E-07
8	12	720	6,6	51,9	6,39E-04	54,3	9,67893	0,10716	0,197	0,0897	3,71E-08	2,43E+05	4,47E+05	5,17E+00	9,75E-05	4,94E-09	4,94E-13	7,81E-17	113,01	0,63153	2,93516E-07
9	14	840	6,7	55,6	6,84E-04	53,5	9,48183	0,10475	0,195	0,0906	3,74E-08	2,50E+05	4,96E+05	6,65E+00	1,39E-04	5,67E-09	5,97E-13	9,70E-17	105,20	0,73824	2,97055E-07
10	16	960	6,7	55,6	6,84E-04	52,3	9,19121	0,10121	0,193	0,0919	3,78E-08	2,60E+05	5,32E+05	8,13E+00	1,90E-04	7,54E-09	7,32E-13	1,21E-16	97,13	0,84077	2,4327E-07
11	18	1080	6,5	48,1	5,95E-04	51,2	8,93012	0,09806	0,190	0,0920	3,78E-08	2,61E+05	5,60E+05	9,58E+00	2,53E-04	1,01E-08	9,13E-13	1,53E-16	90,15	0,92380	1,1745E-07
12	20	1200	6,7	55,6	6,84E-04	50,2	8,69718	0,09526	0,186	0,0908	3,74E-08	2,51E+05	5,78E+05	1,09E+01	3,23E-04	1,36E-08	1,16E-12	1,93E-16	85,13	0,97964	1,29796E-07
13	22	1320	6,8	59,3	7,28E-04	49,3	8,49113	0,09279	0,181	0,0881	3,66E-08	2,32E+05	5,85E+05	1,21E+01	4,00E-04	1,79E-08	1,48E-12	2,44E-16	82,27	1,00535	1,0759E-07
14	24	1440	7,0	66,7	8,17E-04	48,2	8,24390	0,08985	0,175	0,0848	3,58E-08	2,09E+05	5,79E+05	1,30E+01	4,79E-04	2,32E-08	1,89E-12	3,09E-16	81,39	1,00494	1,13809E-07
15	26	1560	6,8	59,3	7,28E-04	47,1	8,00178	0,08698	0,167	0,0805	3,42E-08	1,81E+05	5,65E+05	1,38E+01	5,59E-04	2,93E-08	2,41E-12	3,90E-16	82,10	0,98564	2,85288E-08
16	28	1680	6,9	63,0	7,72E-04	46	7,76470	0,08418	0,159	0,0752	3,24E-08	1,51E+05	5,43E+05	1,43E+01	6,38E-04	3,62E-08	3,04E-12	4,89E-16	84,07	0,95488	1,85169E-08
17	30	1800	7,1	70,4	8,61E-04	45	7,55360	0,08171	0,151	0,0689	3,04E-08	1,19E+05	5,15E+05	1,47E+01	7,09E-04	4,37E-08	3,80E-12	6,09E-16	86,99	0,91882	2,3239E-08
18	32	1920	6,8	59,3	7,28E-04	44,1	7,36720	0,07953	0,141	0,0619	2,80E-08	8,96E+04	4,82E+05	1,49E+01	7,74E-04	5,14E-08	4,68E-12	7,50E-16	90,58	0,88187	2,13691E-09
19	34	2040	6,9	63,0	7,72E-04	43,3	7,20437	0,07764	0,132	0,0547	2,55E-08	6,38E+04	4,46E+05	1,48E+01	8,32E-04	5,92E-08	5,60E-12	9,10E-16	94,61	0,84680	3,50964E-09
20	36	2160	6,7	55,6	6,84E-04	42,7	7,08401	0,07624	0,123	0,0471	2,27E-08	4,27E+04	4,09E+05	1,47E+01	8,80E-04	6,68E-08	6,61E-12	1,05E-15	98,89	0,81503	3,86339E-08
21	38	2280	7,0	66,7	8,17E-04	41,4	6,82842	0,07329	0,115	0,0415	2,07E-08	3,05E+04	3,72E+05	1,45E+01	9,20E-04	7,40E-08	7,64E-12	1,26E-15	103,27	0,78744	1,05548E-08
22	40	2400	6,9	63,0	7,72E-04	40,2	6,59878	0,07065	0,107	0,0361	1,86E-08	2,09E+04	3,40E+05	1,42E+01	9,52E-04	8,09E-08	8,70E-12	1,48E-15	107,61	0,76321	3,29617E-08
23	42	2520	6,7	55,6	6,84E-04	39,6	6,48624	0,06936	0,099	0,0299	1,61E-08	1,26E+04	3,10E+05	1,38E+01	9,79E-04	8,72E-08	9,76E-12	1,63E-15	111,87	0,74229	8,70306E-08
24	44	2640	7,3	77,8	9,50E-04	38,5	6,28383	0,06705	0,093	0,0256	1,43E-08	8,20E+03	2,83E+05	1,34E+01	9,98E-04	9,29E-08	1,08E-11	1,91E-15	116,00	0,72483	2,26858E-09
25	46	2760	7,2	74,1	9,06E-04	37,2	6,05116	0,06441	0,087	0,0222	1,28E-08	5,58E+03	2,60E+05	1,31E+01	1,01E-03	9,80E-08	1,18E-11	2,12E-15	119,97	0,70996	1,12203E-08
26	48	2880	7,4	81,5	9,94E-04	36,4	5,9152	0,06283	0,081	0,0182	1,10E-08	3,30E+03	2,40E+05	1,27E+01	1,02E-03	1,03E-07	1,27E-11	2,34E-15	123,77	0,69713	7,53078E-10
27	50	3000	7,2	74,1	9,06E-04	35,4	5,74074	0,06090	0,076	0,0154	9,70E-09	2,08E+03	2,22E+05	1,23E+01	1,03E-03	1,07E-07	1,36E-11	2,55E-15	127,41	0,68643	1,48885E-08
28	52	3120	7,4	81,5	9,94E-04	34,3	5,55773	0,05885	0,072	0,0132	8,64E-09	1,38E+03	2,06E+05	1,20E+01	1,03E-03	1,10E-07	1,44E-11	2,76E-15	130,87	0,67733	1,30121E-09
29	54	3240	7,3	77,8	9,50E-04	33,4	5,41178	0,05721	0,068	0,0111	7,56E-09	8,57E+02	1,92E+05	1,16E+01	1,03E-03	1,14E-07	1,52E-11	2,96E-15	134,19	0,66948	6,58345E-09
30	56	3360	7,4	81,5	9,94E-04	32,4	5,25360	0,05545	0,065	0,0095	6,74E-09	5,72E+02	1,80E+05	1,13E+01	1,03E-03	1,16E-07	1,60E-11	3,16E-15	137,35	0,66280	1,2464E-09
31	58	3480	7,2	74,1	9,06E-04	31,5	5,11483	0,05391	0,062	0,0081	5,98E-09	3,73E+02	1,69E+05	1,10E+01	1,03E-03	1,19E-07	1,67E-11	3,35E-15	140,38	0,65639	1,47018E-08
32	60	3600	7,6	88,9	1,08E-03	30,7	4,99433	0,05257	0,059	0,0069	5,26E-09	2,36E+02	1,60E+05	1,07E+01	1,02E-03	1,21E-07	1,73E-11	3,54E-15	143,29	0,65196	3,63258E-09
33	62	3720	7,4	81,5	9,94E-04	29,9	4,87652	0,05127	0,057	0,0059	4,68E-09	1,56E+02	1,51E+05	1,04E+01	1,02E-03	1,23E-07	1,80E-11	3,73E-15	146,07	0,64763	5,46428E-10
34	64	3840	7,6	88,9	1,08E-03	28,6	4,69082	0,04922	0,055	0,0059	4,70E-09	1,58E+02	1,43E+05	1,01E+01	1,01E-03	1,25E-07	1,86E-11	3,90E-15	148,75	0,64386	5,06871E-09
35	66	3960	7,8	96,3	1,17E-03	27,3	4,51221	0,04725	0,053	0,0059	4,66E-09	1,55E+02	1,36E+05	9,88E+00	1,01E-03	1,26E-07	1,91E-11	4,08E-15	151,35	0,64017	2,72383E-08
36	68	4080	7,9	100,0	1,22E-03	26,2	4,36662	0,04566	0,051	0,0055	4,42E-09	1,28E+02	1,30E+05	9,63E+00	1,00E-03	1,28E-07	1,97E-11	4,26E-15	153,88	0,63661	4,5791E-08
37	70	4200	7,9	100,0	1,22E-03	25	4,21960	0,04399	0,049	0,0053	4,29E-09	1,19E+02	1,24E+05	9,41E+00	9,99E-04	1,31E-07	2,01E-11	4,44E-15	156,33	0,63330	4,77821E-08

Figura A.27 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 3, para determinação de parâmetros cinéticos pelo método dos momentos.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
13					Kv	0,75		0,5										
14	Secrose 60%				μ (g/m3)	1570000		Massa secante (g)	200					Massa solvente (g)	200			
15								Massa solvente (kg)										
16																		
17	Tamanho (L)	Secante	Mahvern (% massa)	Tamanho (L)	semente AN (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)	semente AN.L* (Rigorista)
18	gm			metros	AN (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)	AN.L* (Rigorista)
19	0,05	0,00	0,00	0,00000005	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
20	0,06	0,00	0,00	0,00000006	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
21	0,07	0,00	0,00	0,00000007	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
22	0,08	0,00	0,00	0,00000008	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
23	0,09	0,00	0,00	0,00000009	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
24	0,11	0,00	0,00	0,00000011	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
25	0,13	0,00	0,00	0,00000013	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
26	0,15	0,00	0,00	0,00000015	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
27	0,17	0,00	0,00	0,00000017	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
28	0,20	0,00	0,00	0,00000020	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
29	0,23	0,00	0,00	0,00000023	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
30	0,27	0,00	0,00	0,00000027	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
31	0,31	0,00	0,00	0,00000031	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
32	0,36	0,00	0,00	0,00000036	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
33	0,42	0,00	0,00	0,00000042	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
34	0,49	0,00	0,00	0,00000049	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
35	0,58	0,00	0,00	0,00000058	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
36	0,67	0,00	0,00	0,00000067	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
37	0,78	0,00	0,00	0,00000078	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
38	0,91	0,00	0,00	0,00000091	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
39	1,06	0,00	0,00	0,00000106	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
40	0,12	0,00	0,00	0,00000012	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
41	1,44	0,00	0,00	0,00000144	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
42	1,60	0,00	0,00	0,00000160	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
43	1,95	0,00	0,00	0,00000195	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
44	2,28	0,00	0,00	0,00000228	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
45	2,65	0,00	0,00	0,00000265	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
46	3,09	0,00	0,00	0,00000309	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
47	3,60	0,00	0,00	0,00000360	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
48	4,19	0,00	0,09	0,00000419	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
49	4,88	0,00	0,30	0,00000488	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
50	5,63	0,12	0,11	0,00000563	5,53E+06	5,53E+06	3,35E+01	1,79E-04	1,02E-09	5,00E-15	3,30E-20	5,07E+06	3,35E+01	1,64E-04	3,34E-10	5,32E-15	3,02E-20	4,69E-20
51	6,63	0,15	0,13	0,00000663	4,37E+06	4,37E+06	2,30E+01	1,23E-09	8,49E-15	5,60E-20	3,79E+06	2,30E+01	1,67E-04	1,10E-09	7,32E-15	4,69E-20	6,58E-20	9,30E-20
52	7,72	0,30	0,13	0,00000772	3,32E+06	3,32E+06	2,59E+01	1,39E-04	1,53E-09	1,30E-14	3,17E-20	2,40E+06	2,59E+01	1,43E-04	1,10E-09	6,52E-15	6,58E-20	9,30E-20
53	9,00	0,21	0,14	0,000009	2,45E+06	2,45E+06	2,20E+01	1,70E-04	1,67E-09	1,44E-14	1,63E+06	1,63E+06	2,20E+01	1,32E-04	1,10E-09	1,07E-14	5,63E-20	7,92E-20
54	10,48	0,19	0,13	0,00001048	1,40E+06	1,40E+06	1,47E+01	1,54E-04	1,67E-09	1,63E-14	1,77E+19	3,53E+05	3,53E+05	1,47E+01	1,05E-04	1,10E-09	1,16E-14	1,27E+19
55	12,21	0,17	0,14	0,00001221	7,93E+05	7,93E+05	1,18E+04	1,18E-04	1,44E-09	1,78E-14	2,15E+19	6,53E+05	3,68E+05	3,68E+05	3,74E-05	1,79E-09	1,45E-14	1,77E+19
56	14,22	0,13	0,13	0,00001422	3,84E+05	3,84E+05	5,48E+00	7,78E-05	1,10E-09	1,57E-14	2,23E+19	3,84E+05	3,84E+05	5,48E+00	7,78E-05	1,10E-09	1,57E-14	2,23E+19
57	16,57	0,08	0,14	0,00001657	1,43E+05	1,43E+05	2,47E+00	4,30E-05	6,79E-10	1,13E-14	2,23E+19	3,84E+05	3,84E+05	5,48E+00	7,78E-05	1,10E-09	1,57E-14	2,23E+19
58	19,31	0,04	0,36	0,00001931	4,72E+04	4,72E+04	3,17E-01	1,70E-05	3,40E-10	6,56E-15	1,27E+19	1,89E+05	1,89E+05	3,17E-01	7,04E-05	1,36E-09	2,62E-14	5,07E+19
59	22,49	0,01	0,21	0,00002249	7,47E+03	7,47E+03	1,68E-01	3,78E-06	8,49E-11	1,97E-15	4,30E-20	1,57E+05	1,57E+05	1,68E-01	7,33E-05	2,55E-09	4,07E-14	9,02E+19
60	26,20	0,03	0,30	0,00002620	1,42E+04	1,42E+04	3,71E-01	9,72E-06	2,55E-10	6,88E-15	1,79E+19	1,42E+05	1,42E+05	3,71E-01	9,72E-05	3,74E-09	3,46E-14	1,75E+20
61	30,53	0,08	0,44	0,00003053	2,39E+04	2,39E+04	7,29E-01	2,22E-05	6,79E-10	6,33E-15	2,07E+14	1,37E+05	1,37E+05	7,29E-01	1,22E-04	5,74E-09	1,14E-13	3,46E-14
62	35,96	0,24	0,67	0,00003596	4,53E+04	4,53E+04	1,											

Figura A.28 – Planilha de software Excel 2010 do ensaio 3, para a determinação de cinética pelo método dos momentos

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
1	Tempo (min)	Tempo (seg)	Turbidez (103 NTU)	Turbidez (%)	μ^2 exp	T(°C)	C* (%massa)	C* (g/g solvente)	C (g/g solvente)	ΔC	G	Bo	μ_0	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	L43 (micra)	Cv	(μ^2 exp - μ^2 calc)2
2	0	0	4,1	0,0	2,26E-05	60,0	11,161	0,12563	0,3	0,174	6,15286E-08	1464062,653	4,89E+04	5,66E-01	2,26E-05	2,12E-09	2,54E-13	3,40E-17	1,20E+02	0,34903	0,000E+00
3	2	120	4,5	4,8	9,01E-05	59,4	10,999	0,12358	2,99E-01	0,176	6,19217E-08	1497533,322	9,26E+05	9,65E-01	3,08E-05	2,62E-09	3,18E-13	4,38E-17	1,2E+02	0,36913	3,520E-09
4	4	240	4,7	7,2	1,24E-04	59,0	10,891	0,12222	2,99E-01	0,176	6,2068E-08	1510130,038	1,53E+06	7,69E+00	4,19E-05	3,31E-09	4,29E-13	6,48E-17	1,30E+02	0,40455	6,727E-09
5	6	360	4,8	8,4	1,41E-04	58,9	10,864	0,12189	2,98E-01	0,176	6,1863E-08	1492500,322	1,64E+06	1,65E+01	1,49E-04	4,25E-09	6,03E-13	1,03E-16	1,42E+02	0,45630	6,979E-11
6	8	480	4,9	9,6	1,58E-04	57,6	10,520	0,11757	2,94E-01	0,176	6,19707E-08	1501743,09	1,62E+06	2,25E+01	3,68E-04	7,57E-09	8,41E-13	1,64E-16	1,1E+02	0,87022	4,336E-08
7	10	600	5,3	14,5	2,25E-04	56,5	10,235	0,11402	2,84E-01	0,170	6,03415E-08	1366253,386	1,63E+06	2,63E+01	6,34E-04	1,57E-08	1,22E-12	2,56E-16	7,76E+01	1,30436	1,669E-07
8	12	720	5,7	19,3	2,93E-04	55,5	9,980	0,11086	2,68E-01	0,157	5,6782E-08	1101061,855	1,54E+06	2,84E+01	8,98E-04	2,95E-08	1,90E-12	3,95E-16	6,45E+01	1,48950	3,662E-07
9	14	840	6,0	22,9	3,44E-04	54,5	9,729	0,10777	2,46E-01	0,138	5,16059E-08	784239,5534	1,39E+06	2,90E+01	1,13E-03	4,79E-08	3,04E-12	5,98E-16	6,35E+01	1,44818	6,148E-07
10	16	960	6,1	24,1	3,60E-04	53,3	9,433	0,10415	2,21E-01	0,117	4,55176E-08	502322,1811	1,20E+06	2,85E+01	1,31E-03	6,88E-08	4,7E-12	8,81E-16	6,84E+01	1,31838	8,985E-07
11	18	1080	6,5	28,9	4,28E-04	52,2	9,167	0,10092	1,96E-01	0,095	3,88621E-08	286630,0697	1,01E+06	2,73E+01	1,44E-03	9,02E-08	6,85E-12	1,25E-15	7,53E+01	1,18484	1,025E-06
12	20	1200	6,7	31,3	4,62E-04	51,1	8,907	0,09777	1,73E-01	0,075	3,22967E-08	148621,6898	8,34E+05	2,57E+01	1,53E-03	1,10E-07	9,32E-12	1,70E-15	8,45E+01	1,07545	1,140E-06
13	22	1320	6,9	33,7	4,96E-04	50,0	8,651	0,09470	1,52E-01	0,057	2,62355E-08	71072,9118	6,86E+05	2,4E+01	1,58E-03	1,28E-07	1,19E-11	2,20E-15	9,30E+01	0,99283	1,184E-06
14	24	1440	7,0	34,9	5,12E-04	49,1	8,446	0,09225	1,34E-01	0,042	2,07237E-08	30774,60568	5,68E+05	2,25E+01	1,61E-03	1,43E-07	1,45E-11	2,73E-15	1,01E+02	0,93237	1,209E-06
15	26	1560	7,2	37,3	5,46E-04	48,0	8,200	0,08932	1,20E-01	0,030	1,63245E-08	19194,6263	4,77E+05	2,10E+01	1,62E-03	1,55E-07	1,68E-11	3,26E-15	1,08E+02	0,88893	1,152E-06
16	28	1680	7,4	39,8	5,80E-04	47,1	8,002	0,08638	1,09E-01	0,022	1,25681E-08	5215,799776	4,07E+05	1,97E+01	1,61E-03	1,65E-07	1,89E-11	3,78E-15	1,15E+02	0,85742	1,069E-06
17	30	1800	8,4	51,8	7,49E-04	46,1	7,786	0,08443	1,00E-01	0,016	9,78657E-09	2146,567567	3,54E+05	1,85E+01	1,60E-03	1,72E-07	2,08E-11	4,28E-15	1,2E+02	0,83474	7,222E-07
18	32	1920	8,8	56,8	8,16E-04	45,1	7,575	0,08195	9,34E-02	0,011	7,7285E-09	928,6029908	3,12E+05	1,74E+01	1,58E-03	1,78E-07	2,25E-11	4,74E-15	1,26E+02	0,81803	5,796E-07
19	34	2040	9,1	60,2	8,67E-04	44,2	7,388	0,07977	8,62E-02	0,008	6,1344E-09	409,0412461	2,80E+05	1,64E+01	1,55E-03	1,82E-07	2,39E-11	5,18E-15	1,3E+02	0,80543	4,718E-07
20	36	2160	9,6	66,3	9,52E-04	43,2	7,184	0,07740	8,41E-02	0,007	5,18284E-09	224,8812284	2,53E+05	1,56E+01	1,53E-03	1,85E-07	2,52E-11	5,60E-15	1,36E+02	0,79581	3,332E-07
21	38	2280	10,1	72,3	1,04E-03	42,2	6,985	0,07509	8,08E-02	0,006	4,55695E-09	142,4224885	2,31E+05	1,49E+01	1,50E-03	1,88E-07	2,64E-11	6,00E-15	1,40E+02	0,78798	2,182E-07
22	40	2400	10,3	74,7	1,07E-03	41,4	6,828	0,07329	7,79E-02	0,005	3,87027E-09	79,76743373	2,13E+05	1,42E+01	1,48E-03	1,91E-07	2,75E-11	6,39E-15	1,44E+02	0,78135	1,690E-07
23	42	2520	10,7	79,5	1,14E-03	40,6	6,675	0,07152	7,55E-02	0,004	3,43881E-09	52,43854642	1,98E+05	1,36E+01	1,48E-03	1,93E-07	2,85E-11	6,76E-15	1,48E+02	0,77587	1,029E-07
24	44	2640	10,7	79,5	1,14E-03	39,8	6,524	0,06979	7,33E-02	0,004	3,17359E-09	39,43864929	1,85E+05	1,31E+01	1,44E-03	1,95E-07	2,95E-11	7,19E-15	1,52E+02	0,77115	8,954E-08
25	46	2760	10,6	78,3	1,12E-03	38,8	6,339	0,06767	7,14E-02	0,004	3,29631E-09	45,12348772	1,73E+05	1,26E+01	1,42E-03	1,96E-07	3,04E-11	7,48E-15	1,55E+02	0,76692	8,759E-08
26	48	2880	10,5	77,1	1,10E-03	37,5	6,104	0,06501	6,94E-02	0,004	3,74842E-09	71,20805013	1,63E+05	1,22E+01	1,40E-03	1,98E-07	3,13E-11	7,83E-15	1,58E+02	0,76270	8,701E-08
27	50	3000	10,8	80,7	1,15E-03	36,4	5,912	0,06283	6,72E-02	0,004	3,72185E-09	69,43039868	1,54E+05	1,18E+01	1,38E-03	2,00E-07	3,22E-11	8,19E-15	1,6E+02	0,75811	5,262E-08
28	52	3120	10,9	81,9	1,17E-03	35,1	5,690	0,06034	6,50E-02	0,005	3,9211E-09	83,54779325	1,46E+05	1,15E+01	1,37E-03	2,02E-07	3,32E-11	8,55E-15	1,64E+02	0,75369	3,954E-08
29	54	3240	11,0	83,1	1,19E-03	34,4	5,574	0,05903	6,27E-02	0,004	3,28339E-09	44,49887569	1,39E+05	1,1E+01	1,36E-03	2,04E-07	3,41E-11	8,91E-15	1,67E+02	0,74320	2,891E-08
30	56	3360	11,3	86,7	1,24E-03	33,6	5,444	0,05757	6,08E-02	0,003	2,9879E-09	31,84096522	1,32E+05	1,08E+01	1,35E-03	2,05E-07	3,50E-11	9,26E-15	1,70E+02	0,74549	1,140E-08
31	58	3480	11,0	83,1	1,19E-03	32,7	5,301	0,05597	5,91E-02	0,003	2,91547E-09	29,18516014	1,26E+05	1,06E+01	1,33E-03	2,07E-07	3,58E-11	9,60E-15	1,73E+02	0,74218	2,103E-08
32	60	3600	11,2	85,5	1,22E-03	31,6	5,130	0,05407	5,75E-02	0,003	3,08939E-09	35,8486613	1,21E+05	1,03E+01	1,32E-03	2,08E-07	3,66E-11	9,94E-15	1,76E+02	0,73903	9,906E-09
33	62	3720	11,6	90,4	1,29E-03	30,2	4,920	0,05175	5,58E-02	0,004	3,49012E-09	55,26884558	1,18E+05	1,01E+01	1,31E-03	2,10E-07	3,74E-11	1,03E-14	1,78E+02	0,73578	4,612E-10
34	64	3840	12,0	95,2	1,36E-03	29,2	4,776	0,05015	5,38E-02	0,004	3,26215E-09	43,48567441	1,1E+05	9,86E+00	1,30E-03	2,1E-07	3,82E-11	1,06E-14	1,8E+02	0,73222	3,014E-09
35	66	3960	12,4	100,0	1,42E-03	28,0	4,608	0,04830	5,20E-02	0,004	3,29621E-09	45,1846018	1,07E+05	9,65E+00	1,29E-03	2,13E-07	3,90E-11	1,10E-14	1,84E+02	0,72895	1,722E-08
36	68	4080	12,2	97,6	1,39E-03	27,3	4,512	0,04725	5,02E-02	0,003	2,76958E-09	24,32401102	1,03E+05	9,46E+00	1,29E-03	2,14E-07	3,99E-11	1,13E-14	1,86E+02	0,72573	1,114E-08
37	70	4200	12,1	96,4	1,37E-03	26,4	4,393	0,04595	4,87E-02	0,003	2,67599E-09	20,1380284	9,95E+04	9,27E+00	1,29E-03	2,16E-07	4,06E-11	1,17E-14	1,88E+02	0,72704	9,490E-09