

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

TESE DE DOUTORADO

**Cristalização da Sacarose: Estudos Experimentais,
Modelagem Matemática e Influência de Impurezas**

Carlos Eduardo Crestani

**São Carlos – SP
2016**

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

**Cristalização da Sacarose: Estudos Experimentais,
Modelagem Matemática e Influência de Impurezas**

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

**Prof. Dr. Marco Giulietti (*in memoriam*)
Orientador PPG-EQ/UFSCar**

**Prof^a. Dr^a. Caliane Bastos Borba Costa
Orientadora PPG-EQ/UFSCar**

**Prof. Dr. André Bernardo
Coorientador PPG-EQ/UFSCar**

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

São Carlos – SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

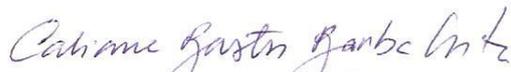
C922c Crestani, Carlos Eduardo
Cristalização da sacarose : estudos experimentais,
modelagem matemática e influência de impurezas /
Carlos Eduardo Crestani. -- São Carlos : UFSCar,
2016.
298 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Cristalização. 2. Modelagem matemática. 3.
Monitoramento. 4. Sacarose. 5. Solubilidade. I.
Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE CARLOS EDUARDO CRESTANI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE FEVEREIRO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



Caliane Bastos Borba Costa
Orientadora, UFSCar



Marcelo Martins Seckler
USP



Luiz Fernando de Moura
UFSCar



Sonia Denise Ferreira Rocha
UFMG



Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro
UFSCar

*À memória do Professor Marco Giuliatti, eterno orientador, que com certeza está olhando
por nós lá de cima.*

AGRADECIMENTOS

Ah! Como é difícil agradecer. Talvez por não termos o costume de fazer isso no dia-a-dia como deveríamos.

Os primeiros a serem lembrados aqui não podiam deixar de ser os primeiros a me verem em vida, os responsáveis por me dar a vida e por tudo que veio depois, Pai, Mãe, muito obrigado! E desde os primeiros choros quem estava lá também era meu irmão Cesar, que acabou sendo uma motivação para eu seguir a carreira acadêmica também. E trouxe ainda minha cunhada/irmã Néia e a querida afilhada Alice, com seu carinho e língua afiada característica da família, trazendo alegria a todos ao seu redor.

Glena, minha esposa querida, chegou na minha vida já no final da graduação e não saiu mais, ocupou cada vez mais espaço, ficou perto mesmo quando a distância era grande. Aprendemos juntos que a melhor maneira para ficarmos sempre perto era fazer nossos corações e nossas vidas serem um só. Minha gratidão só não é maior que minha admiração e meu amor pela minha doutora!

E quando a coisa apertava lá estava o time da salinha para deixar o ar mais leve, nos apoiando uns nos outros fomos superando cada dificuldade de cada um e comemorando todas as conquistas. Não podia deixar de nomeá-los aqui: Gabriel e Ana, Lili, Paula, Alfredo (mesmo à distância), Mirão, Dimas, Vinícius, Flávia, Hélio, Rafael e a Tati, terapeuta particular quando o descontentamento deixava tudo nebuloso. Obrigado a todos vocês!

Obrigado a toda a AP4 por nos acolher sempre, em especial às Prof^{as}. Mônica e Gabriela, por serem exemplos de profissional em diferentes fases da carreira. E ao Marcos por ser sempre solícito às nossas necessidades e dificuldades no laboratório.

Obrigado Caliane, pela orientação desde o mestrado, corrigindo cada vírgula fora do lugar e dando muito mais qualidade a cada um dos nossos trabalhos. Ao André, coorientador desde o mestrado que acabou se oficializando na reta final. Obrigado aos Professores Marcelo Seckler, sempre presente desde a graduação, Sônia, Marcelo Perencin, Moura e Everaldo, pelas inúmeras contribuições ao trabalho.

E finalmente, um agradecimento a quem não pode ler aqui, mas certamente escuta quando conversamos com ele. Professor Marquito, esta tese é dedicada ao senhor, se não fosse seu convite eu não teria voltado ao DEQ, talvez estivesse em outra área, outro lugar com certeza. Obrigado pela orientação desde a graduação, por me convencer a não ir trabalhar durante o mestrado, pelas risadas, pela viagem à França, enfim, por todos esses anos de

convivência. E mais do que isso, obrigado pela vida de dedicação à cristalização, à EQ, aos seus alunos, à ciência e a uma vida mais leve e justa!

Obrigado a cada um que passou pela minha vida, hoje sou um pedacinho de cada um de vocês.

Obrigado a Deus por todos os dons e oportunidades que me deu, sempre!

Obrigado!

Hoje somos todos doutores!

“O dom de um professor: altruísmo, iniciativa e sabedoria. Algumas vezes se sacrificar em prol do aluno, no dia-a-dia descobrir as necessidades e dificuldades dos alunos e sempre não só possuir o conhecimento, mas saber aplicá-lo na formação de um ser humano e de um profissional”.

(Simivoines, andarilho do mundo fictício de Kalahad).

RESUMO

A indústria sucroalcooleira é uma das principais bases do setor agroindustrial brasileiro. Estudos envolvendo suas operações unitárias são antigos e vastos na literatura. Entretanto, o processo industrial em si evoluiu muito pouco no decorrer dos anos, principalmente no que diz respeito à produção de açúcar. Neste sentido, estudos de cristalização de sacarose com objetivo de aplicação industrial possuem, ainda, um amplo espaço para se desenvolverem. Esta tese realizou um estudo da cristalização da sacarose englobando o monitoramento das fases sólida e líquida; a solubilidade da sacarose em soluções aquosas puras e impuras; a influência da presença de impurezas na supersaturação crítica dessas soluções e, finalmente; a aplicação destes resultados em um estudo experimental da cristalização da sacarose por resfriamento. O monitoramento *inline* da fase sólida foi realizado através da conversão dos dados de Distribuição de Comprimentos de Cordas (DCC) que os medidores por reflexão de laser registram, em Distribuição de Tamanhos de Cristais (DTC) utilizando Redes Neurais Artificiais (RNA), visto que as DCC não possuem significado físico de tamanho de cristal e são de difícil interpretação. O coeficiente de correlação entre as DTC obtidas pelo modelo desenvolvido e as DTC experimentais é de 0,998. O monitoramento da fase líquida foi realizado por refratometria, para a qual um modelo matemático de cálculo da concentração da solução a partir de dados de índice de refração, temperatura e pureza do açúcar foi desenvolvido (desvio entre dados experimentais e calculados de 0,34%). Dados experimentais de solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras e impuras foram obtidos e tais dados foram utilizados para avaliação de métodos da literatura de modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido, bem como para o desenvolvimento de duas novas propostas de modelagem matemática em soluções contendo impurezas. A primeira dessas propostas correspondeu a uma modificação da Equação de Nývlt e resultou em desvio médio entre dados experimentais e calculados de 2,54%. A segunda proposta visou ajustar os parâmetros de interação de um modelo de cálculo do coeficiente de atividade baseado no UNIQUAC com a inclusão de uma nova “substância” fictícia para representar as impurezas em solução e resultou em um desvio médio entre os dados experimentais e calculados de 6,25%. Finalmente, estes modelos matemáticos foram aplicados em um estudo experimental da cristalização da sacarose por resfriamento em reator de escala piloto. Os resultados dos ensaios de cristalização mostraram altas taxas de aglomeração e, também, dificuldades associadas às medidas do sensor por reflexão de laser. Dos cristais produzidos, 69% eram aglomerados (praticamente todos os cristais maiores que 1000 μm e 80% dos cristais entre 115 e 256 μm). Os aglomerados eram formados por cristais em média de 41,21 μm , sendo esse o tamanho de cristal de sacarose mais suscetível a aglomeração.

ABSTRACT

Sugarcane is one of the main Brazilian crops. Studies encompassing unit operations of its industrial processes are old and broad in literature. However, the industrial process itself has changed very slowly over the years, especially concerning sugar production. In this sense, sucrose crystallization studies with industrial application purpose have also an open space to develop themselves. This thesis developed a study of sucrose crystallization encompassing the monitoring of solid and liquid phases; the solubility of sucrose from pure and impure aqueous solutions; the influence of the presence of impurities in critical supersaturation of these solutions and, finally; these results were applied in an experimental study of sucrose cooling crystallization. *Inline* monitoring of the solid phase was performed by converting the Chord Length Distribution (CLD) which is measured by the laser reflection instrument into Particle Size Distribution (PSD) using Artificial Neural Networks, whereas CLD does not have physical meaning of crystal size and it is of complex interpretation. The correlation coefficient between the calculated and experimental PSD is 0.998. Monitoring of the liquid phase was carried out by refractometry, to which a mathematical model was developed for calculating solution concentration from temperature, refraction index and purity of sugar in solution data (mean deviation between experimental and calculated data is 0.34%). Experimental data of sucrose solubility in pure and impure solutions were obtained and these data were used for evaluation of mathematical methods of solid-liquid equilibrium calculation from literature as well as for the development of two new suggestions for mathematical modeling of equilibrium sucrose solutions containing impurities. The first of these proposals was a modification in Nývlt Equation and resulted in an average deviation between experimental and calculated data of 2.54%. The second proposal aimed the adjustment of interaction parameters of an UNIQUAC based activity coefficient based model, with the insertion of a new fictitious “substance” to represent interaction of impurities in solution and resulted in a mean deviation between experimental and calculated data of 6.25%. Finally, these mathematical models were applied to an experimental study of sucrose cooling seeded crystallization in a pilot scale reactor. Results of these crystallization experiments showed high rates of crystal agglomeration and also some difficulties related to measurement of the laser reflection sensor. In all crystals produced, 69% was agglomerates (practically all crystals higher than 1000 μm and 80% of crystals with size between 115 and 256 μm). These agglomerates were composed by smaller crystals with mean size of 41.21 μm , which is the sucrose crystal most susceptible to agglomerate.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xviii
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Estrutura da Tese	3
CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1 Cristalização	5
2.1.1 Fundamentos da cristalização	5
2.1.2 Método dos momentos e modelagem da cristalização.....	9
2.1.3 Cristalização da sacarose	12
2.1.4 Cristalização da sacarose na presença de impurezas	24
2.2 Equilíbrio sólido-líquido	30
2.2.1 Solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras e impuras	30
2.2.2 Modelagem termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido.....	33
2.3 Monitoramento da cristalização	40
2.3.1 Monitoramento da solução.....	41
2.3.2 Monitoramento da suspensão.....	42
2.3.3 Conversão de DCC em DTC.....	44
CAPÍTULO 3 - Conversão de DCC em DTC via Redes Neurais Artificiais.....	52
3.1 Metodologia experimental.....	53
3.2 Criação do modelo de Redes Neurais Artificiais	55
3.3 Resultados e discussão	56
3.4 Conclusões parciais	70
CAPÍTULO 4 - Solubilidade da Sacarose em Soluções Puras e Impuras	73
4.1 Metodologia experimental.....	75
4.1.1 Curva de referência do refratômetro	76
4.1.2 Solubilidade	78

4.2	Modelagem matemática da solubilidade	78
4.3	Resultados e discussão	84
4.3.1	Curva de referência do refratômetro	84
4.3.2	ESL e modelagem da sacarose em solução aquosa	87
4.3.3	ESL e modelagem da sacarose em solução aquosa contendo impurezas	90
4.4	Conclusões parciais	104
CAPÍTULO 5 - Influência de Impurezas na Supersaturação Crítica de Soluções de Sacarose		107
5.1	Metodologia experimental.....	107
5.2	Resultados e discussão	108
5.3	Conclusões parciais	113
CAPÍTULO 6 - Cristalização da Sacarose em Soluções Aquosas		115
6.1	Metodologia experimental.....	116
6.1.1	Equipamentos e instrumentos utilizados.....	117
6.1.2	Teste de velocidade mínima de agitação	119
6.1.3	Ensaio de cristalização por resfriamento.....	119
6.2	Resultados e discussão	121
6.2.1	Teste de velocidade mínima de agitação	122
6.2.2	Análise preliminar dos dados experimentais de cristalização.....	123
6.2.3	Análise qualitativa dos dados de DCC e DTC dos experimentos.....	139
6.2.4	Análise das imagens dos cristais produzidos	154
6.2.5	Conclusões Parciais	167
CAPÍTULO 7 - Conclusões		170
7.1	Contribuições deste trabalho	174
CAPÍTULO 8 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....		175
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		178
APÊNDICE A.....		188
APÊNDICE B.....		247

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação.....	8
Figura 2: Curva semilogarítmica da densidade populacional <i>versus</i> tamanho da partícula para um sistema ideal.....	18
Figura 3: Curva semilogarítmica da densidade populacional <i>versus</i> tamanho da partícula com desvio da idealidade.....	19
Figura 4: Cristal de sacarose formado na presença de frutose e glicose.....	25
Figura 5: Taxas de crescimento cristalino de sacarose (expressas em massa por unidade de tempo por unidade de volume), R_V , em soluções puras e em xaropes de cana-de-açúcar.....	28
Figura 6: Influência da presença de frutose na taxa de crescimento (expressas em massa por unidade de tempo por unidade de volume), R_V , de cristais de sacarose.....	28
Figura 7: Efeito da frutose no coeficiente de solubilidade (CS) de sacarose.....	31
Figura 8: Coeficiente de solubilidade da sacarose em função da concentração de não-açúcares em caldos de beterraba e de cana-de-açúcar.....	32
Figura 9: Influência da densidade da suspensão em leituras do FBRM.....	43
Figura 10: Desvio quadrático entre valores computados e experimentais no desenvolvimento de modelo de RNA para conversão de DCC em DTC: (a) ajuste sem utilizar fator de forma e; (b) utilizando informações de forma das partículas.....	45
Figura 11: Conversão de uma DCC em DTC considerando diferentes formas das partículas.....	46
Figura 12: Efeito da densidade da suspensão nas contagens do FBRM em suspensões de açúcar em etanol em densidades de 100 a 600 kg/m ³ _{susp.}	56
Figura 13: Circularidade em função do tamanho médio das partículas.....	57
Figura 14: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 1 (tamanho médio 0,256 mm).....	59
Figura 15: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 2 (tamanho médio 0,328 mm).....	59
Figura 16: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 3 (tamanho médio 0,390 mm).....	60
Figura 17: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 4 (tamanho médio 0,462 mm).....	60
Figura 18: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 5 (tamanho médio 0,550 mm).....	61

Figura 19: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 6 (tamanho médio 0,655 mm).....	61
Figura 20: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 7 (tamanho médio 0,780 mm).....	62
Figura 21: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 8 (tamanho médio 0,925 mm).....	62
Figura 22: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 9 (tamanho médio 1,090 mm).....	63
Figura 23: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_S (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 10 (amostra sem classificação, tamanho médio 0,750 mm).	63
Figura 24: Dados calculados pela rede versus dados experimentais da porcentagem em massa da DTC para os 116 experimentos.	64
Figura 25: Dados calculados pela rede versus dados experimentais da porcentagem em massa da DTC para os experimentos utilizados (a) e não utilizados (b) na criação do modelo.....	65
Figura 26: DTC experimental e calculada para os experimentos 95, 96 e 97.	66
Figura 27: DTC experimental e calculada para os experimentos 98, 99 e 100	66
Figura 28: DTC experimental e calculada para os experimentos 101, 102 e 103.	67
Figura 29: DTC experimental e calculada para os experimentos 104, 105 e 106.	67
Figura 30: Aplicação do modelo baseado em RNA: dados calculados e experimentais da DTC do Ensaio A.	69
Figura 31: Aplicação do modelo baseado em RNA: dados calculados e experimentais da DTC do Ensaio B.	69
Figura 32: Dados de concentração da solução (fração mássica) calculados pela Modelagem B versus experimentais e ajuste linear.....	86
Figura 33: Valores médios dos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado comparado à solubilidade de sacarose em água da literatura (Vavrinecz, 1978).	87
Figura 34: Valores médios dos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado e valores do ESL de sacarose em água calculados por modelos da literatura (Modelagem 1).	88
Figura 35: Valores médios dos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado e valores calculados pela Equação de Nývlt (Equação 37) com parâmetros (Tabela 15) ajustados pelos dados experimentais (Modelagem 2).	89
Figura 36: Solubilidade de sacarose proveniente de soluções de açúcar refinado, mascavo e da mistura dos dois em iguais proporções.....	91

Figura 37: Solubilidade da sacarose proveniente de açúcar mascavo comparado a cálculos com modelos da literatura (Equações 33-36) construídos a partir de outras fontes de açúcar (Modelagem 3).....	94
Figura 38: Solubilidade da sacarose proveniente da mistura de açúcar refinado e mascavo comparados a cálculos com modelos da literatura (Equações 33-36) construídos a partir de outras fontes de açúcar (Modelagem 3).	95
Figura 39: Solubilidade experimental da sacarose em soluções de açúcar mascavo e em soluções quaternárias água/sacarose/glicose/frutose calculados pela Modelagem 4.....	97
Figura 40: Solubilidade da sacarose em soluções de açúcar refinado e mascavo e em soluções quaternárias água/sacarose/glicose/frutose calculados pela Modelagem 4.....	97
Figura 41: Solubilidade de sacarose em diferentes concentrações de impurezas e Equação de Nývlt com parâmetros ajustados para cada concentração de impurezas (Modelagens 2 e 5).....	99
Figura 42: Solubilidade de sacarose em diferentes concentrações de impurezas e ajustes pela Modelagem 6, representada pela Equação de Nývlt modificada (Equações 64-66).	100
Figura 43: Solubilidade experimental da sacarose de soluções de açúcar mascavo e ajuste do UNIQUAC modificado da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).....	102
Figura 44: Solubilidade experimental da sacarose de soluções de açúcar misto e ajuste do UNIQUAC modificado da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).	103
Figura 45: Temperatura de nucleação em função da porcentagem de açúcar mascavo para diferentes pressões manométricas de operação do sistema.....	110
Figura 46: Supersaturação crítica em função da porcentagem de açúcar mascavo em relação ao açúcar refinado na solução para diferentes pressões manométricas de operação do sistema.	111
Figura 47: Dados experimentais de supersaturação crítica e limite de nucleação calculado (FREW,1973) em função da porcentagem de açúcar mascavo em relação ao total de açúcar na solução em diferentes pressões manométricas.....	112
Figura 48: Desenho esquemático do cristalizador de escala piloto e sua instrumentação.	117
Figura 49: Médias das frequências de cordas em cada condição hidrodinâmica.	122
Figura 50: Distribuição de tamanhos de cristais das sementes utilizadas em todos os ensaios.....	124
Figura 51: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 1.	126
Figura 52: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 2.	126
Figura 53: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 3.	127

Figura 54: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 4.	127
Figura 55: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 5.	128
Figura 56: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 6.	128
Figura 57: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 7.	129
Figura 58: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 8.	129
Figura 59: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 9.	130
Figura 60: Concentração da solução versus temperatura durante o Ensaio 7.	133
Figura 61: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 1. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	133
Figura 62: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 2. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	134
Figura 63: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 3. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	134
Figura 64: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 4. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	135
Figura 65: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 5. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	135
Figura 66: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 6. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	136
Figura 67: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 7. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	136
Figura 68: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 8. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	137
Figura 69: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 9. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	137
Figura 70: Evolução de leituras de comprimento de cordas durante o Ensaio 4.	140
Figura 71: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 1. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	141
Figura 72: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 2. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	141
Figura 73: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 3. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	142
Figura 74: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 4. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	142
Figura 75: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 5. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.	143

Figura 76: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 6. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	143
Figura 77: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 7. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	144
Figura 78: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 8. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	144
Figura 79: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 9. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	145
Figura 80: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 1. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	146
Figura 81: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 2. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	146
Figura 82: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 3. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	147
Figura 83: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 4. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	147
Figura 84: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 5. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	148
Figura 85: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 6. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	148
Figura 86: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 7. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	149
Figura 87: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 8. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	149
Figura 88: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 9. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.....	150
Figura 89: Evolução do tamanho médio de cristais, calculados pela relação entre os momentos de ordem 4 e 3, a partir da DTC obtida via RNA das DCC medida nos Ensaio 1 a 9.	152
Figura 90: Cristais produzidos no Ensaio 1 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 40 (b), mesh 50 (c) e mesh 80 (d).....	156
Figura 91: Cristais produzidos no Ensaio 2 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 12 (b), mesh 18 (c) e mesh 40 (d).....	157
Figura 92: Cristais produzidos no Ensaio 3 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 70 (b), mesh 80 (c) e mesh 120 (d).....	158
Figura 93: Cristais produzidos no Ensaio 4 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 45 (b), mesh 100 (c) e mesh 140 (d).....	159

Figura 94: Cristais produzidos no Ensaio 5 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 70 (b), mesh 100 (c) e mesh 140 (d).....	160
Figura 95: Cristais produzidos no Ensaio 6 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 25 (b), mesh 40 (c) e mesh 70 (d).....	161
Figura 96: Cristais produzidos no Ensaio 7 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 12 (b), mesh 100 (c) e mesh 170 (d).....	162
Figura 97: Cristais produzidos no Ensaio 8 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 14 (b), mesh 18 (c) e mesh 70 (d).....	163

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Métodos de criação da supersaturação.....	7
Tabela 2: Mecanismos de dispersão da taxa de crescimento cristalino.	20
Tabela 3: Equações dos momentos das distribuições da GRD.....	23
Tabela 4: Substâncias, tamanhos e intervalos de densidade de suspensão em estudos de monitoramento de DCC e conversão em DTC.	47
Tabela 5: Substâncias e intervalos de densidade da suspensão em estudos envolvendo determinação de parâmetros das equações representativas dos fenômenos de cristalização usando sensores por reflexão de laser.....	48
Tabela 6: Medidas de circularidade das amostras.....	57
Tabela 7: DTC em % em massa das amostras 1 a 10 por peneiramento.	58
Tabela 8: Tamanho médio e coeficiente de variação experimentais e calculados pelo modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC (Experimentos E95 a E106).....	68
Tabela 9: Composição do açúcar mascavo utilizado nos experimentos.....	75
Tabela 10: Abordagens utilizadas para gerar curva de referência do refratômetro.	77
Tabela 11: Propriedades físicas da sacarose utilizadas nos cálculos do ESL pelos diferentes modelos.	80
Tabela 12: Abordagens utilizadas para a modelagem matemática da solubilidade.....	83
Tabela 13: Parâmetros da Equação 55 ajustados para soluções de sacarose nas três condições de pureza (<i>Pur</i> é a fração mássica de sacarose no açúcar) da solução (Abordagem A).	84
Tabela 14: Parâmetros <i>a-j</i> e <i>F</i> ajustados para soluções de sacarose em diferentes condições de pureza da solução (Abordagem B).....	85
Tabela 15: Parâmetros da Equação 37 ajustados pelos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado (Modelagem 2).	90
Tabela 16: Fração mássica média de sacarose, glicose e frutose nas soluções dos ensaios de solubilidade com açúcar mascavo.	92
Tabela 17: Solubilidade (x_{saca}^*) expressa em fração molar e coeficiente de atividade experimental da sacarose (γ_{saca}^{exp}) em soluções com diferentes concentrações de impurezas (<i>Pur</i> , fração molar de sacarose no açúcar).	93
Tabela 18: Fração molar de sacarose, glicose e frutose utilizada nos cálculos de equilíbrio da Modelagem 4 das soluções aquosas de diferentes açúcares.	96
Tabela 19: Parâmetros da Equação de Nývlt para as soluções de sacarose contendo impurezas (Modelagem 5).	99

Tabela 20: Parâmetros da Modelagem 6, representada pela Equação de Nývlt modificada (Equações 64-66).	100
Tabela 21: Parâmetros de interação binários A_{ij} do modelo UNIQUAC modificado para os componentes da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).....	102
Tabela 22: Temperatura de nucleação (T^n), tempo de indução (t^n) e supersaturação crítica ($S^{máx}$) de soluções de sacarose com diferentes valores de pressão manométrica de operação (P) e concentrações de impurezas.....	109
Tabela 23: Condições experimentais dos experimentos de cristalização.	121
Tabela 24: DTC obtida por difração de laser das sementes utilizadas em todos os ensaios.....	123
Tabela 25: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos nos Ensaios 1 a 9.	125
Tabela 26: Rendimento, eficiência do processo de cristalização e tamanho médio dos cristais produzidos nos Ensaios 1 a 9.....	131
Tabela 27: Porcentagem de aglomerados presentes em cada faixa de tamanho dos cristais produzidos nos Ensaios 1 a 8.....	164
Tabela 28: Tamanhos dos aglomerados e de seus cristais nas amostras dos cristais produzidos nos Ensaios 1 a 8.....	165
Tabela 29: Comprimento, largura, tamanho médio, circularidade e razão entre maior e menor raio dos cristais de cada amostra dos Ensaios 1 a 8 medidos no Image Pro® Plus.	166

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Símbolos latinos

a, b, c, d, e, f, g, h, i e j: parâmetros ajustáveis das Equações 55 e 60;

A_1, A_2, A_3 : parâmetros da Equação de Nývlt (Equações 37 e 64);

A_{ij} : parâmetro de interação binário entre as substâncias i e j ;

A_{hom} : constante de nucleação primária homogênea;

A_{het} : constante de nucleação primária heterogênea;

A_T : área total dos cristais (m^2/m^3 suspensão);

$B(L), B$: taxa de aparecimento de cristais ($\#/s/\text{m}^3$);

B^0 : taxa de nucleação secundária ($\#/s/\text{m}^3$);

B^0_{hom} : taxa de nucleação primária homogênea ($\#/s/\text{m}^3$);

B^0_{het} : taxa de nucleação primária heterogênea ($\#/s/\text{m}^3$);

C : concentração do soluto (g/g solvente);

C^* : concentração de equilíbrio (g/g solvente);

c_i : concentração molar de impurezas em solução (por unidade de volume);

D : parâmetro de influência de impurezas nas Equações 61 e 65;

$D(L), D$: taxa de desaparecimento de cristais ($\#/s/\text{m}^3$);

D_G : difusividade das taxas de crescimento;

F : parâmetro ajustável da Equação 61;

$f(L)$: densidade populacional ($\#/m/\text{m}^3$);

$f(\varphi)$: função referente ao decréscimo da energia requerida à nucleação pela presença de partículas sólidas presentes na solução;

$f_G(g)$: dispersão da taxa de crescimento normalizada (GRD);

g : ordem de crescimento;

g : velocidade de crescimento individual de um cristal (m/s);

G : velocidade de crescimento de cristais (m/s);

G^E : Energia de Excesso de Gibbs (J/mol);

h : fator de conversão de unidades (massa de solvente para volume de suspensão);

I : massa de impurezas (g);

IR : índice de refração;

j : ordem do momento;

k : constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{23}$ J/K);
 K : constante de Langmuir;
 k_a : fator de forma relativo à área do cristal;
 k_n, k_{n0} : constantes de nucleação;
 k_g, k_g^0 : constantes de crescimento;
 k_v : fator de forma relativo ao volume do cristal;
 L : tamanho característico de cristais (m);
 L_T : comprimento total dos cristais (m/m^3 suspensão);
 m, b e c : parâmetros da Equação 36;
 $m(j), m_j$: momento de ordem j (m^j/g solvente);
 m : ordem da massa de cristais na Equação 71;
 m_c : massa de cristais (g);
 m_{calc} : massa de cristais teórica (g);
 m_{exp} : massa de cristais obtidos experimentalmente (g);
 $m_G, m_G(j)$: momento de ordem j da dispersão da taxa de crescimento (GRD) (m^j/g solvente);
 m_I : massa de impurezas (g);
 m_L : momento da densidade populacional normalizada (m^j/g solvente);
 m_{sem} : massa de sementes (g);
 M_T : massa total de cristais (g);
 m_w : massa de água (g);
 n : ordem de nucleação;
 $n, n(L)$: densidade populacional ($\#/m/m^3$);
 n^0 : densidade populacional do cristal de tamanho zero ($\#/m/m^3$);
 N : número de cristais por unidade de volume ($\#/m^3$) ou parâmetro ajustável da Equação 65;
 N_T : número total de cristais ($\#/m^3$ suspensão);
 P : pressão (mmHg);
 Pur : fração mássica de sacarose no açúcar (pureza);
 q : densidade populacional ($\#/m/m^3$);
 $q_{DCC,0}(s)$: densidade da DCC relativa ao momento 0;
 $q_{DTC,1}(L)$: densidade da DTC relativa ao momento 1;
 Q_k : parâmetro referente à área superficial da molécula k ;
 $q_{p,0}(s,L)$: *kernel* da partícula;
 R, R_v : taxa de crescimento perpendicular ao cristal (m/s) ou coeficiente de correlação ou

constante universal dos gases ideais (J/mol·K);
 r_0 : raio mínimo dos cristais (núcleo) (m);
 R_k : parâmetro referente ao volume da molécula k ;
 s : comprimento de corda (m);
 S : razão de supersaturação;
 S_c : razão de supersaturação em que G é igual a zero por influência das impurezas;
 S_j : fator de forma (DCC de uma única partícula);
 $S^{máx}$: supersaturação crítica;
 S_{sat} : solubilidade (g/g solvente);
 t : tempo (s ou min.);
 T : temperatura (°C ou K);
 T^0 : temperatura de referência (K);
 T_{Depth} : profundidade em frente à janela do FBRM (m);
 T_m : temperatura normal de fusão (K);
 T^n : temperatura de nucleação (°C);
 t^n : tempo de indução (min.);
 T^{sat} : temperatura de saturação (°C);
 T^{sem} : temperatura da adição de sementes (°C);
 U : velocidade do feixe de laser do FBRM (m/s);
 V : volume de suspensão (m^3);
 \dot{V}_i : vazão volumétrica da corrente i (m^3/s);
 v_{res} : velocidade de resfriamento (°C/h);
 V_T : volume total dos cristais (m^3/m^3 suspensão);
 W : massa de água (g);
 w_s : porcentagem em massa de sacarose solúvel;
 x : concentração molar de impurezas em solução (por unidade de volume);
 x_1 : fração molar de soluto;
 x_1^0 : fração molar de soluto puro;
 x_s : fração mássica de uma solução ou fração de sólidos em suspensão;
 x_s^0 : fração mássica da solução pura;
 Z : porcentagem em massa de sacarose solúvel.

Símbolos gregos

α : fator de efetividade da Equação 28;

β : *kernel* de aglomeração ou parâmetro de efetividade da impureza;

γ : tensão superficial (J/m^2);

γ : coeficiente de atividade;

γ_i^c : coeficiente de atividade combinatorial;

γ_i^r : coeficiente de atividade residual;

ρ_c : densidade do cristal (g/m^3);

μ_j , $m(j)$, m_j : momento de ordem j (m^j/g solvente);

τ : tempo de residência (min.);

ν : viscosidade cinemática (m^2/s).

Simbologia mista:

ΔC : supersaturação (g/g solvente);

ΔC_p : diferença entre a capacidade calorífica do solvente puro e do açúcar sólido ($J/mol \cdot K$);

dE_g : energia de ativação do crescimento (J/mol);

dE_n : energia de ativação da nucleação (J/mol);

ΔH_{fus} : entalpia de fusão (J/mol).

Subscrito:

ag: propriedade relativa à aglomeração;

j: ordem do momento;

cr,0: propriedade da semente;

cr,1: propriedade do cristal final;

m: médio;

0: propriedade da solução pura (quando da presença de impurezas);

sug: propriedade do açúcar.

Abreviações

CV: coeficiente de variação;

DCC: Distribuição de Comprimentos de Corda;

DTC: Distribuição de Tamanhos de Cristais;

FBRM: *Focused Beam Reflectance Measurement*;

GRD: Dispersão da Taxa de Crescimento (*Growth Rate Dispersion*);

RNA: Redes Neurais Artificiais;

TOC: Carbono Orgânico Total (ppb).

CAPÍTULO 1

Introdução

A indústria sucroalcooleira se apresenta como uma das mais importantes bases do setor agroindustrial brasileiro. O ciclo econômico da cana-de-açúcar no Brasil, iniciado com os antigos engenhos de açúcar, se consolidou com a ampliação da área plantada possibilitada pelos grandes investimentos do Banco Mundial no Programa Nacional do Álcool (Proálcool) na década de 1970. Tais investimentos possibilitaram a implantação de destilarias de etanol, viabilizando, a partir de 1979, o surgimento de motores à explosão especialmente desenvolvidos para funcionar com etanol hidratado. Os veículos “flex-fuel”, produzidos a partir de 2003, aumentaram a demanda de etanol, consolidando-o mundialmente como alternativa renovável de combustível. A área cultivada com cana-de-açúcar destinada à indústria sucroalcooleira no ano de 2015 foi de 10,87 milhões de hectares produzindo 35,5 milhões de toneladas de açúcar e 28,4 milhões de m³ de etanol na última safra (UNICA, 2015).

Possivelmente devido à alta rentabilidade do processo produtivo da cana-de-açúcar em si, houve muito pouco incentivo à pesquisa no setor da indústria canavieira. Todavia, a rentabilidade do processo industrial pode ser aumentada a partir, em princípio, de estudos de otimização energética da usina, bem como da utilização do material lignocelulósico excedente. No que se refere à produção de açúcar, o processo nas usinas evoluiu muito pouco ou quase nada no decorrer dos anos, havendo um espaço considerável para melhorias no processo.

O processo produtivo de açúcar nas usinas é, de forma geral, composto por uma primeira etapa de evaporação do caldo de cana-de-açúcar já tratado, comumente com evaporadores de múltiplo efeito. Em seguida o caldo é evaporado novamente em evaporadores operando em simples efeito a vácuo, chamados cozedores, nos quais ocorre a nucleação (geralmente induzida por sementeira) das soluções supersaturadas, e o posterior crescimento dessas sementes. Finalmente, nos denominados cristalizadores ocorre o crescimento residual dos cristais consumindo a supersaturação imposta pelo resfriamento da massa (HUGOT, 1986).

Os cristais são, então, separados da água-mãe por centrifugação, passando à etapa de secagem, normalmente efetuada em tambores rotativos. O xarope ou água-mãe, contendo os açúcares não cristalizados é reciclado ao processo. No processo de cristalização são determinadas as características do produto final. Como é a última operação na produção de substâncias cristalinas, a cristalização determina o grau de pureza do produto podendo evitar ou diminuir a ocorrência de propriedades indesejáveis como empedramento, retenção demasiada de umidade, perdas de material devido à formação de pó, entre outras.

O desenvolvimento tecnológico embasado nas teorias de cristalização pode aumentar a eficiência do processo bem como permitir melhorias em termos de sustentabilidade econômica, ambiental e social, seja com melhorias no processo produtivo, com volume menor de descartes ou melhor utilização da mão-de-obra. Para que este desenvolvimento ocorra, as condições operacionais ótimas do processo devem ser buscadas, inclusive fazendo uso de conceitos de otimização e integração energética, sendo possível incorporar estes estudos na melhoria do processo produtivo integrado de etanol, açúcar e energia das usinas de cana-de-açúcar. A correta modelagem matemática dos processos de cristalização é imprescindível para execução de trabalhos de pesquisa em engenharia de processos e sistemas do setor sucroalcooleiro em geral. Para isso, é necessário o desenvolvimento de instrumentos e ferramentas que possibilitem o monitoramento do processo, possibilitando seu melhor entendimento e a aquisição dos dados necessários ao desenvolvimento de modelos matemáticos precisos e o mais robustos possível.

Dentro deste contexto encontra-se o presente trabalho, que foi parte integrante do projeto temático intitulado “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”, que objetiva o desenvolvimento de uma “Usina Virtual de 1ª Geração”. Tal projeto, financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), é uma parceria entre o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), a Universidade de São Paulo (USP), a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), a Universidade Federal do ABC (UFABC) e a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A criação da usina virtual e disponibilização da biblioteca dos modelos visavam a execução de trabalhos de pesquisa em modelagem do setor sucroalcooleiro em geral, seja para o aprimoramento de modelos existentes ou para criação de novos modelos, adequados à análise de processos existentes ou mesmo para o desenvolvimento de novos processos. A biorrefinaria virtual é uma plataforma computacional construída através da modelagem matemática de cada uma das operações constituintes do processo, permitindo a avaliação de cada uma das etapas inseridas na cadeia de produção do setor sucroalcooleiro.

1.1 Objetivos

O objetivo central do presente trabalho é o estudo da cristalização semeada da sacarose por resfriamento e a influência da presença de impurezas típicas dos xaropes de cana-de-açúcar em aspectos relacionados à cristalização. As etapas do trabalho são:

- Desenvolvimento de uma curva de referência para cálculo da concentração da solução a partir das leituras de temperatura e índice de refração da solução em diferentes concentrações de impurezas;

- Desenvolvimento de um *soft sensor* por Redes Neurais Artificiais (RNA) para conversão das leituras de Distribuição de Comprimentos de Corda (DCC, medidas *inline* durante os experimentos) em Distribuição de Tamanho de Cristais (DTC, determinada por peneiramento);

- Obtenção de dados experimentais de solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras e impuras e modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido utilizando estes dados experimentais com modelos da literatura e novos modelos propostos;

- Avaliação experimental da cristalização semeada de sacarose por resfriamento: análise da dinâmica das fases líquida e sólida durante a cristalização com medidas de concentração e DCC ao longo do experimento e sua conversão em DTC com modelo baseado em RNA; evolução da DTC das sementes aos produtos e; análise qualitativa das distribuições e características dos cristais obtidos.

1.2 Estrutura da Tese

Esta Tese está estruturada de acordo com as etapas descritas no item anterior. Este capítulo traz a contextualização do trabalho e seu objetivo central. O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, que embasa as metodologias e hipóteses adotadas no desenvolvimento do trabalho.

São partes integrantes do trabalho o desenvolvimento de um modelo matemático para conversão dos sinais de índice de refração e temperatura, medidos *inline* no reator, em concentração da solução bem como o tratamento dos dados de monitoramento da fase sólida obtidas via reflexão de laser pelo sensor FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*). Metodologias por reflexão de laser são as mais promissoras para monitoramento de suspensões, o que em cristalização significa obter medidas de concentração e Distribuição de Tamanhos dos Cristais (DTC) diretamente do reator. Entretanto, este tipo de sensor mede uma característica unidimensional da partícula, tendo como resposta a Distribuição de Comprimentos de Corda

(DCC) das partículas em suspensão. As dificuldades em se utilizar este tipo de sensor vão desde a correta maneira de utilizar estes comprimentos de cordas até estudos visando à conversão das DCC em DTC, pois apenas essa última pode ser adequadamente utilizada no desenvolvimento de um modelo matemático de cristalização. No presente estudo, foi desenvolvido um *soft sensor* para conversão das DCC medidas *inline* para DTC, utilizando Redes Neurais Artificiais (RNA), estudo apresentado no Capítulo 3.

A força motriz da cristalização de um determinado soluto a partir de sua solução é a diferença entre o potencial químico da solução supersaturada e o potencial químico da fase sólida. Em geral, como forma de simplificar essa relação, as cinéticas de nucleação e crescimento de cristais são representadas em função da relação de supersaturação da solução (BRAATZ *et al.*, 2002). A supersaturação pode ser expressa como uma relação (como razão ou diferença, por exemplo) entre a concentração real do soluto e a concentração de equilíbrio em condições idênticas, isto é, sua solubilidade nas dadas condições da solução (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). Portanto, o Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) é de extrema importância para os cálculos dos parâmetros das cinéticas de cristalização, sendo a correta determinação da solubilidade a primeira etapa em tais estudos. O Capítulo 4 trata da obtenção de dados experimentais de solubilidade em soluções aquosas de sacarose pura e contendo impurezas típicas dos xaropes de cana-de-açúcar. Além disso, foi realizado um estudo de modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido da sacarose em soluções aquosas e contendo impurezas, utilizando-se modelos da literatura e modelos propostos, a fim de estudar a viabilidade de sua aplicação em estudos de modelagem de cristalização. O Capítulo 5 apresenta um estudo experimental da influência de impurezas no limite da zona metaestável de soluções aquosas de sacarose.

A parte final do presente trabalho é o estudo experimental da cristalização da sacarose a partir de sua solução aquosa. Ensaio sementeado de cristalização por resfriamento em um reator de escala piloto foram realizados com o objetivo de avaliar a dinâmica do processo de cristalização. O monitoramento das fases líquida e sólida foi realizado utilizando os modelos matemáticos desenvolvidos nos Capítulos 3 e 4. O estudo inclui, ainda, uma análise qualitativa das distribuições de comprimento de corda, de tamanho de cristais dos produtos e das sementes e uma análise detalhada dos cristais obtidos nos experimentos, incluindo análises baseadas nas distribuições e em imagens. Este estudo de cristalização é apresentado no Capítulo 6.

No Capítulo 7 são descritas as conclusões do trabalho e, finalmente, no Capítulo 8 são apresentadas sugestões de trabalhos futuros em sequência aos estudos desta Tese.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão descritos os principais aspectos da literatura referentes à cristalização, à cristalização de sacarose, à termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido e à modelagem matemática do processo de cristalização. O estudo contempla a influência que a presença de impurezas pode ter sobre os aspectos estudados. Além disso, são discutidos os sensores utilizados para monitoramento de soluções e suspensões em estudos de cristalização e, finalmente, a utilização de redes neurais artificiais para resolução de problemas similares aos do presente estudo.

2.1 Cristalização

A cristalização é um processo simultâneo de transferência de massa e energia com uma forte dependência da mecânica do fluido e da partícula. É de enorme importância econômica na química industrial e é bastante empregada como técnica de separação e purificação na indústria química de produtos orgânicos e inorgânicos. A cristalização envolve produção, processamento e manuseio da fase sólida e é, portanto, a transformação de uma substância ou uma série de substâncias nos estados sólido, líquido ou gasoso em uma substância cristalina (MERSMANN, 2001). Um cristal é um sólido no qual os átomos estão arranjados em um padrão repetitivo periódico que se estende nas três dimensões. Alguns materiais podem formar cristais de mesma composição, porém, com arranjo atômico diferenciado formando diferentes estruturas tridimensionais (MYERSON, 2001). Os princípios fundamentais da cristalização e suas aplicações na cristalização de sacarose serão discutidos a seguir.

2.1.1 Fundamentos da cristalização

O estudo de como ocorrem o aparecimento e o crescimento dos cristais é de suma importância para determinação das características finais de um produto produzido via cristalização. O controle da Distribuição de Tamanhos de Cristais (DTC) pode ser bastante importante para a eficiência dos processos a jusante da cristalização, como filtração,

centrifugação ou secagem e, ainda, para definir propriedades do cristal formado como escoabilidade, biodisponibilidade ou estabilidade (BRAATZ *et al.*, 2002). Pureza e forma dos cristais são também importantes. A pureza é essencialmente importante em indústrias farmacêuticas e alimentícias nas quais os cristais são ingeridos. O tamanho e a forma dos cristais podem, também, afetar a solubilidade do produto formado, parâmetro muito importante para uso medicinal. Por exemplo, o impacto relativo dos benefícios versus malefícios de determinada droga pode depender da taxa de dissolução. O controle de tamanho e forma de partículas possibilita a otimização da taxa de dissolução, minimizando efeitos colaterais em prol do efeito principal da droga. Além disso, condições inadequadas dos cristais formados podem resultar em longos períodos de filtração e secagem ou mesmo em processos extras como recristalização ou moagem (BRAATZ *et al.*, 2002).

A força motriz da cristalização de um determinado soluto a partir de sua solução é a diferença entre o potencial químico da solução supersaturada e o potencial químico da fase sólida. Em geral, como forma de simplificar esta relação, as cinéticas de nucleação e crescimento de cristais são representadas em função da supersaturação da solução (BRAATZ *et al.*, 2002). A relação de supersaturação de uma solução pode ser definida como a diferença entre a concentração real do soluto e a concentração de equilíbrio em condições idênticas, isto é, sua solubilidade nas dadas condições da solução (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001). Portanto, a correta obtenção da curva de solubilidade do soluto nos solventes é de extrema importância para os cálculos dos parâmetros da cristalização. A supersaturação de uma solução pode ser criada de diversas maneiras, como nos exemplos da Tabela 1.

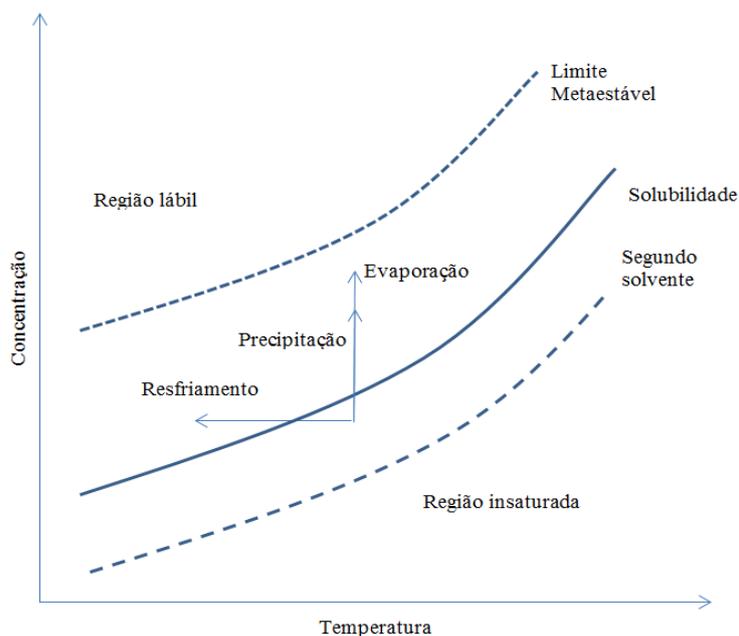
Tabela 1: Métodos de criação da supersaturação.

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

Fonte: NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001.

Nas usinas de cana-de-açúcar a supersaturação é gerada, em geral, por evaporação. Entretanto, devido à alta dependência da solubilidade de sacarose com a temperatura, como será apresentado a seguir, a geração da supersaturação pelo resfriamento da solução pode ser uma via vantajosa, tanto quanto aos rendimentos, que podem ser maiores, quanto aos custos de equipamentos e operação, que podem ser mais baixos e de operação facilitada, principalmente em estudos em laboratório e, ainda, com a cristalização da segunda e terceira massas para recuperação da sacarose dissolvida na água-mãe. A Figura 1 ilustra como as diferentes formas de criação da supersaturação interagem com o diagrama concentração *versus* temperatura.

Figura 1: Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação.



Fonte: Adaptado de JONES, 2002.

Na Figura 1 é representada a região lábil, região na qual ocorre nucleação espontânea; a região insaturada, na qual cristais presentes são dissolvidos; e a região metaestável, região supersaturada na qual os cristais crescem. Nessa região, a concentração do soluto na solução está acima da concentração de equilíbrio, mas não há nucleação devido à existência de uma barreira energética à formação de uma nova superfície. Apenas em seu limite existe energia suficiente para geração de núcleos estáveis e ocorre a nucleação. A largura da zona metaestável depende inversamente da temperatura e da quantidade de impurezas insolúveis, pois a existência de outros corpos sólidos favorece a nucleação (nucleação primária heterogênea). Depende, ainda, da velocidade de resfriamento da solução, isto é, se o resfriamento ocorre muito lentamente essa solução tenderá a se distanciar pouco do equilíbrio. A hidrodinâmica da solução também influencia a largura da zona metaestável; soluções mais estagnadas possuem zonas metaestáveis mais largas. A história térmica da solução, a rugosidade das paredes e sua temperatura são outros dos diversos fatores que influenciam a largura da zona metaestável e fazem com que essa largura seja específica, não só para cada reator de cristalização, mas também, para cada diferente condição de operação em um mesmo reator. Em processos de cristalização por resfriamento maiores velocidades de resfriamento tendem a gerar, ainda, além das citadas maiores larguras da zona metaestável, maiores tempos de indução, maiores taxas de nucleação e maiores taxas de crescimento dos cristais (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001).

A formação de núcleos cristalinos, a nucleação, é um processo que influencia o

tamanho dos cristais e as características do produto final e, portanto, de forma importante, suas propriedades físicas e pureza (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001). A nucleação em uma solução supersaturada ocorre muito mais facilmente quando cristais do soluto estão presentes em solução. A nucleação na presença de cristais do soluto é chamada nucleação secundária para ser diferenciada da nucleação que ocorre na ausência de cristais na solução, chamada de nucleação primária (que pode ser homogênea quando a solução rompe a barreira energética para existência da fase sólida e surgem novos cristais ou heterogênea quando os cristais são formados nas superfícies de partículas ‘alienígenas’). A nucleação secundária pode ocorrer após a nucleação primária, ou, ainda, pela adição de cristais na solução, chamados de sementes. Para uma descrição completa da DTC em um cristalizador é necessário quantificar os processos de nucleação e crescimento (e possivelmente aglomeração e quebra) e aplicar as leis de conservação de massa e energia e o balanço populacional dos cristais (MULLIN, 2001).

Com o aumento da supersaturação, a velocidade de crescimento do cristal cresce praticamente linearmente. Já a taxa ou velocidade de nucleação cresce muito mais rapidamente em supersaturações maiores (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001). Essa dependência se reflete na distribuição de tamanho dos cristais. Quanto maiores as supersaturações, muito maior será a taxa de nucleação em comparação com a velocidade de crescimento dos cristais, resultando em menores e mais numerosos cristais na distribuição final. Como já discutido, a DTC é uma importante propriedade de sistemas de cristalização influenciando as aplicações do produto final, bem como o próprio processo de cristalização. Tal distribuição pode ser descrita como uma função unidimensional ou multidimensional dependendo da complexidade do sistema. A DTC pode ser utilizada para descrever quantitativamente um sistema ou, ainda, para tentar prever um sistema a partir de modelagem e simulação (TAVARE, 1995).

A cinética de cristalização pode ser determinada a partir de experimentos em laboratório com monitoramento das propriedades da solução e da suspensão. A concentração da solução deve ser medida precisamente para se especificar as cinéticas de nucleação e crescimento como função de sua supersaturação. Um método bastante utilizado na modelagem matemática da cristalização é o método dos momentos que é descrito a seguir.

2.1.2 Método dos momentos e modelagem da cristalização

Randolph e Larson (1962¹ e 1971² *apud* NÝVLT *et al.*, 1985) desenvolveram uma forma geral do balanço populacional utilizando a densidade populacional. Os autores

¹ Randolph, A. D.; Larson, M.A. *AIChE J.* 18, 798 (1962)

² Randolph, A. D.; Larson, M.A. *Theory of Particulate Processes*. Acad. Press., New York 1971.

consideraram que uma suspensão contém um número suficientemente grande de partículas pequenas possibilitando que a distribuição discreta de seus tamanhos possa ser aproximada por uma função. Definindo-se a densidade populacional $n(L)$ dos cristais como o número de cristais N pelo tamanho relativo L dos cristais em determinado volume de solução e em um intervalo suficientemente pequeno de L , pode-se representá-la por (NÝVLT *et al.*, 1985):

$$n(L) = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (1)$$

A partir da definição de densidade populacional, a equação para o balanço populacional (BP) de um cristalizador ideal contínuo pode ser expressa por (NÝVLT *et al.*, 1985):

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_i n_i}{V} = 0 \quad (2)$$

em que os termos da equação representam, respectivamente: a mudança da densidade populacional com o tempo; os cristais crescendo para dentro e para fora de uma determinada faixa de tamanhos dL ; a mudança de volume de suspensão ao longo do tempo; as taxas de desaparecimento (D) e surgimento (B) de cristais devido à aglomeração, quebra e nucleação e, finalmente; a contribuição de todas as correntes que alimentam e que são retiradas do reator e que contêm cristais. Em um reator de cristalização por batelada o termo referente às vazões de entrada e saída do reator é nulo.

Uma maneira de se condensar a descrição detalhada da distribuição dos tamanhos de cristais (DTC) pode ser através dos momentos da distribuição (NÝVLT *et al.*, 1985). O método dos momentos substitui as equações diferenciais parciais do balanço populacional, variáveis em L e em t , por um conjunto de equações diferenciais ordinárias, variável em t , facilitando sua resolução e minimizando esforços necessários em possíveis estudos de simulação e otimização de cristalizadores. A partir dos momentos da distribuição é possível obter, para uma determinada faixa de tamanhos, o número (N_T), comprimento (L_T), área (A_T) e o volume (V_T) de todos os cristais. As Equações 3 a 7 apresentam os momentos de ordem zero, os de primeira, segunda, terceira ordem e o de ordem j qualquer, respectivamente, nas quais, k_A e k_V são os fatores de forma (área e volume, respectivamente) dos cristais:

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} \mathbf{n} \cdot d\mathbf{L} = N_T \quad (3)$$

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} L^2 \cdot \mathbf{n} \cdot d\mathbf{L} \Rightarrow k_A \mu_2 = A_T \quad (5)$$

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} L \cdot \mathbf{n} \cdot d\mathbf{L} = L_T \quad (4)$$

$$\mu_3 = \int_0^{\infty} L^3 \cdot \mathbf{n} \cdot d\mathbf{L} \Rightarrow k_V \mu_3 = V_T \quad (6)$$

$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j \cdot \mathbf{n} \cdot d\mathbf{L} \quad (7)$$

Segundo Tavaré (1995), o balanço populacional expresso em termos dos momentos da distribuição pode ser escrito como:

$$\frac{d\mu_j}{dt} = j \cdot G \cdot \mu_{j-1} + r_0^j \cdot B^0 + B - D, \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

em que: r_0 é o raio mínimo dos cristais, B e D as taxas de surgimento e desaparecimento dos cristais por aglomeração e quebra.

A nucleação e o crescimento são os mecanismos primários de formação das partículas durante a cristalização. A nucleação primária é a forma ‘clássica’ de nucleação e pode ser homogênea, que é espontânea, ou heterogênea, que é induzida por partículas de outra substância que não o soluto, como poeira ou outras partículas de outros sólidos (JONES, 2002). Mullin (2001) cita uma expressão para a nucleação homogênea baseada na variação de energia livre de Gibbs. Uma relação similar foi utilizada por Söhnel e Garside (1992 *apud* JONES, 2002)³ para expressar a nucleação heterogênea. As expressões são apresentadas, respectivamente, pelas Equações 9 e 10:

$$B_{\text{hom}}^0 = A_{\text{hom}} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3(\ln S)^2} \right] \quad (9)$$

$$B_{\text{het}}^0 = A_{\text{het}} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3 f(\varphi)}{3k^3T^3(\ln S)^2} \right] \quad (10)$$

em que S é a razão de supersaturação, definida como a razão entre a concentração da solução e a concentração de saturação (c/c^*), $f(\varphi)$ é referente ao decréscimo da energia requerida à nucleação pela presença de partículas sólidas presentes na solução, A é uma constante que depende da área, γ é a tensão superficial ν é a viscosidade cinemática, T a temperatura e k a

³ Söhnel, O.; Garside, J. **Precipitation**. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

constante de Boltzmann.

A taxa de crescimento dos cristais é um processo de difusão e integração, modificado pelo efeito na superfície na qual ocorre (JONES, 2002). Em geral, não pode ser determinada por um método específico. As variáveis que afetam a cinética de crescimento dos cristais são, geralmente, calculadas por correlações específicas para cada variável, como temperatura, pureza, velocidade de agitação, grau de supersaturação, etc. O crescimento dos cristais pode ocorrer por diferentes mecanismos para os quais modelos teóricos foram propostos, a citar o modelo difusional-reacional, o contínuo, o *BCF model* e o *B&S (Birth and Spread)* (JONES, 2002). A presença de impurezas é de fundamental importância para a cinética de crescimento de cristais, o item 2.1.4 trata da cristalização de sacarose a partir de soluções contendo impurezas.

Fenômenos secundários podem ser importantes para o sistema e sua influência no processo deve ser avaliada. Podem ocorrer em um cristalizador quebra dos cristais, dando origem a novas partículas, assim como aglomeração dos cristais, devido ao movimento e encontro das partículas dentro do cristalizador. A partir do balanço populacional, Seckler (1994) propôs uma expressão para a taxa de aglomeração baseada nos momentos da distribuição:

$$\bar{B}_{ag,j}(t) - \bar{D}_{ag,j}(t) = -\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{j}{3}\right) \cdot \beta \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_j(t), j = 0, 1, 2, \dots \quad (11)$$

em que $\bar{B}_{ag,j}$ e $\bar{D}_{ag,j}$ são as taxas de surgimento e desaparecimento de cristais devido à aglomeração e β é o *kernel* de aglomeração, que pode ser dependente ou independente do tamanho do cristal.

Existem diversos métodos na literatura possíveis de serem utilizados para a solução dos problemas de modelagem em cristalização. Tais métodos são, em geral, dependentes da aplicação em si, de acordo com o sistema em estudo e dos mecanismos envolvidos na modelagem.

2.1.3 Cristalização da sacarose

Os estudos de cristalização de sacarose utilizam, em geral, sacarose proveniente da beterraba ou da cana-de-açúcar, sendo as informações referentes aos xaropes de beterraba mais disponíveis na literatura do que de xaropes de cana-de-açúcar (ROZSA, 2000). Apesar do processo industrial de produção de açúcar nas usinas de cana-de-açúcar ter evoluído muito pouco no decorrer dos anos, a literatura de pesquisa nesta área é vasta e bastante antiga. Nos anos 1940, a cinética de crescimento de cristais de sacarose e a influência da agitação e da

presença de impurezas (sais) já eram estudadas (VANHOOK, 1945, 1946, 1948). Mais tarde, Sowul e Epstein (1981) desenvolveram um método para a determinação das cinéticas da sacarose em um cristalizador evaporativo ideal CMSMPR (*Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product Removal*) operando, entretanto, em regime transiente.

Mais recentemente, mesmo redes neurais artificiais têm sido utilizadas para descrever a cinética de cristalização de sacarose de cana-de-açúcar por evaporação em escala industrial (GEORGIEVA, MEIRELES E AZEVEDO, 2003). O modelo gerado pelos autores não é totalmente fenomenológico e as redes neurais artificiais são usadas para expressar as taxas de nucleação, crescimento e aglomeração dos cristais juntamente com balanços de massa, energia e populacional com as aproximações propostas por Tavare e Garside (1993) para reatores ideais. Kumar, Martins e Rocha (2008) também utilizaram redes neurais artificiais na sua modelagem e efetuaram uma comparação entre a regressão feita pela minimização de uma função objetivo baseada na diferença entre a taxa de crescimento do cristal experimental e calculada por uma equação empírica e a utilização de redes neurais para obtenção dos parâmetros cinéticos. A utilização de redes neurais mostrou-se bastante eficaz, por exemplo, para a determinação da cinética de crescimento. As variáveis operacionais usadas como entradas nas redes neurais foram: supersaturação, temperatura, velocidade de agitação e diâmetro da semente. Os resultados da utilização de redes neurais foram comparados a dados experimentais apresentando bons coeficientes de correlação, sendo mais precisos do que o ajuste dos parâmetros cinéticos por regressão linear para os casos estudados.

Entretanto, modelos fenomenológicos são mais abundantes na literatura e mais úteis para se entender o processo também. Experimentos de cristalização por evaporação foram realizados para estudos envolvendo desde balanços de massa (MARTINS, ROCHA e REIN, 2005a) até cinéticas de crescimento e determinação da solubilidade (MARTINS, ROCHA e REIN, 2005b), adsorção de impurezas e sua influência na cinética de crescimento (MARTINS, ROCHA e REIN, 2006), mesmo quando o crescimento é dependente do tamanho do cristal (MARTINS e ROCHA, 2007). Ainda, a transferência em regime permanente de impurezas (MARTINS *et al.*, 2009) durante a cristalização de sacarose foi também avaliada.

Ouiazanne *et al.* (2008a) utilizaram o método dos momentos para obter parâmetros das cinéticas de nucleação e crescimento de cristais de sacarose a partir de ensaios de cristalização por resfriamento. Os tamanhos médios dos cristais foram determinados *offline* por microscopia ótica e eletrônica enquanto a concentração da solução foi monitorada *inline* por um refratômetro. O modelo construído pode ser aplicado para analisar a influência da presença de glicose e frutose em soluções de sacarose (OUIAZZANNE *et al.*, 2008b), entretanto, sem considerar aglomeração dos cristais na modelagem. Faria *et al.* (2008)

modelaram a evolução do grau de aglomeração dos cristais de sacarose no tempo, comparando os dados simulados a dados experimentais obtidos através de técnicas de análise de imagens. Khaddour *et al.* (2010) avaliaram a cinética e a termodinâmica da cristalização, através do cálculo da energia livre interfacial dos cristais de sacarose para diferentes condições iniciais de supersaturação, obtendo parâmetros cinéticos e mostrando o efeito do histórico de crescimento do cristal.

Existem, ainda, estudos da cinética de cristalização da sacarose juntamente com a lactose por calorimetria (KEDWARD *et al.*, 1998); estudos da cinética de crescimento da sacarose com o crescimento monitorado por vídeo microscopia (HOWELL *et al.* 2002); em condições ambiente a partir de seu amorfo (KAWAKAMI *et al.*, 2006); monitoramento da morfologia dos cristais (MARTINS, ROCHA E REIN, 2005a); cristalização de sacarose a partir do caramelo (MILLER e HARTEL, 2015); estudos envolvendo a dispersão da taxa de crescimento dos cristais (BERGLUND e DEJONG, 1990; LIANG e HARTEL, 1991; GRBIC *et al.*, 2014) e diversos outros (POWERS, 1965, HARTEL e SHASTRY, 1991; BHANDARI e HARTEL, 2002; etc.).

Dados de solubilidade de sacarose em água (VAVRINECZ, 1978; PERES e MACEDO, 1996 entre outros) demonstram uma dependência acentuada dos valores da solubilidade em função da temperatura. Neste tipo de solução, a cristalização por resfriamento é importante, pois a variação da temperatura da solução provoca uma diminuição acentuada da solubilidade da sacarose, aumentando a quantidade de sacarose cristalizada e, conseqüentemente, o rendimento do processo.

Estudos envolvendo a cristalização por resfriamento de sacarose vêm sendo realizados visando tornar o processo produtivo de sacarose cristalina mais bem controlado, com uma produção de cristais mais uniformes, com menor quantidade de impurezas e possibilitando a melhoria do processo em termos econômicos (MERHEB, 2009).

Aspectos experimentais da cristalização de sacarose

A modelagem matemática da cristalização é, usualmente, realizada a partir de dados experimentais. Estes ensaios podem ser influenciados por uma série de fatores que podem prejudicar a interpretação dos seus resultados. No caso específico das cinéticas de cristalização da sacarose, alguns dos fatores que se deve ter em mente são (VAN DER POEL, SCHIWECK e SCHWARTZ, 1998):

- Cristais menores que 10 μm são mais solúveis que cristais maiores;

- Dispersão nas taxas de crescimento cristalino deve ser avaliada;

- Em partículas maiores que 100 µm a taxa de crescimento é determinada pela velocidade de difusão. Isso significa que diferenças nas condições hidrodinâmicas no entorno dos cristais determinam o efeito do tamanho do cristal na taxa de crescimento;

- A nucleação secundária é minimizada se a semeadura for efetuada em valores da razão de supersaturação inferiores a 1,25. Cristais obtidos por nucleação secundária são conhecidos na indústria como falsos grãos, sendo também chamados de “poeira”. São cristais pequenos, que prejudicam a uniformidade do açúcar produzido, podem alterar sua cor e ocasionar vibração excessiva na centrifugação do licor-mãe.

Experimentalmente, a indução da nucleação pode ser realizada de três formas distintas, sempre com a solução dentro da zona metaestável. A primeira é a nucleação por espera, na qual a solução é concentrada até atingir a zona lábil o que, para soluções de sacarose, ocorre em supersaturações em torno de 1,3, e neste ponto ocorre o aparecimento espontâneo de núcleos. A indução por choque, na qual, em uma razão de supersaturação em torno de 1,2, provoca-se um abaixamento da temperatura repentino, diminuição da pressão ou introdução de pequena quantidade de xarope mais frio que a solução, ocorrendo aparecimento dos primeiros cristais. E a última e mais recomendada (MULLIN, 2001) é a indução por semeadura, efetuada em valores da razão de supersaturação entre 1,10 e 1,15, ponto no qual são introduzidos cristais, usualmente em suspensão. Van der Poel, Schiweck e Schwartz (1998) citam que, em cristalização de sacarose, as sementes possuem tamanhos médios de cerca de 10 µm e a semeadura é realizada em valores da razão de supersaturação entre 1,1 e 1,2. A massa de cristais a ser introduzida na solução pode ser estimada por uma regra chamada de diâmetro ao cubo e é expressa pela Equação 12:

$$L_{cr,1}^3 - L_{cr,0}^3 = L_{cr,0}^3 \cdot (m_{cr,1}/m_{cr,0}) \cdot (n_{cr,0}/n_{cr,1}) \quad (12)$$

onde: $L_{cr,0}$ é o tamanho dos cristais na semente; $L_{cr,1}$ é o tamanho dos cristais a serem produzidos, $m_{cr,0}$ é a massa de cristais a serem introduzidos, $m_{cr,1}$ é a massa de cristais a ser produzida, $n_{cr,0}$ é o número de cristais introduzidos na semeadura e; $n_{cr,1}$ é o número de cristais produzidos.

Existem diversos trabalhos na literatura com objetivo de estudar as condições experimentais da cristalização. Frew (1973) desenvolveu um modelo de controle da supersaturação ótima em sistema de cristalização de açúcar por evaporação em batelada. As características da alimentação do reator (utilização de xaropes ou melaços) e a taxa de evaporação são as variáveis controladas, almejando produzir cristais de tamanhos pré-

estabelecidos. Chung, Ma e Braatz (1999) desenvolveram um modelo de otimização da semeadura. Os autores variaram o tamanho médio nominal, a massa e a largura da distribuição das sementes, tendo como funções objetivo o tamanho médio do cristal, coeficiente de correlação da DTC e a razão entre a massa de cristais que nuclearam e a massa de semente, obtendo resultados diferentes para cada uma das funções objetivo. Os autores utilizaram o método dos momentos na modelagem. Gunawan *et al.* (2002) apresentam um procedimento para se obter os parâmetros cinéticos de processos de cristalização utilizando um número reduzido de experimentos através de uma relação iterativa entre o modelo cinético selecionado, a estimativa de parâmetros e um planejamento experimental otimizado.

Os cristais produzidos em um processo de cristalização podem ser caracterizados pelos cristais que cresceram a partir dos núcleos formados e a partir de sementes (JONES, 1974). Quando os cristais são retirados do reator para serem analisados, seja uma amostra no decorrer do processo, seja o produto final de uma batelada, deve-se ter um cuidado especial com os processos de separação como centrifugação, filtração e processos de secagem. Tais processos podem influenciar as propriedades dos cristais antes de essas serem medidas, resultando em erros de análise dos resultados. Mullin (2001) sugere que os cristais sejam medidos ainda úmidos de modo a evitar uma possível influência de uma operação intermediária no resultado da medida.

Ainda segundo Mullin (2001), em processos de cristalização por evaporação em batelada, existe a dificuldade de se manter a temperatura constante, já que a temperatura de ebulição da solução, que depende de sua pressão de vapor, aumenta quanto mais concentrada está a solução. Para manter a temperatura da solução constante enquanto a evaporação ocorre, é necessário alterar a pressão do sistema de acordo com a variação de concentração da solução. Mullin e Broul (1978 *apud* MULLIN, 2001)⁴ dizem que o ajuste da pressão do sistema manualmente a cada 5 minutos é suficiente para manter a temperatura constante com uma variação de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ no intervalo de temperaturas de 40 a 100°C . Rohani e Bourne (1990 *apud* MULLIN, 2001)⁵ desenvolveram um modelo para obter a trajetória temperatura-tempo para bateladas semeadas de cristalização por resfriamento sem ter que recorrer a técnicas de otimização para determinação da melhor curva de resfriamento para obtenção de supersaturação ou taxa de nucleação constantes. Curvas de resfriamento a supersaturação constante levam à produção de cristais com maior tamanho médio e com menores coeficientes de variação na sua

⁴ MULLIN, J.W.; BROUL, M. Laboratory scale evaporative crystallizer, **Chemistry & Industry**, v. 7, p. 226-228, 1978.

⁵ ROHANI, S.; BOURNE, J. R. A simplified approach to the operation of a batch crystallizer, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 68, n. 5, p. 799-806, 1990.

distribuição de tamanhos. Para que se obtenham dados experimentais que possam ser comparados a dados de escala industrial é recomendado que o volume do reator não seja menor que 4 L, mas, mesmo assim, estes dados devem ser utilizados com cautela (MULLIN, 2001).

Finalmente, os modelos gerados a partir de dados experimentais necessitam de validação. É essencial, para que um modelo possa ser utilizado de maneira geral, demonstrar sua validade em condições diferentes das que foram utilizadas para sua construção, entretanto, nos trabalhos encontrados na literatura, nem sempre esta validação é realizada (NAGY *et al.*, 2008).

Dispersão da taxa de crescimento cristalino em cristais de sacarose

Dispersão da taxa de crescimento, em inglês *Growth Rate Dispersion* (GRD), é um fenômeno no qual cristais individuais, de mesmo tamanho inicial, aparentemente sujeitos às mesmas condições de crescimento (temperatura, supersaturação, hidrodinâmica, etc.), podem crescer a diferentes taxas. Esse fenômeno é diferente da taxa de crescimento ser dependente do tamanho, fenômeno no qual as taxas de crescimento tendem a serem maiores quanto maiores são os cristais. A equação de Abegg é citada por Nývlt *et al.* (1985) como um exemplo de equação para descrever a taxa de crescimento dos cristais se essa for uma função do tamanho dos cristais. A GRD foi inicialmente descoberta por White e Wright (1971 *apud* MULLIN, 2001)⁶ em processos de cristalização de sacarose em batelada e é aceito na maioria dos cristalizadores de sacarose (MULLIN, 2001). Diversos trabalhos na literatura têm apontado para o fato de que cristais de açúcares crescendo apresentam GRD.

Em um sistema ideal contínuo, operando em estado estacionário, sem cristais na alimentação, considerando-se mistura perfeita da suspensão, existência de um hábito cristalino apenas, sem aglomeração ou quebra de cristais e com o crescimento independente do tamanho dos cristais o desenvolvimento do balanço populacional (MULLIN, 2001) chega à expressão da Equação 13:

$$n = n^0 \cdot \exp(-L/G \cdot \tau) \quad (13)$$

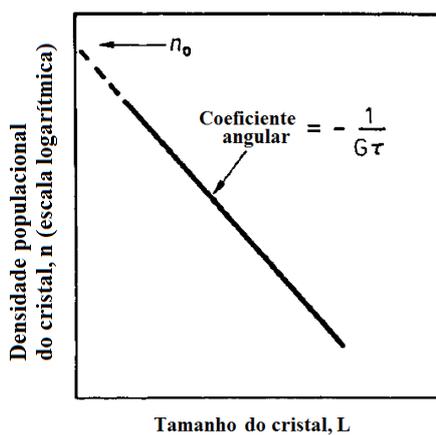
onde: n é a densidade populacional, n^0 é a densidade populacional de cristais de tamanho zero (núcleos), L o tamanho do cristal, G a taxa de crescimento constante e τ o tempo de residência. Traçando um gráfico do logaritmo da densidade populacional $\log(n(L))$ versus tamanho da partícula (L), o resultado é uma reta que cruza $L = 0$ em n^0 e com inclinação $-1/G\tau$, similar à

⁶ White, E.T.; Wright, P.G. Magnitude of size dispersion effects in crystallization, **Chemical Engineering Progress Symposium Series**, n.º. 110, v. 67, p. 81-87, 1971.

curva da Figura 2. Ou seja, em um reator contínuo ideal, sendo conhecido o tempo de residência τ , a taxa de crescimento G pode ser calculada. A taxa de nucleação pode ser expressa em função da taxa de crescimento segundo a Equação 14:

$$B^0 = n^0 \cdot G \quad (14)$$

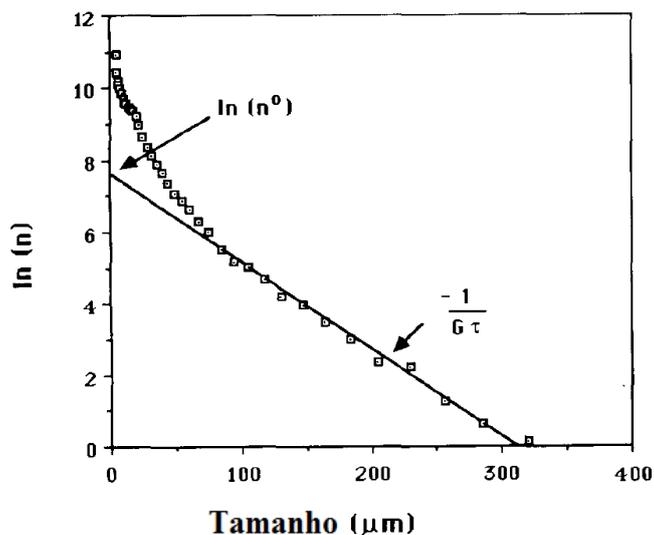
Figura 2: Curva semilogarítmica da densidade populacional *versus* tamanho da partícula para



Fonte: Traduzido de MULLIN, 2001.

Entretanto, em estudos de cristalização de sacarose, diversos trabalhos na literatura têm mostrado uma não linearidade das curvas do logaritmo da densidade populacional ($\log(n(L))$) *versus* tamanho da partícula (L). Diversos autores atribuem essa não linearidade à dispersão na taxa de crescimento do cristal (BERGLUND e DEJONG, 1990; LIANG E HARTEL, 1991). As curvas apresentam uma curvatura na região de partículas menores como na Figura 3:

Figura 3: Curva semilogarítmica da densidade populacional *versus* tamanho da partícula com desvio da idealidade.



Fonte: Traduzido de LIANG e HARTEL, 1991.

A Figura 3 mostra que o efeito da GRD é importante para tamanhos pequenos de cristais sendo menos importante para tamanhos maiores. A linha do gráfico se aproxima de uma reta nos tamanhos maiores, o que significa que a taxa de crescimento é constante. O comportamento do gráfico da Figura 3 pode ser atribuído tanto à taxa de crescimento ser dependente do tamanho ou à GRD. Os autores (LIANG E HARTEL, 1991) justificam a escolha de análises baseadas em GRD por não haver registros experimentais de crescimento dependente do tamanho em soluções de sacarose. Liang, Hartel e Berglund (1987a) estudaram a nucleação por contato de duas partículas semelhantes de sacarose e encontraram taxas constantes de crescimento, entretanto, as taxas eram diferentes para cada cristal, demonstrando adequação com a teoria de dispersão da taxa de crescimento. Diferentes partículas crescem a taxas diferentes, mas constantes, mecanismo ainda não bem entendido na literatura e bastante estudado nos últimos anos. A importância de se considerar a GRD na modelagem de cristais de sacarose é ressaltada por Berglund e deJong (1990), que citam que a não idealidade gerada pelo fato de a taxa de crescimento não ser igual para diferentes cristais pode gerar erros de modelagem que tornam os modelos inutilizáveis. O cálculo das taxas de nucleação e crescimento na presença de GRD requer a escolha apropriada do tipo de GRD que melhor ajuste os dados experimentais. Com experimentos em sistema sacarose-água em escala piloto o trabalho indicou que distribuições unimodais podem ser incapazes de descrever os dados experimentais. Na maioria dos sistemas de cristalização de sacarose o gráfico $\log(n(L))$ *versus* L resulta em uma curvatura considerável e, mesmo quando essa curvatura não é observada, a curva resultante possui um acentuado arqueamento ascendente na região de cristais pequenos.

A ocorrência de não uniformidade nas taxas de crescimento de cristais em uma população macroscópica de cristais pode ser descrita por diferentes mecanismos. A Tabela 2 apresenta alguns tipos de dispersão.

Tabela 2: Mecanismos de dispersão da taxa de crescimento cristalino.

Nome	Densidade de probabilidade	Parâmetros
Gama	$f_G(g) = \frac{1}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} g^{\alpha-1} \exp(-g/\beta)$	2: $\alpha > 0$ $\beta > 0$
Gama invertida	$f_G(g) = \frac{a^{k-1}}{\Gamma(k-1)} g^{-k} \exp(-a/g)$	2: $\alpha > 0$ $k > j + 2^*$
Gama com potência	$f_G(g) = \frac{1}{\lambda \beta_0^\gamma \Gamma(\gamma)} g^{[(\gamma/\lambda)-1]} \exp(-g^{1/\lambda}/\beta_0)$	3: $\beta_0 > 0$ $\gamma > 0$ $\lambda > 0$
Soma de dois gamas com α comum	$f_G(g) = \frac{g^{\alpha-1}}{\phi \Gamma(\alpha)} \left[\frac{1}{\beta_1^\alpha} \exp(-g/\beta_1) + \frac{(\phi-1)}{\beta_2^\alpha} \exp(-g/\beta_2) \right]$	4: $\alpha > 0$ $\beta_1 > 0$ $\beta_2 > 0$ $\phi > 0$
Soma de dois gamas invertidos com K comum	$f_G(g) = \frac{g^{-k}}{\phi \Gamma(k-1)} (a_1^{k-1} \exp(-a_1/g) + (\phi-1) a_2^{k-1} \exp(-a_2/g))$	4: $\alpha_1 > 0$ $a_2 > 0$ $\phi > 0$ $k > j + 2^*$

j é a potência do maior momento definido.

Fonte: Traduzido de BERGLUND e DEJONG, 1990.

Randolph e White (1977) propuseram que todos os cristais possuem o mesmo tempo médio de crescimento, havendo flutuações randômicas durante do crescimento do cristal. Outra possibilidade é explicada por Ramanarayanan, Berglund e Larson (1985) e propõe que cada cristal possui uma taxa intrínseca de crescimento constante, mas existe uma distribuição nas taxas. Os métodos são chamados (RAMANARAYANAN, BERGLUND E LARSON, 1985) respectivamente, de *Random Fluctuation* (RF), flutuação randômica e *Constant Crystal Growth* (CCG), crescimento cristalino constante. Quando se tem cristais grandes ou nucleação de contato o segundo modelo é adequado (BERGLUND e DEJONG, 1990). Randolph e White (1977) ajustaram um modelo a partir de batelada semeada utilizando a modelagem RF, entretanto, a grande maioria dos trabalhos na literatura obtém melhores resultados com o modelo CCG (BERGLUND e MURPHY, 1986; LIANG, HARTEL e BERGLUND, 1987b, entre outros).

Segundo Nývlt *et al.* (1985), o balanço populacional para um sistema em que se tenha GRD pode ser escrito como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial \log(V)}{\partial t} = \sum_i \frac{V_i n_i}{V} + B - D + D_G \frac{\partial^2 n}{\partial L^2} \quad (15)$$

em que os termos da equação representam, respectivamente: a mudança da densidade populacional com o tempo; os cristais crescendo para dentro e para fora de uma determinada

faixa de tamanhos dL ; a mudança de volume de suspensão ao longo do tempo; a contribuição de todas as correntes que alimentam e que são retiradas do reator e que contêm cristais; as taxas de desaparecimento (D) e surgimento (B) de cristais devido a aglomeração, quebra e nucleação e, finalmente; o último termo, relativo à GRD e no qual D_G é a difusividade das taxas de crescimento.

Berglung e deJong (1990) apresentam o modelo descrito pela Equação 16 que foi desenvolvido pelo seu grupo de pesquisa:

$$f(L) = \int_0^{\infty} \frac{1}{g \cdot \tau} \exp\left(-\frac{L}{g \cdot \tau}\right) f_G(g) dg \quad (16)$$

onde: $f(L)$ é a densidade populacional normalizada e $f(L) = n(L)/B^0 \tau$ no estado estacionário, g é a taxa individual de crescimento linear, τ é o tempo de residência médio, L é o tamanho do cristal e $f_g(g)$ é a GRD normalizada e, em princípio, pode ser de qualquer tipo. Larson *et al.* (1985) propuseram, ainda, uma normalização da Equação 16 pelos momentos da distribuição, resultando nas Equações 17 a 19:

$$m_L(j) = j! \cdot \tau^j \cdot m_G(j) \quad (17)$$

$$\text{onde: } m_L(j) = \int_0^{\infty} f(L) \cdot L^j \cdot dL \quad (18)$$

$$\text{e } m_G(j) = \int_0^{\infty} f_G(g) \cdot g^j \cdot dg \quad (19)$$

Nas Equações 17 a 19, m_L e m_G são, respectivamente, os momentos da densidade populacional normalizada e da GRD. Tais equações, normalizadas pelos momentos da distribuição, são válidas dentro das seguintes condições: crescimento não é dependente do tamanho; CCG é aplicável; e a ordem de grandeza dos cristais formados é muito maior do que a ordem de grandeza dos núcleos formados, sendo a distribuição de tamanhos iniciais desprezível. O tamanho médio pode ser calculado pela Equação 20 (BERGLUND e DEJONG, 1990):

$$Lm_{j+1,j} = (j+1)\tau \frac{m_G(j+1)}{m_G(j)} \quad (20)$$

onde: Lm é o tamanho médio. Já as taxas de nucleação e crescimento podem ser calculadas pelas Equações 21 a 23:

$$B^0 = \frac{M_T}{6\rho k_v \tau^4 m_G(3)} \quad (21)$$

$$\bar{G} = m_G(1) \quad (22)$$

$$\sigma_G^2 = m_G(2) - [m_G(1)]^2 \quad (23)$$

onde m_G é calculado através do ajuste dos dados experimentais de GRD e σ_G^2 é a variância da GRD. A Equação 21 resultará na taxa de nucleação efetiva, ou seja, apenas os núcleos que efetivamente cresceram serão contados.

Os momentos das taxas de crescimento são representados pela Equação 24:

$$m_G(j) = G^j \quad (24)$$

Quando se tem a soma de duas distribuições de dispersão (vide Tabela 2), os momentos são representados pela Equação 25:

$$m_G(j) = (1/\phi) \cdot G_1^j + (\phi-1)/\phi \cdot G_2^j \quad (25)$$

onde ϕ é o fator de ponderação da soma de duas distribuições. A substituição da Equação 25 na Equação 20 resulta na Equação 26, que é similar às equações de soma de distribuições apresentadas na Tabela 2:

$$\bar{L}_{j+1,j} = (j+1) \tau \left[\frac{G_1^{j+1} + (\phi-1)G_2^{j+1}}{G_1^j + (\phi-1)G_2^j} \right] \quad (26)$$

A Tabela 3 apresenta as equações de momento e de cálculo do tamanho médio das partículas para cada um dos modelos de dispersão.

Tabela 3: Equações dos momentos das distribuições da GRD.

Distribuição da taxa de crescimento	Momentos	Recursão para tamanho médio
Gama	$m_g(j) = \frac{\beta^j \Gamma(\alpha + j)}{\Gamma(\alpha)}$	$\bar{L}_{j+1,j} = (j + 1)(\alpha + j)\beta\tau$
Gama invertida	$m_g(j) = a^j \frac{\Gamma(k - 1 - j)}{\Gamma(k - 1)}$	$\bar{L}_{j+1,j} = \frac{(j + 1)a\tau}{(k - j - 2)}$
Gama com potência	$m_g(j) = \frac{\beta_0^j \Gamma(\gamma + j\lambda)}{\Gamma(\gamma)}$	$\bar{L}_{j+1,j} = (j + 1)\tau\beta_0^j \frac{\Gamma(\gamma + (j + 1)\lambda)}{\Gamma(\gamma + j\lambda)}$
Soma de dois gamas com α comum	$m_g(j) = \frac{1}{\phi} \frac{\Gamma(\alpha + j)}{\Gamma(\alpha)} (\beta_1^j + (\phi - 1)\beta_2^j)$	$\bar{L}_{j+1,j} = (j + 1)(\alpha + j)\tau \left[\frac{\beta_1^{j+1} + (\phi - 1)\beta_2^{j+1}}{\beta_1^j + (\phi - 1)\beta_2^j} \right]$
Soma de dois gamas invertidos com K comum	$m_g(j) = \frac{1}{\phi} \frac{\Gamma(k - 1 - j)}{\Gamma(k - 1)} (a_1^j + (\phi - 1)a_2^j)$	$\bar{L}_{j+1,j} = \frac{(j + 1)\tau}{(k - j - 2)} \left[\frac{a_1^{j+1} + (\phi - 1)a_2^{j+1}}{a_1^j + (\phi - 1)a_2^j} \right]$

Fonte: Traduzido de BERGLUND e DEJONG, 1990.

As distribuições Gama (LIANG e HARTEL, 1991) ou a soma entre a distribuição Gama e Gama Invertida (BERGLUND e LARSON, 1984; LIANG, HARTEL e BERGLUND, 1987a; BERGLUND e DEJONG, 1990; RAMANARAYANAN, BERGLUND e LARSON, 1985; BERGLUND e DEJONG, 1990) são as que melhor descrevem o comportamento da GRD da sacarose. Gupta e Bhatia (1993) sugerem a utilização de um modelo unimodal de representação da GRD e Dohl e Follner (1992) estudaram a influência do campo elétrico no crescimento de cada uma das faces dos cristais de sacarose.

Ao longo deste texto é possível observar a modelagem matemática da cristalização de sacarose utilizando modelos que englobam ou não a dispersão na taxa de crescimento em sua matemática. Todavia, Sgualdino *et al.* (1996) atentam para a importância de se ter cuidado com a interpretação dos dados obtidos, pois, apesar de existirem diversos trabalhos na literatura sobre a GRD em crescimento de cristais de sacarose, a interpretação desses dados é, em geral, pouco desenvolvida e deve ser efetuada cuidadosamente. Isso ocorre devido à dificuldade em explicar teoricamente resultados obtidos em laboratório e generalizá-los por fundamentos que ainda são pouco conhecidos. Existem alguns aspectos fundamentais que devem ser considerados em um estudo prévio, antes de se considerar a existência de GRD em cristais de sacarose. Devem ser analisadas as características superficiais das faces do cristal, a predição do crescimento teórico dos cristais, a influência da temperatura e supersaturação no crescimento, a estrutura da solução supersaturada de sacarose pura e das soluções industriais, a hidrodinâmica em volta do cristal, os mecanismos de crescimento, a inclusão de cor nos cristais, os possíveis defeitos dos cristais, um modelo de difusão mássica, a nucleação secundária, e, finalmente a possibilidade de GRD dependente da DTC. Esse estudo detalhado deve ser realizado antes de se considerar a existência de GRD.

2.1.4 Cristalização da sacarose na presença de impurezas

A presença de impurezas em solução durante um ensaio de cristalização pode afetar o sistema das mais diversas formas. A presença de partículas insolúveis pode modificar a nucleação (partículas de poeira, por exemplo, podem induzir a nucleação primária heterogênea). A presença de partículas solúveis pode causar muitos efeitos. Por exemplo, partículas solúveis podem afetar o tempo de indução, as condições de equilíbrio (como a própria solubilidade) e as condições de adsorção das moléculas em solução. Podem ainda ocasionar reações químicas e formação de complexos. Efeitos podem ser sentidos nas taxas de crescimento também, aumentado ou diminuindo, ou mesmo tornando-as seletivas e modificando o hábito cristalino. Qualquer material que não seja o material que está sendo cristalizado é considerado impureza. Alguns dos principais estudos da literatura a respeito das impurezas e suas influências na cristalização da sacarose são discutidos a seguir.

Influência de impurezas nos cristais formados

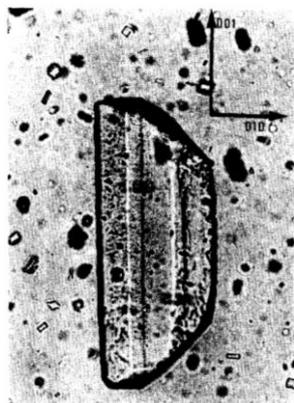
Diversos trabalhos na literatura tratam de fatores que podem afetar a qualidade do produto final. Mantovani, Vaccari e Accorsi (1986), Mantelatto (2005) e outros autores estudaram a influência que as impurezas contidas em uma solução de sacarose não tratada podem ter na cristalização desse soluto, concluindo que, devido às interferências das impurezas, não é possível produzir açúcar de pureza adequada utilizando-se soluções de cana-de-açúcar sem tratamento prévio. Outros trabalhos na literatura contrariam tal afirmação, tendo conseguido produzir açúcar branco a partir de soluções sem tratamento prévio (Bubnik, Kadlec e Hinkova (2003) conseguiram seus melhores resultados realizando microfiltração do caldo previamente à cristalização e Sgualdino *et al.* (1996) utilizaram resfriamento brando de solução sem nenhum tratamento prévio).

A presença de impurezas na solução de sacarose afeta a interface cristal água-mãe e podem, tais impurezas, interagirem com as faces dos cristais, ocasionando alterações na taxa de crescimento e na morfologia dos cristais formados. Misturas sacarose-sal, por exemplo, podem formar um complexo amorfo (VANHOOK, 1948). As impurezas podem, também, alterar o comportamento de degradação térmica e alcalina das soluções de sacarose. Segundo Richards (1988), as impurezas glicose e frutose aumentam as taxas de degradação da sacarose, tendo a frutose maior efeito, a presença de NaCl diminui as taxas de hidrólise enquanto o carbonato de sódio deixa a sacarose totalmente estável, não tendo sido observados nem mesmo traços dos produtos de hidrólise da sacarose durante as mais de quatro horas de ensaio.

Sgualdino *et al.* (1996) citam a rafinose como modificador de hábito cristalino, fazendo-o ficar alongado. A presença de glicose e frutose na solução pode prover a produção de

um cristal de sacarose incomum como o da Figura 4.

Figura 4: Cristal de sacarose formado na presença de frutose e glicose.



Fonte: SGUALDINO *et al.*, 1996.

Lionnet (1998a) estudou as modificações de hábito cristalino promovidas por diversas substâncias orgânicas e inorgânicas. Os resultados experimentais de cristalização por evaporação em escala piloto ainda foram utilizados para testar um modelo de incorporação das impurezas nos cristais de sacarose. O modelo desenvolvido demonstrou (LIONNET, 1998b) que a taxa de transferência de impurezas foi capaz de descrever como essas penetram no cristal de sacarose, sendo a essa transferência sensível às condições da cristalização e à espécie de impureza. O efeito da viscosidade é citado como complexo, entretanto, os autores concluem que altas viscosidades diminuem as taxas cristalização de sacarose.

Vanhook (1966) e mais recentemente Sgualdino *et al.*(1998) notaram uma velocidade menor de cristalização e mudança no hábito cristalino da sacarose na presença de impurezas. Faria *et al.* (2003) estudaram a morfologia de cristais aglomerados de sacarose por análise de imagens tendo testado a influência de diversas impurezas em solução, na morfologia dos cristais de sacarose formados por cristalização.

Influência na supersaturação crítica

Impurezas, solúveis e/ou insolúveis presentes em solução podem afetar a solubilidade (assunto que será discutido a seguir na seção 2.2.1), e outros fatores como a temperatura em que ocorre a nucleação espontânea em um processo de cristalização por evaporação; o tempo de indução, tempo que a solução leva para formar os primeiros cristais, alterando, portanto, a largura da zona metaestável da solução, ou sua supersaturação crítica.

Frew (1973) apresenta uma expressão para o cálculo da supersaturação crítica em função da temperatura e grau de pureza do açúcar em solução, apresentada pela Equação 27:

$$S^{m\acute{a}x} = 1,129 - 0,284 (1 - Pur) + [2,333 - 0,0709 \cdot (T - 60)] \cdot (1 - Pur)^2 \quad (27)$$

onde: $S^{m\acute{a}x}$ é a supersaturação crítica (razão de supersaturação no limite da zona metaestável), Pur é a fração mássica de sacarose no açúcar total em solução e T é a temperatura em °C.

Influência nas cinéticas de cristalização

Estudos sobre a influência da presença de impurezas nas cinéticas de cristalização da sacarose são encontrados de longa data. Em 1962, Albon e Dunning (1962) efetuaram uma comparação entre crescimento cristalino em soluções puras e na presença de rafinose. Mesmo traços de impureza são suficientes para gerar diferenças perceptíveis nos cristais. Quanto maiores as quantidades de rafinose, menores as velocidades de crescimento de sacarose e, ainda, menor a energia de formação do núcleo cristalino.

O efeito das impurezas pode ser confundido com o da viscosidade da solução, já que um aumento na quantidade de impurezas de determinada solução pode aumentar sua viscosidade. Por isso, em 1967, Smythe (1967) realizou um estudo utilizando velocidades de agitação bastante altas, visando eliminar o efeito da viscosidade, reportando decréscimo nas velocidades de crescimento dos cristais em função da quantidade de impurezas em solução.

Kubota e Mullin (1995) desenvolveram um modelo matemático para determinação da cinética de crescimento do cristal na presença de impurezas. A efetividade da influência da impureza no crescimento cristalino pode ser representada por dois fatores: um fator de adsorção (θ_{EQ}) ou um fator de efetividade (α). A inclusão do fator de efetividade no modelo visa fazer com que esse leve em consideração a habilidade das impurezas em suprimir o crescimento cristalino. O modelo é descrito pela Equação 28:

$$(G/G_0) = 1 - [\alpha \cdot K \cdot x / (1 + K \cdot x)] \quad (28)$$

na qual G é a taxa de crescimento cristalino, o índice 0 significa solução pura, K é a constante de Langmuir e x é a concentração de impurezas na solução, representado pela sua fração molar. O modelo mostrou-se capaz de descrever a cinética de cristalização de casos reportados previamente na literatura para os quais era necessário um modelo diferente para cada, tendo sido aplicado aos dados de Albon e Dunning (1962) de influência da presença de rafinose no crescimento de sacarose. Segundo Kubota e Mullin (1995), α é bem maior que um para esse caso. O parâmetro α , segundo os autores, é dependente da supersaturação, ou seja, a velocidade de crescimento para uma concentração de impurezas constante muda com a supersaturação. A conclusão da análise dos dados é a alteração do efeito da força motriz da cristalização em soluções com ou sem impurezas, ou seja, os mecanismos de crescimento cristalino devem ser

diferentes na presença de impurezas.

A Equação 29 apresenta um modelo de adsorção competitiva, no qual o soluto cristalizando e a impureza disputam a superfície do cristal existente e a ocupação de um espaço energeticamente favorável nas superfícies (MARTINS, ROCHA e REIN (2005a), MARTINS, ROCHA e REIN, 2005b, MARTINS, ROCHA e REIN, 2006).

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \beta \frac{k_i c_i}{k_i c_i + kS + 1} \quad (29)$$

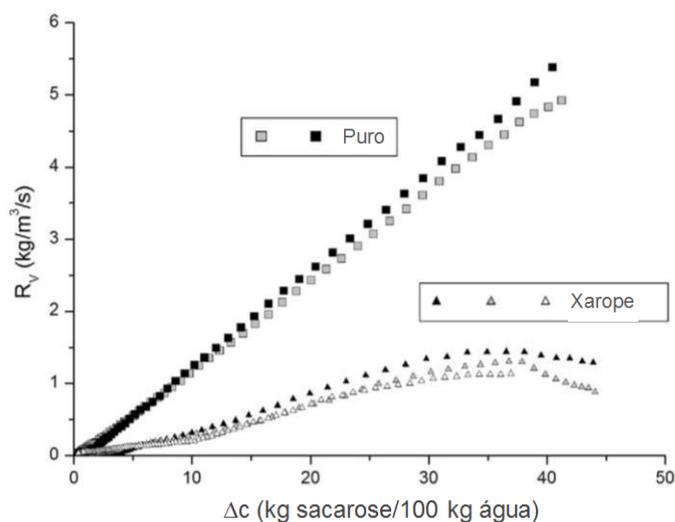
onde R é a taxa de crescimento perpendicular à superfície do cristal, o índice 0 representa solução pura, β é um parâmetro de efetividade da impureza, k é a constante de Boltzmann, c_i é a concentração de impurezas, S é a razão de supersaturação e k_i é um parâmetro do modelo. De acordo com as teorias clássicas de crescimento, a taxa de crescimento varia na mesma proporção (inversa) que o número de moléculas de impurezas adsorvidas. Para uma dada superfície, a atividade da impureza reflete a tendência de substituir o soluto cristalizando nos sítios ativos e é medido pelo parâmetro β . Quando β é maior que 1 a fração de sítios ativos ocupados pelas impurezas é maior que a superfície, o que pode levar a uma supressão do crescimento cristalino abaixo do limite crítico dado pela Equação 30, na qual S_c é a razão de supersaturação na qual a taxa de crescimento é igual a zero por influência das impurezas. Para β menor que 1, o crescimento pode ser diminuído pela presença de impurezas mas não suprimido. O valor médio obtido para o parâmetro é de 0,90, o que confirma o efeito de as impurezas diminuírem as taxas de crescimento cristalino conforme predito pela literatura. O modelo é considerado robusto pelos autores podendo ser utilizado em indústrias de açúcar.

$$S_c = \frac{k_i c_i (\beta - 1) - 1}{k} \quad (30)$$

Em 2007, os autores propuseram (MARTINS e ROCHA, 2007) um modelo de crescimento espiral e uma taxa de crescimento dependente do tamanho do cristal para as mesmas condições hidrodinâmicas. Os resultados deste estudo mostraram que o crescimento de cristais de sacarose é independente do tamanho do cristal. Os autores obtiveram dados de cinética de crescimento de cristais de sacarose na presença de impurezas a partir de experimentos em escala piloto de cristalização por evaporação (MARTINS *et al.*, 2009) e descrevem uma velocidade baixa de crescimento logo após a semeadura e, na presença de impurezas como frutose, glicose e fécula, maiores taxas de crescimento são encontradas em supersaturações intermediárias. A partir de resultados de experimentos com supersaturação constante em diversos níveis, os autores mostram que a presença de impurezas diminui a

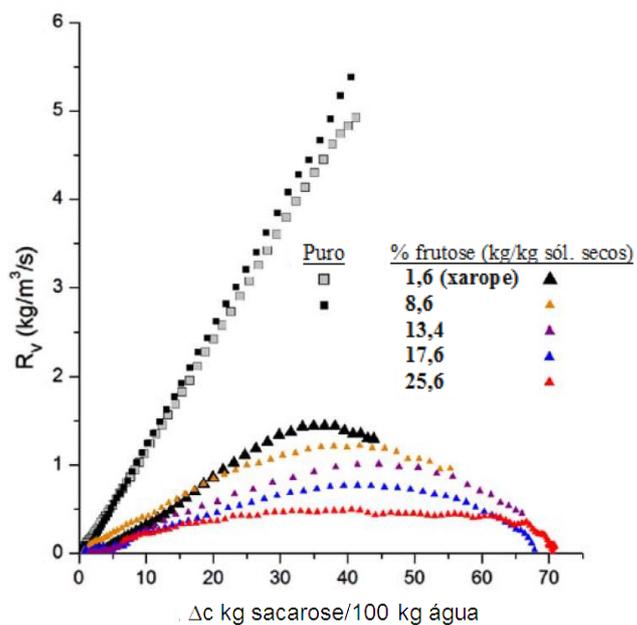
velocidade de crescimento e cria um máximo de crescimento em supersaturações intermediárias (Figura 5), havendo uma relação clara entre a concentração de impurezas e a variação das taxas de crescimento, como mostrado na Figura 6. As taxas de crescimento são expressas em termos da massa depositada por unidade de tempo por unidade de volume.

Figura 5: Taxas de crescimento cristalino de sacarose (expressas em massa por unidade de tempo por unidade de volume), R_V , em soluções puras e em xaropes de cana-de-açúcar.



Fonte: Traduzido de MARTINS *et al.*, 2009.

Figura 6: Influência da presença de frutose na taxa de crescimento (expressas em massa por unidade de tempo por unidade de volume), R_V , de cristais de sacarose.



Fonte: Traduzido de MARTINS *et al.*, 2009.

Ferreira, Faria e Rocha (2008 e 2009) mostraram que a adsorção de impurezas é dependente da taxa de crescimento do cristal e é extremamente influenciada pelas propriedades da superfície do cristal. Cristais com alta rugosidade na superfície possuem baixas taxas de adsorção de impurezas. Os autores compararam o efeito de impurezas com o efeito da rugosidade no crescimento de cristais de sacarose e a conclusão é que a rugosidade pode agir como uma impureza forte, influenciando as taxas de crescimento. Ferreira *et al.* (2011) combinaram a utilização de análises por imagens com a cinética de cristalização para avaliar o efeito na morfologia do cristal de sacarose de impurezas como CaCl₂, D-frutose, e D-glicose.

A revisão da literatura mostra que existem diversos modelos matemáticos de cinéticas de cristalização de sacarose em soluções aquosas impuras, entretanto, a modelagem está longe de estar estabelecida. Modelos confiáveis podem ser obtidos somente se forem levadas em consideração as cinéticas de nucleação, crescimento e aglomeração (eventualmente quebra) dos cristais, pois cada um desses mecanismos é relevante para o resultado final obtido (GEORGIEVA, MEIRELES E AZEVEDO, 2003). Segundo Van der Poel, Schiweck e Schwartz (1998), a formação de aglomerados em soluções de sacarose puras é um fato esperado. Genie (1962 *apud* VAN DER POEL, SCHIWECK e SCHWARTZ, 1998)⁷ cita que a formação de aglomerados em soluções de sacarose ocorre pela atração entre cristais decorrente da diminuição da pressão osmótica na vizinhança de um cristal em crescimento. Em soluções impuras, essa diminuição pode ser bem menor ou desprezível, pois a pressão osmótica pode ser muito mais controlada pelos sais ou outros tipos de impurezas em solução do que pela sacarose em si. Portanto, a formação de aglomerados é esperada em soluções puras, entretanto espera-se que o efeito seja menor em soluções impuras. A aglomeração ocorre, por exemplo, em cristais de paracetamol, somente em cristais menores do que 100 µm (FUJIWARA *et al.*, 2002) e o grau de supersaturação e o grau de agitação da solução são variáveis que devem influenciar diretamente a formação de aglomerados. Semeadura feita com cristais maiores pode ajudar a diminuir ou evitar formação de aglomeração (FUJIWARA *et al.*, 2002). Além da aglomeração, a quebra de cristais pode ser importante em um processo de cristalização. Randolph (1969) desenvolveu um modelo de quebra de cristais que é dependente do tamanho dos cristais e pode ser utilizado se esse efeito for notadamente importante no desenvolvimento do processo de cristalização de sacarose.

Em suma, o estudo da cristalização de sacarose é bastante antigo e bastante vasto na literatura. Existem diversos modelos de equações e estratégias de ajustes de parâmetros a partir de dados experimentais para determinação das cinéticas de nucleação e crescimento

⁷ Genie, G, **Zuckerindustrie**, v. 87, p. 557-562, 1962.

aplicados a açúcares e métodos que não são específicos, mas que podem ser estudados também.

2.2 Equilíbrio sólido-líquido

O equilíbrio sólido-líquido (ESL) é de fundamental importância para estudos de cristalização, pois é responsável pela solubilidade de determinado soluto no solvente. O termo solubilidade, em geral, se refere ao ESL da solução na região de temperaturas entre o ponto de fusão e o de ebulição da solução. Solubilidade é a concentração de saturação do soluto naquele determinado solvente. As características da solubilidade de um determinado soluto no solvente específico possuem considerável influência na escolha do método de cristalização. Serão discutidos a seguir, aspectos da literatura do ESL e sua aplicação na solubilidade da sacarose em soluções aquosas. A presença de impurezas na solução influencia a solubilidade do soluto no solvente, portanto, a influência de impurezas na solubilidade de sacarose é de fundamental importância e será discutida também. Finalmente, será tratada a modelagem matemática do ESL.

2.2.1 Solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras e impuras

A cristalização de sacarose a partir de sua solução aquosa é conhecida de longa data assim como dados de solubilidade da sacarose em água estão presentes na literatura, com dados desde a década de 1940 (TAYLOR, 1947). As Equações 31 e 32 são baseadas em dados experimentais da literatura e são recomendadas pela *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (ICUMSA) para descrever a solubilidade da sacarose em soluções aquosas até 100°C e de 100 a 145°C, respectivamente:

$$w_S = 64,447 + 0,08222 \cdot T + 1,66169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,558 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (31)$$

$$w_S = 71,0615 + 0,053625 \cdot T + 0,000655303 \cdot T^2 \quad (32)$$

onde w_s é a porcentagem em massa de sacarose solúvel e T é a temperatura em °C.

A solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras é um tema bem mais complexo e não consolidado na literatura. Martins *et al.* (2009) citam a dificuldade em se desenvolver um modelo genérico para modelagem de soluções impuras de sacarose, apto ao cálculo do equilíbrio sólido-líquido de soluções de diferentes fontes (beterraba ou cana-de-açúcar) e de diferentes localidades no mundo, sendo necessário um estudo específico para cada solução que se deseja trabalhar. Segundo os autores, os tipos e concentrações de impurezas

$$(S/W)_{sat} = D \cdot Z / (100 - Z) \quad (34)$$

onde $(S/W)_{sat}$ é a massa de açúcar solúvel por massa de água e Z é análogo ao w_s das Equações 31 e 32, calculado, entretanto, pela Equação 35:

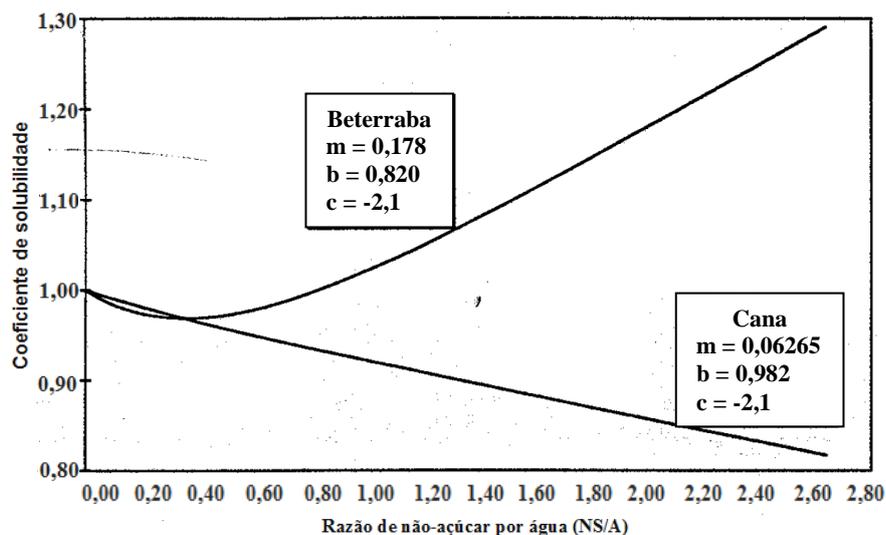
$$Z = 64,407 + 0,07251 \cdot T + 0,002057 \cdot T^2 - 9,035 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (35)$$

Outra equação bastante utilizada é a proposta por Vavrincz (1978), representada pela Equação 36:

$$S_{sat} = m \cdot m_I/m_W + b + (1 - b) \cdot \exp(-c \cdot m_I/m_W) \quad (36)$$

na qual S_{sat} é a solubilidade, m_I e m_W são, respectivamente, as massas de impurezas e de água e m , b e c são constantes específicas das impurezas em solução. Os valores dessas constantes são disponíveis na literatura, entretanto, variam de um estudo para o outro. Van der Poel, Schiweck e Schwartz (1998) citam os valores 0,178, 0,820 e -2,1, respectivamente (obtidos a partir de soluções de xarope de beterraba), Georgieva, Meireles e Azevedo (2003) utilizam os valores 0,1, 0,4 e 0,24 em um estudo de cristalização (valores obtidos a partir de soluções de xarope de cana-de-açúcar da Europa) e Rozsa (2000) cita que os valores de 0,178, 0,820 e -2,1 são valores típicos para xaropes de beterraba enquanto os valores 0,06265, 0,982 e -2,1 são os valores que melhor ajustam a solubilidade a partir de soluções de cana-de-açúcar. A Figura 8 ilustra a diferença de comportamento das soluções de beterraba e de cana-açúcar:

Figura 8: Coeficiente de solubilidade da sacarose em função da concentração de não-açúcares em caldos de beterraba e de cana-de-açúcar.



Fonte: Traduzido de ROZSA, 2000.

Existem na literatura diversos outros estudos detalhados demonstrando a influência de impurezas em xaropes (DAHLBERG e BENNET, 1951; VACCARI *et al.*, 1993) e impurezas específicas em caldos sintéticos na solubilidade de sacarose (VAVRINECZ, 1978/1979 *apud* VAN DER POEL, SCHIWECK E SCHWARTZ, 1998⁸; BUBNIK e KADLEC, 1992; entre outros).

2.2.2 Modelagem termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido

Um valor medido experimentalmente, mesmo que aproximado, geralmente é mais confiável do que um valor estimado. Medidas precisas de equilíbrio, no entanto, demandam laboratórios específicos e habilidades em trabalhar nos equipamentos e pode ser necessário muito tempo para se atingir o equilíbrio. Podem ser necessárias, ainda, muitas medidas individuais para cobrir adequadamente o intervalo das variáveis. Por isso, sempre haverá a necessidade de métodos para predição do equilíbrio que possam superar essas dificuldades. Há que se ter em mente, no entanto, que outros tipos problemas podem vir a ocorrer com a utilização desses métodos (MULLIN, 2001).

A Equação de Nývlt (NÝVLT *et al.*, 1985), Equação 37, é uma equação bastante utilizada para ajuste da solubilidade de um soluto qualquer em solvente puro ou mesmo em solvente misto. Os três parâmetros dessa equação devem ser ajustados a partir dos dados experimentais.

$$\ln(x_1) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \cdot \ln(T) \quad (37)$$

Na Equação 37, x_1 é a fração molar do soluto, A_1 , A_2 e A_3 são parâmetros ajustáveis e T é a temperatura da solução em Kelvin. Valores das constantes A_1 , A_2 e A_3 , por vezes chamadas de A , B e C , são tabelados e encontram-se disponíveis na literatura para diversas soluções. Expressões semelhantes são encontradas na literatura (Hubert *et al.*, 1995; Ren *et al.*, 2003 *apud* Wang *et al.*, 2004⁹; Wang *et al.*, 2004; Wang e Wang, 2004; Hao, Wang e Wang, 2004; Wang e Cheng, 2005; Zhao *et al.*, 2005, entre outros) como Expressão de Apelblat com referência a um artigo de 1993 (Apelblat, 1993 *apud* Hubert *et al.*, 1995¹⁰).

⁸ VAVRINECZ, G. **Sugar technology Reviews**, 6, 163-190, 1978/79.

⁹ Ren, B. Z.; Li, C.; Yuan, X. L.; Wang, F. A. Determination and Correlation of Melamine Solubility. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* 2003, 54, 1001-1003.

¹⁰ Apelblat, A. Activity and Osmotic Coefficients in Electrolyte Solutions at Elevated Temperatures. *AIChE J.* 1993,39 (5), 918-923.

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

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (38)$$

onde n_i representa o número de moles do componente i . A partir desse conceito, diversos modelos foram desenvolvidos relacionando a *energia de excesso de Gibbs* com a composição, sendo que todos eles contêm parâmetros ajustáveis que, ao menos em princípio, dependem da temperatura. Alguns desses modelos, como Margules com 2, 3 e 4 parâmetros, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC são apresentados por Poling, Prausnitz e O'Connell (2004). Esses modelos não são aplicáveis a soluções de eletrólitos; essas soluções possuem modelos específicos que não serão tratados nesse estudo. Os coeficientes de atividade podem ser determinados: (1) pela teoria da solução regular, (2) pela teoria da dissolução infinita, (3) pela solubilidade mútua dos líquidos ou (4) por métodos preditivos.

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

Todos os modelos citados necessitam, para que se possa ajustar os seus parâmetros, de dados experimentais, que podem não estar disponíveis na literatura. Para superar essas dificuldades, foram desenvolvidos métodos de predição por decomposição de grupos. Dentre esses, o modelo UNIFAC é o mais utilizado. O modelo utiliza dados de equilíbrio de

fases existentes para determinação do equilíbrio em sistemas nos quais dados experimentais não estão disponíveis. O modelo baseia-se na ideia de que os coeficientes de atividade em uma mistura estão relacionados com as interações entre os grupos estruturais. As vantagens desse modelo são essencialmente a redução considerável nos esforços experimentais produzindo dados de coeficientes de atividade através de interações entre pares de grupos estruturais em sistemas de não-eletrólitos e a utilização de parâmetros de sistemas já estudados para sistemas não estudados que contém os mesmos grupos funcionais (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004). Modelos baseados no UNIQUAC e UNIFAC foram utilizados pela literatura para a modelagem do ESL de soluções de sacarose e serão detalhados a seguir.

O modelo UNIQUAC

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

A contribuição combinatorial é expressa pela Equação 39 (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004):

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (39)$$

onde:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (40)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (41)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \text{sendo } z = 10 \quad (42)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} R_k \quad (43)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} Q_k \quad (44)$$

sendo que, r_i e q_i são parâmetros calculados a partir do somatório dos termos referentes ao volume, R_k , e à área de superfície, Q_k , das moléculas.

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

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum \theta_i \tau_{ji} \right) - \sum \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (45)$$

onde:

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (46)$$

sendo a_{ij} o parâmetro que representa a interação binária entre as moléculas presentes na solução.

Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) propuseram uma modificação no método UNIQUAC, na qual a contribuição combinatorial passa a ser calculada pela Equação 47:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (47)$$

onde:

$$\varphi_i = \frac{x_i \cdot R_i^p}{\sum_j x_j \cdot R_j^p} \quad (48)$$

sendo:

$$p = 2/3 \quad (49)$$

Esta modificação na contribuição combinatorial é bastante utilizada na literatura tanto em cálculos utilizando modelos baseados no UNIQUAC (PERES e MACEDO, 1996), quanto em modelagens utilizando modelos baseados no UNIFAC (KURAMOCHI *et al.*, 1997; PERES e MACEDO, 1997; TSAVAS *et al.*, 2004, entre outros) que será detalhado a seguir.

O modelo UNIFAC

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

A contribuição combinatorial é a mesma do modelo UNIQUAC, descrito pela Equação 39 (ou no modelo modificado, calculado pela Equação 47). A contribuição residual é expressa pela Equação 50 (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004):

$$\ln \gamma_i^r \sum_{k=1}^n v_k^i \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (50)$$

onde:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^n \Psi_m \tau_{mk} \right) - \sum_{m=1}^n \frac{\Psi_m \tau_{mk}}{\sum_{p=1}^n \Psi_p \tau_{pm}} \right] \quad (51)$$

$$\Psi_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{p=1}^n Q_p X_p} \quad (52)$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^n v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^n \sum_{p=1}^n v_p^{(j)} x_j} \quad (53)$$

$$\tau_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (54)$$

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

Portanto, para cada grupo existente em solução, deverão ser obtidos os valores de R_k , Q_k e das interações entre os grupos, a_{mn} . O modelo UNIFAC é bastante utilizado, de modo que são encontrados facilmente na literatura os valores para os parâmetros dos grupos, inclusive para os grupos pertencentes às soluções contendo açúcares.

2.2.3 Aplicação para soluções de açúcares

O modelo UNIFAC, assim como o UNIQUAC, pode ser utilizado para o cálculo de diversos tipos de equilíbrios. É comum encontrar, na literatura, variações das equações dos modelos para determinados tipos de aplicações. Parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC são encontrados em Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) e em revisões e extensões publicadas temporariamente por diferentes autores. Quando se estuda soluções de açúcares, a modelagem termodinâmica não é um trabalho simples devido ao comportamento complexo dessas moléculas em solução, seja pelo equilíbrio químico que a formação de tautômeros que alguns açúcares podem apresentar em solução, seja pelas forças

associativas geradas pelas hidroxilas presentes na solução.

Desde a década de 1990 vêm surgindo modelos para descrição do equilíbrio de fases de soluções contendo açúcares, que podem ser aplicados no cálculo de biorreatores e em processos de separação como cristalização, evaporação, extração, etc. Alguns autores utilizam equações de estado (por exemplo, Abderafi e Bounahmidi (1994) utilizam Peng-Robinson), outros (CATTÉ *et al.*, 1994 e PERES e MACEDO, 1996) se baseiam no modelo UNIQUAC, mas, em geral, os modelos utilizados são por contribuição de grupos, baseados no UNIFAC (CATTÉ; DUSSAP e GROS, 1995; PERES e MACEDO, 1997; KURAMOCHI *et al.*, 1997; SPILIOTIS e TASSIOS, 2000, entre outros), principalmente devido ao seu caráter preditivo.

ABED *et al.* (1992) e GABAS e LAGUÉRIE (1993) propuseram a criação de novos grupos do modelo UNIFAC para representar as moléculas de açúcares. A intenção era não dissociar totalmente a molécula de açúcar devido às proximidades entre os grupos funcionais que nela se encontram. As interações entre grupos são importantes para as interações do componente. Em 1995, foi desenvolvido um modelo (CATTÉ, DUSSAP e GROS, 1995) que leva em consideração tanto o equilíbrio químico (conformacional e solvatação) quanto o equilíbrio físico, sendo esse último baseado em um modelo UNIFAC modificado (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987). Com a criação desses novos grupos, esses modelos se tornam aptos a distinguir entre isômeros como glicose e frutose, por exemplo. Os grupos desenvolvidos por CATTÉ, DUSSAP e GROS (1995) foram utilizados posteriormente, em 1997, para a criação de um dos modelos de cálculos mais conhecidos da literatura, chamado de P&M-UNIFAC. Esse modelo é baseado no mesmo UNIFAC modificado, mas com novos parâmetros de interação entre os grupos de decomposição dos açúcares, da água e de álcoois, além de um novo grupo referente às hidroxilas dos açúcares, o OH_{ring} .

Em 1996, Peres e Macedo (1996) realizaram o ajuste dos parâmetros de interação do modelo UNIQUAC com uma conhecida modificação (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) no cálculo da contribuição combinatorial. O modelo (chamado de P&M-UNIQUAC) foi comparado pelos próprios autores (MACEDO e PERES, 2001) a outros existentes na literatura, obtendo bons ajustes para o ESL de soluções de diversos açúcares nos solventes água, etanol, metanol e suas misturas binárias. Dados de ELV calculados pelo modelo foram apresentados também, mas apenas para soluções aquosas.

Outro modelo baseado no UNIFAC foi proposto objetivando o cálculo dos coeficientes de atividade de bioquímicos em água, incluindo açúcares (KURAMOCHI *et al.*, 1997). O modelo também se baseou na criação de novos grupos e o cálculo do coeficiente de atividade foi dividido em *short-range*, que é a interação física representada pelo UNIFAC modificado (LARSEN, RASMUSSEN e FREDENSLUND, 1987), e *long-range*, que são as

interações íon-íon que permitem ao modelo ser aplicado a soluções com eletrólitos. O modelo ficou conhecido como Bio-UNIFAC.

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

Posteriormente, em 2003, foi proposto um novo modelo (FERREIRA; BRIGNOLE; MACEDO, 2003) que utiliza a decomposição por grupos de Catté, Dussap e Gros (1995). Apesar de utilizar os mesmos grupos, a maneira de se decompor as moléculas de açúcar nesse modelo é diferente, sendo cada açúcar representado pela forma tautomérica presente em maior quantidade na solução aquosa. Esse modelo (chamado de A-UNIFAC) utiliza, além das contribuições combinatorial e residual tradicionais do UNIFAC, a contribuição associativa, presente em fluidos com forças atrativas altamente dirigidas. A contribuição associativa é atribuída pelos autores aos grupos hidroxila presentes na solução. Cada componente possui um número de componentes associativos $\nu^{\text{OH},i}$, que é uma estimativa do número de grupos hidroxila que podem associar-se entre si. No caso dos açúcares, o número é diferente do total de hidroxilas presentes nas moléculas, pois apenas parte delas podem se associar ao mesmo tempo. O modelo apresentou bons ajustes para temperaturas de ebulição e de congelamento, para coeficientes osmóticos e para equilíbrio sólido-líquido de diversos tipos de açúcares em diferentes solventes, incluindo água e álcoois como etanol, metanol, 1-propanol e 1-butanol. Foram apresentados ajustes de ELV de soluções aquosas de diversos açúcares, incluindo soluções binárias, ternárias e quaternárias.

Finalmente, em 2004, seguindo a linha de pesquisa do S-UNIFAC foram propostas modificações nesse modelo, criando o mS-UNIFAC (TSAVAS *et al.*, 2004). Esse modelo é uma extensão do anterior, com utilização de novos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros de interação. O modelo antigo era baseado no LLE-UNIFAC (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981) enquanto o mS-UNIFAC é baseado no UNIFAC modificado (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987). Essa é uma forma de estender o modelo para um intervalo maior de temperaturas, já que o LLE-UNIFAC utilizava dados de 10 a 40°C, enquanto os UNIFACs tradicionais possuem intervalos bem

maiores. O modelo foi estendido para utilização com ácidos, ésteres e derivados, como ésteres de açúcares. A representação por grupos de monossacarídeos é feita através da introdução do grupo $CHOH_{SUGAR}$ e seus subgrupos, sendo cada um dos açúcares representado pela forma tautomérica predominante em solução aquosa.

Modelos com parâmetros ajustados necessitam de dados experimentais confiáveis para bom ajuste de seus parâmetros de interação, resultando em boa predição. Por outro lado, métodos preditivos podem ser utilizados em condições diferentes das que foram utilizadas no ajuste de seus parâmetros. Nesse tipo de aplicação, há que se avaliar a qualidade da capacidade de predição do modelo. Os modelos referenciados acima já haviam sido avaliados para obtenção dos equilíbrios sólido-líquido (Crestani *et al.*, 2013) e líquido-vapor (Crestani *et al.*, 2011) de soluções aquosas de frutose e ternárias água/etanol/frutose.

2.3 Monitoramento da cristalização

Um dos desafios de se estudar processos de cristalização está nos sensores e suas limitações. Para o monitoramento de um cristalizador necessita-se da medição da temperatura e concentração da solução e, ainda, de informações de tamanho e forma dos cristais. A concentração e a temperatura da solução devem ser medidas precisamente para se especificar as cinéticas de nucleação e crescimento, pois essas cinéticas são função da supersaturação da solução. Os métodos mais comuns para medição da concentração da solução são refratometria, densitometria, condutividade, calorimetria e absorvância UV, principalmente empregada em processos de cristalização de proteínas. Um método que vem sendo utilizado cada vez mais nos últimos anos é o monitoramento da solução por um sensor de espectroscopia conhecido como ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared*) (BRAATZ *et al.*, 2002). Braatz *et al.* (2002) citam diversos exemplos de utilização de cada um desses sensores.

Para monitoramento da suspensão, ou seja, da concentração e distribuição de tamanhos dos cristais (DTC), um dos métodos mais promissores é o método de medição por reflexão de laser. Entretanto, esse tipo de sensor mede uma característica unidimensional da partícula, tendo como resposta a Distribuição de Comprimentos de Corda (DCC) das partículas em suspensão. Diversas dificuldades são encontradas na utilização desse tipo de sensor, entre elas a correta maneira de utilizar esses comprimentos de cordas e a conversão das DCC em DTC, pois apenas esta última pode ser adequadamente utilizada no desenvolvimento de um modelo de cristalização. No caso de se efetuar a conversão das medidas, o método utilizado para realizar este trabalho deve ser cuidadosamente estudado, para não ser essa conversão a gerar erros que possam ser prejudiciais aos estudos do processo de cristalização. Outro exemplo de medição que fornece resultados em tempo real são os métodos por processamento de

imagens (PVM) (FERREIRA *et al.*, 2011). As principais dificuldades em se utilizar essa técnica são a obtenção de imagens de qualidade e que sejam representativas da distribuição dos cristais em suspensão. Essas medidas são de utilização mais limitada, principalmente no monitoramento de partículas pequenas (BRAATZ *et al.*, 2002). Medidas de espalhamento da luz podem ser utilizadas em soluções diluídas. Existe, ainda, uma técnica conhecida como extinção espectral, possível de ser utilizada para obtenção da DTC de uma suspensão através de medidas *in situ* e em tempo real. O método é mais simples que os citados anteriormente e se baseia na utilização de um espectrofotômetro para obter a atenuação da luz em determinados comprimentos de onda. A principal dificuldade em se utilizar esta metodologia para obtenção da DTC é a instabilidade das respostas às medições efetuadas, pois mesmo ruídos ocasionados pela existência de pequenas partículas podem resultar em grandes erros na conversão do sinal em DTC. A obtenção da DTC passa por considerações, como a definição precisa da forma das partículas, que podem ser restritivas à utilização dessa metodologia (LI, FRETTE e WILKINSON, 2001). Outra possibilidade é a utilização de medidas de turbidez da suspensão. A turbidez pode ser equacionada a partir da razão entre a intensidade da luz que passa por uma suspensão e a intensidade da luz incidida. Esta perda de luz incidente sobre a suspensão pode ser relacionada com a área projetada das partículas sólidas presentes na suspensão e, portanto, pode-se relacionar a turbidez da suspensão com o segundo momento da distribuição de tamanho dos cristais suspensos. Existem trabalhos na literatura que utilizaram medidas *inline* de turbidez para o monitoramento e determinação das cinéticas de cristalização (BERNARDO, 2010; MANTILLA, 2013).

2.3.1 Monitoramento da solução

O monitoramento da solução significa obter a concentração da solução independentemente da fase sólida em suspensão. Esta medida não é feita diretamente: há que se monitorar alguma propriedade da solução que possa ser convertida em concentração. Uma propriedade bastante utilizada para esse fim em estudos de cristalização é o índice de refração.

O índice de refração é uma relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em determinado meio. É, portanto, uma grandeza adimensional, e independente dos sólidos presentes em uma suspensão, sendo bastante utilizada para determinação da concentração da fase líquida em suspensões. A velocidade de propagação da luz em determinado meio é, em geral, diretamente proporcional à densidade do meio e, portanto, quando se aumenta a densidade do meio, seja por aumento da concentração da solução ou diminuição de sua temperatura, o índice de refração tende a aumentar. A Equação 55 é uma relação obtida empiricamente utilizando o software *Table Curve 3D (Systat)* e utilizada em trabalhos da literatura (BERNARDO, 2010, por exemplo) para correlacionar a

concentração da solução presente no reator com as medidas de índice de refração e da temperatura da solução no mesmo instante:

$$x_s = a + b \cdot T + c \cdot \ln(IR) + d \cdot T^2 + e \cdot \ln(IR)^2 + f \cdot T \cdot \ln(IR) + g \cdot T^3 + h \cdot \ln(IR)^3 + i \cdot T \cdot \ln(IR)^2 + j \cdot T^2 \cdot \ln(IR) \quad (55)$$

onde: x_s é a concentração da solução em fração mássica, T a temperatura da solução em graus Celsius, IR o índice de refração medido no reator e $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ e j são parâmetros ajustáveis. A velocidade de propagação da luz em um reator pode ser influenciada por fatores como a incidência de luz externa e, além disso, refratômetros industriais podem não medir o valor real do índice de refração, sendo desejável, portanto, que o ajuste dos parâmetros da Equação 55 seja realizado a partir de dados experimentais em local e condições semelhantes às dos experimentos que utilizarão essa correlação.

2.3.2 Monitoramento da suspensão

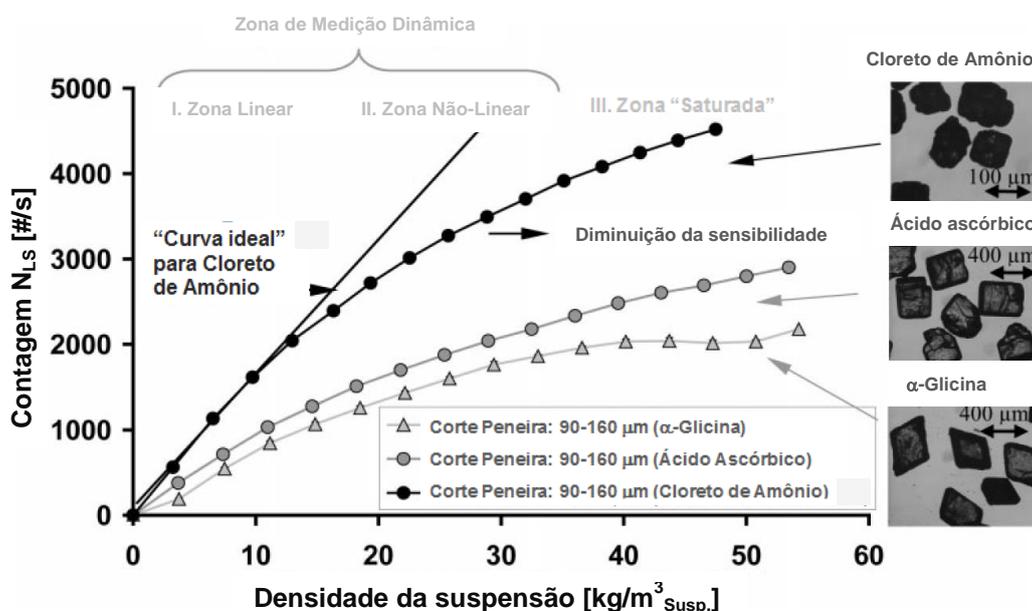
Monitorar a suspensão significa obter informações sobre a fase sólida, como concentração e DTC do material suspenso no reator. O método de reflexão de laser mede, através da incidência de um feixe de laser movimentando-se a velocidade constante, a reflexão desse feixe ao se deparar com material sólido no reator. Esse sinal se reflete em uma resposta de Distribuição de Comprimentos de Corda (DCC) das partículas em suspensão.

O medidor de tamanho de cordas, do inglês *Focused Beam Reflectance Measurement*, conhecido por sua sigla FBRM, foi patenteado no final dos anos 1990 e seu uso vem tornando-se cada vez mais comum em estudos de cristalização. O sensor, FBRM, possui uma sonda, que fica imersa na suspensão e que possui um feixe de laser que gira a uma velocidade de aproximadamente 1 m/s. Esse feixe de laser atravessa uma janela transparente e é refletido de volta ao sensor ao se deparar com partículas sólidas em suspensão. O sinal refletido é lido pelo sensor e, de acordo com a velocidade do feixe de laser, uma propriedade unidimensional de comprimento da partícula é registrada. O sensor efetua contagens dessa propriedade unidimensional dos cristais, chamada de comprimento de corda, em intervalos pré-determinados (10 segundos, por exemplo), fornecendo como resposta a DCC das partículas suspensas. Heinrich e Ulrich (2012) apresentam uma revisão com uma descrição detalhada do funcionamento do equipamento e de possíveis problemas e cuidados que devem ser tomados ao se utilizar esse tipo de sensor. Os autores citam que as diferenças entre os índices de refração do solvente e do cristal em suspensão devem ser suficientemente diferentes para o equipamento conseguir realizar medidas com precisão. Medidas ruins podem ser identificadas por flutuação no sinal do sensor. Citam, ainda, que o sensor já foi usado em estudos com concentração de

sólidos variando de 0,01 a 30% em volume. Além disso, a posição do sensor em relação ao escoamento da suspensão é de grande importância à medida (RUF, WORLITSCHKEK e MAZZOTTI, 2000).

Um dos problemas da utilização desse sensor é que a densidade da suspensão pode influenciar a contagem por ele realizada. Realizando-se um experimento que consiste em adicionar porções de mesma massa a um solvente de forma a simular um aumento na taxa de nucleação, o esperado é que as leituras de número de cordas aumentem linearmente. Entretanto, devido à variação da densidade da suspensão ser sentida pelo equipamento, o comportamento é, em geral, similar ao da Figura 9, a qual mostra uma densidade baixa em que o aumento do número de cordas é linear, passando por uma zona não linear até chegar a um estado de saturação no qual a adição de sólidos não mais aumenta a contagem medida pelo FBRM.

Figura 9: Influência da densidade da suspensão em leituras do FBRM.



Fonte: Traduzido de HEINRICH e ULRICH, 2012.

No caso específico das partículas de cloreto de amônio, na Figura 9, soluções com concentração maior que 10% em volume apresentam uma diferença da contagem total do FBRM e a contagem real ocasionando erros nas medidas de partículas menores e em maiores coeficientes de variação (CV). Em um caso ideal, adicionando porções constantes em determinada suspensão, a distribuição normalizada deveria se manter constante, como a “curva ideal” da Figura 9, entretanto, existem estudos na literatura que mostram um deslocamento na distribuição normalizada na região das partículas pequenas para algumas substâncias. Nascimento, Guardani e Giulietti (1997) ressaltam a dificuldade em se utilizar o FBRM para

caracterizar partículas em altas concentrações e partículas não esféricas, em geral. Portanto, um estudo se faz necessário antes da utilização do FBRM. É importante conhecer as possíveis fontes de erro, antes de se utilizar dados coletados para tratamento da cristalização, e a variação nas medidas efetuadas pelo sensor, bem como o intervalo de concentração da suspensão que o sensor é capaz de medir com precisão.

2.3.3 Conversão de DCC em DTC

As medidas de DCC são proporcionais às medidas equivalentes de DTC e essa proporcionalidade pode ser descrita pela Equação 56 (HEINRICH e ULRICH, 2012):

$$q_{DCC,0}(s) = \int_0^{\infty} q_{P,0}(s, L) \cdot q_{DTC,1}(L) dL \quad (56)$$

onde $q_{DCC,0}$ é a densidade da DCC, relativa ao momento 0, $q_{P,0}$ é o *kernel* da partícula e $q_{DTC,1}$ é a densidade da DTC, relativa ao momento 1, s é o comprimento de corda e L o tamanho da partícula. A equação é, na verdade, uma forma geral para ilustrar o problema de se medir a DCC. O cálculo da DCC a partir do *kernel* e da DTC é direto, no entanto, o cálculo inverso não o é. Pequenas perturbações na DCC podem ocasionar grandes erros na DTC calculada, além de ser necessário conhecer corretamente os fatores de forma das partículas medidas. Os momentos de ordem j da DTC são proporcionais aos momentos de ordem $(j-1)$ da DCC (HEINRICH e ULRICH, 2012). Para simplificar a resolução da Equação 56, Wynn (2003) e Vaccaro, Sefcik e Morbidelli (2007) derivaram uma relação teórica entre os momentos da DCC e os momentos da DTC. O resultado é a Equação 57, que é válida para qualquer partícula com forma convexa (esferas, elipses, etc.):

$$m_{DCC,j} = U \cdot T_{Depth} \cdot S_j \cdot m_{DTC,j+1} \quad (57)$$

onde $m_{DCC,j}$ é o momento j da DCC, U é a velocidade do feixe de laser, T_{Depth} é a profundidade da medida em frente à janela do sensor, S_j é o fator de forma da partícula (DCC de uma única partícula) e $m_{DTC,j+1}$ é o momento $j+1$ da DTC.

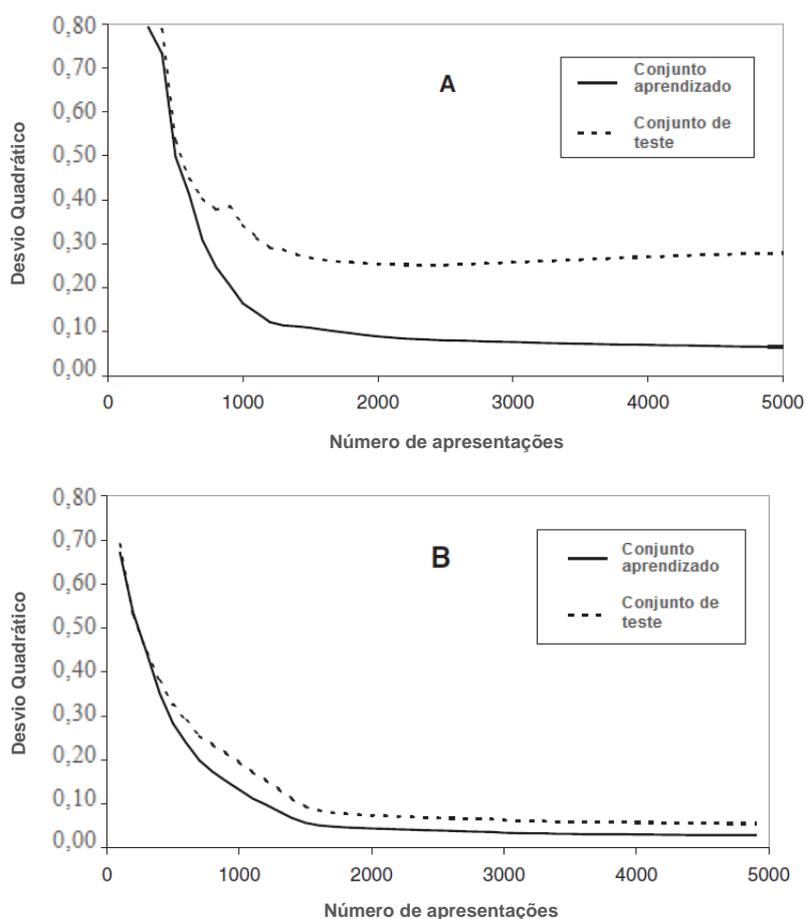
A partir dessa equação, o tamanho médio das partículas e o CV da respectiva DTC podem ser extraídos da DCC. Um exemplo é a Equação 58, que relaciona o tamanho médio da DCC ($s_{DCC,[3,2]}$) com o tamanho médio da DTC ($L_{DTC,[4,3]}$):

$$s_{DCC,[3,2]} = \frac{m_{DCC,3}}{m_{DCC,2}} = \frac{S_3 \cdot m_{DTC,4}}{S_2 \cdot m_{DTC,3}} = \frac{S_3}{S_2} \cdot L_{DTC,[4,3]} \quad (58)$$

As diferenças entre a DCC e a DTC aumentam quanto mais a forma da partícula se distancia de uma esfera (TADAYYON e ROHANI, 1998). Modelos para partículas esféricas

(SIMMONS, LANGSTON e BURBIDGE,1999), elipsoidais (TADAYYON e ROHANI, 1998) e para medição de DCC de bolhas em sistemas multifásicos (CLARK e TURTON 1988) existem na literatura. Entretanto, um estudo mais aprofundado é necessário, pois a DCC é fortemente influenciada pela forma da partícula. A Figura 10 apresenta ajustes de um modelo de redes neurais artificiais para conversão de DCC em DTC proposto por Giulietti *et al.* (2003).

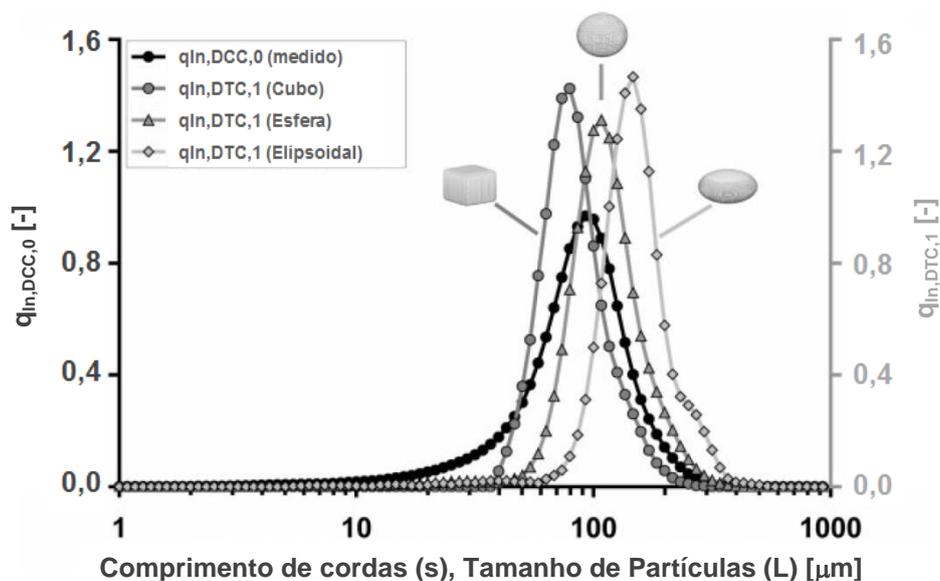
Figura 10: Desvio quadrático entre valores computados e experimentais no desenvolvimento de modelo de RNA para conversão de DCC em DTC: (a) ajuste sem utilizar fator de forma e; (b) utilizando informações de forma das partículas.



Fonte: Traduzido de GIULIETTI *et al.*, 2003.

Pela análise da Figura 10, nota-se a diferença entre os resultados dos modelos que não levaram em consideração o fator de forma (Figura 10A) e levando-o em consideração (Figura 10B). Fica clara a importância de considerar o fator de forma da partícula no desenvolvimento do modelo. Analogamente, a Figura 11 mostra como o fator de forma é importante na transformação da DCC em DTC. São apresentados valores calculados de DTC a partir de uma mesma DCC para diferentes fatores de forma das partículas.

Figura 11: Conversão de uma DCC em DTC considerando diferentes formas das partículas.



Fonte: Traduzido de HEINRICH e ULRICH, 2012.

A partir de imagens de uma partícula é possível o cálculo da sua circularidade. A circularidade de uma partícula é uma forma de estudar sua morfologia e é definida pela Equação 59:

$$Circularidade = (\text{perímetro}^2) / (4 \cdot \pi \cdot \text{area}) \quad (59)$$

Partículas com projeções circulares possuem circularidade igual a um e outras formas possuem valores maiores do que a unidade, indicando aspecto oblongo e não circular. Para um cristal de forma cúbica, por exemplo, maiores valores de circularidade significam morfologias melhor definidas.

Existem, na literatura, diversos estudos sobre a conversão da DCC em DTC utilizando técnicas variadas, como métodos numéricos (BLOEMEN e DE KROON, 2005), aproximação da distribuição por funções matemáticas (HUKKANEN e BRAATZ, 2003) ou mesmo utilizando os dados obtidos sem nenhuma transformação (WANG *et al.*, 2007). Togkalidou *et al.* (2001) compararam a conversão das medidas por técnicas de mínimos quadrados e diferentes métodos de regressão do componente principal (*Principal-Component Regression* - PCR), sendo o chamado PIPCR, PCR por intervalo de confiança, o método com os melhores resultados para os dados estudados. Ma *et al.* (2009) converteram os comprimentos médios de corda em tamanhos médios de cristais utilizando fotos digitais em tempo real no cristalizador como referência.

A Tabela 4 apresenta trabalhos da literatura que efetuaram a comparação ou conversão de dados DCC medidas pelo FBRM em DTC. A Tabela 5 apresenta trabalhos da literatura que utilizaram o FBRM para a determinação de cinéticas de cristalização de diferentes compostos em várias densidades da suspensão.

Tabela 4: Substâncias, tamanhos e intervalos de densidade de suspensão em estudos de monitoramento de DCC e conversão em DTC.

Substância (solvente: água)	Corte peneira (μm)	Densidade da suspensão [g/kg solvente]
Seção 4: Tese/comparação:		
<i>Cenospheres</i> (alumino-silicato)	<250	< 6% vol.
Cloreto de alumínio, ácido ascórbico, glicina	<400	< 65 (< 3,5% vol.)
Glutamato, ácido oxálico, sulfato de cobre	Não peneirado	< 40 ou < 375
PVC	90-300	170
Esferas de vidro, sílica	20-90	< 40 (< 1% vol.)
Carbonato de cálcio, alumínio	<400	< 200
<i>Alkaline frit</i> (silicato calcinado)	<100	< 40
Seção 3: Validação de modelos para deconvolução de DCC:		
Poliestireno (<i>Lewatit</i>), α -lactose	630	< 30 (< 2% vol.)
Gibbsita	<200	-
Esferas de cerâmica	<425	< 80 (< 2% vol.)
Pó de zinco/esferas de cerâmica/alumínio plasma	60-120	< 450 (< 10% vol.)
Esferas de cerâmica	50-800	< 1600 (< 30% vol.)
Paracetamol/tolueno (ceq=0,37 g/kg solvente)	50-560	15 (1% vol.)
PVC e catalisador de craqueamento catalítico em leito fluidizado	<250	<330
PVC	<200	90
Amberlite (R) IRA-904	212-850	10

Fonte: Traduzido de HEINRICH e ULRICH, 2012.

Tabela 5: Substâncias e intervalos de densidade da suspensão em estudos envolvendo determinação de parâmetros das equações representativas dos fenômenos de cristalização usando sensores por reflexão de laser.

Substância	Densidade da suspensão [g/kg solvente]	Parâmetros determinados	Ref.*
Determinação simultânea de cinéticas de nucleação e crescimento (método integral):			
Ácido L-Glutâmico/água (mudança de fase mediada por solução)	<25	k_b, b, k_{oo}, g, E_G + dissolução (dados brutos)	[97]
DL-Treonina/água (cristalização preferencial de enantiômeros)	<50	k_b, b, k_{oo}, g, E_G (dados brutos e deconvolução)	[72, 98]
Ácido ascórbico e α -glicina/água	<65	k_b, b, k_{oo}, g , (deconvolução)	[39]
Paracetamol/isopropanol/água	<90	k_b, b, k_{oo}, g , (dados brutos)	[94, 99]
Ácido L-Glutâmico/água	<30	k_b, b, k_{oo}, g , (dados brutos)	[93]
Paracetamol/etanol	<70	k_b, b, k_{oo}, g, E_G (deconvolução)	[100]
Inibidor específico Cox-2/tolueno	<130	k_b, b, k_{oo}, g , (dados brutos)	[95]
Determinação da taxa de nucleação e/ou de crescimento (método diferencial):			
Cloreto de amônio/água	<45	B_{DTC}, G_{DTC} (deconvolução)	[101]
Ácido fosfórico hemihidratado	fundido	$G_{DCC, DTC}$ (dados brutos / deconvolução)	[53, 92]
Paracetamol/etanol/metanol	<320	B_{DCC} (dados brutos)	[30]
Carbonato de sódio e cálcio/água	<680	G_{DCC} (dados brutos)	[90, 91]
Carbonato e sulfato de sódio/água	-	B_{DCC}, G_{DCC} (dados brutos)	[61]

*Referências de Heinrich e Ulrich (2012) são: [30] del Rio e Rousseau (2006), [39] Heinrich (2008 *apud* Heinrich e Ulrich, 2012)¹¹, [53] Ma *et al.*(2009), [61] Euhus (2003 *apud* Heinrich e Ulrich, 2012)¹², [72] Czapla *et al.*(2010), [90] Shaikh *et al.*(2005), [91] Al Nasser *et al.*(2008), [92] Dang *et al.*(2007), [93] Scholl *et al.*(2006), [94] Trifkovic, Sheikhzadeh e Rohani (2009), [95] Togkalidou *et al.*(2004), [96] Heinrich (2011 *apud* Heinrich e Ulrich, 2012)¹³, [97] Hermanto *et al.*(2008), [98] Czapla *et al.*(2009), [99] Sheikhzadeh, Trifkovic e Rohani (2008), [100] Worlitschek e Mazzotti (2004) e [101] Heinrich e Ulrich (2011 *apud* Heinrich e Ulrich, 2012)¹⁴.

Fonte: Traduzido de HEINRICH e ULRICH, 2012.

Nascimento, Guardani e Giulietti (1997) utilizaram redes neurais artificiais para transformar as informações de DCC medidas pelo FBRM em DTC. O modelo foi utilizado para

¹¹ J. Heinrich, Ph. D. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany 2008.

¹² D. D. Euhus, Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 2003.

¹³ J. Heinrich, T. Elter, J. Ulrich, Chem. Eng. Technol. 2011, 34, 977.

¹⁴ J. Heinrich, J. Ulrich, Adv. Powder Technol. 2011, 22, 190.

o monitoramento de ensaios de cristalização (GUARDANI, ONIMARU e CRESPO, 2001) e posteriormente (GUARDANI, NASCIMENTO e ONIMARU, 2002) foi expandido para utilização com partículas de diferentes fatores de forma, inclusive distribuições bimodais. Em 2003, os autores (Giulietti *et al.*, 2003) desenvolveram um modelo de redes neurais artificiais para converter DCC a DTC incluindo parâmetros de concentração das soluções e fatores de forma na modelagem. Foram realizados ensaios em escala de laboratório para medir a DCC de partículas monodispersas, polidispersas e bimodais de uma zeólita de craqueamento catalítico (FCC) e cloreto de polivinil (PVC) em diferentes tamanhos entre 20 e 500 μm . A fração mássica da fase sólida variou entre 0,2 e 30%. Dois modelos foram gerados, ambos contendo três camadas: de entrada; de saída e; intermediária ou oculta. O número de neurônios na camada oculta é uma variável que pode ser selecionada pelo usuário. Os dois modelos tiveram, como entrada, a contagem total, a DCC e a forma das partículas e, como saída, o modelo 1 utilizou as DTC medidas em sensor off-line enquanto o modelo 2 utilizou a concentração em massa da suspensão. Cerca de 120 resultados experimentais foram utilizados na fase de aprendizado da rede e o restante (30) na fase de validação da rede.

O termo Redes Neurais Artificiais (RNA) é uma analogia computacional simplificada do sistema neurológico biológico. Os neurônios são representados por funções matemáticas que expressam uma saída a partir de um valor de entrada. Pesquisas envolvendo RNA podem ser divididas em duas linhas distintas. Físicos, biólogos, psicólogos e profissionais da área da saúde em geral utilizam essa ferramenta como uma forma de aprender sobre as propriedades e o ainda pouco conhecido funcionamento do cérebro animal. Por outro lado, engenheiros utilizam RNA como uma ferramenta universal de resolução de problemas não tendo como objetivo a modelagem matemática de um cérebro. A utilização na engenharia é muito mais próxima da matemática, estatística e otimização do que da biologia (NELLES, 2001). Os neurônios são divididos em uma camada de entrada, camadas intermediárias e uma camada de saída. Um neurônio da camada de entrada recebe apenas um valor do padrão de entrada, mas possui diversas conexões com os neurônios das camadas seguintes, que podem receber informações (entradas) de diferentes neurônios da camada precedente. As entradas dos neurônios são ponderadas pelos pesos (analogia às conexões sinápticas), que são os responsáveis pela memorização do padrão. Funções, chamadas de funções de transferência, determinam a forma e a intensidade de alteração dos valores transmitidos de um neurônio a outro. Essa rede de neurônios é, então, treinada para o reconhecimento de padrões. O processo de treinamento ocorre com a apresentação de dados de entradas e saídas à rede de neurônios, que devem ser os mais aleatórios possíveis para que a rede aprenda a reconhecer um padrão de saída a partir das entradas. O treinamento é realizado através de uma função de treinamento (um algoritmo de otimização numérica) que minimiza o desvio da rede (função de desempenho

da rede que é, por padrão, o desvio quadrático médio entre os dados de saída calculados e apresentados à rede) através da variação dos pesos da função transferência.

Redes Neurais artificiais foram utilizadas (LI, FRETTE e WILKINSON, 2001) para obter DTC a partir de extinção espectral, uma técnica de caracterização da DTC que possibilita, assim como a medição da DCC, a caracterização de partículas *in situ* e em tempo real utilizando espectrofotômetro. Os autores utilizaram, também, métodos de programação evolutiva (*evolutionary programming*) para obtenção da DTC a partir das leituras do espectrofotômetro (LI e WILKINSON, 2001). O monitoramento da cristalização foi feito por Fujiwara *et al.* (2002) utilizando FBRM para determinação do limite da zona metaestável tendo utilizado as medições de DCC para caracterizar a DTC de paracetamol. Gunawan *et al.* (2002) usaram diretamente a DCC do FBRM calculando os momentos da distribuição a partir dos dados coletados pelo FBRM a cada minuto.

Hukkanen e Braatz (2003) realizaram a medição de DCC em processos de polimerização, devido, segundo os autores, ao equipamento ser capaz de realizar medições em lotes com altas concentrações de sólidos. Os autores testaram distintos métodos para realizar a conversão de DCC em DTC e o melhor resultado foi obtido considerando que a DTC pode ser aproximada por uma distribuição linear. A distribuição linear foi ponderada com um termo referente à rugosidade da superfície sólida e a DTC foi calculada a partir de dados de DCC, resultando em uma DTC próxima à medida off-line por microscopia ótica.

Togkalidou *et al.* (2004) utilizaram medições de DCC para otimizar um processo de cristalização de um fármaco por resfriamento. Os autores compararam os parâmetros calculados a partir de monitoramento em tempo real do reator utilizando um modelo de cálculo 'caixa cinza' a cálculos dos parâmetros baseados em medidas off-line e utilização de modelagem puramente fenomenológica. A chamada 'caixa cinza' é uma modelagem que utilizou as estruturas e princípios do método dos momentos a partir de DTC para parametrizar os momentos de baixa ordem a partir de dados de DCC. O modelo produziu previsões aceitáveis já que praticamente todos os parâmetros cinéticos resultaram em valores próximos aos obtidos a partir de amostras off-line do processo. Os parâmetros obtidos foram utilizados na otimização do processo para redução das taxas de nucleação, tornando os cristais mais agudos, como era pretendido. Segundo os autores, a quantidade de material utilizada nos experimentos é significativamente reduzida por não ser necessário extrair amostras para análise.

Bloemen e de Kroon (2005) desenvolveram um modelo de conversão de DCC em DTC por mínimos quadrados, capaz de computar o fator de forma que melhor se adequa às DCC medidas. Com isso, o modelo é capaz de distinguir entre diferentes fatores de forma da

partícula medida, gerando diferentes DTC para diferentes tipos de partículas. O modelo foi testado em misturas de esferas e misturas de esferas e barras.

Medidas do sensor FBRM foram utilizados, ainda, para avaliar a influência da temperatura e da velocidade de agitação na transformação de polimorfos durante ensaios de cristalização em batelada, utilizando diretamente as contagens fornecidas pelo equipamento (WANG *et al.*, 2007) e para determinar o limite da zona metaestável, obtendo resultados semelhantes aos obtidos com a determinação a olho nu e pelo monitoramento da solução (NAGY *et al.*, 2008).

Redes neurais artificiais têm sido utilizadas com sucesso aplicadas a diversos sistemas complexos e, ainda, para monitoramento e até mesmo determinação de cinéticas de cristalização (GEORGIEVA, MEIRELES e AZEVEDO, 2003; KUMAR, MARTINS e ROCHA, 2008). Além disso, redes neurais foram utilizadas para obtenção de dados de tamanho e índice de refração de partículas esféricas (BERDNIK e LOIKO, 2009) e dados de DTC de partículas de poliestireno (GUGLIOTTA, *et al.*, 2009) a partir de medidas do ângulo de espalhamento de um feixe de luz, para monitorar a DTC a partir de dados de turbidez de emulsões (ASSENHAIMER *et al.*, 2014), dentre diversas outras aplicações.

A revisão detalhada da literatura mostra que o FBRM é uma ferramenta valiosa para monitoramento de processos. O instrumento tem sido bastante utilizado nos últimos anos para monitoramento da cristalização (KEE, TAN e BRAATZ, 2011; Liu *et al.*, 2013). Existem diversos trabalhos e diversas aplicações para os sensores FBRM na literatura. Dados de DCC podem ser utilizados diretamente para obtenção de propriedades macroscópicas que podem ser bastante importantes ao processo. No entanto, as medidas do FBRM podem precisar ser complementadas para aumento de suas capacidades, por exemplo, através do desenvolvimento de um meio de traduzir DCC em DTC, mesmo que tenha que se fazer algumas considerações sobre a forma da partícula, resultando em um modelo que não seja genérico. Como já apresentado, a determinação da DCC a partir da DTC é direta, entretanto, o caminho inverso é possível somente com alguma informação sobre o fator de forma das partículas (RUF, WORLITSCHKEK e MAZZOTTI, 2000).

CAPÍTULO 3

Conversão de DCC em DTC via Redes Neurais Artificiais

A utilização da técnica de reflexão de laser para o monitoramento *inline* do comportamento dos cristais em suspensão tem sido bastante estudada nos últimos anos, conforme discutido no item 2.3. Entretanto, a interpretação da Distribuição de Comprimentos de Corda (DCC), propriedade fornecida pelo instrumento, mesmo como análise qualitativa, não é direta. Quantitativamente, para utilização desses dados em estudos de cinética de cristalização, deve-se convertê-los em uma propriedade que pode ser equacionada pelos fundamentos de cinética de cristalização. No presente estudo, a propriedade a que se deseja converter a DCC é a Distribuição de Tamanhos de Cristais (DTC), essa sim passível de utilização na modelagem das cinéticas de cristalização da sacarose. O presente capítulo apresenta o desenvolvimento de um *soft sensor* que realiza tal conversão utilizando Redes Neurais Artificiais (RNA). Esse sensor é utilizado nos estudos apresentados no Capítulo 6 desta tese, sobre cristalização de sacarose com monitoramento tanto da fase líquida (a partir dos estudos apresentados no Capítulo 4) quanto da fase sólida, a partir do estudo do presente capítulo.

Previamente ao desenvolvimento do modelo de conversão, foi realizada uma avaliação da concentração máxima de suspensão em que as medidas do FBRM seriam válidas. Segundo Heinrich e Ulrich (2012), esse tipo de sensor mede com precisão partículas até determinada concentração de sólidos, que é característica de cada tipo de suspensão. Ao se avaliar a mudança da leitura do número de partículas com a adição, em tempos discretos, de certa massa de sólidos à suspensão, pode-se constatar até que concentração de suspensão o sensor percebe mudanças. Portanto, desse modo pode-se determinar a faixa de validade das medições de partículas de sacarose através da observação do limite em que o número total de partículas cresce com o aumento da densidade de sólidos, conforme a Figura 9, no Capítulo 2.

A apresentação do estudo que visou desenvolver um modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC é composta pela descrição das etapas experimentais, da

metodologia do desenvolvimento do modelo em si, seguida dos resultados, discussão e das conclusões parciais desta etapa do trabalho.

3.1 Metodologia experimental

Nesse item são apresentados os reagentes, equipamentos e instrumentos bem como as metodologias utilizadas na etapa experimental do desenvolvimento do modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC.

Materiais:

Reagentes: Etanol anidro (Quemis) com fração mássica de 0,994 de pureza, açúcar cristal comercial (União) com mínimo de 99,3% em massa de sacarose sem nenhuma etapa de purificação adicional.

Equipamentos: Reator de 500 mL de capacidade com agitador acoplado e impelidor tipo hélice. Balança analítica digital da marca Mettler Toledo (mod. PB 3002) com precisão de 10 mg. Quarteador “Jones” Techvision VT-330 com 16 planos de 13 mm. Conjunto de peneiras Bronzinox do mesh ABNT 10 ao 400 e agitador de peneiras magnético Bertel Indústria Metalúrgica LTDA.

Instrumentos: FBRM G400 Mettler Toledo, Microscópio Óptico Olympus Optiocal CO., LTD, modelo BX60F5.

Softwares: Image Pro® Plus versão 5.0 e Scilab versão 5.5.2.

Procedimento experimental

Primariamente, foi realizado um experimento para avaliação da concentração máxima de suspensão em que se tinha confiabilidade das medidas do FBRM. Para leitura das DCC, o FBRM foi alocado verticalmente no reator, fixado a 4 cm do fundo. Foram pesados 200,00 g de etanol (que praticamente não solubiliza sacarose) e adicionados ao reator. A concentração da suspensão foi variada através da adição de amostras de aproximadamente 30,00 g a cada 20 minutos (amostras de açúcar cristal comercial sem classificação de tamanho). Medidas de contagem total de cordas eram realizadas pelo FBRM e registradas a cada 10 segundos. A média dos últimos 12 registros foi utilizada como contagem total em cada variação da populacional. Foram realizadas medidas até a concentração de $600 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$ e foi construído o gráfico do número total de partículas lidas em função da densidade da suspensão.

O procedimento experimental para obtenção dos dados para criação do modelo baseado em RNA inicia-se com a separação de amostras de açúcar cristal de diferentes faixas de tamanho por um peneiramento inicial. Foram separadas amostras de açúcar com os seguintes tamanhos médios: 0,256 mm (mesh ABNT 70); 0,328 mm (mesh ABNT 50); 0,390 mm (mesh ABNT 45); 0,462 mm (mesh ABNT 40); 0,550 mm (mesh ABNT 35); 0,655 mm (mesh ABNT 30); 0,780 mm (mesh ABNT 25); 0,925 mm (mesh ABNT 20) e 1,090 mm (mesh ABNT 18). Essas amostras, classificadas em diferentes faixas de tamanho, foram numeradas de 1 a 9, respectivamente. Uma décima amostra foi separada com cristais não classificados, contendo todas as faixas de tamanho. Cada uma dessas 10 amostras foi peneirada utilizando as peneiras de mesh ABNT 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 70, 80, 100, 120, 140 e 170 e agitador de peneiras com 10 minutos de peneiramento para determinação da sua DTC. As DTC assim obtidas foram utilizadas como a saída do modelo baseado em RNA.

Em seguida, foram realizados os experimentos para obtenção dos dados de entrada das redes. A morfologia das partículas de cada uma das amostras foi avaliada utilizando-se imagens de microscopia óptica tratadas com o software Image-Pro® Plus. Com o cálculo da circularidade das partículas utilizando o software, é possível avaliar a necessidade ou não de inclusão do fator de forma como entrada no modelo de conversão de DCC em DTC.

Cada uma das 10 amostras separadas anteriormente foi, então, quarteada utilizando um quarteador “Jones” e separada em subamostras com massa variando entre 10 e 15 g. Para cada uma das 10 amostras, o procedimento de medição das DCC iniciou-se com a pesagem de 200 g de etanol anidro. O etanol foi adicionado ao reator de 500 mL com o FBRM alocado verticalmente (a 4 cm do fundo) e a agitação foi ligada a 400 rpm, condição suficiente para evitar deposição da fase sólida no fundo do reator. As subamostras foram adicionadas ao reator, uma a uma, e a cada adição, um tempo de 10 minutos para dispersão das subamostras era cronometrado. A DCC era registrada pelo FBRM a cada 10 segundos. A média dos 12 últimos registros do FBRM foi utilizada como DCC de cada medida. As subamostras foram adicionadas e as leituras de DCC foram realizadas segundo o procedimento descrito até que a concentração da suspensão atingisse valores maiores que 0,40 de fração mássica de sólidos (que corresponde a uma densidade da suspensão de cerca de $395 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$). Quando essa densidade era atingida, o experimento era finalizado e o procedimento era reiniciado com as subamostras da próxima amostra. As medidas de DCC são divididas em 100 classes de tamanho, variando de 1 a 1000 μm .

Com esse procedimento, um total de 116 experimentos foi realizado. Para cada amostra, tem-se entre 10 e 12 leituras de DCC. Foram coletados, portanto, para serem utilizados como entrada no modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC, a circularidade

dos cristais, a concentração da suspensão (fração mássica de sólidos suspensos) e a DCC a cada concentração de sólidos e, para utilização como saída do modelo, as medidas de DTC realizadas por peneiramento.

3.2 Criação do modelo de Redes Neurais Artificiais

A partir dos resultados dos 116 experimentos descritos anteriormente, diferentes configurações de RNA foram treinadas e seus resultados foram avaliados através do desvio quadrático entre os valores experimental e calculado da porcentagem em massa de cristais em cada uma das 16 peneiras que compõe a DTC. Todas as configurações de rede avaliadas consistiam em: uma camada de entrada com 101 neurônios (100 classes de comprimento de corda e a concentração da suspensão); uma camada de saída com 16 neurônios (16 peneiras da DTC) e uma ou duas camadas intermediárias com o número de neurônios variando entre 11 e 150 cada. Além disso, a fim de avaliar o comportamento da rede com dados a que a rede não teve nenhum contato, 12 dos 116 experimentos eram sempre separados aleatoriamente, não utilizados na construção da rede e seus resultados avaliados separadamente. A criação do modelo baseado em RNA foi realizada no software Scilab utilizando os dados dos 104 experimentos sendo, aleatoriamente, 70% dos dados experimentais utilizados no treinamento da rede, 15% no teste e outros 15% em sua validação.

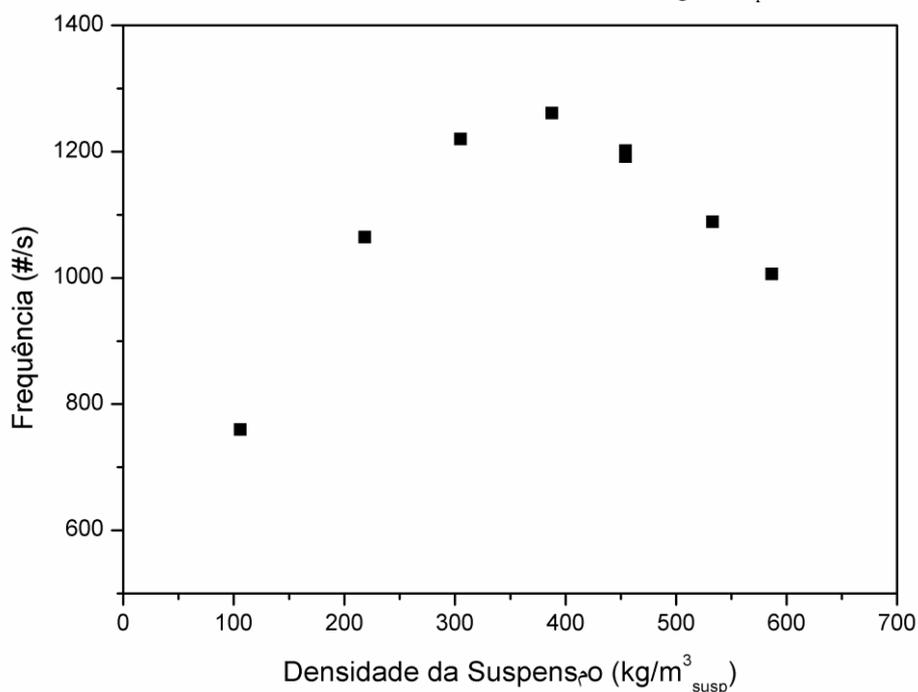
Testaram-se várias configurações de RNA variando-se o número de camadas intermediárias (uma ou duas), o número de neurônios em cada camada intermediária (de 11 a 150), a função de treinamento (*trainlm Levenberg-Marquardt backpropagation*, *trainbr Bayesian Regularization backpropagation*, *trainbfg BFGS Quasi-Newton backpropagation*, *trainrp RPROP backpropagation*, *traincgb Conjugate Gradient backpropagation* e *traingdx descendent gradient & adaptive backpropagation*), a função transferência (*logsig logarithmic sigmoid*, *tansig symmetric sigmoid*, *purelin linear*, *radbas radial basis*, *netinv inverse*, *poslin positive linear*, *satlin positive saturating linear*, *tribas triangular basis*, *hardlim positive hard limit*, *softmax soft max*, *compet competitive*, *elliott2sig Elliot 2 symmetric sigmoid* and *elliotsig Elliot symmetric sigmoid*) e o grupo de 12 experimentos separados.

Após a criação de cada modelo baseado em RNA, o desvio quadrático médio era calculado utilizando os dados de todos os 116 experimentos. As saídas do modelo eram comparadas aos dados experimentais de DTC através de um gráfico dos dados calculados vs dados experimentais.

3.3 Resultados e discussão

Conforme discutido, a concentração da suspensão pode ser uma limitação para a utilização de métodos de reflexão de laser. A presença de um excesso de partículas no caminho da luz pode gerar desvios múltiplos no feixe de laser antes desse atingir o detector. A Figura 12 é um gráfico da contagem total do FBRM em função da densidade da suspensão, construído a partir do procedimento descrito no procedimento experimental do item 3.1.

Figura 12: Efeito da densidade da suspensão nas contagens do FBRM em suspensões de açúcar em etanol em densidades de 100 a 600 $\text{kg/m}^3_{\text{susp}}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um comportamento linear é observado em valores de densidade menores do que $300 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$. Em valores maiores de densidade, pode ocorrer uma dispersão múltipla do feixe afetando as respostas do sensor. Para compensar a influência que a densidade da suspensão pode ter nas medidas do FBRM, foram realizados experimentos com diversas densidades de suspensão para utilização na criação do modelo baseado em RNA e, além disso, como a concentração da suspensão afeta diretamente as medidas feitas pelo instrumento, essa é uma das entradas do modelo.

A Tabela 6 e apresenta os valores médios de circularidade de cada uma das 10 amostras analisadas. A Figura 13 apresenta os mesmos valores na forma de um gráfico da circularidade em função do tamanho médio das partículas. Foram tiradas 10 fotos de cada amostra no microscópio óptico e a circularidade foi calculada utilizando-se o software Image-Pro® Plus.

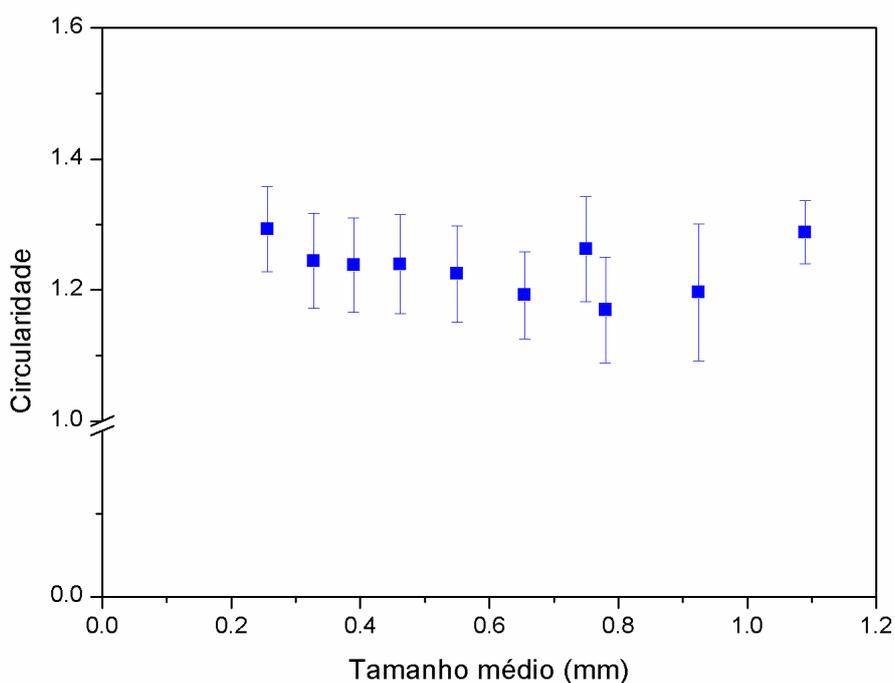
Tabela 6: Medidas de circularidade das amostras.

Amostra	Tamanho médio (mm)	Circularidade	Desvio padrão
1	0,256	1,2925	0,0649
2	0,328	1,2446	0,0724
3	0,390	1,2382	0,0723
4	0,462	1,2395	0,0756
5	0,550	1,2247	0,0733
6	0,655	1,1921	0,0661
7	0,780	1,1696	0,0805
8	0,925	1,1966	0,1042
9	1,090	1,2881	0,0480
10	*	1,2622	0,0800

*Amostra sem classificação. Tamanho médio igual a 0,750 mm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13: Circularidade em função do tamanho médio das partículas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se, pelos resultados da Tabela 6 e da Figura 13 que não existe uma relação direta entre a circularidade e o tamanho dos cristais, sendo as diferenças de morfologia aleatórias de cristais menores aos maiores e aproximadamente constantes considerando o desvio padrão das medidas (valor médio da circularidade é 1,2348 com desvio padrão de 0,0404 entre os valores das 10 amostras). Por isso, o fator de forma não foi incluído como entrada no modelo baseado em RNA.

A apresentação dos resultados dos experimentos realizados para criação do modelo baseado em RNA para conversão de medidas de DCC em DTC de açúcar se inicia com a Tabela 7, a qual apresenta a DTC medida por peneiramento de cada uma das 10 amostras de cristais de açúcar.

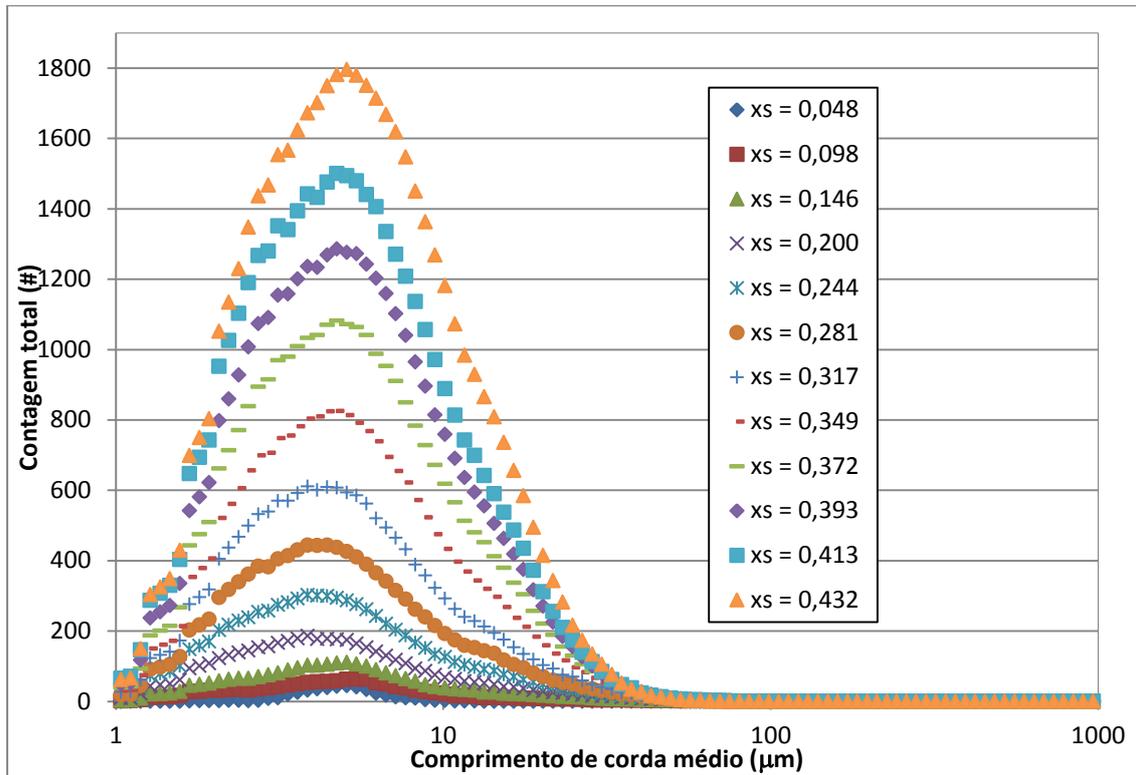
Tabela 7: DTC em % em massa das amostras 1 a 10 por peneiramento.

Mesh ABNT	Tamanho (mm)	Amostra										
		1	2	6	3	4	5	7	8	9	10	
14	1,400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,24
16	1,180	0,39	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,28
18	1,000	45,19	1,74	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,03
20	0,850	30,29	51,01	8,41	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,26
25	0,710	15,93	35,50	68,94	3,02	0,04	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	20,72
30	0,600	4,10	6,57	20,09	74,43	7,89	0,13	0,02	0,00	0,00	0,00	18,56
35	0,500	2,15	2,88	1,75	16,98	74,93	1,46	0,18	0,03	0,00	0,00	11,64
40	0,425	1,39	1,40	0,81	2,98	10,74	76,60	6,69	0,17	0,06	0,06	9,73
45	0,355	0,26	0,34	0,00	0,86	1,47	10,02	45,08	1,11	0,02	0,02	1,96
50	0,300	0,22	0,33	0,00	0,84	1,70	6,05	33,53	67,52	2,11	2,11	2,90
70	0,212	0,07	0,17	0,00	0,49	0,72	3,64	10,45	21,22	79,66	79,66	1,58
80	0,180	0,00	0,00	0,00	0,00	1,15	1,01	2,19	4,89	9,04	9,04	0,36
100	0,150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78	0,63	1,02	2,47	5,70	5,70	0,18
120	0,125	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,36	0,48	1,57	2,87	2,87	0,57
140	0,106	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,09	0,18	0,93	0,36	0,36	0,00
170	0,090	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,09	0,17	0,17	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

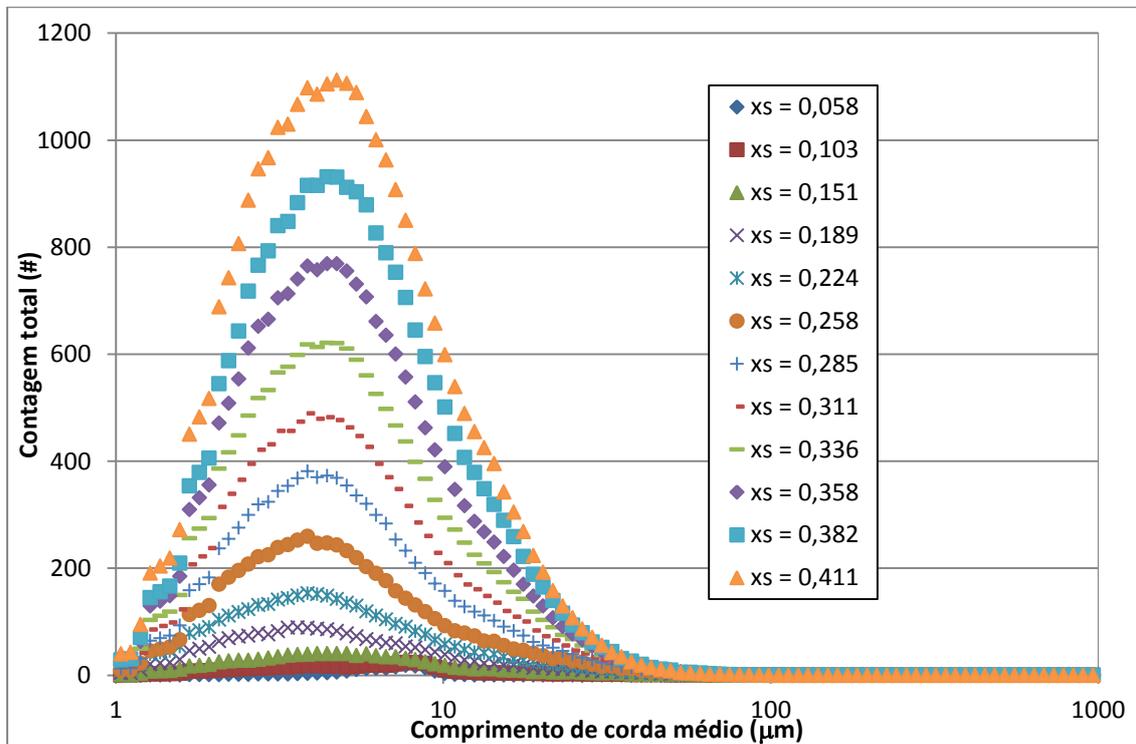
Os dados da Tabela 7 são os dados experimentais utilizados como resposta para treinamento da RNA. Cada uma dessas 10 amostras foi quarteada e subdividida em subamostras de 10 a 15 g, conforme discutido anteriormente. A Figura 14 apresenta, para a amostra 1, as medidas de DCC nas concentrações proporcionadas pela adição de cada uma das 12 subamostras. Cada adição de uma subamostra à suspensão gera uma medida de DCC a uma densidade de suspensão diferente e, portanto, cada adição corresponde a um experimento. Portanto, os dados apresentados na Figura 14, são as DCCs dos Experimentos 1 a 12, os quais possuem um mesmo valor de DTC correspondente, ou seja, mesma saída do modelo baseado em RNA. Analogamente, as Figuras 15 a 23 apresentam os valores de DCC para as amostras 2 a 10 (Experimentos 13 a 116), respectivamente.

Figura 14: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 1 (tamanho médio 0,256 mm).



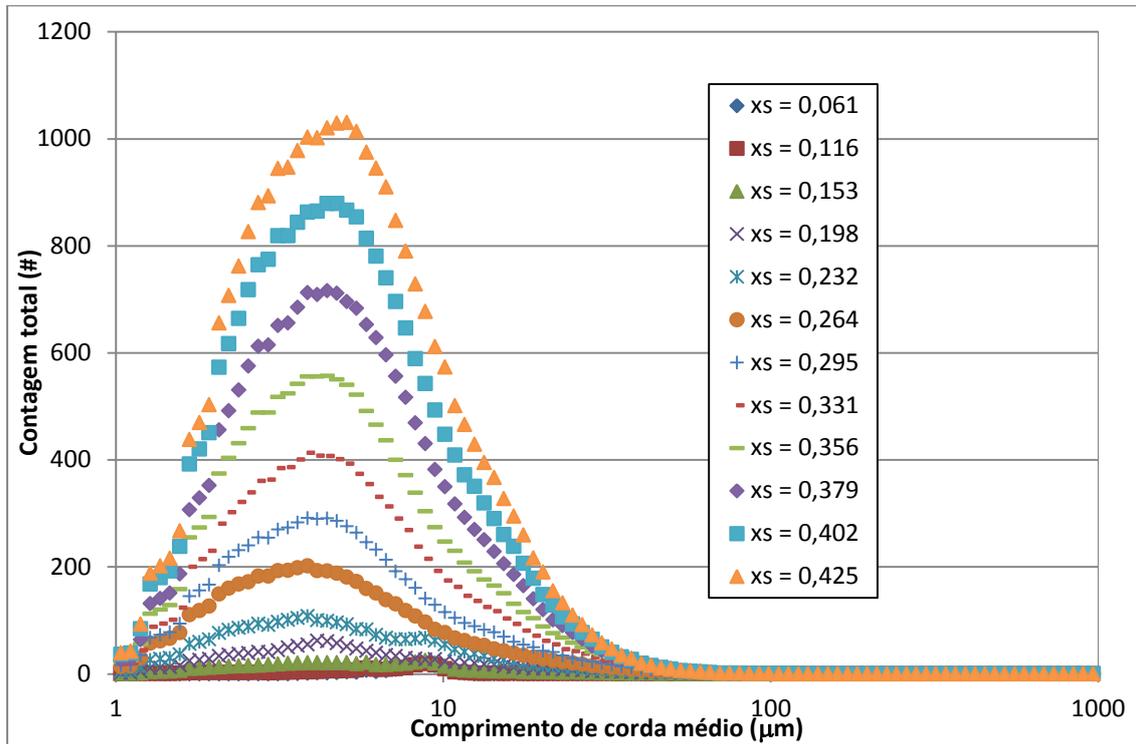
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 2 (tamanho médio 0,328 mm).



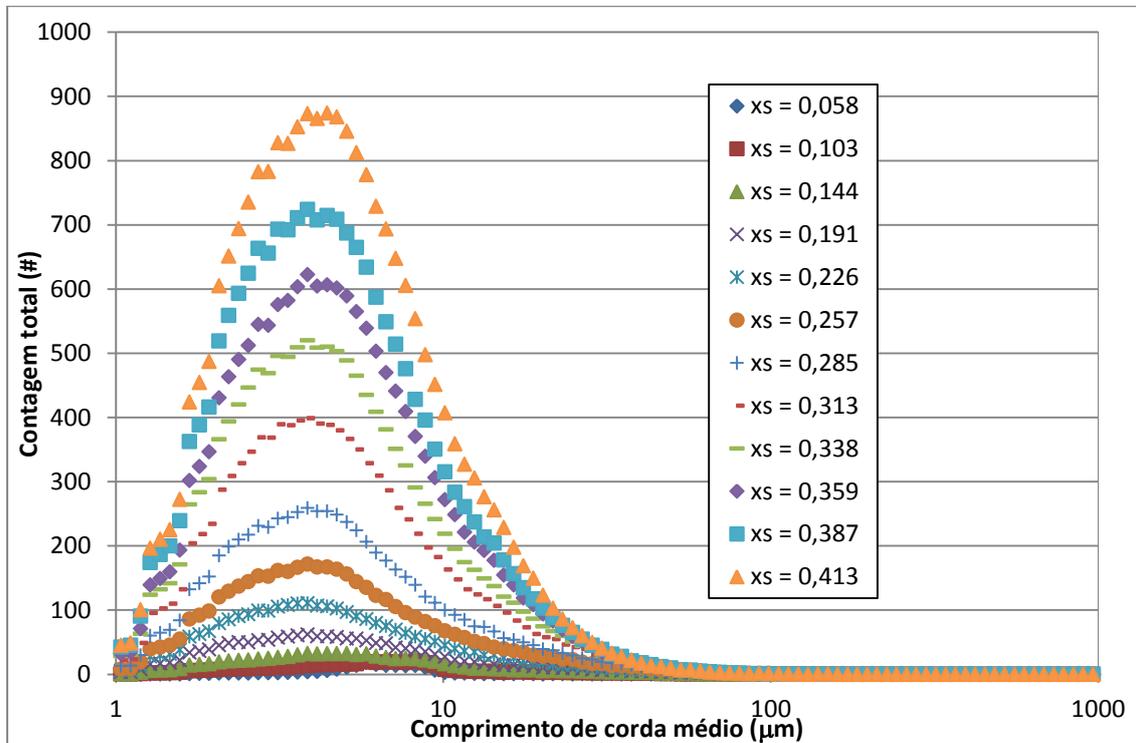
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 3 (tamanho médio 0,390 mm).



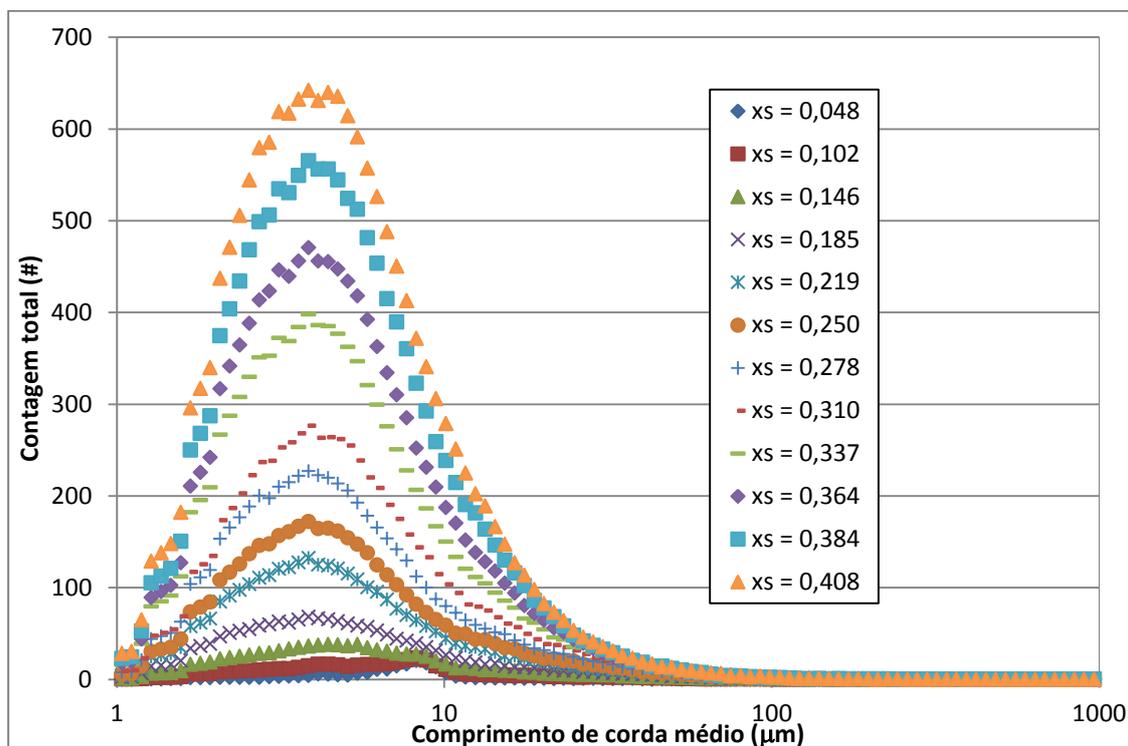
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 4 (tamanho médio 0,462 mm).



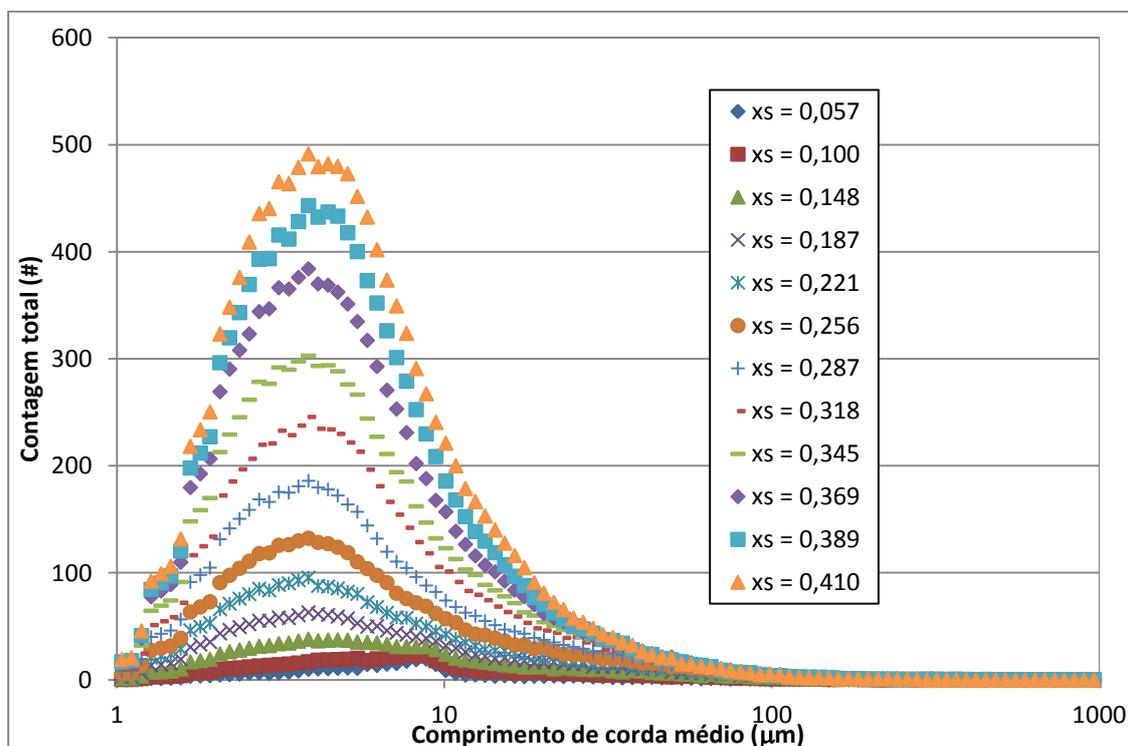
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 5 (tamanho médio 0,550 mm).



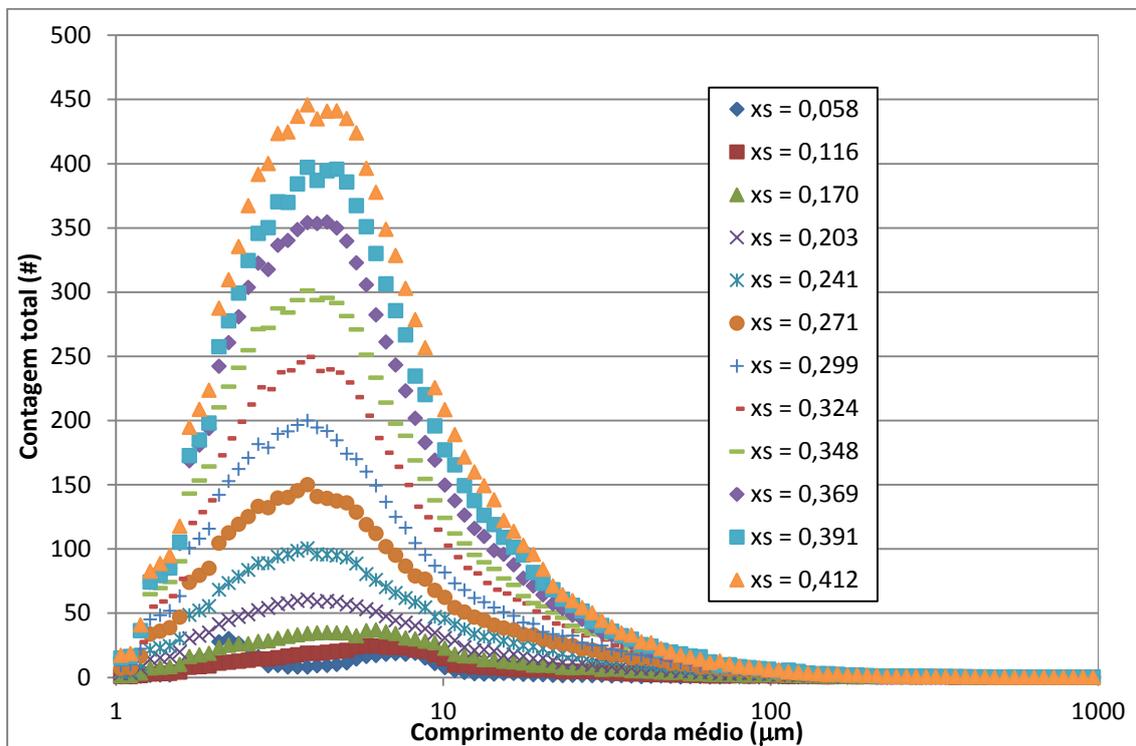
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 6 (tamanho médio 0,655 mm).



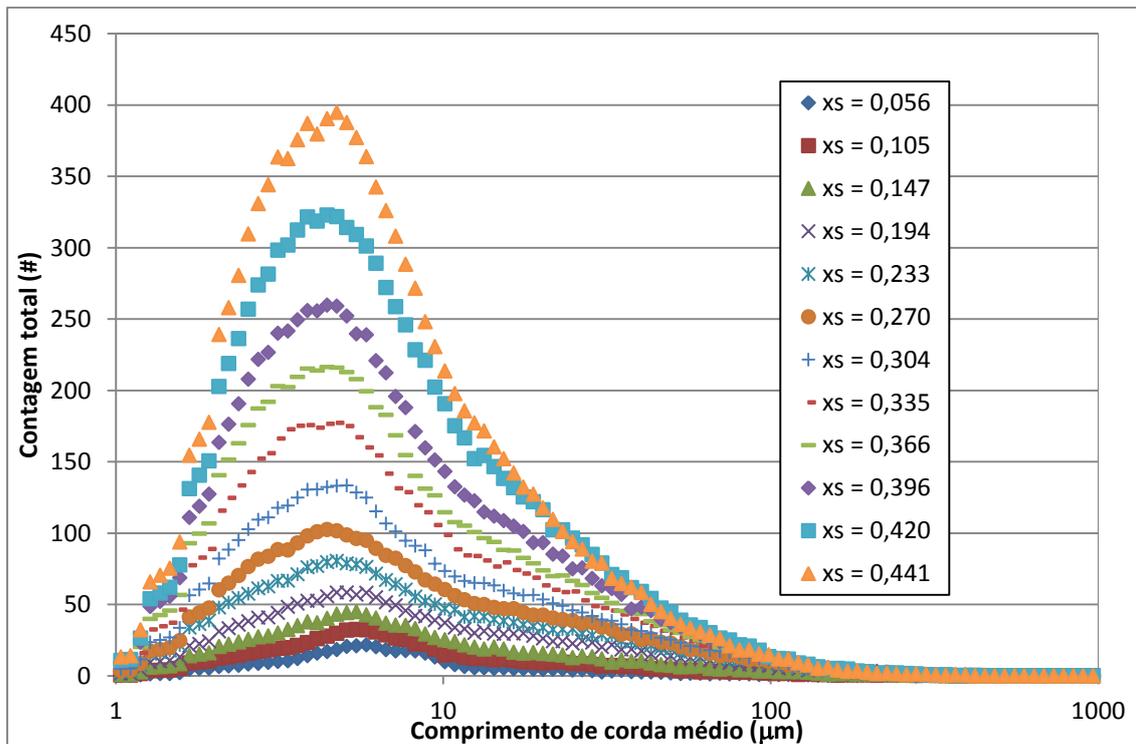
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 7 (tamanho médio 0,780 mm).



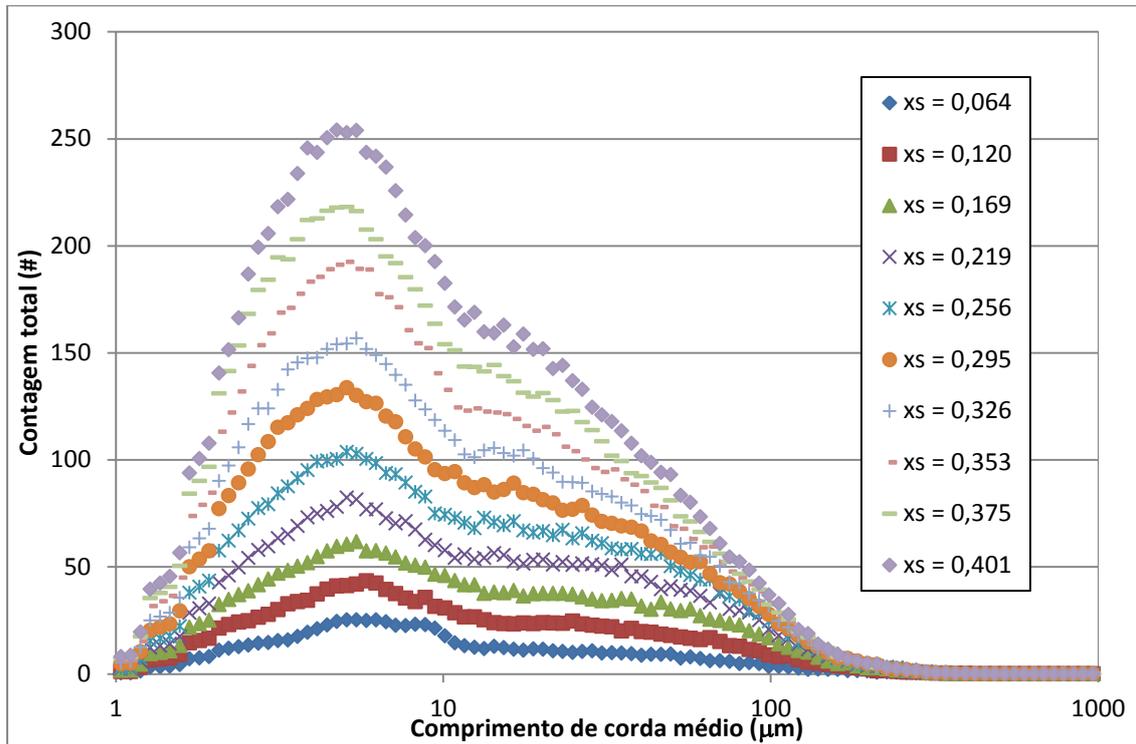
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 8 (tamanho médio 0,925 mm).



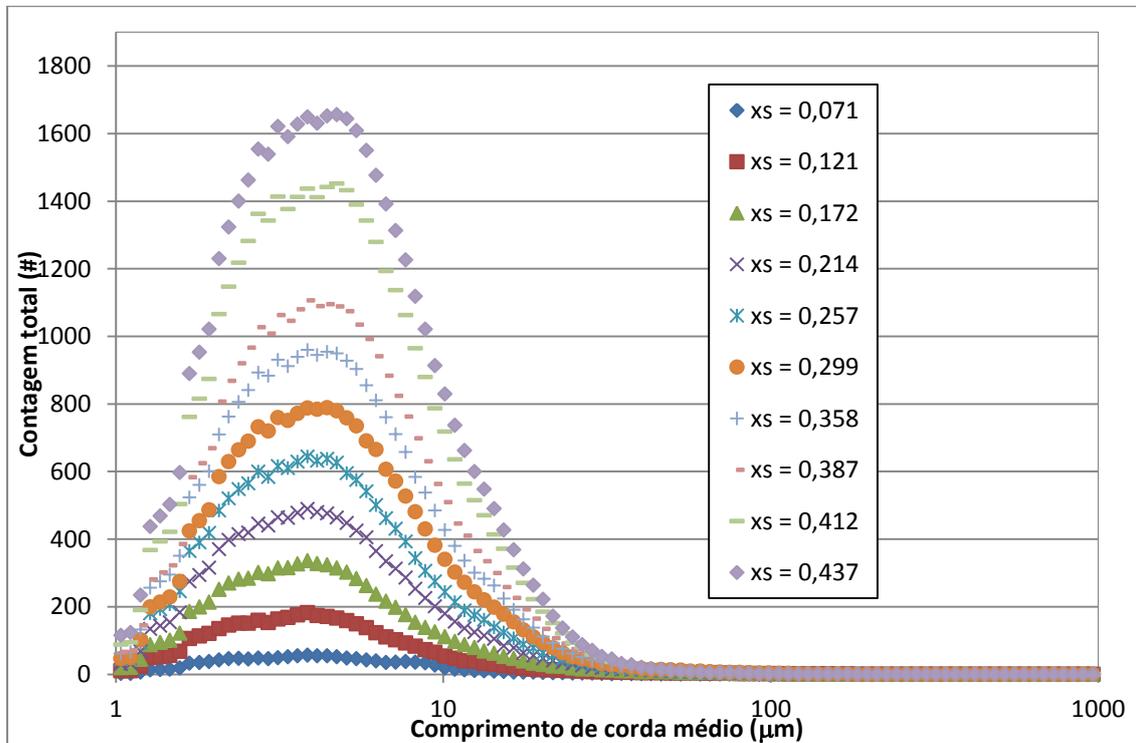
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 9 (tamanho médio 1,090 mm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

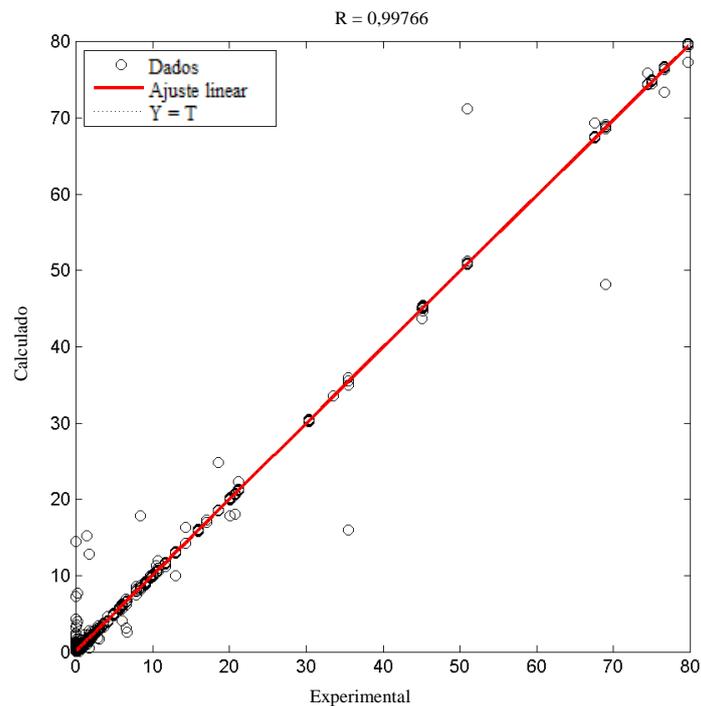
Figura 23: DCC para cada uma das concentrações de suspensão x_s (g de açúcar / g de suspensão) da amostra 10 (amostra sem classificação, tamanho médio 0,750 mm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O treinamento empírico do modelo baseado em RNA foi efetuado de numerosas maneiras distintas. A maneira que apresentou a melhor correlação entre DCC e DTC, representada pelo menor desvio quadrático médio entre os valores experimental e calculado pelo modelo das porcentagens em massa das peneiras da DTC foi um modelo baseado em RNA *feedforward*, com quatro camadas: a camada de entrada com 101 neurônios (100 classes de comprimento de corda mais a concentração da suspensão), 2 camadas intermediárias com 100 neurônios cada uma e uma camada de saída com 16 neurônios (peneiras da DTC). A função transferência *Elliot 2 symmetric sigmoid* foi a utilizada em ambas as camadas intermediárias e uma função linear foi utilizada na camada de saída. A função de treinamento *RPPROP back propagation* foi a que apresentou os melhores resultados e os experimentos numerados de 95 a 106 não foram utilizados na geração do modelo (foram os 12 experimentos separados, como descrito no item 3.2). A Figura 24 apresenta o gráfico dos dados calculados por esse modelo baseado em RNA *versus* os dados experimentais da DTC de todos os 1856 pontos experimentais (16 dados da DTC para 116 experimentos).

Figura 24: Dados calculados pela rede versus dados experimentais da porcentagem em massa da DTC para os 116 experimentos.

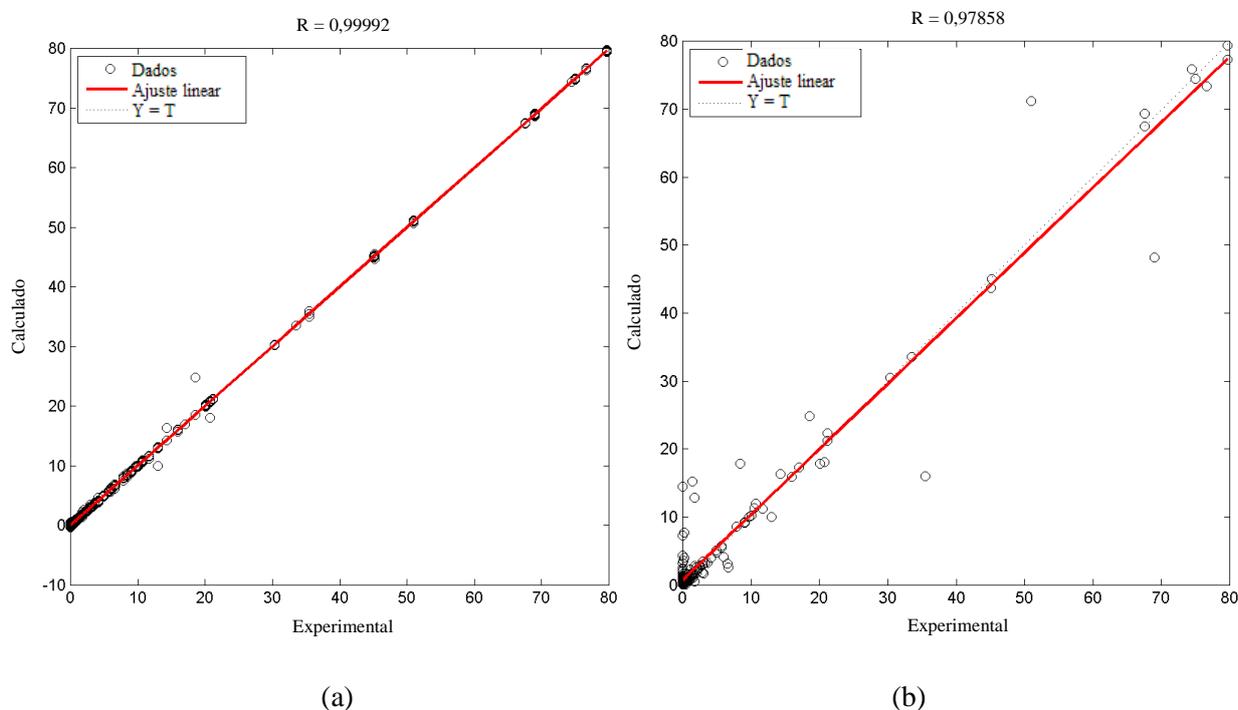


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 25a apresenta um gráfico similar ao da Figura 24 para os dados dos 104 experimentos utilizados no desenvolvimento do modelo (1664 dados experimentais: 16 dados da DTC para 104 experimentos) e a Figura 25b para os dados não utilizados na geração do

modelo (192 dados experimentais: 16 dados da DTC para 12 experimentos).

Figura 25: Dados calculados pela rede versus dados experimentais da porcentagem em massa da DTC para os experimentos utilizados (a) e não utilizados (b) na criação do modelo.



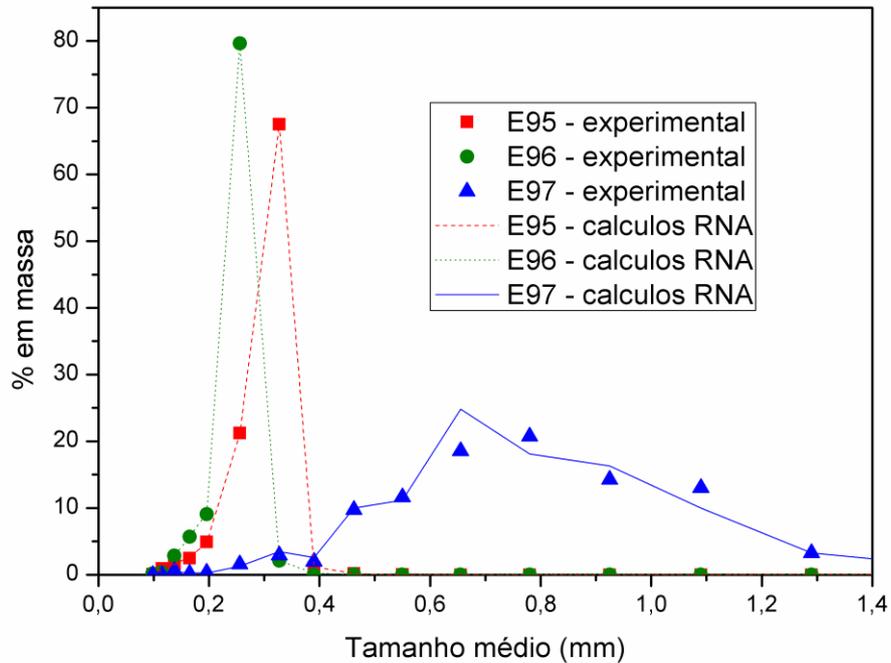
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24, com a DTC de todos os 116 experimentos, o coeficiente de correlação do melhor resultado foi de 0,998 e o desvio médio quadrático entre a DTC calculada pelo modelo baseado em RNA e os dados experimentais foi de 1,224. Na Figura 25, o valor do coeficiente de correlação é de praticamente 1,000 quando comparados os dados experimentais com os calculados pela rede dos 104 experimentos utilizado na criação do modelo e, mais importante é o coeficiente de correlação de 0,979 (com um desvio quadrático médio de 11,774) quando se compara os dados experimentais com os dados calculados pela rede para os experimentos não utilizados no desenvolvimento do modelo. Este foi considerado um bom resultado já que esses dados não foram utilizados em nenhuma das etapas de criação do modelo baseado em RNA.

A informação mais importante para avaliação do modelo baseado em RNA criado é a comparação entre a DTC experimental e a calculada para os 12 experimentos não utilizados na criação do modelo. Essa é a avaliação real da precisão do modelo e sua validação foi feita utilizando esses dados. As Figuras 26 a 29 apresentam a DTC calculada e experimental de experimentos não utilizados na criação do modelo. A DTC calculada pelo modelo para todos os 104 experimentos usados em sua criação ajustou muito bem a DTC experimental. Os gráficos das DTC calculadas e experimentais para todos os 116 experimentos encontram-se no

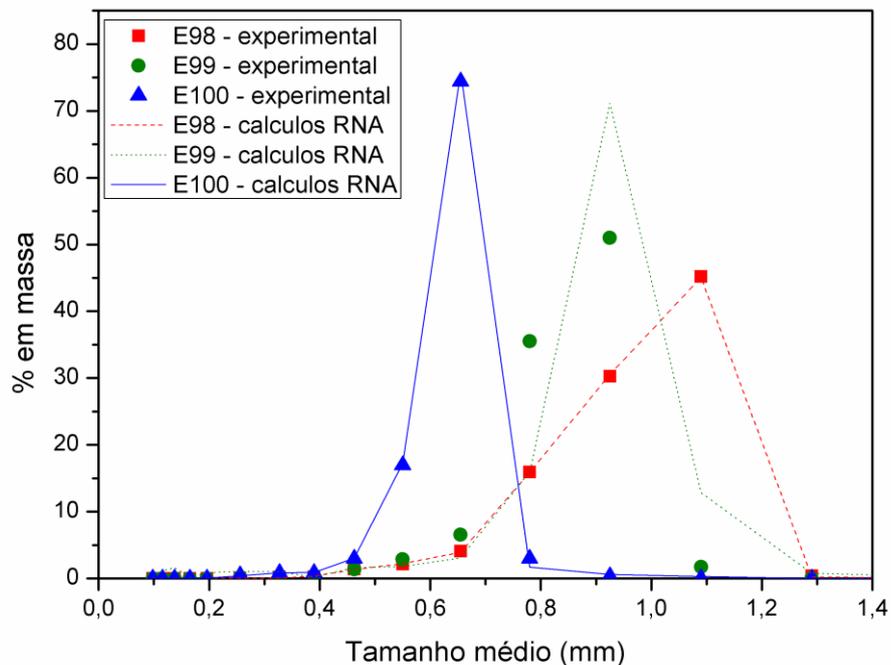
Apêndice A. Para uma melhor avaliação quantitativa da qualidade do modelo baseado em RNA, a Tabela 8 apresenta, para esses experimentos não utilizados no desenvolvimento do modelo, valores, experimentais e calculados, de tamanho médio dos cristais e do coeficiente de variação (CV) da DTC.

Figura 26: DTC experimental e calculada para os experimentos 95, 96 e 97.



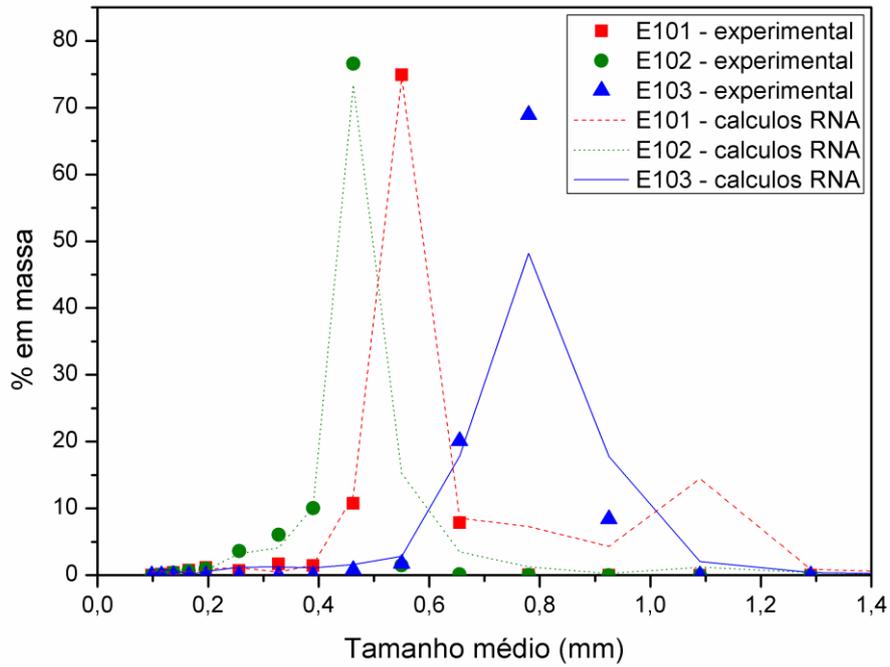
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27: DTC experimental e calculada para os experimentos 98, 99 e 100.



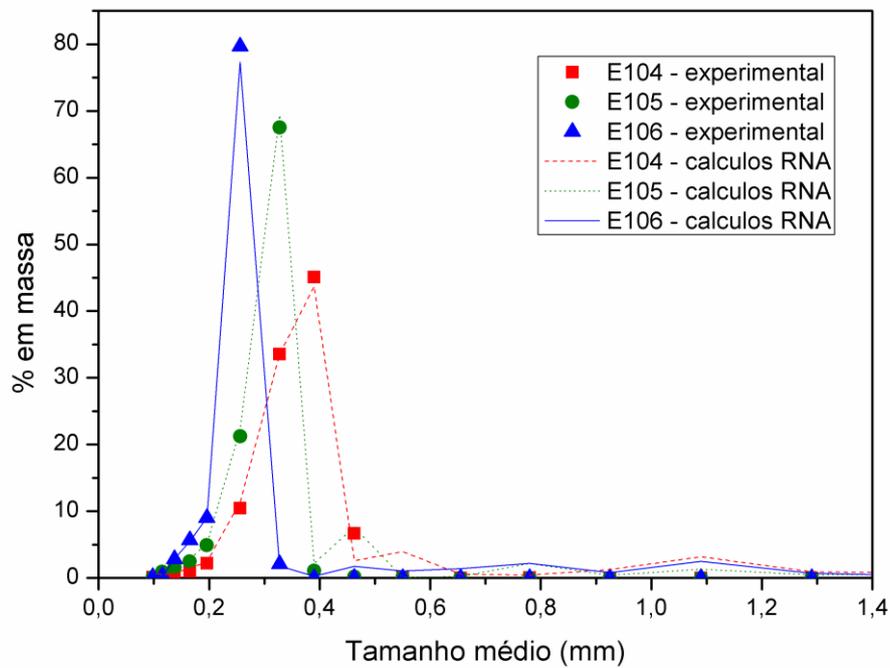
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: DTC experimental e calculada para os experimentos 101, 102 e 103.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: DTC experimental e calculada para os experimentos 104, 105 e 106.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8: Tamanho médio e coeficiente de variação experimentais e calculados pelo modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC (Experimentos E95 a E106).

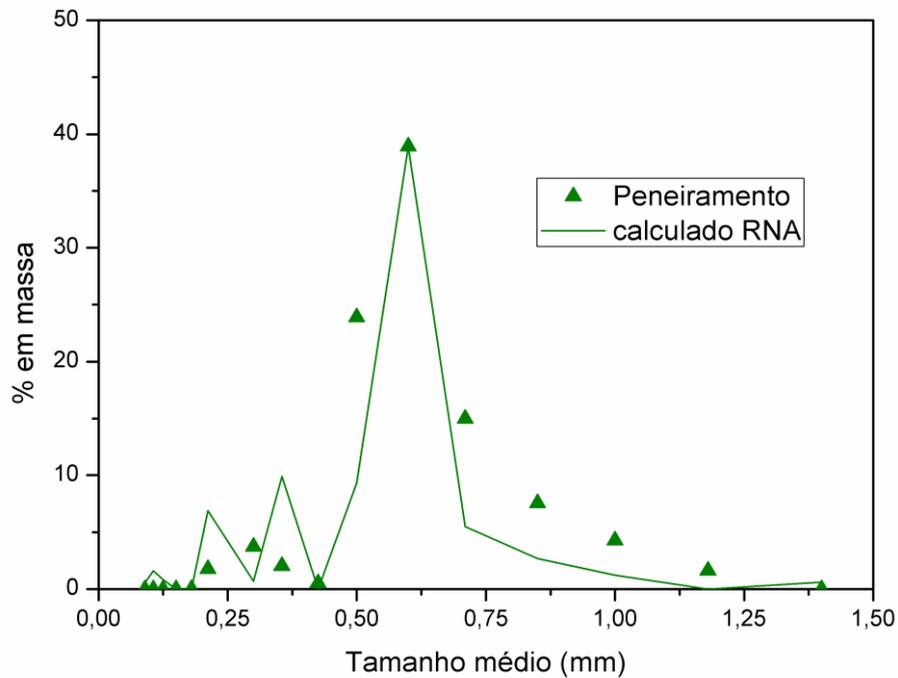
Exp.	Tamanho médio (mm)		CV (%)	
	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
E95	0,300	0,298	22,756	22,774
E96	0,244	0,243	14,431	14,252
E97	0,735	0,750	30,112	32,415
E98	0,946	0,949	20,776	20,766
E99	0,887	0,837	14,477	14,953
E100	0,626	0,629	12,159	12,049
E101	0,566	0,531	8,743	9,188
E102	0,462	0,435	11,349	15,073
E103	0,762	0,760	16,225	11,977
E104	0,357	0,352	23,599	19,804
E105	0,329	0,298	22,199	22,774
E106	0,267	0,243	13,651	14,252

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados pelas Figuras 26 a 29 mostram a RNA foi adequadamente treinada e o modelo gerado é apto a converter DCC em DTC de cristais de sacarose com tamanhos médios variando de até 1 mm, mesmo para amostras não utilizadas na criação da rede. Os dados da Tabela 8 mostram valores do tamanho médio dos cristais, obtidos a partir das DTC calculada e experimental, bastante próximos (com desvio médio de 3,7%). Os valores do coeficiente de variação calculado e experimental apresentaram desvio médio de 8,6%.

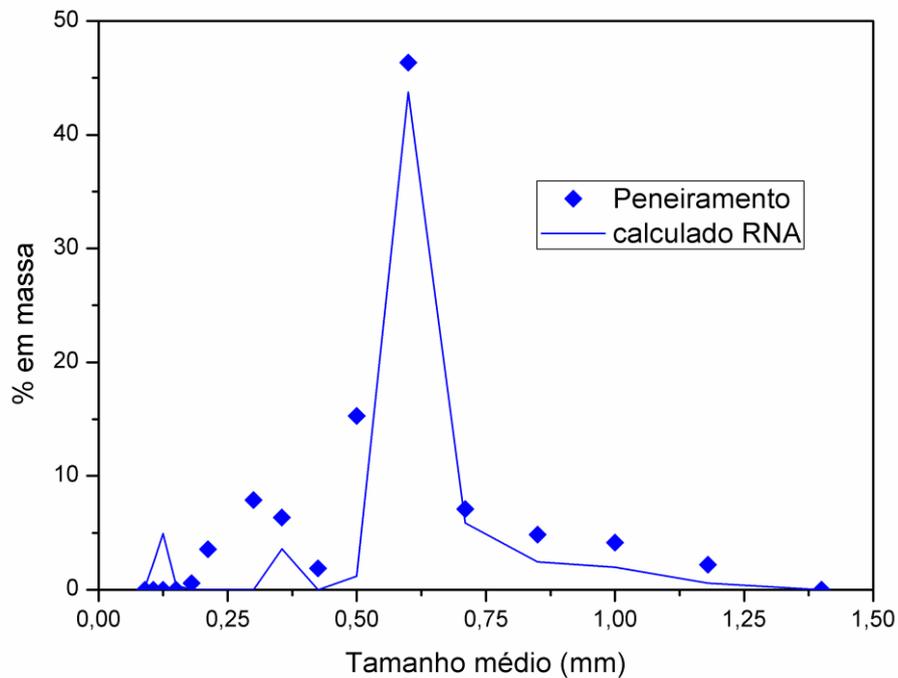
Finalmente, resultados de dois ensaios de cristalização de sacarose por resfriamento, realizados em um reator de 10 litros, monitorado pelo FBRM são utilizados para validação final do modelo baseado em RNA criado. Os dois ensaios de cristalização (Ensaio A e B) são resultados de um estudo de reprodutibilidade de ensaios de cristalização de sacarose a partir de sua solução aquosa e foram realizados a 70 rpm de agitação, com uma temperatura inicial de 85°C, concentração de sacarose de 0,7974 em fração mássica, a taxa de resfriamento de 10°C/h e com adição de 1,5g de sementes de tamanho médio 69 µm, na temperatura de 74°C. As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados da DTC do produto final desses ensaios obtida por peneiramento e a DTC obtida a partir da última leitura de DCC no reator antes de se iniciar a centrifugação da suspensão.

Figura 30: Aplicação do modelo baseado em RNA: dados calculados e experimentais da DTC do Ensaio A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31: Aplicação do modelo baseado em RNA: dados calculados e experimentais da DTC do Ensaio B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados ilustrados pelas Figuras 30 e 31 mostram a precisão do modelo gerado e a confiabilidade dos resultados de DTC calculados a partir de DCC de sacarose

medida em um reator de escala piloto. A fração mássica de sólidos no final dos experimentos foi de 0,275 no Ensaio A e 0,289 no Ensaio B. O tamanho médio experimental dos cristais obtidos no experimento da Figura 30 (Ensaio A) é de 0,630 mm e o coeficiente de variação da distribuição experimental é de 37,04% enquanto o tamanho médio e o coeficiente de variação, obtidos a partir da DTC calculada pelo modelo, são, respectivamente, 0,617 mm (desvio percentual de 2%) e 37,06% (desvio de 0,06%). Nos resultados apresentados na Figura 31 (Ensaio B) o tamanho médio experimental é de 0,672 mm e o calculado a partir dos resultados do modelo é de 0,582 mm (desvio de 12%) enquanto o coeficiente de variação experimental é de 34,75% e o calculado é de 40,91% (desvio de 15,06%).

Portanto, o modelo baseado em RNA gerado pode ser utilizado como um *soft sensor* para prover informações *inline* de DTC durante ensaios de cristalização. Esta informação pode ser utilizada no controle do processo industrial ou em estudos em laboratório de formação e crescimento de partículas de sacarose. Por outro lado, as limitações da modelagem via RNA e do sensor devem ser sempre levadas em consideração e o modelo não deve ser utilizado para tratamento de dados experimentais fora do intervalo de condições utilizadas para sua criação. O modelo foi construído com concentrações de suspensão de até $395 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$ (fração mássica de sólidos 0,40). Entretanto, as leituras do FBRM são confiáveis até frações mássicas de sólidos de 0,32 ($300 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$, conforme resultados apresentados pela Figura 12) não sendo recomendada, portanto, a utilização de dados medidos em concentrações superiores a esse valor.

3.4 Conclusões parciais

A técnica de reflexão de laser como maneira de monitorar a fase sólida durante ensaios de cristalização é proposta pelo presente estudo. O sensor para aplicação dessa técnica possui algumas peculiaridades que requerem alguns cuidados especiais. A concentração da suspensão é um destes fatores, que foi testado no presente trabalho. A conclusão dessa etapa é que o FBRM utilizado é apto a medir corretamente as DCC de amostras de sacarose em densidades de sólidos de até $300 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$.

Com relação ao grande desafio em se utilizar essa técnica, que é a interpretação ou conversão dos dados de DCC, o presente estudo apresentou como solução a conversão das DCC em DTC. Um modelo baseado em RNA foi criado a partir de dados experimentais de DCC de cristais de DTC conhecida em diferentes concentrações das suspensões. Foram realizadas análises em microscópio óptico de cristais de sacarose de diferentes classes de tamanhos para avaliar se a morfologia dos cristais seria variável e a conclusão foi de que cristais pequenos e grandes possuem morfologia similar e, portanto, a morfologia não foi

incluída como variável no modelo baseado em RNA.

Diversas configurações de RNA foram testadas, sendo avaliadas pelo desvio quadrático médio entre as medidas experimentais e calculadas de DTC. O melhor resultado obtido foi uma rede com 4 camadas: a camada de entrada com 101 neurônios (100 classes de comprimento de corda mais a concentração da suspensão), 2 camadas intermediárias com 100 neurônios cada uma e uma camada de saída com 16 neurônios (peneiras da DTC). A função transferência *Elliot 2 symmetric sigmoid* foi a utilizada em ambas as camadas intermediárias e uma função linear foi utilizada na camada de saída. A função de treinamento *RPPROP back propagation* foi a que apresentou os melhores resultados.

Dos 116 experimentos realizados, 104 foram utilizados na criação da rede e outros 12 foram separados para avaliação do modelo com dados não utilizados em sua criação. Além disso, a rede foi avaliada dentro do próprio software Scilab através da separação de 15% dos 104 dados experimentais para validação da rede (além de 70% para treinamento da rede e 15% para teste).

O coeficiente de correlação entre a DTC calculada e experimental desses 12 experimentos separados, não utilizados na construção do modelo foi de 0,979 (0,998 considerando os 116 experimentos) e, portanto conclui-se que a rede é apta a converter DCC em DTC de cristais de sacarose em suspensão. Outro teste foi realizado utilizando resultados de dois ensaios de cristalização em um reator de escala piloto, dos quais se tinha os valores de DCC do final do experimento e de DTC medido por peneiramento. Essa DCC foi convertida em DTC pelo modelo e, a partir dessa distribuição, bem como da DTC experimental, foram calculados e comparados o tamanho médio dos cristais e o coeficiente de variação da distribuição. Os desvios entre o tamanho médio de cristal calculado e experimental foram de 2% e 12% nos Ensaios A e B, respectivamente, e a comparação dos coeficientes de variação das distribuições resultou em desvios de 0,06% (Ensaio A) e 15,06% (Ensaio B). Esses resultados reafirmam a conclusão de que o modelo é apto para aplicação prática no monitoramento em tempo real da fase sólida em ensaios de cristalização, podendo prover resultados de DTC a partir de DCC medida por um FBRM a cada 10 segundos de ensaio. Esse conjunto FBRM e *soft sensor* pode ser utilizado tanto em experimentos em laboratório, quanto na indústria para monitoramento e controle do processo. O estudo do Capítulo 3 possibilita o monitoramento da fase sólida das suspensões durante processos de cristalização. O monitoramento da fase líquida é mais antigo e vasto na literatura, entretanto, ainda com lacunas a serem preenchidas. O Capítulo 4 apresenta um estudo envolvendo a fase líquida de suspensões aquosas de sacarose, inclusive com efeitos da presença de impurezas, em aspectos importantes para processos de cristalização (tanto industriais quanto laboratoriais), como

medição da concentração das soluções e o equilíbrio sólido-líquido.

CAPÍTULO 4

Solubilidade da Sacarose em Soluções Puras e Impuras

Neste capítulo são descritos a metodologia, os resultados e sua discussão e uma conclusão parcial a respeito da determinação da solubilidade da sacarose. O estudo do Capítulo 3 baseou-se no monitoramento da fase sólida das suspensões durante ensaios de cristalização, os estudos apresentados no Capítulo 4 visam o monitoramento e obtenção de propriedades da fase líquida durante a cristalização da sacarose. Os estudos desses dois capítulos, somados, possibilitam o monitoramento completo de um processo de cristalização. A partir da revisão bibliográfica sobre o Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) da sacarose em soluções aquosas puras e impuras, pode-se notar que a solubilidade na ausência de impurezas é um tema consolidado na literatura, ainda que as metodologias para determinação da solubilidade sejam variáveis de um estudo a outro. Por outro lado, a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras não é um tema consolidado. Em primeiro lugar, a própria fonte de impurezas pode influenciar os resultados, ou seja, a utilização de um xarope de beterraba, de cana-de-açúcar ou mesmo um xarope sintético já pode ser uma variável a influenciar os resultados. Outra consideração importante é a de que mesmo comparando resultados de xaropes de cana-de-açúcar, pode haver diferenças na composição das impurezas de soluções de um continente a outro, de uma região a outra, ou, ainda, de uma safra a outra de uma mesma localidade onde são realizadas as pesquisas. Por isso, para se estudar a cristalização de sacarose em soluções impuras é necessária uma primeira etapa de estudo da solubilidade da sacarose nessa solução, já que as cinéticas de cristalização são, em geral, função da supersaturação da solução e essa é calculada a partir da concentração de saturação, ou seja, da solubilidade. Portanto, o presente estudo tem como objetivo a determinação e modelagem matemática do ESL de soluções de sacarose puras e impuras. A fim de representar as impurezas do xarope de cana-de-açúcar, açúcar mascavo foi utilizado, uma vez que esse açúcar não passa por etapa de purificação no seu processo produtivo. A concentração de sacarose nas soluções foi variada utilizando soluções produzidas com misturas de açúcar refinado e açúcar mascavo.

A metodologia experimental, que será descrita a seguir, se inicia com os experimentos para construção de uma curva de referência do refratômetro. O refratômetro foi o instrumento utilizado para monitorar a concentração da solução durante os ensaios. O instrumento utilizado mede uma propriedade análoga ao índice de refração, que pode não possuir o valor exato dessa medida, portanto, faz-se necessária a criação de uma curva de calibração para utilização desse instrumento. O índice de refração é uma grandeza adimensional e independente dos sólidos suspensos; é uma medida da relação entre a velocidade da luz no vácuo e na solução e é diretamente proporcional à densidade do meio. Como a densidade varia com a concentração e com a temperatura da solução, o índice de refração é uma relação entre essas duas variáveis. A concentração da solução a partir de dados *inline* de índice de refração é, então, calculada utilizando uma relação empírica com parâmetros ajustáveis, sendo a determinação dos parâmetros ajustáveis dessa equação (Equação 55, página 42) o primeiro passo na utilização do refratômetro para monitoramento da concentração da solução. O ajuste dos parâmetros pode ser realizado de duas maneiras; a primeira delas é ajustar uma equação para cada concentração de impurezas utilizada nos ensaios. Como alternativa, o presente estudo propõe a inclusão de um termo dependente da concentração de impurezas na Equação 55, que será detalhado a seguir, tornando-a apta ao cálculo da concentração da solução em soluções impuras.

Além da determinação experimental da solubilidade, foi realizado também um estudo sobre a modelagem do ESL das soluções de sacarose. O estudo contemplou desde o ajuste dos dados experimentais pela Equação de Nývlt (Equação 37, página 33), a utilização de equações e parâmetros típicos da literatura para soluções impuras de sacarose (FREW, 1973; VAN DER POEL, SCHIWECK e SCHWARTZ, 1998, ROZSA, 2000; GEORGIEVA, MEIRELES e AZEVEDO, 2003) e a utilização de equações baseadas nos modelos UNIFAC (ABED *et al.*, 1992, KURAMOCHI *et al.*, 1997; PERES e MACEDO, 1997; SPILIOTIS e TASSIOS, 2000; FERREIRA, BRIGNOLE e MACEDO, 2003; TSAVAS *et al.*, 2004) e UNIQUAC (PERES e MACEDO, 1996) desenvolvidas especificamente para utilização em soluções contendo açúcares. A modelagem do ESL é concluída com duas propostas inéditas. Uma primeira proposta é uma modificação na Equação de Nývlt através da inclusão de um parâmetro baseado na Equação 33 (página 31), dependente da concentração de impurezas em solução. Com essa modificação a Equação de Nývlt pode ser utilizada para o cálculo do ESL de soluções aquosas de sacarose levando em consideração a existência e a concentração de impurezas nessas soluções. A segunda proposta é um ajuste dos parâmetros de interação do UNIQUAC modificado (LARSEN, RASMUSSEN e FREDENSLUND, 1987) através da inclusão de uma “substância” fictícia representativa de todas as impurezas em solução, chamada de “substância” I.

Portanto, os objetivos do estudo apresentado nesse capítulo são obter a curva de referência para cálculo da concentração da solução a partir de dados *inline* de temperatura e índice de refração, obter dados experimentais de solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras para comparação desses dados com dados de literatura e validação da metodologia experimental para, então, obter dados de solubilidade de sacarose em soluções contendo as impurezas típicas dos xaropes de cana-de-açúcar do Brasil e, finalmente, realizar a modelagem matemática desses dados experimentais tanto com metodologias novas quanto com as já presentes na literatura.

4.1 Metodologia experimental

A metodologia experimental é dividida nos ensaios para obtenção da curva de referência do índice de refração e para determinação experimental da solubilidade. A metodologia de modelagem matemática bem como as equações utilizadas são, então, apresentadas.

Materiais:

Reagentes: Água deionizada tipo 2 com TOC < 30 ppb, condutividade < 0,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e resistividade (5 a 15) $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ produzida por um sistema purificador de água Milipore Elix 10, açúcar comercial (União) com mínimo de 99,8% de sacarose e açúcar mascavo Vitaçúcar, cuja composição é apresentada na Tabela 9 a partir das informações fornecidas pelo fabricante:

Tabela 9: Composição do açúcar mascavo utilizado nos experimentos.

Teste	Resultado	Unidade
Coliformes termotolerantes	<10	UFC/g
<i>Salmonella spp.</i>	Ausente	/25 g
Umidade	2,5	g/100 g
Bolores e leveduras	<10	UFC/mL.g
Cobre	<0,2	mg/kg
Cálcio	666,5	mg/kg
Sódio	202,1	mg/kg
Potássio	342,1	mg/kg
Fósforo	22,9	mg/kg
Ferro	30,9	mg/kg
Magnésio	589,3	mg/kg
% de sacarose	92,8	% massa
Açúcares redutores	5,4	% massa

Fonte: Elaborado pelo autor a partir de informações do fabricante Vitaçúcar.

Todos os insumos foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

Equipamentos: Reator encamisado com capacidade de 10 litros, provido de controlador de temperatura WEG PLC 300 (sensores de temperatura com precisão de 0,1°C), agitador acoplado e impelidor tipo âncora dupla. Balança analítica digital da marca Mettler Toledo (mod. PB 3002) com precisão de 10 mg. Centrífuga ACME Supreme Juicerator modelo 11JE21. Sistema de filtração laboratorial a vácuo com filtros de tamanho de poro 0,45 µm.

Instrumentos: FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) G400 Mettler Toledo, Refratômetro MPR E-Scan Electron Machine Corporation (precisão de 0,0001 unidades de índice de refração). Polarímetro de disco Quimis Aparelhos Científicos LTDA, modelo Q760M2.

Software: LibreOffice Calc versão 4.4.0.3 e Scilab versão 5.5.2.

4.1.1 Curva de referência do refratômetro

Os experimentos para ajuste dos parâmetros da Equação 55 se iniciaram com a preparação de soluções aquosas de açúcar refinado nas frações mássicas 0,20, 0,40, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80 e 0,85. Cada uma dessas soluções foi adicionada ao reator, sob agitação constante de 80 rpm e aquecidas até 100°C. A dissolução total do açúcar foi verificada pelo FBRM, que se encontrava sempre alocado verticalmente no reator. A solução foi, então, resfriada até 20°C (as velocidades de resfriamento variaram aproximadamente entre 10 e 35°C/h) com a temperatura e o índice de refração sendo registrados a cada 30 segundos. O procedimento foi repetido para cada uma das soluções. Foram preparadas, então, soluções aquosas de açúcar mascavo com as mesmas concentrações das soluções de açúcar refinado acima citadas e o mesmo procedimento foi realizado para tais soluções. Finalmente, foram preparadas soluções, novamente, com as mesmas concentrações acima citadas, entretanto, compostas por uma mistura de açúcar refinado e açúcar mascavo em proporções idênticas. O procedimento de medição do índice de refração e da temperatura no decorrer do resfriamento de 100 a 20°C foi repetido mais uma vez.

Com os dados obtidos, os parâmetros da Equação 55 foram ajustados utilizando o método de Levenberg–Marquardt de minimização de uma função objetivo no software Scilab. A função objetivo utilizada foi o somatório do desvio quadrático entre as concentrações experimental e calculada da solução. Foram avaliadas duas formas de tratar os resultados. Na primeira delas foram realizados três ajustes diferentes, um para cada concentração de impureza (100% açúcar refinado, 100% açúcar mascavo e 50% açúcar mascavo e 50% açúcar refinado). Dessa forma, portanto, um grupo de 10 parâmetros ajustados foi obtido para cada diferente concentração de impurezas (Abordagem A). A utilização deste tipo de modelo em cálculos de concentração de soluções com frações de impurezas diferentes das utilizadas na obtenção das três curvas só é possível através da utilização de médias ponderadas com a concentração de

impurezas nos valores intermediários. A segunda forma de tratar os resultados (Abordagem B) é apresentada pelas Equações 60-62:

$$x_s^0 = a + b \cdot T + c \cdot \ln(IR) + d \cdot T^2 + e \cdot \ln(IR)^2 + f \cdot T \cdot \ln(IR) + g \cdot T^3 + h \cdot \ln(IR)^3 + i \cdot T \cdot \ln(IR)^2 + j \cdot T^2 \cdot \ln(IR) \quad (60)$$

$$D = 1 - F \cdot (x_s^0 \cdot (1 - Pur) / (1 - x_s^0)) \quad (61)$$

$$x_s = D \cdot x_s^0 \quad (62)$$

onde x_s^0 é a concentração da solução pura, T a temperatura da solução em graus Celsius, IR o índice de refração medido no reator, $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ e F são parâmetros ajustáveis, D é uma variável proporcional à concentração de impurezas, Pur é a fração mássica de sacarose no açúcar utilizado (pureza do açúcar) e x_s é a concentração da solução expressa em fração mássica. Utilizando-se as Equações 60-62, têm-se 11 parâmetros ($a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ e F) para serem ajustados e o cálculo da concentração pode ser efetuado levando em consideração a quantidade de impurezas em solução. Se o somatório dos desvios da concentração calculada pelas Equações 60-62 for equivalente ao somatório dos desvios da concentração calculada separadamente para os 3 conjuntos de parâmetros, um para cada concentração de impurezas, essa segunda forma de tratar o problema se mostra muito vantajosa, possibilitando o cálculo da concentração da solução qualquer que seja a concentração de impurezas dentro do intervalo utilizado para ajuste dos parâmetros. A Tabela 10 sumariza as duas propostas de cálculo da concentração da solução a partir dos dados de índice de refração e temperatura registrados em tempo real no reator:

Tabela 10: Abordagens utilizadas para gerar curva de referência do refratômetro.

Abordagem	Equação(ões) de referência	Parâmetros ajustados	Algoritmo para ajuste	Observações
A	55	$a-j$	Levenberg-Marquardt	Um ajuste (10 parâmetros) para cada conjunto de dados dos 3 tipos de açúcar utilizados (refinado; mascavo; 50%refinado/50% mascavo)
B	60-62	$a-j; F$	Levenberg-Marquardt	Um único ajuste (11 parâmetros) utilizando conjuntamente todos os dados dos 3 tipos de açúcar (refinado; mascavo; 50%refinado/50% mascavo)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Solubilidade

Os experimentos de solubilidade foram efetuados seguindo uma metodologia baseada na sugerida por Myerson (2001) para a determinação isotérmica da solubilidade. O método consiste em, a partir de dados de solubilidade da literatura, adicionar uma suspensão de açúcar refinado em água, em uma quantidade suficiente para nunca promover a dissolução de todo o açúcar no reator. Essa suspensão foi mantida sob agitação de 80 rpm na temperatura do ensaio até que o índice de refração (registrado a cada 30 segundos) não mais variasse. O maior tempo de dissolução observado foi de 8 horas e o mínimo tempo de ensaio foi de 12 horas para assegurar a dissolução até o limite da solubilidade. O reator conta com o FBRM e durante todos os ensaios a existência de partículas não dissolvidas foi assegurada pelas medidas da fase sólida realizadas pelo instrumento. O procedimento foi efetuado, sempre em triplicata, para soluções aquosas de açúcar refinado nas temperaturas de 10, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100°C, para soluções aquosas de açúcar mascavo nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100°C e para uma mistura de açúcar refinado e açúcar mascavo, adicionado ao reator sempre em proporções idênticas, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100°C.

Nos ensaios com as soluções aquosas de açúcar mascavo e soluções aquosas de açúcar refinado e mascavo misturados, ao final de cada medida experimental, uma amostra da solução era retirada do reator e separada da fase sólida com a utilização de uma centrífuga. Essa fase líquida era diluída em água na proporção de 1:200 e essa solução diluída era filtrada em um sistema de filtração a vácuo com filtro de 0,45 μm de porosidade. Três alíquotas de 2 mL dessa solução diluída e filtrada foram congeladas e guardadas para posterior análise da concentração de sacarose via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e o restante da solução foi utilizada para medição da concentração de sacarose utilizando um polarímetro. As medidas utilizando cromatografia líquida foram realizadas pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de São Carlos segundo metodologia descrita por Sonogo *et al.* (2014).

4.2 Modelagem matemática da solubilidade

A modelagem matemática dos resultados de solubilidade da sacarose foi realizada de diferentes maneiras, que são descritos nos parágrafos que se seguem. Nessa descrição, primeiro se apresentam as propostas de abordagem para dados de solubilidade de sacarose pura, para depois se apresentar propostas para se modelar dados de solubilidade de sacarose em soluções contendo impurezas. Os cálculos envolvendo as soluções que contêm impurezas são mais complexos devido à existência de diversas impurezas solúveis e insolúveis ainda que algumas delas em quantidades irrisórias. A modelagem matemática dessas soluções

foi realizada de diferentes maneiras para avaliação das metodologias existentes ou propostas pelo presente estudo. Em todas essas abordagens (tanto para soluções puras quanto para soluções contendo impurezas), quando ajuste de parâmetros foi realizado, a função objetivo utilizada foi o somatório do desvio quadrático entre as concentrações de saturação experimental e calculada

Como primeira proposta de modelagem matemática dos dados experimentais, modelos da literatura próprios para serem utilizados em soluções contendo açúcares baseados no cálculo do coeficiente de atividade foram avaliados através da comparação de seus resultados com os dados experimentais. Os modelos P&M-UNIQUAC, P&M-UNIFAC, Bio-UNIFAC, mS-UNIFAC e A-UNIFAC foram avaliados em sua capacidade de cálculo do ESL da sacarose pura (comparação com dados experimentais obtidos com açúcar refinado) em solução aquosa (Modelagem 1). O cálculo do ESL a partir dos valores dos coeficientes de atividade calculados por cada modelo de cálculo foi realizado utilizando-se a Equação 63 (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004):

$$\ln(x_{sug} \cdot \gamma_{sug}) = -\frac{\Delta H_{fus}}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \cdot \left(\frac{T_m - T}{T}\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_m}\right) \quad (63)$$

onde x_{sug} é a solubilidade do açúcar à temperatura T da solução, expressa em fração molar; γ_{sug} é o coeficiente de atividade do açúcar calculado por cada modelo termodinâmico, ΔH_{fus} é a entalpia de fusão à temperatura normal de fusão (T_m) e ΔC_p é a diferença entre a capacidade calorífica do solvente puro e do açúcar sólido. Os valores das propriedades físicas ΔH_{fus} , T_m e ΔC_p utilizados nos cálculos são apresentados na Tabela 11 (a temperatura de referência T^0 é igual a 298,15K). Os valores da diferença entre as capacidades caloríficas, ΔC_p , são utilizados de diferentes maneiras em diferentes trabalhos da literatura: calculado como $\Delta H_{fus}/T_m$ (mS-UNIFAC); estimado no ajuste de parâmetros (P&M-UNIFAC, P&M-UNIQUAC, S-UNIFAC) ou utilizando valores obtidos em trabalhos anteriores da literatura (A-UNIFAC).

Tabela 11: Propriedades físicas da sacarose utilizadas nos cálculos do ESL pelos diferentes modelos.

Modelo	$\Delta H_{\text{fus}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_m / K	$\Delta C_p / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
P&M-UNIFAC	46187	459,15	$424,2026-3,47\cdot(T-T^0)$
Bio-UNIFAC	40356	459,15	88,0
P&M-UNIQUAC	46187	459,15	$316,1153-1,1547\cdot(T-T^0)$
S-UNIFAC	57000	459,15	200,1
mS-UNIFAC	40356	459,15	88,0
A-UNIFAC	56946	458,15	254

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros da Equação de Nývlt (Equação 37) foram obtidos utilizando os resultados de solubilidade da sacarose em soluções aquosas puras e o método de Levenberg–Marquardt foi utilizado para minimização da função objetivo (Modelagem 2) no software Scilab.

A primeira proposta de modelagem matemática do ESL para soluções aquosas impuras de sacarose foi realizada utilizando as expressões propostas por Frew (1973), Equações 33-35, e Vavrincz (1978), Equação 36, com os parâmetros de Van der Poel, Schiweck e Schwartz (1998), Georgieva, Meireles e Azevedo (2003) e de Rozsa, (2000) para xaropes de beterraba e de cana-de-açúcar. Os resultados dos cálculos de solubilidade da sacarose realizados por esses modelos foram comparados aos dados experimentais obtidos no presente estudo (Modelagem 3).

Os modelos P&M-UNIQUAC, P&M-UNIFAC, Bio-UNIFAC, mS-UNIFAC e A-UNIFAC foram avaliados, novamente, em comparação aos dados experimentais quando havia impurezas na solução. As impurezas foram consideradas como sendo formadas totalmente por glicose e frutose nas proporções resultantes das análises via HPLC. Glicose e frutose representam 75% das impurezas do açúcar mascavo (da Tabela 9, 5,4% em massa são glicose e frutose em um açúcar mascavo com 7,2% de impurezas). O ESL foi novamente calculado pela Equação 63 utilizando dados da Tabela 11 (Modelagem 4).

Assim como para os dados em soluções puras, a Equação de Nývlt (Equação 37) para solubilidade foi utilizada para realização da modelagem matemática da solubilidade de sacarose em soluções aquosas impuras através do ajuste dos parâmetros A_1 , A_2 e A_3 . Um ajuste foi realizado utilizando os dados referentes a apenas açúcar mascavo e outro ajuste foi realizado para soluções mistas de açúcar refinado e mascavo (Modelagem 5).

Uma modificação na Equação de Nývlt é proposta para inclusão de um parâmetro proporcional à concentração de impurezas no cálculo da solubilidade da sacarose (ou de um soluto qualquer a partir de novos ajustes dos parâmetros) levando à proposta de modelagem denominada de Modelagem 6. As Equações 64-66 apresentam o modelo da Equação de Nývlt modificada pelo parâmetro D :

$$\ln(x_1^0) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \cdot \ln(T) \quad (64)$$

$$D = 1 - N \cdot (x_1^0 \cdot (1 - Pur)/(1 - x_1^0)) \quad (65)$$

$$x_1 = D \cdot x_1^0 \quad (66)$$

onde x_1^0 é a fração molar do soluto na solução pura, A_1 , A_2 e A_3 são parâmetros ajustáveis da Equação de Nývlt, T é a temperatura da solução em Kelvin, N é um parâmetro ajustável adicional (referente às impurezas em solução), Pur é a fração mássica de sacarose no açúcar utilizado (pureza do açúcar) e x_1 é a concentração de saturação do soluto na solução expressa em fração molar. A partir das Equações 64-66, foram utilizados todos os dados experimentais de solubilidade obtidos no presente estudo (em soluções aquosas de açúcar refinado, mascavo e da mistura dos dois), com a pureza de cada açúcar calculada a partir de medidas de concentração obtida por cromatografia líquida (HPLC) em cada temperatura experimental, para ajuste dos 4 parâmetros A_1 , A_2 , A_3 e N . O ajuste dos parâmetros foi realizado utilizando o método de Levenberg-Marquardt para minimização da função objetivo no software Scilab. Com esta proposta de modelagem matemática, obtém-se um modelo geral de cálculo da solubilidade de sacarose em soluções contendo impurezas típicas dos xaropes de cana-de-açúcar, que leva em consideração a concentração dessas impurezas no cálculo da solubilidade.

Finalmente, um novo ajuste de parâmetros é proposto utilizando o modelo UNIQUAC com a modificação proposta por Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) na contribuição combinatorial (Equações 47-49). Esta proposta de modelagem matemática da solubilidade da sacarose é aqui chamada de Modelagem 7. Os parâmetros do modelo UNIQUAC são ajustados a partir dos dados experimentais do presente trabalho para o ESL de uma solução contendo água, sacarose e uma substância I , que representa a contribuição das impurezas em solução no cálculo do equilíbrio. São ajustados os parâmetros de interação impureza/água, água/impureza, sacarose/impureza, impureza/sacarose e os coeficientes de área (R) e volume (Q) desse novo componente. A função objetivo é minimizada utilizando uma sub-rotina não-linear de otimização que combina dois algoritmos independentes, *Particle Swarm Optimization* (PSO) e *Differential Evolution* (DE). O algoritmo PSO representa cada vetor solução como um espaço n-dimensional e nesse algoritmo cada partícula de um ‘enxame’

mantém o controle sobre a sua posição durante a busca usando o conhecimento tanto da partícula com melhor posição já visitada durante toda a busca quanto da sua melhor posição. Dessa forma, as partículas constroem um ‘enxame’ buscando soluções melhores que a atual. O algoritmo DE é uma estratégia de recombinação de dois indivíduos similarmente aos algoritmos genéticos. A cada iteração, cada ‘indivíduo’ escolhe uma das duas estratégias (PSO ou DE) aleatoriamente e aplica-a na solução atual para obtenção de um novo vetor dos parâmetros. O procedimento de otimização foi realizado utilizando-se o LibreOffice Calc e é finalizado quando a função objetivo não mais varia de acordo com a tolerância especificada (tolerância de estagnação de $1 \cdot 10^{-6}$).

Finalmente, a Tabela 12 sumariza as 7 abordagens tanto da literatura quanto propostas, para modelagem matemática do ESL de soluções aquosas de sacarose puras e impuras.

Tabela 12: Abordagens utilizadas para a modelagem matemática da solubilidade.

Modelagem	Equação(ões) de referência	Parâmetros ajustados	Algoritmo para ajuste	Observações
1	P&M-UNIQUEAC P&M-UNIFAC S-UNIFAC mS-UNIFAC A-UNIFAC Bio-UNIFAC	Não há	Não há	Avaliação quanto à qualidade da previsão de solubilidade de sacarose pura (açúcar refinado) em água
2	37 (Equação de Nývlt)	A1, A2 e A3	Levenberg-Marquardt	Ajuste dos dados de solubilidade de sacarose pura (açúcar refinado) em água
3	33-35 (FREW, 1973), 36 (Vavrinecz, 1978)	Não há	Não há	Avaliação quanto à qualidade da previsão de solubilidade de sacarose impura (açúcar mascavo e 50% açúcar mascavo / 50% açúcar refinado) em água
4	P&M-UNIQUEAC P&M-UNIFAC mS-UNIFAC A-UNIFAC Bio-UNIFAC	Não há	Não há	Avaliação quanto à qualidade da previsão de solubilidade de sacarose impura (açúcar mascavo e 50% açúcar mascavo / 50% açúcar refinado) em água considerando que as impurezas são compostas por glicose e frutose apenas.
5	37 (Equação de Nývlt)	2x (A1, A2 e A3)	Levenberg-Marquardt	Um ajuste (3 parâmetros) para cada conjunto de dados dos 2 tipos de açúcar impuro utilizado (mascavo; 50%refinado / 50% mascavo)
6	64-66 (Modelo de Nývlt modificado)	A1, A2, A3 e N	Levenberg-Marquardt	Um único ajuste (4 parâmetros) para todos os dados experimentais de solubilidade (soluções de açúcar refinado, mascavo e misto).
7	41-49 (UNIQUEAC modificado)	$A_{I,água}$, $A_{água,I}$, $A_{sacarose,I}$, $A_{I,sacarose}$, R_I e Q_I	PSO-DE	Todo tipo de impureza é agrupada numa “substância” genérica I , de modo que se tem um sistema ternário (água-sacarose- I).

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Resultados e discussão

Nesta seção são apresentados, primeiramente, os resultados do desenvolvimento de uma equação de referência (seguindo as Abordagens A e B da Tabela 10) para cálculo da concentração de soluções de sacarose em função de medidas de temperatura, índice de refração e pureza do açúcar. A seguir, os resultados da determinação da solubilidade de sacarose em soluções aquosas e a modelagem do ESL água/sacarose (Modelagem 1 e 2 da Tabela 12) são apresentados. Por fim, são apresentados os resultados de solubilidade da sacarose em soluções aquosas contendo impurezas e das diversas maneiras de se modelar matematicamente esse complexo ESL (Modelagem 3-7 da Tabela 12).

4.3.1 Curva de referência do refratômetro

A primeira etapa do desenvolvimento da curva de referência para obtenção da concentração da solução a partir das medidas de temperatura e índice de refração, juntamente com informações sobre a pureza do açúcar em solução é o ajuste dos parâmetros da Equação 55 para cada uma das três soluções utilizadas no estudo (Abordagem A). Os dados experimentais de índice de refração de soluções aquosas de sacarose em concentrações conhecidas (e contendo diferentes concentrações de impurezas) variando com a temperatura encontram-se no Apêndice B. A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros $a-j$ para cada uma das soluções juntamente com o desvio quadrático médio entre as concentrações calculadas e experimentais em cada um dos três casos.

Tabela 13: Parâmetros da Equação 55 ajustados para soluções de sacarose nas três condições de pureza (Pur é a fração mássica de sacarose no açúcar) da solução (Abordagem A).

Parâmetro	Pur = 0,998	Pur = 0,968	Pur = 0,938	Unidades
a	$-1,87 \times 10^{-1}$	1,01	$-4,22 \times 10^{-1}$	(g/g)
b	$-4,83 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-2}$	(g/g)·°C ⁻¹
c	$-1,26 \times 10^1$	$-1,82 \times 10^1$	$-1,23 \times 10^1$	(g/g)
d	$2,85 \times 10^{-5}$	$5,79 \times 10^{-5}$	$-6,30 \times 10^{-6}$	(g/g)·°C ⁻²
e	$6,94 \times 10^1$	$7,33 \times 10^1$	$7,02 \times 10^1$	(g/g)
f	$1,36 \times 10^{-2}$	$-1,84 \times 10^{-2}$	$-1,08 \times 10^{-1}$	(g/g)·°C ⁻¹
g	$-2,12 \times 10^{-8}$	$-9,50 \times 10^{-9}$	$-8,59 \times 10^{-9}$	(g/g)·°C ⁻³
h	$-7,99 \times 10^1$	$-7,26 \times 10^1$	$-7,90 \times 10^1$	(g/g)
i	$-2,77 \times 10^{-3}$	$4,71 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-1}$	(g/g)·°C ⁻¹
j	$-6,45 \times 10^{-5}$	$-1,42 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-5}$	(g/g)·°C ⁻²
Desvio quadrático médio	$6,19 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	(g/g) ²

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores dos desvios quadráticos médios $6,19 \times 10^{-4}$, $1,89 \times 10^{-3}$ e $2,20 \times 10^{-3}$ (que equivalem, respectivamente, a desvios percentuais médios, calculados em relação aos valores experimentais, de 0,11%, 0,29% e 0,25%) mostram que a Equação 55, com os parâmetros ajustados a partir de dados experimentais, bem como a metodologia experimental utilizada é apta a calcular com precisão a concentração da solução aquosa de sacarose pura e contendo impurezas a partir de leituras de índice de refração e temperatura. Com essa modelagem matemática é possível, portanto, o monitoramento em tempo real da concentração da solução.

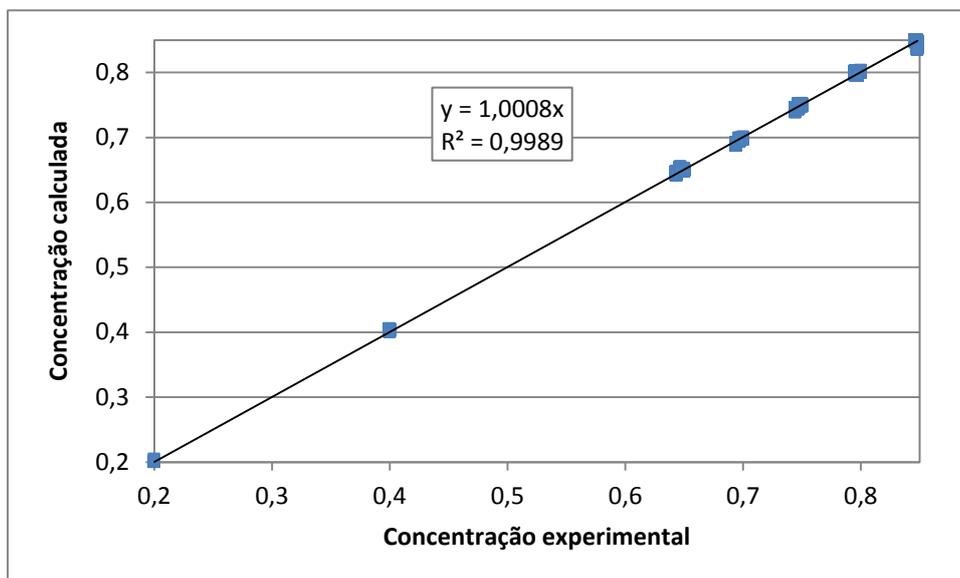
A próxima etapa no desenvolvimento de uma equação para monitoramento da concentração de sacarose é a inclusão do parâmetro de pureza do açúcar no equacionamento (Abordagem B). Com isso, obtém-se um único modelo, apto a calcular a concentração da solução de sacarose a partir de dados de índice de refração, temperatura e pureza do açúcar, possibilitando o monitoramento da solução em ensaios de cristalização a partir de soluções contendo impurezas. A inclusão do parâmetro referente à pureza do açúcar é realizada pela Equação 61, incluindo o parâmetro F no ajuste. A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros $a-j$ e F , juntamente com o desvio quadrático médio entre as concentrações calculadas e experimentais e a Figura 32 apresenta um gráfico dos dados de concentração calculados pela Modelagem B *versus* experimentais e o coeficiente de determinação do ajuste linear dos dados.

Tabela 14: Parâmetros $a-j$ e F ajustados para soluções de sacarose em diferentes condições de pureza da solução (Abordagem B).

	Valores	Unidades
a	-4,19	(g/g)
b	$-1,45 \times 10^{-2}$	(g/g)·°C ⁻¹
c	$2,29 \times 10^1$	(g/g)
d	$1,43 \times 10^{-5}$	(g/g)·°C ⁻²
e	$-3,49 \times 10^1$	(g/g)
f	$7,32 \times 10^{-2}$	(g/g)·°C ⁻¹
g	$-1,10 \times 10^{-8}$	(g/g)·°C ⁻³
h	$2,21 \times 10^1$	(g/g)
i	$-9,24 \times 10^{-2}$	(g/g)·°C ⁻¹
j	$-2,95 \times 10^{-5}$	(g/g)·°C ⁻²
F	$-1,44 \times 10^{-1}$	-
Desvio quadrático médio	$3,04 \times 10^{-3}$	(g/g) ²

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32: Dados de concentração da solução (fração mássica) calculados pela Modelagem B versus experimentais e ajuste linear.



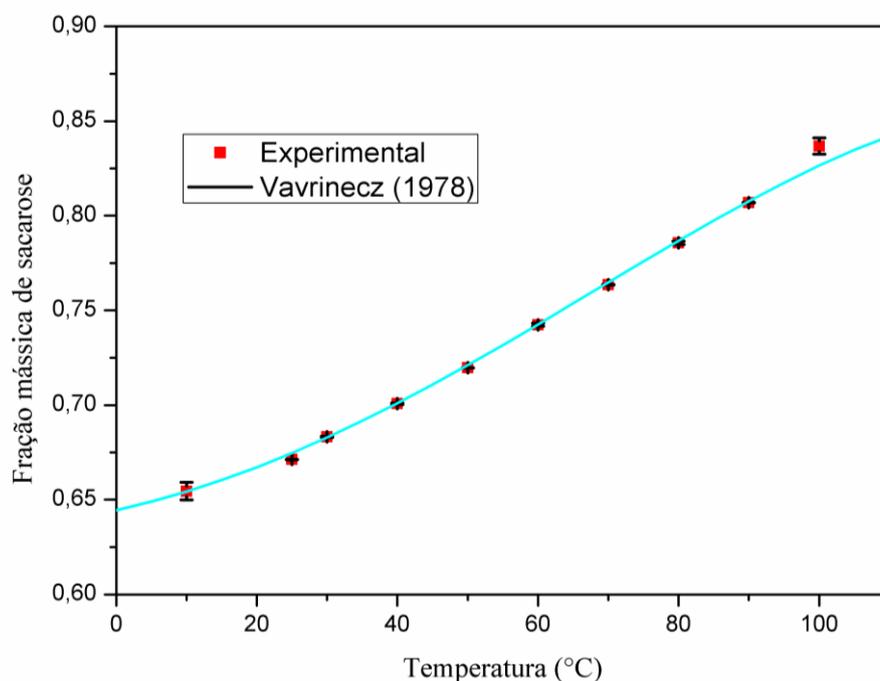
Fonte: Elaborado pelo autor.

O desvio quadrático médio encontrado ajustando-se os 11 parâmetros das equações utilizando todos os 3755 dados experimentais (309 dados da solução preparada com açúcar refinado, 1447 da solução com açúcar mascavo e 1999 da solução mista dos dois açúcares) é de $3,01 \times 10^{-3}$ (desvio percentual médio de 0,34%). Esse desvio da Abordagem B é maior que cada um dos desvios do ajuste realizado individualmente para cada solução (Abordagem A), entretanto, é da mesma ordem de grandeza da maioria deles e bem menor que 1%. O desvio da ordem de 10^{-3} pode ser considerado suficientemente pequeno, o que viabiliza a utilização da modelagem proposta pelo presente estudo (Abordagem B), para monitoramento de soluções aquosas impuras de sacarose. A Figura 32 mostra o ajuste linear dos dados calculados pelo modelo em função dos dados experimentais com um coeficiente de correlação ao quadrado de 0,9989. Esse resultado é importante para o desenvolvimento dos estudos de solubilidade que serão apresentados a seguir, mas mais ainda no que diz respeito a estudos de cristalização de sacarose na presença de impurezas. O modelo aqui proposto e desenvolvido a partir de experimentos em escala piloto possibilita o monitoramento preciso da concentração da solução em tempo real, mesmo na presença de impurezas. Portanto, o equacionamento da Abordagem B é o utilizado no monitoramento da solução no estudo do Capítulo 6 e, finalmente, é uma sugestão para utilização no monitoramento de soluções impuras de sacarose, seja em laboratórios, seja em aplicações industriais.

4.3.2 ESL e modelagem da sacarose em solução aquosa

Nessa seção são apresentados os resultados experimentais e calculados do ESL de soluções aquosas de sacarose. A Figura 33 apresenta os valores médios dos dados experimentais de solubilidade de açúcar refinado em solução aquosa em comparação à equação recomendada pela ICUMSA (ajuste dos dados experimentais de Vavrinecz, 1978) para cálculo da solubilidade de sacarose.

Figura 33: Valores médios dos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado comparado à solubilidade de sacarose em água da literatura (Vavrinecz, 1978).



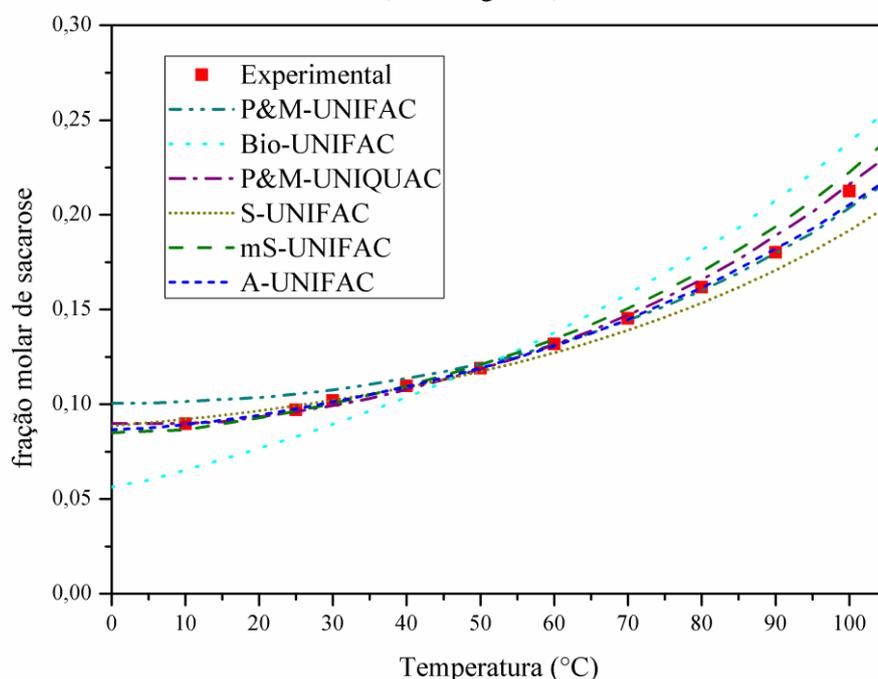
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta os valores médios das triplicatas realizadas para cada ponto experimental. Os desvios variaram entre $9,4 \cdot 10^{-5}$ e $1,3 \cdot 10^{-4}$ e, portanto, a barra de desvio quase não pode ser vista no gráfico da Figura 33. Nota-se, pela figura, que os dados experimentais obtidos utilizando soluções aquosas de açúcar refinado se adequaram bem aos dados da literatura de solubilidade de sacarose em soluções aquosas. Um desvio entre os dados comparados pode ser notado na temperatura de 100°C. Entretanto, essa temperatura é a máxima temperatura em que a ICUMSA sugere a utilização dessa equação para representação da solubilidade e, portanto, esses dados podem apresentar desvio já a essa temperatura. A temperatura de 100°C é, também, a temperatura limite da curva de referência do índice de refração desenvolvida no presente estudo, e poderia, portanto, apresentar desvios maiores que a média. Entretanto, a comparação entre os dados experimentais e calculados pelas equações da

Abordagem B de da curva de referência do refratômetro mostra valores de desvio abaixo da média ($1,88 \times 10^{-3}$) nas proximidades dessa temperatura, não sendo esse um fator que justificasse o desvio.

A Figura 34 apresenta os dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado comparados aos valores calculados (solução aquosa de sacarose) pelos modelos P&M-UNIQUEAC, P&M-UNIFAC, S-UNIFAC, mS-UNIFAC e A-UNIFAC (Modelagem 1).

Figura 34: Valores médios dos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado e valores do ESL de sacarose em água calculados por modelos da literatura (Modelagem 1).



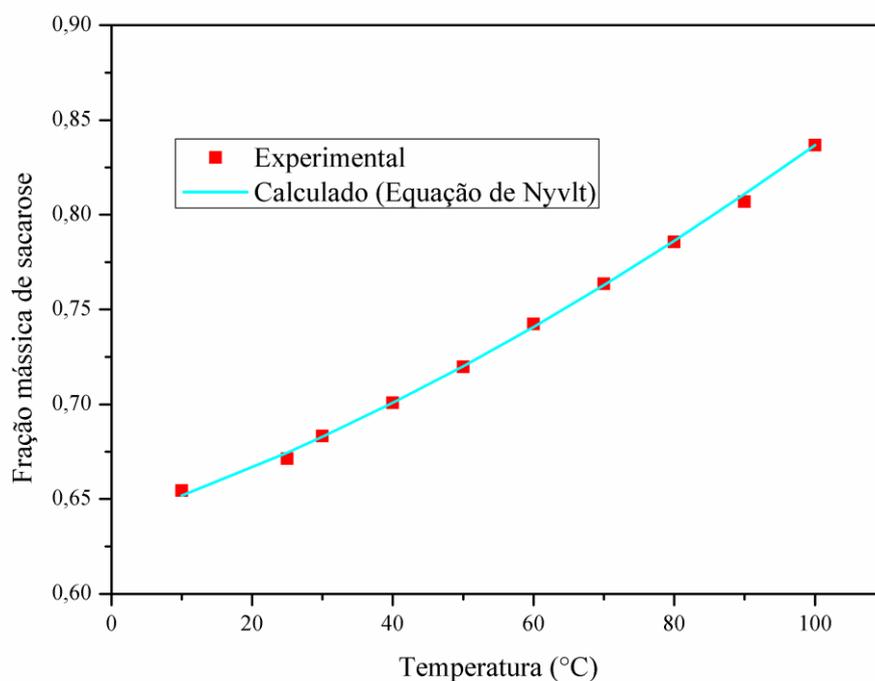
Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se, pela análise da Figura 34, uma boa correlação dos dados experimentais com dados calculados por modelos da literatura. Um modelo baseado no UNIFAC, o Bio-UNIFAC é o que apresenta os maiores desvios, não prevendo corretamente o ESL. O S-UNIFAC apresenta valores próximos aos experimentais em temperaturas até 50°C, havendo um desvio pequeno após esse valor. O P&M-UNIFAC apresenta um bom ajuste em temperaturas maiores que 40°C. Um desvio ainda menor é percebido no mS-UNIFAC e apenas em temperaturas acima de 70°C. Por fim, os modelos que melhor preveem os dados do ESL são o A-UNIFAC e o P&M-UNIQUEAC, sendo, portanto, as melhores escolhas para o cálculo do ESL de soluções aquosas de sacarose (ou açúcar refinado) em estudos de cristalização. Estudos utilizando esses mesmos modelos para o cálculo do ELV e do ESL de soluções aquosas e com

solvente misto água/etanol de frutose mostraram os modelos P&M-UNIQUAC, mS-UNIFAC e A-UNIFAC como os melhores métodos para determinação do equilíbrio dessas soluções (Crestani *et al.*, 2011; Crestani *et al.*, 2013). Diferentes modelos propostos na literatura para cálculo do equilíbrio de soluções contendo açúcares se mostram melhores em diferentes aplicações. Portanto, um estudo comparativo entre os modelos de cálculo é imprescindível antes de sua utilização em estudos de cristalização de açúcares. A dificuldade dos modelos em serem robustos o suficiente para serem utilizados em diferentes condições de equilíbrio mostra uma lacuna na literatura no que se refere a um modelo único de cálculo dos equilíbrios sólido-líquido e líquido-vapor para soluções contendo açúcares (Crestani *et al.*, 2013).

Na Figura 35, são apresentados os dados experimentais do presente trabalho e a Equação de Nývlt (Equação 37) ajustada, segundo a Modelagem 2 do presente estudo. Os parâmetros ajustados dessa equação encontram-se na Tabela 15.

Figura 35: Valores médios dos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado e valores calculados pela Equação de Nývlt (Equação 37) com parâmetros (Tabela 15) ajustados pelos dados experimentais (Modelagem 2).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15: Parâmetros da Equação 37 ajustados pelos dados experimentais do ESL da solução aquosa de açúcar refinado (Modelagem 2).

Parâmetro	Valor	Unidades
A_1	-20,02	-
A_2	690,55	K
A_3	3,04	-
<i>Desvio quadrático médio</i>	$1,44 \cdot 10^{-6}$	

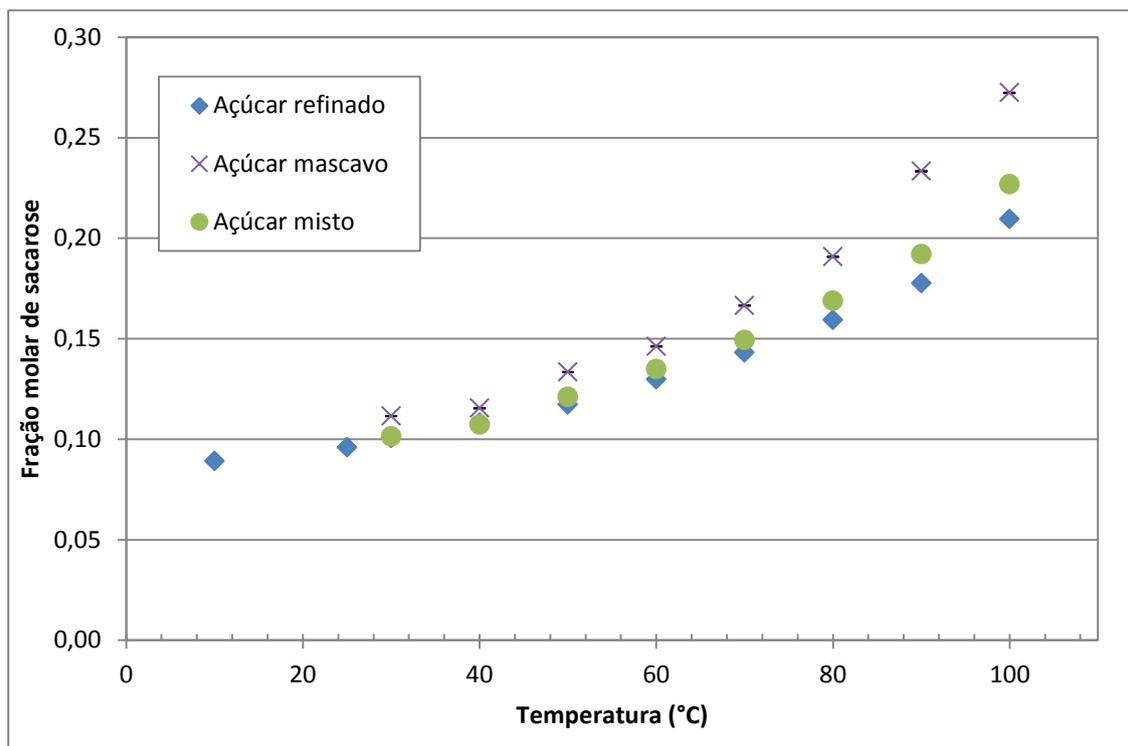
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da Figura 35 mostram um bom ajuste da equação aos dados experimentais, com desvio quadrático médio de $1,44 \cdot 10^{-6}$ (desvio percentual médio de 0,20%) A equação com os parâmetros ajustados da Tabela 15 é válida, portanto, para utilização no cálculo do ESL de soluções aquosas de sacarose entre as temperaturas de 10 a 100°C. Os cálculos efetuados pela Equação de Nývlt apresentaram resultados melhores do que os cálculos pela equação sugerida pela ICUMSA, não apresentando, a Equação de Nývlt, o desvio a 100°C apresentado pela equação sugerida pela ICUMSA.

4.3.3 ESL e modelagem da sacarose em solução aquosa contendo impurezas

Nesse item são apresentados os resultados da determinação experimental da solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras, seguidos da modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido dessas soluções. Como exposto na seção 4.2, a modelagem é realizada utilizando equações e metodologias da literatura e, também, utilizando metodologias propostas nesse estudo. A Figura 36 apresenta os resultados de solubilidade da sacarose em soluções aquosas de açúcar refinado, mascavo e mista dos dois açúcares.

Figura 36: Solubilidade de sacarose proveniente de soluções de açúcar refinado, mascavo e da mistura dos dois em iguais proporções.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico da Figura 36 apresenta os valores médios de determinações experimentais realizadas em triplicata. O desvio padrão médio entre as amostras de açúcar mascavo é de $1,68 \cdot 10^{-3}$ e do açúcar misto é de $1,72 \cdot 10^{-3}$. Esses erros são imperceptíveis graficamente. Nos ensaios de determinação da solubilidade (fração mássica de sacarose) a partir do índice de refração e temperatura medidos das soluções, a concentração da solução foi determinada utilizando-se as Equações 60-62 com os parâmetros da Tabela 14. Para determinação da fração molar de sacarose em cada uma das soluções foram utilizados os resultados de medidas de concentração (em fração mássica) da sacarose, glicose e frutose via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que são apresentados na Tabela 16. Amostras das suspensões do final de cada ensaio de solubilidade de açúcar mascavo eram centrifugadas, para separação da fase sólida, filtradas e diluídas e essas amostras eram congeladas para posterior análise via cromatografia. As concentrações de impurezas das soluções contendo misturas de açúcar refinado e mascavo foram calculadas a partir das concentrações obtidas para soluções de açúcar mascavo em cada temperatura.

Tabela 16: Fração mássica média de sacarose, glicose e frutose nas soluções dos ensaios de solubilidade com açúcar mascavo.

Amostras	Sacarose	Glicose	Frutose
30°C	0,9279	0,0268	0,0285
40°C	0,9298	0,0241	0,0297
50°C	0,9439	0,0156	0,0232
60°C	0,9561	0,0031	0,0229
70°C	0,9472	0,0097	0,0257
80°C	0,9507	0,0054	0,0262
90°C	0,9437	0,0136	0,0253
100°C	0,9437	0,0135	0,0255

Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas de concentração via HPLC foram realizadas em duplicata para a maioria das amostras. Nesses casos o desvio quadrático médio entre as duplicatas foi de 0,015. Uma medida adicional de concentração de sacarose, glicose e frutose via HPLC foi realizada em uma solução aquosa de açúcar mascavo. As concentrações (em fração mássica) encontradas foram 0,9501 de sacarose, 0,0095 de glicose e 0,0228 de frutose. Segundo as informações do fornecedor, excluindo-se a umidade dos valores da Tabela 9, a fração mássica de sacarose seria de 0,9518, em concordância com o resultado da amostra analisada via cromatografia líquida (desvio percentual de 0,18%). As medidas realizadas com polarímetro, mesmo com todos os cuidados tomados durante o procedimento de preparo das amostras e na própria realização das leituras não obtiveram resultados consistentes e, portanto, esses resultados foram descartados.

Os resultados apresentados pela Figura 36 mostram que, com o aumento da concentração de impurezas na solução, a solubilidade da sacarose tende a aumentar. Martins *et al.* (2009) reportam um aumento da solubilidade da sacarose na presença de frutose, mas uma diminuição em presença de glicose e fécula (em temperaturas entre 62 e 66°C). A Tabela 17 apresenta os valores da solubilidade (entre 10 e 100°C para as soluções de açúcar refinado e entre 30 e 100°C para as demais) e do coeficiente de atividade da sacarose experimental, calculados a partir da Equação 63, utilizando as propriedades físicas da sacarose obtidas por Tsavas *et al.* (2004), e que são apresentadas na Tabela 11 na linha referente ao modelo mS-UNIFAC. Os valores de pureza do açúcar (*Pur*), apresentados na Tabela 17 como fração molar de sacarose no açúcar, foram calculados a partir das composições da Tabela 16.

Tabela 17: Solubilidade (x_{saca}^*) expressa em fração molar e coeficiente de atividade experimental da sacarose (γ_{saca}^{exp}) em soluções com diferentes concentrações de impurezas (Pur , fração molar de sacarose no açúcar).

T (°C)	x_{saca}^*			γ_{saca}^{exp}		
	Pur=0,996	Pur=0,958	Pur=0,917	Pur=0,996	Pur=0,958	Pur=0,917
10	0,090	-	-	0,067	-	-
25	0,097	-	-	0,107	-	-
30	0,102	0,101	0,111	0,122	0,123	0,112
40	0,110	0,107	0,115	0,160	0,163	0,152
50	0,119	0,121	0,133	0,205	0,202	0,183
60	0,132	0,135	0,146	0,256	0,250	0,230
70	0,145	0,149	0,166	0,317	0,308	0,277
80	0,162	0,169	0,191	0,386	0,369	0,327
90	0,180	0,192	0,233	0,465	0,436	0,359
100	0,213	0,227	0,272	0,525	0,492	0,410

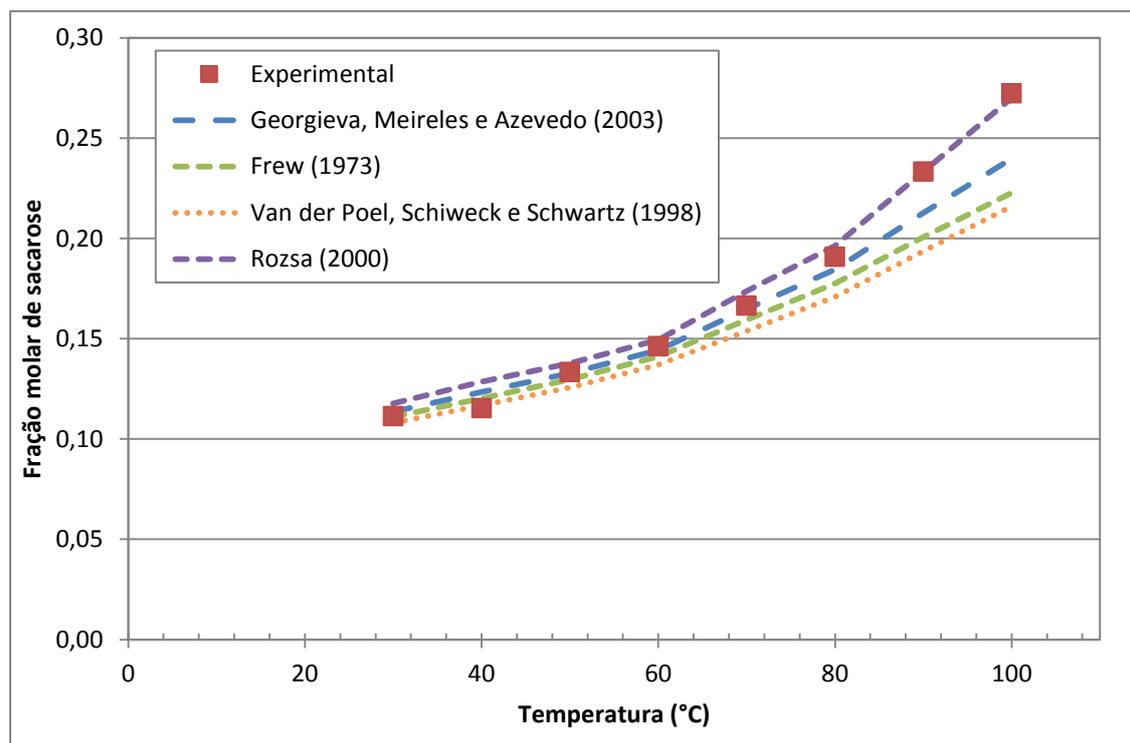
Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença conjunta de glicose e frutose, juntamente com as demais impurezas características do açúcar mascavo (vide Tabela 9) leva, segundo os dados da Tabela 17, a uma tendência de diminuir o coeficiente de atividade da sacarose, ocasionando um aumento na concentração de equilíbrio. Nas temperaturas de 303,15 e 313,15, nota-se um pequeno aumento no valor do coeficiente de atividade experimental na concentração intermediária de impurezas. A solubilidade da sacarose nestas temperaturas é menor nas concentrações intermediárias. A solubilidade da glicose é maior que a da sacarose a partir da temperatura de 50°C (Peres e Macedo, 1996), enquanto a frutose é mais solúvel que a sacarose em todos os valores de temperatura estudados (Crestani *et al.* 2013). Os resultados apresentados na Tabela 16 mostram que não existe uma ordem preferencial de dissolução da frutose, glicose e sacarose nas temperaturas estudadas. As concentrações de cada um dos açúcares nas temperaturas estudadas variaram pouco (desvio padrão de 0,0094, menor que o desvio padrão experimental médio de 0,0449) e aleatoriamente.

Conforme discutido anteriormente, a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras pode variar dependendo da fonte do açúcar utilizado. Essa variação pode ocorrer pela utilização de açúcares provenientes de diferentes insumos, beterraba ou cana-de-açúcar, ou mesmo devido a diferenças climáticas ou do solo de cultivo, resultando em diferentes composições de caldos. Para uma comparação dos dados obtidos com outros de diferentes localidades, utilizando diferentes insumos, as Figuras 37-38 apresentam os dados experimentais do presente estudo juntamente com dados de solubilidade da sacarose calculados utilizando-se a Equação 36 (Vavrinecz, 1978), com os parâmetros m , b e c ajustados com dados

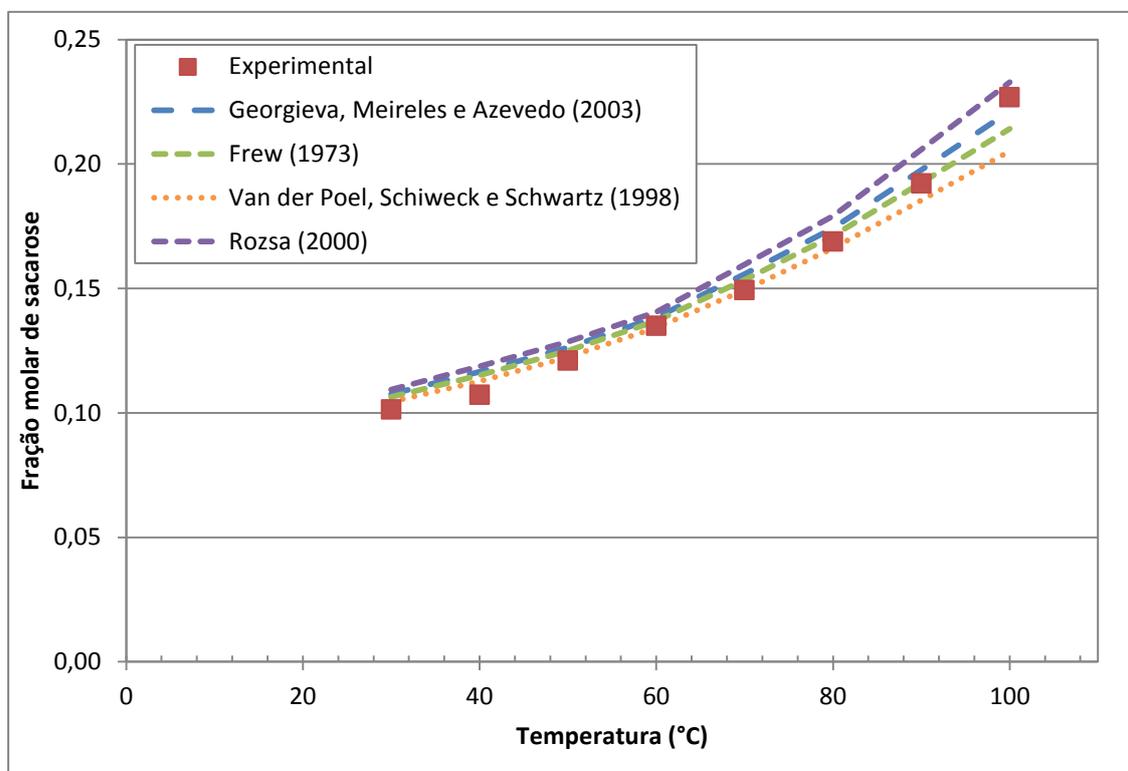
experimentais provenientes de soluções de xarope de beterraba (VAN DER POEL, SCHIWECK E SCHWARTZ, 1998; ROZSA, 2000), de xarope de cana-de-açúcar da Europa (GEORGIEVA, MEIRELES E AZEVEDO, 2003) e dados calculados a utilizando as Equações 33 e 35 obtidas de dados experimentais que utilizaram xaropes da Austrália (FREW, 1973) (Modelagem 3).

Figura 37: Solubilidade da sacarose proveniente de açúcar mascavo comparado a cálculos com modelos da literatura (Equações 33-36) construídos a partir de outras fontes de açúcar (Modelagem 3).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38: Solubilidade da sacarose proveniente da mistura de açúcar refinado e mascavo comparados a cálculos com modelos da literatura (Equações 33-36) construídos a partir de outras fontes de açúcar (Modelagem 3).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise das Figuras 37-38 mostra que os modelos matemáticos construídos utilizando soluções de cana-de-açúcar ou beterraba e de diversas localidades do mundo, desde o Brasil até a Austrália, passando por Portugal, apresentam pequenas divergências. Martins *et al.* (2009), conforme discutido no Capítulo 2, atenta para tais divergências nos tipos e concentrações de impurezas em açúcares de diferentes fontes, regiões ou mesmo safras em uma mesma localidade, sugerindo que a modelagem matemática seja realizada para soluções de cada açúcar que se deseje trabalhar. Os cálculos realizados pelos modelos apresentados nas Figuras 37-38 utilizam a base de solubilidade de sacarose das Equações 31 e 35, não apresentando divergências no cálculo da solubilidade de sacarose em relação aos obtidos experimentalmente para soluções puras ou praticamente puras. A Figura 37, na qual a pureza da solução variou de uma fração molar de 0,871 até 0,920, mostra que a equação com os parâmetros ajustados por Rozsa (2000) para soluções de açúcar proveniente de beterraba levam a solubilidades calculadas bastante próximas dos dados experimentais obtidos pelo presente trabalho. Os resultados semelhantes se confirmam nas concentrações intermediárias de impurezas (pureza de 0,934 a 0,959 em base molar nas soluções mistas), soluções em que os

parâmetros ajustados por Georgieva, Meireles e Azevedo (2003) utilizando xaropes europeus de cana-de-açúcar também resultaram em desvios pequenos.

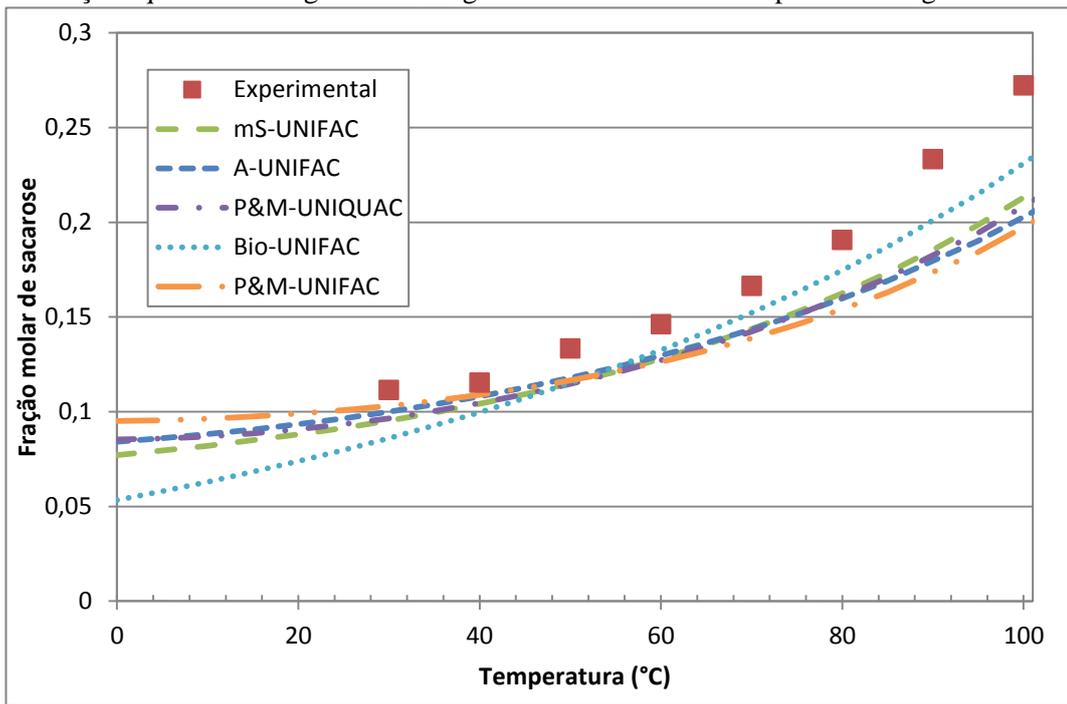
Outra possibilidade de modelagem matemática da solubilidade de solutos em soluções impuras é a utilização de modelos de cálculo do coeficiente de atividade. Esse tipo de cálculo é realizado com a consideração de que toda a impureza presente nas soluções é composta por glicose e frutose nas concentrações determinadas pelas medidas via cromatografia. Glicose e frutose representam 75% das impurezas presentes no açúcar mascavo (Tabela 9) e essa aproximação desconsidera, portanto, os efeitos dos outros 25% de impurezas na solubilidade da sacarose. Os coeficientes de atividade das soluções quaternárias água/sacarose/glicose/frutose foram calculados utilizando os modelos P&M-UNIQUAC, P&M-UNIFAC, Bio-UNIFAC, mS-UNIFAC e A-UNIFAC e a solubilidade da sacarose foi calculada utilizando-se a Equação 63 com os valores das propriedades físicas da Tabela 11 (Modelagem 4). As Figuras 39-40 apresentam os resultados dos cálculos comparados aos dados experimentais de solubilidade da sacarose em soluções aquosas de açúcar mascavo e da mistura de açúcar mascavo e refinado, respectivamente. As concentrações de glicose e frutose, apresentadas na Tabela 18, são as médias das frações molares obtidas a partir dos resultados de cromatografia (Tabela 16).

Tabela 18: Fração molar de sacarose, glicose e frutose utilizada nos cálculos de equilíbrio da Modelagem 4 das soluções aquosas de diferentes açúcares.

Açúcar	Concentração (fração molar)		
	Sacarose	Glicose	Frutose
Refinado	0,9962	0,0016	0,0022
Mascavo	0,9172	0,0352	0,0476
Misto	0,9578	0,0179	0,0243

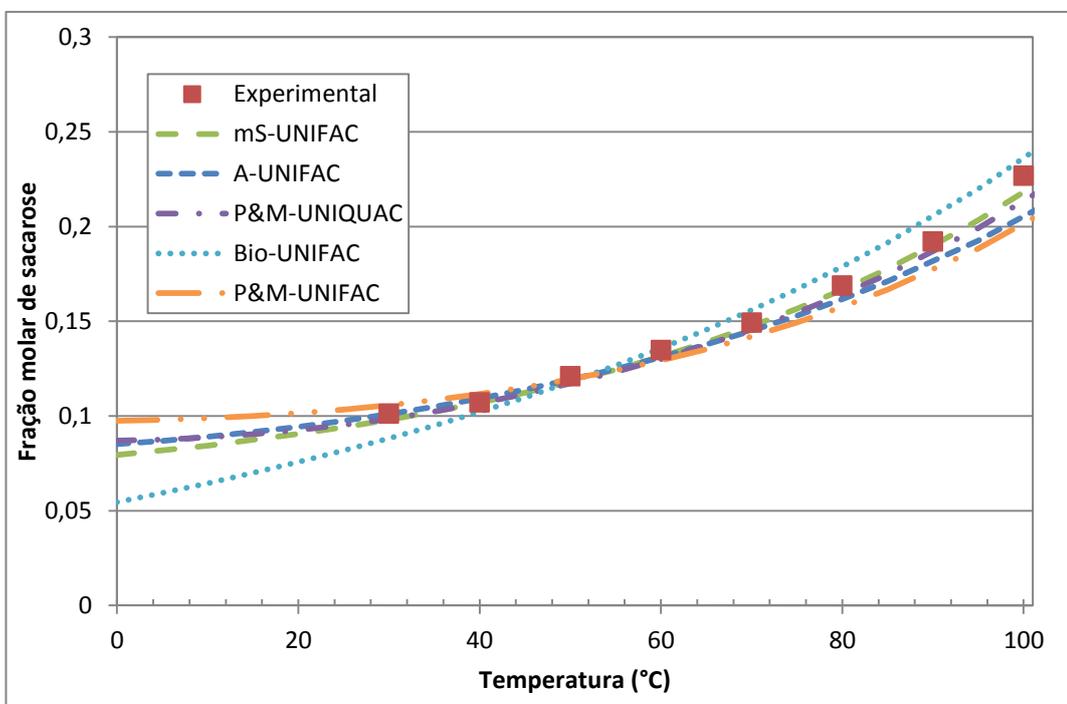
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39: Solubilidade experimental da sacarose em soluções de açúcar mascavo e em soluções quaternárias água/sacarose/glicose/frutose calculados pela Modelagem 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40: Solubilidade da sacarose em soluções de açúcar refinado e mascavo e em soluções quaternárias água/sacarose/glicose/frutose calculados pela Modelagem 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 39 e 40 mostram cálculos do ESL utilizando modelos baseados no cálculo do coeficiente de atividade das substâncias nas soluções. Esses modelos foram avaliados comparativamente no cálculo do ESL da frutose em soluções aquosas e ternárias com solvente misto etanol/água (Crestani *et al.*, 2013), no cálculo do ELV dessas soluções (Crestani *et al.*, 2011) e agora são utilizados para o cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa e na presença de impurezas. A Figura 39 mostra uma distância não encontrada em estudos anteriores quando se comparam dados experimentais e calculados. Tal discrepância entre os dados calculados e os experimentais não é percebida nos resultados da Figura 40, em que alguns modelos se adequaram bem aos dados experimentais. Segundo os dados apresentados na Tabela 18, nos dados da Figura 39 a pureza do açúcar utilizado nos cálculos é de 0,917 em fração molar enquanto nos dados da Figura 40 a pureza é de 0,958. O desvio quadrático médio entre os dados experimentais e calculados na concentração de impurezas de 0,958 (resultados da Figura 40) foi de $5,83 \cdot 10^{-5}$ (desvio percentual médio de 4,58%), desvio menos significativo que o desvio quadrático médio $1,35 \cdot 10^{-3}$ (16,98%) obtido na comparação dos dados em soluções contendo açúcar com 0,917 de pureza (Figura 39). Em uma primeira análise, o valor de pureza de 0,958 pode ser considerado como um limite na precisão dos cálculos dos modelos preditivos com as aproximações realizadas. Um estudo mais detalhado do cálculo do ESL em xaropes impuros utilizando esses modelos se faz necessário. A aproximação utilizada, considerando as impurezas compostas totalmente por glicose e frutose não se mostrou eficiente, as concentrações de frutose, glicose e do restante das impurezas podem ser mais detalhadas e incluídas no modelo de cálculo.

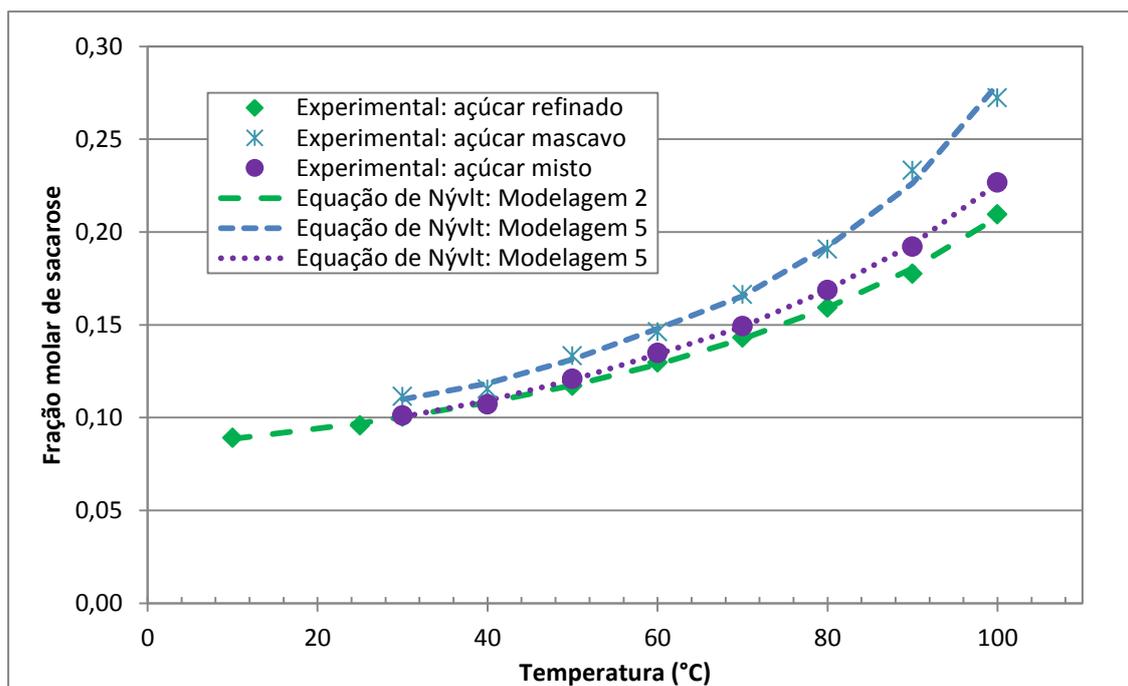
A Equação de Nývlt, conforme citado anteriormente, é bastante utilizada no ajuste de dados de solubilidade de substâncias quaisquer nos mais diversos solventes. No presente estudo a equação é utilizada de duas maneiras distintas. Assim como feito no cálculo da solubilidade da sacarose em soluções aquosas puras (Modelagem 2, Figura 35 com parâmetros da Tabela 15), os parâmetros da Equação de Nývlt podem ser ajustados para as soluções aquosas de açúcar mascavo e mistas de açúcar mascavo e refinado (Modelagem 5). Os parâmetros ajustados para as duas soluções são apresentados na Tabela 19 e a Figura 41 apresenta os dados experimentais de solubilidade de sacarose nas três soluções estudadas com os respectivos ajustes pela Equação de Nývlt.

Tabela 19: Parâmetros da Equação de Nývlt para as soluções de sacarose contendo impurezas (Modelagem 5).

Parâmetro	Açúcar mascavo	Açúcar misto	Unidades
A_1	-31,18	-19,19	-
A_2	1230,64	637,62	K
A_3	4,69	2,93	-
<i>Desvio quadrático médio</i>	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$8,74 \cdot 10^{-7}$	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41: Solubilidade de sacarose em diferentes concentrações de impurezas e Equação de Nývlt com parâmetros ajustados para cada concentração de impurezas (Modelagens 2 e 5).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse tipo de ajuste, apesar de apresentar bons resultados, conforme mostrado na Figura 41 (e na Tabela 19, com desvios quadráticos da ordem de 10^{-5} no máximo) é pouco útil na prática, uma vez que a concentração de impurezas em solução não pode ser controlada durante um ensaio de cristalização. Portanto, é proposta a utilização da Equação de Nývlt modificada pelo parâmetro proporcional à concentração de sólidos. Como apresentado na seção

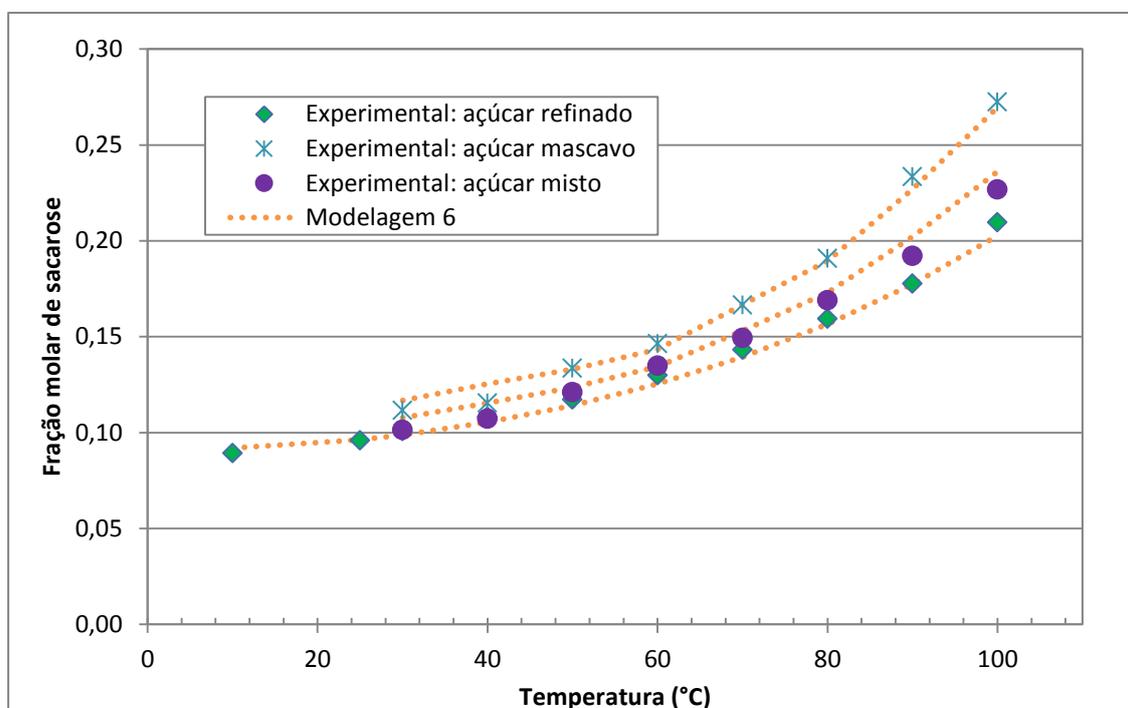
4.2, essa modelagem é expressa pelas Equações 64-66 (Modelagem 6). Essa equação sim é útil para o cálculo da solubilidade de sacarose em qualquer concentração de impurezas dentro do intervalo estudado. A Tabela 20 apresenta os valores dos parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais e a Figura 42 apresenta os dados experimentais comparados aos calculados por essa equação proposta.

Tabela 20: Parâmetros da Modelagem 6, representada pela Equação de Nývlt modificada (Equações 64-66).

Parâmetro	Valor	Unidades
A_1	-134,76	-
A_2	5545,45	K
A_3	19,98	-
N	23,03	-
<i>Desvio quadrático médio</i>	$2,45 \cdot 10^{-5}$	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42: Solubilidade de sacarose em diferentes concentrações de impurezas e ajustes pela Modelagem 6, representada pela Equação de Nývlt modificada (Equações 64-66).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados pela Figura 42 e Tabela 20 mostram que a proposta de modificar a Equação de Nývlt com o parâmetro N , que é proporcional à concentração de impurezas em soluções aquosas de sacarose, foi efetivamente validada com um desvio quadrático médio entre as concentrações experimentais e calculadas pelo modelo de $2,45 \cdot 10^{-5}$ (desvio percentual médio de 2,54%). Esse resultado significa que essa equação, que já é bastante utilizada para determinação da solubilidade de substâncias puras ou misturas com concentrações conhecidas, como solventes mistos, por exemplo, pode ter sua aplicação estendida a soluções impuras ou outras quaisquer em que não se tenha controle da concentração de um componente sobre o outro (quando se tem dois solutos, por exemplo). Essa extensão torna a equação uma ferramenta muito útil em ensaios de cristalização, nos quais a concentração varia no decorrer do tempo. Os parâmetros dessa equação podem ser ajustados para sistemas utilizando diferentes solutos e solventes e, no caso de soluções impuras de sacarose, podem ser obtidos novos parâmetros para diferentes tipos de impurezas.

Finalmente, um novo ajuste dos parâmetros dos modelos utilizando os dados experimentais pode ser efetuado. Essa última opção, entretanto, não é simples para os modelos baseados no UNIFAC. A solução quaternária em questão é composta por um número de subgrupos razoável, demandando um esforço experimental grande para ajuste de todos os parâmetros de interação. Dentre os modelos avaliados no presente estudo, o número de subgrupos varia de 16 no modelo Bio-UNIFAC a 28 no P&M-UNIFAC. Obter todos os parâmetros de interação binários entre esses grupos e subgrupos é um estudo que requer um cuidadoso planejamento prévio.

Em comparação aos modelos baseados no UNIFAC, os baseados no UNIQUAC possuem um número menor de parâmetros ajustáveis. Uma solução ternária, por exemplo, possui no máximo 6 e uma quaternária 12 parâmetros de interação binária entre as moléculas. Com um número menor de experimentos é possível realizar estudos envolvendo ajuste de parâmetros nesses modelos. Nesse sentido, a última metodologia de modelagem proposta pelo presente estudo é considerar as soluções aquosas impuras de sacarose como uma solução ternária água/sacarose/impureza. A partir dessa consideração, os dados experimentais de solubilidade obtidos foram utilizados para o ajuste de parâmetros do modelo UNIQUAC modificado (Modelagem 7). Os parâmetros de interação binária foram ajustados, assim como os parâmetros R e Q dessa nova “substância” inserida no modelo. Os dois últimos parâmetros são propriedades baseadas na área e no volume da molécula e, portanto, podem ser calculados de forma aproximada baseando-se na composição das impurezas presentes em solução. No presente estudo, porém, esse cálculo não foi realizado e os parâmetros foram em realidade ajustados, juntamente com os parâmetros de interação, resultando nos valores de R_i igual a

0,0478 e Q_I igual a 10,8179. A Tabela 21 apresenta os parâmetros de interação A_{ij} , independentes da temperatura, entre as substâncias em solução.

Tabela 21: Parâmetros de interação binários A_{ij} do modelo UNIQUAC modificado para os componentes da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).

A_{ij}	Água	Sacarose	Impureza
Água	-	91,7152 ^a	-6114,3114 ^b
Sacarose	-63,0991 ^a	-	3,3611 ^b
Impureza	-959,5921 ^b	3,6695 ^b	-

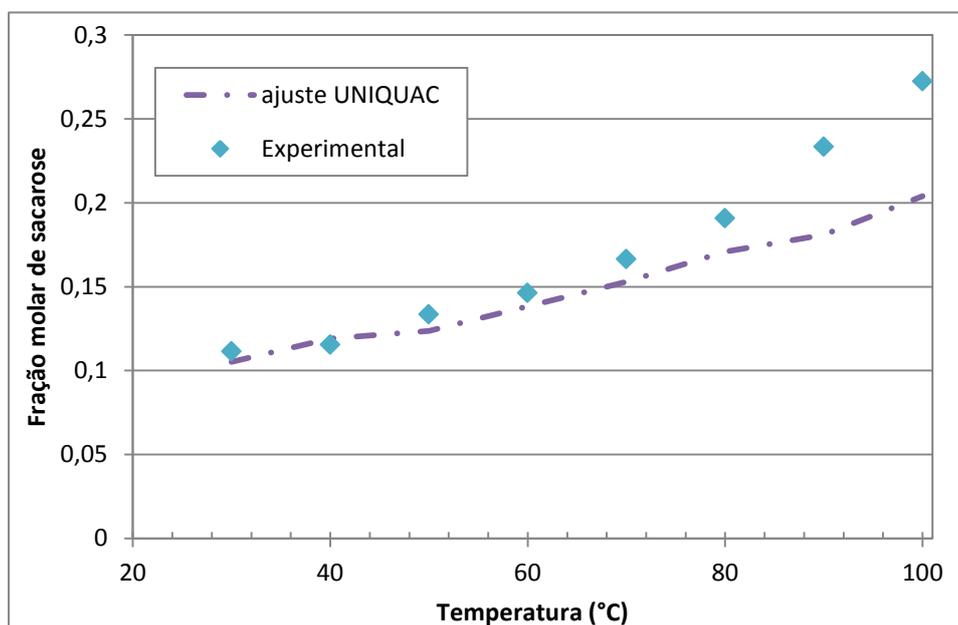
^a Peres e Macedo, 1996.

^b Ajustado nesse estudo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

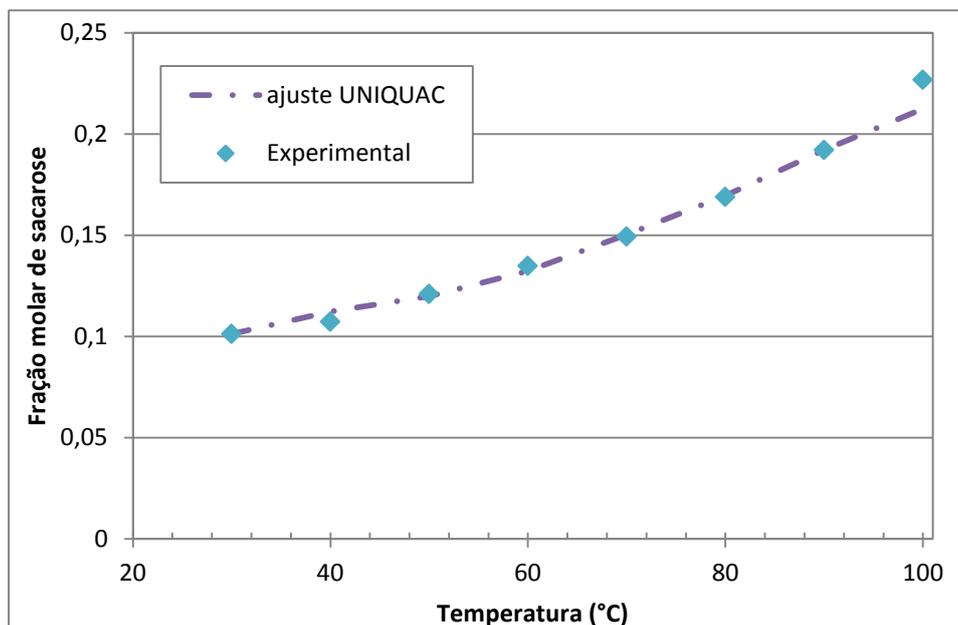
As Figuras 43 e 44 apresentam os dados experimentais comparados aos dados calculados pelo modelo UNIQUAC modificado da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).

Figura 43: Solubilidade experimental da sacarose de soluções de açúcar mascavo e ajuste do UNIQUAC modificado da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44: Solubilidade experimental da sacarose de soluções de açúcar misto e ajuste do UNIQUAC modificado da solução ternária água/sacarose/impureza (Modelagem 7).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 43 e 44 mostram, graficamente, um ajuste, pelos dados experimentais, do modelo UNIQUAC modificado, considerando a solução ternária água/sacarose/impureza, melhor do que o apresentado pelas Figuras 39 e 40 (cálculos considerando a solução quaternária água/sacarose/glicose/frutose, Modelagem 4). O desvio quadrático médio entre as solubilidades experimental e calculada entre todos os dados é de $2,20 \cdot 10^{-3}$ (desvio percentual médio de 8,98%) na abordagem da Modelagem 4 e de $3,86 \cdot 10^{-4}$ (6,25%) no ajuste da solução ternária (Modelagem 7). Nas soluções de açúcar mascavo o desvio quadrático médio é de $1,35 \cdot 10^{-3}$ (16,98%) na Modelagem 4 e de $1,03 \cdot 10^{-3}$ (10,95%) na Modelagem 7, enquanto nas soluções preparadas com soluto misto os desvios quadráticos médios são, respectivamente, $5,83 \cdot 10^{-5}$ (4,58%) e $2,95 \cdot 10^{-5}$ (1,86%). Os resultados mostram, portanto, uma melhoria que ainda pode ser realizada em um modelo consolidado, estendendo-o para um campo com ele ainda não explorado. O resultado obtido no presente estudo não é um resultado final, mas um indício de uma linha de pesquisa a ser seguida. Um melhor ajuste requer uma quantidade maior de dados experimentais, bem como o cálculo, ainda que aproximado, dos parâmetros R e Q da “substância” I , o teste de outras equações, como a do UNIQUAC tradicional e outras da literatura, a utilização de parâmetros de interação dependentes da temperatura e, sobretudo, um estudo da utilização de modelos baseados no UNIFAC, nos quais o detalhamento dos grupos e subgrupos dessa “substância” I poderia ser realizado dando mais precisão ao modelo.

As modelagens chamadas neste estudo de Modelagem 6 e Modelagem 7 são propostas inéditas para a modelagem matemática da solubilidade de sacarose na presença de impurezas. A diferença fundamental entre as duas metodologias é que o equacionamento da Modelagem 6 é empírico, os resultados servem apenas para as substâncias, concentrações, temperaturas e demais condições utilizadas nos experimentos a partir dos quais foram realizados os ajustes de parâmetros. O equacionamento da Modelagem 7 é semi-empírico, o método UNIQUAC é um método preditivo de cálculo. Apesar de os resultados mostrarem a Modelagem 6 mais precisa que a Modelagem 7, estudos de aprimoramento nos resultados da Modelagem 7 são possíveis, e a melhoria deste modelo traria vantagens como uma aplicação mais geral, com possibilidade de utilização em cálculos preditivos, ou seja, em condições diferentes das utilizadas para ajustes dos parâmetros, sendo possível a extensão do modelo a outros sistemas com substâncias ou condições semelhantes mas não exatamente as mesmas dos dados experimentais.

4.4 Conclusões parciais

O presente trabalho se propôs a estudar desde aspectos de monitoramento de soluções em um cristalizador por refratometria até o equilíbrio sólido-líquido de soluções aquosas puras e impuras de sacarose, utilizando técnicas da literatura e propondo novas técnicas ou melhorias nas técnicas existentes. No que se refere à conversão de medidas *inline* de índice de refração e temperatura em concentração da solução, foi proposta uma metodologia experimental, com posterior ajuste dos parâmetros de uma equação empírica. Tal metodologia se mostrou eficaz, resultando no cálculo da concentração da solução em tempo real com desvios de no máximo $1,89 \cdot 10^{-3}$ (desvio percentual de no máximo 2%). Como a intenção do presente estudo é a aplicação de todo o conteúdo em estudos de cristalização em laboratório (escala piloto) e sua aplicação industrial, uma nova metodologia de cálculo foi proposta, incluindo-se um fator relativo à concentração de impurezas do açúcar no cálculo da concentração da solução. Dessa forma, o modelo desenvolvido é apto ao cálculo da concentração da solução a partir de dados de índice de refração e temperatura que são medidos *inline* e do valor da pureza do açúcar. O modelo proposto apresentou um desvio quadrático médio de $3,01 \cdot 10^{-3}$ (0,34%) e, portanto, as Equações 64-66 com os parâmetros da Tabela 20 mostram-se como sugestão, quando se utiliza refratometria para monitoramento de soluções de açúcar, para utilização tanto em ensaios laboratoriais quanto em aplicações industriais.

O equilíbrio sólido-líquido foi estudado a fim de consolidar uma metodologia de obtenção dos dados experimentais de solubilidade em escala piloto, de se obter dados de equilíbrio para soluções que representem o caldo de cana-de-açúcar brasileiro e, finalmente, de consolidar uma metodologia de modelagem matemática do ESL avaliando comparativamente

modelos da literatura com novas propostas. Dados experimentais de solubilidade de sacarose em água a partir de soluções de açúcar refinado foram obtidos e se mostraram consistentes com a literatura, que é vasta e antiga. Portanto, a metodologia experimental de obtenção de dados de equilíbrio em reator de escala piloto foi validada. Para obtenção dos dados experimentais de solubilidade de sacarose em soluções impuras, açúcar mascavo foi utilizado como representação próxima das características do caldo de cana-de-açúcar e suas impurezas. Os resultados obtidos se mostraram consistentes com equações ajustadas com dados experimentais de soluções de xarope de beterraba e de cana-de-açúcar de Portugal e da Austrália, o que mostra que a modelagem matemática do equilíbrio em soluções de sacarose contendo impurezas de diferentes fontes e localidades é possível.

A modelagem matemática do ESL foi realizada, em princípio utilizando métodos matemáticos e parâmetros da literatura (FREW, 1978; VAVRINECZ 1978; VAN DER POEL, SCHIWECK e SCHWARTZ 1998; ROZSA 2000 e GEORGIEVA, MEIRELES e AZEVEDO 2003). A Equação 35, proposta por Vavrinecz (1978) com os parâmetros ajustados por diversos autores resultou em bons ajustes das condições estudadas, sendo os parâmetros obtidos por Rozsa (2000) os que resultaram nos menores desvios entre os dados calculados e os obtidos experimentalmente pelo presente estudo. Os parâmetros da Equação de Nývlt foram ajustados para as três soluções estudadas resultando em boas correlações. Modelos baseados no cálculo do coeficiente de atividade foram avaliados, sendo os modelos mS-UNIFAC e P&M-UNIQUAC os que obtiveram os melhores resultados, tanto para a solução binária água/sacarose, quanto para soluções quaternárias água/sacarose/glicose/frutose, nas quais as impurezas em solução foram representadas por glicose e frutose. A Equação de Nývlt é bastante utilizada no cálculo da solubilidade. Entretanto, sua utilização não prevê a variação da concentração de impurezas em solução, condição típica de ensaios de cristalização de sacarose a partir de soluções impuras. Por isso, foi proposta uma modificação na Equação de Nývlt por um parâmetro proporcional à concentração de impurezas, estendendo sua utilização. O modelo proposto resultou no cálculo da solubilidade de soluções impuras de sacarose com pureza variando de frações molares de 0,871 até 0,998 com um desvio quadrático médio de $2,45 \cdot 10^{-5}$ (2,54%), ou seja, o modelo é válido para o cálculo da solubilidade em condições dentro do intervalo de concentrações estudado. Esse resultado estende a utilização de uma equação já bastante utilizada na literatura para aplicações nas quais ainda não podia ser utilizada. Finalmente, foi proposto um ajuste dos parâmetros do modelo UNIQUAC modificado para uma solução ternária água/sacarose/impurezas utilizando-se os dados experimentais do presente estudo e, acrescentando uma “substância” *I* como representativa do somatório de todas as impurezas presentes no caldo de cana-de-açúcar. Esse ajuste se mostrou promissor com desvio quadrático médio de $3,86 \cdot 10^{-4}$ (6,25%), mostrando uma promissora linha de pesquisa para

trabalhos futuros.

Em suma, os estudos componentes desse capítulo servem para consolidar resultados e técnicas bastante conhecidos e utilizados, mas também para estender a aplicação dessas técnicas com finalidades antes não consideradas, preenchendo algumas lacunas ainda existentes na literatura do antigo e vasto estudo das soluções aquosas de sacarose.

Os estudos dos Capítulos 3 e 4 viabilizam o monitoramento contínuo tanto da fase sólida como da fase líquida da suspensão em processos de cristalização de sacarose. Este monitoramento pode, inclusive, ser realizado, a partir das ferramentas desenvolvidas, em soluções contendo impurezas. As impurezas afetam as condições de equilíbrio da sacarose em solução, por exemplo, a solubilidade estudada no Capítulo 4. Outra variável importante em estudos de cristalização que é afetada pela presença de impurezas é o limite da zona metaestável da solução que está cristalizando. Por isso, o Capítulo 5 trata da avaliação experimental da supersaturação crítica de soluções aquosas de sacarose na presença de impurezas.

CAPÍTULO 5

Influência de Impurezas na Supersaturação Crítica de Soluções de Sacarose

Nesse capítulo será apresentada a metodologia, resultados e discussão e uma conclusão parcial a respeito da influência que presença de impurezas em soluções aquosas de sacarose pode ter sobre sua supersaturação crítica. O estudo do Capítulo 4 englobou a avaliação do equilíbrio sólido-líquido de soluções aquosas de sacarose na presença de impurezas. Foi notório o efeito das impurezas neste equilíbrio. O Capítulo 5 trata da avaliação dessas mesmas impurezas na supersaturação crítica das soluções aquosas de sacarose. Supersaturação crítica de uma solução é a máxima supersaturação que a solução pode atingir antes que se formem os primeiros cristais. O entendimento do efeito das impurezas sobre a supersaturação crítica das soluções pode colaborar, de forma qualitativa, na avaliação da influência de impurezas nas cinéticas de cristalização, estudo presente no Capítulo 6.

5.1 Metodologia experimental

São apresentados a seguir os materiais equipamentos e instrumentos utilizados nessa etapa do estudo. A metodologia experimental é apresentada em sequência.

Materiais:

Reagentes: Água deionizada tipo 2 com TOC < 30 ppb, condutividade < 0,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e resistividade (5 a 15) $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ produzida por um sistema purificador de água Milipore Elix 10, açúcar comercial (União) com mínimo de 99,8% de sacarose e açúcar mascavo Vitaçúcar, cuja composição é a mesma apresentada na Tabela 9 do Capítulo 4. Todos os insumos foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

Equipamentos e instrumentos: Aparato laboratorial constituído por um erlenmeyer de 500 mL, com um termômetro acoplado (precisão de 0,01°C), conectado em um dos lados de um condensador, ligado a um erlenmeyer de 250 mL para coleta de vapor condensado do outro

lado. Foi utilizada uma bomba de vácuo provida de manômetro conectada ao sistema para geração e controle do vácuo. Uma chapa de aquecimento sempre com a mesma taxa de energia fornecida ao sistema e um agitador magnético com nível de agitação constante em todos os experimentos foram utilizados.

Procedimento experimental

Soluções aquosas de açúcar foram preparadas, utilizando-se açúcar refinado e mascavo para geração de diferentes concentrações de impurezas. A concentração de impurezas foi variada através da variação da razão mássica entre os dois açúcares. Foram preparadas 5 soluções, uma contendo apenas açúcar refinado, uma segunda contendo 25% de açúcar mascavo e 75% de refinado, uma com massas iguais dos dois açúcares, a quarta com 75% de mascavo e 25% de refinado e a quinta contendo apenas açúcar mascavo. As soluções de cada ensaio foram preparadas pesando-se 200 g de açúcar e 70 g de água, ou seja, todas as soluções foram preparadas com a mesma porcentagem de 74% em massa de açúcar solubilizado. Cada uma das soluções foi adicionada ao erlenmeyer de 500 mL sob vácuo e agitação constante e aquecida sempre a uma mesma taxa, gerando evaporação do solvente a uma taxa média de 1,7 g/min. até que os primeiros cristais fossem detectados. A detecção da formação dos primeiros cristais (nucleação) foi realizada a olho nu, o que, como apresentado no Capítulo 2, seção 2.3.3, apresenta pouca diferença em relação à detecção feita com monitoramento da solução com refratômetro, ou da suspensão com um FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) (NAGY *et al.*, 2008). Três valores de pressão (pressões manométricas de -500, -400 e -300 mmHg) foram utilizados, totalizando 15 ensaios, que foram realizados em duplicata.

5.2 Resultados e discussão

A Tabela 22 apresenta a porcentagem em massa de açúcar mascavo na solução e a pressão manométrica (P) de operação de cada um dos ensaios. Também na Tabela 22 apresentam-se os resultados de média das duplicatas dos valores obtidos de temperatura de nucleação (T^n), tempo de indução (t^n) e supersaturação crítica ($S^{máx}$) calculada como a razão entre a concentração da sacarose na solução e a concentração de saturação da sacarose no instante em que ocorreu a nucleação (essa última calculada utilizando o a Modelagem 6 do Capítulo 4).

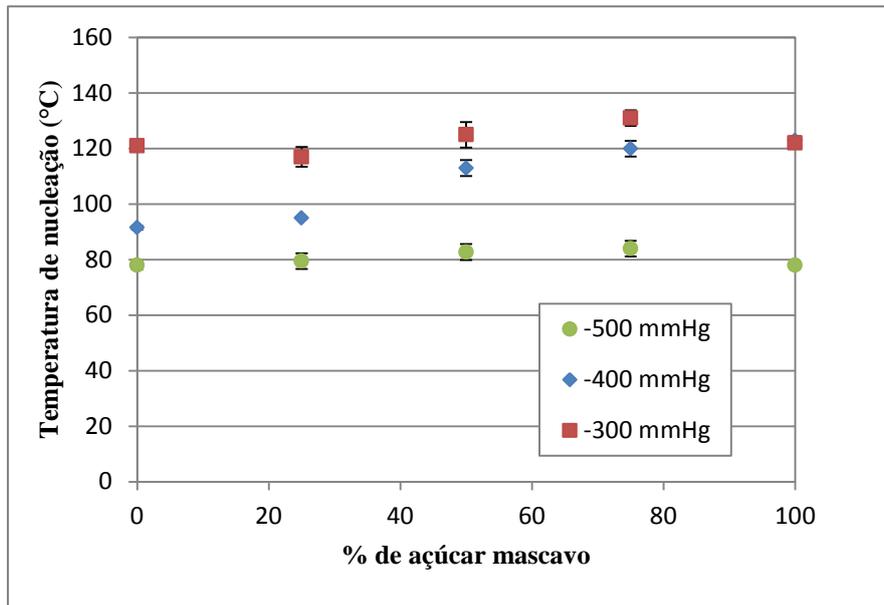
Tabela 22: Temperatura de nucleação (T^n), tempo de indução (t^n) e supersaturação crítica ($S^{m\acute{a}x}$) de soluções de sacarose com diferentes valores de pressão manométrica de operação (P) e concentrações de impurezas.

Ensaio	% açúcar mascavo	P (mmHg)	T^n (°C)	t^n (min.)	$S^{m\acute{a}x}$ -
1	0	-500	79,00	14,00	1,047
2	25	-500	84,00	20,00	1,083
3	50	-500	82,75	22,25	1,124
4	75	-500	79,50	22,00	1,161
5	100	-500	78,00	21,50	1,177
6	0	-400	91,50	20,00	1,050
7	25	-400	95,00	22,00	1,086
8	50	-400	113,00	29,00	1,144
9	75	-400	120,00	29,00	1,246
10	100	-400	123,00	29,50	1,527
11	0	-300	121,00	24,50	1,073
12	25	-300	117,00	41,00	1,111
13	50	-300	125,00	40,00	1,186
14	75	-300	131,00	38,50	1,384
15	100	-300	122,00	38,00	1,503

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os Ensaio 1 a 15 foram realizados em duplicata sendo que a média dos desvios padrão para as T^n foi de 1,909°C, para os t^n de 1,674 min. e para as concentrações foi de 0,0167. A Figura 45 apresenta os valores médios e as barra de desvio da temperatura de nucleação para cada uma das condições experimentais.

Figura 45: Temperatura de nucleação em função da porcentagem de açúcar mascavo para diferentes pressões manométricas de operação do sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar, pela Figura 45, a temperatura de nucleação em cada pressão manométrica em função da concentração de impurezas na solução. À pressão manométrica de -500 mmHg, nota-se um ligeiro aumento na T^n com o aumento da quantidade de açúcar mascavo utilizado no preparo da solução até o valor de 75% de açúcar mascavo. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de impurezas solúveis comumente encontradas no açúcar mascavo, como glicose e frutose. Conforme discutido no Capítulo 4, há um deslocamento da curva de solubilidade para valores superiores com o aumento da fração de açúcar mascavo, aumentando, também (vide Tabela 22), o tempo de indução e a largura da zona metaestável (expressa por $S^{máx}$) que, nesse estudo, foi calculada com relação à curva de solubilidade calculada utilizando a Modelagem 6 do Capítulo 4.

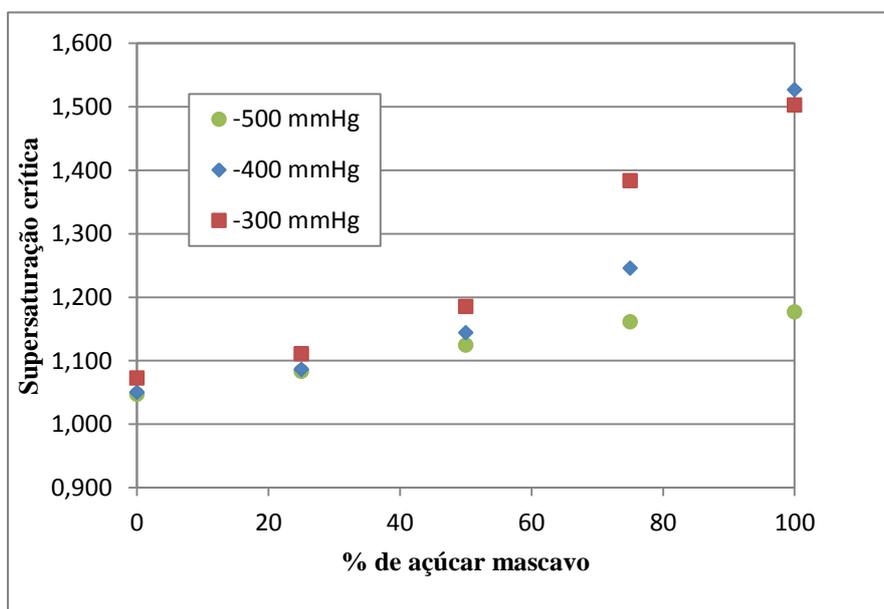
O açúcar mascavo possui, também, impurezas não solúveis que pouco influenciam a solubilidade da sacarose. No entanto, essas partículas podem facilitar a nucleação ao diminuir a energia requerida para formação dos primeiros cristais e, conseqüentemente, a temperatura de nucleação. À pressão manométrica de -400 mmHg, a T^n é sempre maior do que a -500 mmHg de pressão manométrica e menor do que a -300 mmHg, pois a temperatura de ebulição da solução é maior a maiores pressões absolutas. Há, à pressão manométrica de -400 mmHg, um máximo de T^n na solução com maior quantidade de impurezas, ou seja, na solução com 100% de açúcar mascavo. Possivelmente, o efeito das impurezas solúveis é dominante nessas soluções em relação ao das impurezas não solúveis, sendo sempre maiores os valores da

T^n em maiores concentrações de impurezas. Na pressão manométrica de -300 mmHg os valores de T^n são praticamente constantes com o aumento da concentração de impurezas, revelando ser menor o efeito das impurezas solúveis e insolúveis nos valores de T^n .

O comportamento do tempo de indução das soluções, com valores apresentados na Tabela 22, é similar aos da T^n , o que é esperado já que as soluções foram aquecidas sempre à mesma taxa. Quanto maiores as pressões absolutas, maiores são as temperaturas de ebulição e a solução leva mais tempo para atingir o limite da zona metaestável. Além disso, como a temperatura de ebulição da solução aumenta com o aumento da concentração da solução, a temperatura da solução aumenta com o tempo durante os ensaios. Devido ao efeito conjunto das impurezas solúveis e não solúveis na supersaturação crítica, o tempo de indução varia com o aumento da concentração de impurezas na solução, havendo um máximo em seu valor quando se tem 50% de cada açúcar na solução nos ensaios a -500 mmHg, com 100 % de mascavo nos ensaios a -400 mmHg e com 25% de mascavo nos ensaios a -300 mmHg.

A Figura 46 apresenta o comportamento da supersaturação crítica em função do aumento da concentração de impurezas para cada uma das pressões utilizadas.

Figura 46: Supersaturação crítica em função da porcentagem de açúcar mascavo em relação ao açúcar refinado na solução para diferentes pressões manométricas de operação do sistema.



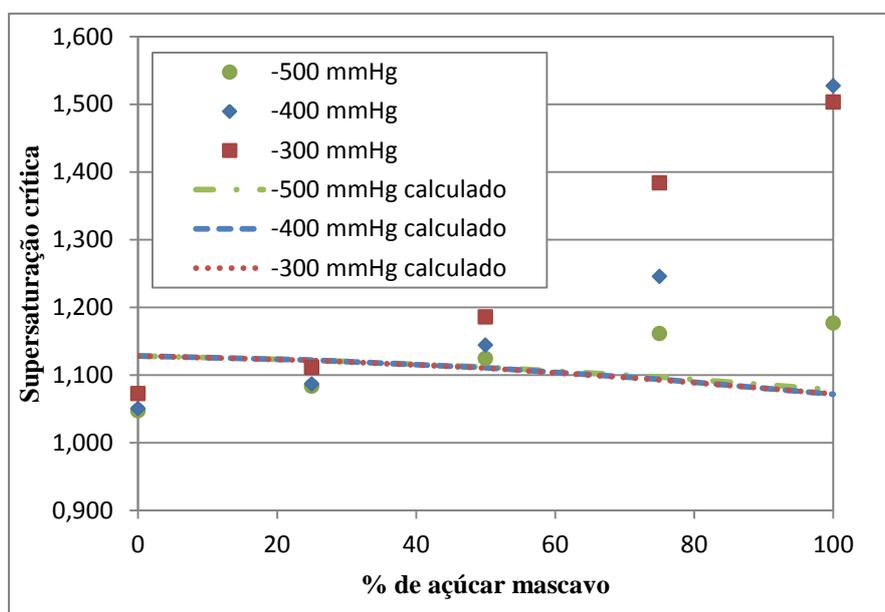
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar, pela Figura 46, que, em geral, maiores supersaturações críticas foram obtidas à maior pressão (principalmente a partir do açúcar composto por 25% de açúcar

mascavo, que corresponde a uma fração mássica de 0,989 de pureza do açúcar). Além disso, em cada uma das pressões estudadas, com o aumento da concentração de impurezas percebe-se um aumento no valor da supersaturação crítica. Ou seja, a presença de impurezas na solução aquosa de sacarose, além de aumentar a solubilidade da sacarose, conforme discutido no Capítulo 4, faz com que a concentração na qual aparecem os primeiros cristais seja maior.

Na Figura 47, são apresentados os dados experimentais obtidos no presente trabalho em comparação a dados calculados utilizando o modelo matemático de Frew (1973), apresentado no Capítulo 2 pela Equação 27.

Figura 47: Dados experimentais de supersaturação crítica e limite de nucleação calculado (FREW,1973) em função da porcentagem de açúcar mascavo em relação ao total de açúcar na solução em diferentes pressões manométricas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se, pela Figura 47, que a influência, na supersaturação crítica, das impurezas presentes nas soluções aquosas de açúcar mascavo e nos xaropes de beterraba, utilizados pelos autores para desenvolvimento do modelo matemático, é bastante distinto. No Capítulo 4, observaram-se os efeitos destas diferenças das fontes de sacarose na sua solubilidade. No estudo apresentado neste capítulo se observa uma discrepância ainda maior no que se refere aos valores da supersaturação crítica. O modelo matemático apresentado por Frew (1973) para o cálculo do limite de nucleação praticamente não considera a influência da temperatura no cálculo da supersaturação crítica, apresentando apenas pequenas diferenças nos cálculos da supersaturação crítica nos diferentes valores de pressão manométrica. Além disso, o

aumento da concentração de impurezas causa um efeito de diminuição no valor da supersaturação crítica, ao contrário do que se observou no presente estudo.

5.3 Conclusões parciais

É notório o efeito da presença de impurezas na supersaturação crítica de soluções de sacarose. O estudo mostrou que a supersaturação crítica de soluções de sacarose é influenciada tanto pelas impurezas solúveis quanto pelas não solúveis encontradas nas indústrias de cana-de-açúcar e aqui representadas pelas impurezas contidas no açúcar mascavo, um açúcar que não passa por processos de purificação em sua produção. Impurezas solúveis, como frutose e glicose, alteraram a solubilidade da sacarose nas soluções como verificado no estudo do Capítulo 4, aumentando-a enquanto impurezas não solúveis tendem a diminuir a energia requerida para nucleação, promovendo uma diminuição na temperatura de nucleação, na supersaturação crítica e também no tempo de indução da solução.

Foram estudados os efeitos da variação da concentração de impurezas através da utilização de soluções aquosas de sacarose geradas com açúcar refinado, 25, 50 e 75% de açúcar mascavo e o restante de açúcar refinado e 100% de açúcar mascavo em ensaios de cristalização por resfriamento às pressões manométricas de -500, -400 e -300 mmHg. Os maiores tempos de indução foram encontrados em soluções com 50, 100 e 25% de açúcar mascavo, respectivamente, nos ensaios a -500, -400 e -300 mmHg. As maiores temperaturas de nucleação foram encontradas com 25, 100 e 75% de açúcar mascavo, respectivamente, nos ensaios a -500, -400 e -300 mmHg e a supersaturação crítica é, em geral, maior em maiores concentrações de impurezas. A comparação com dados calculados a partir de modelo da literatura para cálculo da supersaturação crítica indica que a influência das impurezas presentes nos xaropes de beterraba possui um efeito distinto na supersaturação crítica em comparação às impurezas encontradas nos xaropes de cana-de-açúcar.

Portanto, o presente estudo cumpriu seu objetivo de determinar o efeito da presença de impurezas na supersaturação crítica de soluções aquosas de sacarose. O entendimento desse fenômeno é fundamental para o estudo dos diferentes tipos de influência que a presença de impurezas pode possuir nas cinéticas de cristalização da sacarose e no produto final produzido por processos de cristalização. O estudo do Capítulo 5 proveu o conhecimento da supersaturação crítica, ou seja, a supersaturação máxima atingida pela solução antes que ocorra a nucleação, permitindo um melhor entendimento desse tema com a presença de impurezas. Utilizando os resultados dos estudos realizados nos Capítulos 3, 4 e 5, o capítulo que se segue, Capítulo 6, apresenta resultados de um estudo experimental de cristalização de sacarose com monitoramento da fase líquida e da fase sólida, com um olhar especial à aplicação

dos resultados obtidos em estudos de cristalização a partir de soluções contendo impurezas.

CAPÍTULO 6

Cristalização da Sacarose em Soluções Aquosas

Este capítulo apresenta um estudo experimental da cristalização de sacarose. O monitoramento da fase sólida durante os ensaios é realizado utilizando os resultados dos estudos apresentados no Capítulo 3, o da fase líquida é realizado utilizando os resultados do Capítulo 4 e os resultados do Capítulo 5 serviram para um melhor entendimento do comportamento da supersaturação crítica na presença de impurezas típicas dos xaropes de cana-de-açúcar. Este capítulo trata, portanto, da aplicação dos estudos desenvolvidos até aqui nesta tese.

Foram realizados ensaios semeados de cristalização por resfriamento em um cristalizador de escala piloto. Resultados experimentais de cristalização de sacarose, inclusive por resfriamento, são encontrados em quantidade considerável na literatura, conforme discutido no Capítulo 2. A revisão da literatura mostrou não existir um modelo matemático de cinética de cristalização de sacarose que leve em consideração os efeitos primários como nucleação e crescimento (incorporando ou não a dispersão na taxa de crescimento), efeitos secundários como a aglomeração e, ainda, que englobe a influência da presença de impurezas nessas cinéticas. Além disso, existem teorias, como a dispersão da taxa de crescimento e a ocorrência e mecanismos de aglomeração de cristais, que não são assuntos consolidados na literatura. A utilização de um reator de 10 litros visa promover condições hidrodinâmicas que sejam, em uma primeira abordagem, mais próximas das encontradas em reatores industriais, não dispensando, entretanto, a mesma cautela na aplicação desses resultados.

A primeira etapa da realização dos ensaios de cristalização foi um teste de velocidade de agitação do reator com o impelidor utilizado e suspensões como as que serão obtidas nos ensaios de cristalização. O FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) foi utilizado para monitoramento da fase sólida em diferentes condições de agitação para que a velocidade mínima de agitação pudesse ser determinada. A metodologia experimental para realização de ensaios de cristalização de sacarose a partir soluções aquosas é, então,

apresentada. O estudo detalhado da cristalização em soluções aquosas é de suma importância para estudos subsequentes de cristalização de sacarose na presença de impurezas. É necessário o entendimento completo e detalhado da cristalização em soluções puras para, então, se estudar o processo na presença de impurezas. Seguindo da metodologia experimental encontram-se os procedimentos utilizados para obtenção de informações qualitativas bastante detalhadas dos resultados. Essas informações qualitativas, muitas vezes esquecidas em estudos de obtenção de cinéticas de cristalização, podem fornecer um conhecimento a respeito dos mecanismos envolvidos nas cinéticas de nucleação, crescimento e aglomeração que possibilite uma análise muito mais aprofundada dos resultados quantitativos, ou da própria cinética em si. Na sequência, uma metodologia para modelagem matemática das cinéticas de nucleação, crescimento e aglomeração dos cristais de sacarose em ensaios de cristalização por resfriamento semeados a partir do método dos momentos é descrita.

Portanto, os estudos presentes neste capítulo tiveram os objetivos de avaliar as metodologias de obtenção de dados experimentais utilizando o reator de escala piloto; e analisar qualitativamente, de forma detalhada, a produção de sacarose cristalina com uma visão da dinâmica tanto da fase sólida (utilizando o sensor de reflexão de laser e o modelo de conversão desenvolvido no Capítulo 3) quanto da fase líquida (com a utilização da curva de referência do refratômetro (Abordagem B) e da modelagem matemática do Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) da sacarose (Modelagem 6), desenvolvidos no Capítulo 4) do processo.

Este capítulo está subdividido em uma seção inicial, que descreve as metodologias experimentais, equipamentos e instrumentos utilizados, seguida das estratégias propostas de modelagem matemática da cristalização, dos resultados e sua discussão e, finalmente, das conclusões parciais desta etapa.

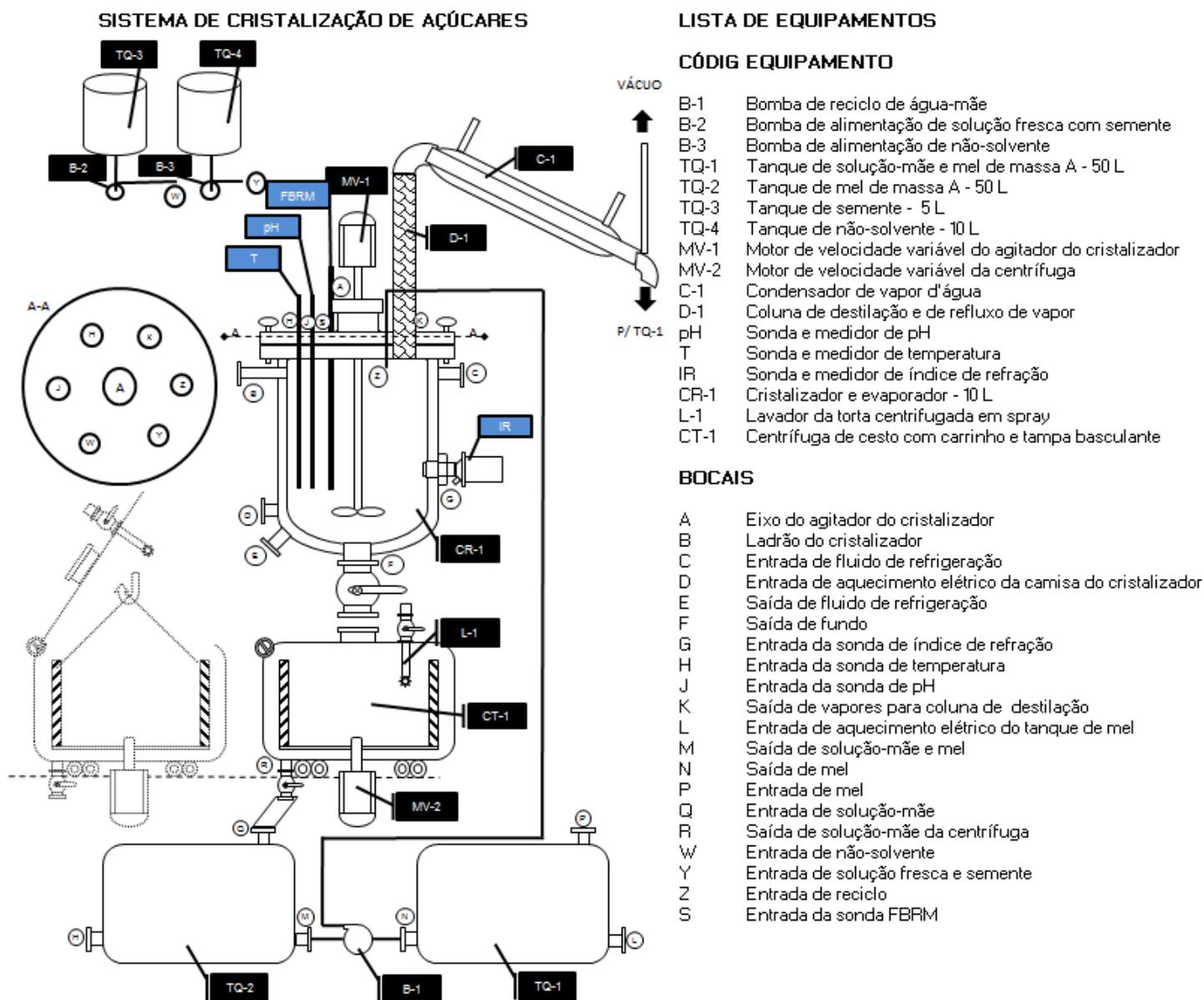
6.1 Metodologia experimental

A apresentação da metodologia experimental está subdividida sequencialmente. Os equipamentos e instrumentos utilizados são apresentados inicialmente, seguido dos procedimentos para avaliação da agitação no reator e da metodologia experimental dos ensaios de cristalização.

6.1.1 Equipamentos e instrumentos utilizados

O cristalizador utilizado para obtenção dos dados experimentais é apresentado na Figura 48:

Figura 48: Desenho esquemático do cristalizador de escala piloto e sua instrumentação.



Fonte: GIULIETTI, 2012¹⁵.

¹⁵ Giuliatti, M. (Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos). Comunicação pessoal, 2012.

A Figura 48 apresenta um reator encamisado de 10 litros que permite, por suas dimensões e com a devida cautela, obter condições de cristalização mais próximas das obtidas em cristalizadores industriais (em comparação a cristalizadores de bancada utilizados em laboratório). O diâmetro interno do reator é de 250 mm com altura de 217,3 mm e foi utilizado um impelidor tipo âncora dupla em todos os experimentos desta tese. O reator possui sistema de agitação com controle de velocidade de rotação, banho térmico para realizar a circulação de fluidos frios ou quentes na sua camisa, permitindo o controle da temperatura da mistura dentro do reator por um Controlador Lógico Programável (CLP), ao qual todo o sistema está ligado. A interface desse CLP com o usuário do reator é uma tela de Interface Homem-Máquina (IHM) de LCD, na qual todas as operações podem ser programadas. Um medidor de temperatura realiza as medidas da solução dentro do reator e um refratômetro está conectado ao mesmo (na parede do reator a uma altura de 144,9 mm do fundo), realizando medidas em tempo real do índice de refração (ou, como discutido anteriormente, de uma propriedade análoga ao índice de refração) da solução. A partir desse índice de refração medido e da temperatura da solução, a concentração da solução é obtida a partir da curva de referência desenvolvida no Capítulo 4 nomeada Abordagem B (Equações 60-62 com os parâmetros da Tabela 14). Há, ainda, o sensor para monitoramento das suspensões em tempo real, do tipo *Focused Beam Reflectance Measurement* (FBRM), cuja janela foi fixada a uma altura de 100 mm do fundo do reator, que fornece medidas de comprimentos de corda dos cristais durante os ensaios. Esses comprimentos podem ser relacionados aos tamanhos de partículas utilizando o modelo de conversão, via redes neurais artificiais, desenvolvido no estudo apresentado no Capítulo 3. O cristalizador possui, ainda, condensador para coleta de vapores durante ensaios com evaporação e uma centrífuga para separação dos cristais produzidos da água-mãe, que pode ser recolhida a um dos tanques de armazenamento do sistema e reutilizada. A seguir, são listados todos os insumos, equipamentos e instrumentos utilizados nos experimentos.

Reagentes: Água deionizada tipo 2 com TOC < 30 ppb, condutividade < 0,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e resistividade (5 a 15) $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ produzida por um sistema purificador de água Milipore Elix 10 e açúcar comercial (União) com mínimo de 99,8% de sacarose.

Equipamentos: Reator encamisado com capacidade de 10 litros, com controlador de temperatura WEG PLC 300 (sensores de temperatura com precisão de 0,1°C), agitador acoplado e impelidor tipo âncora dupla. Centrífuga de cesto semicontínua fabricada pela Metalúrgica Metalquim LTDA. Balança analítica digital da marca Mettler Toledo (mod. PB 3002) com precisão de 10 mg. Centrífuga ACME Supreme Juicerator modelo 11JE21. Quarteador “Jones” Techvision VT-330 com 16 planos de 13 mm.

Instrumentos: FBRM G400 Mettler Toledo. Refratômetro MPR E-Scan Electron Machine

Corporation (precisão de 0,0001 unidades de índice de refração). Microscópio Óptico Olympus Optiocal CO., LTD, modelo BX60F5. Conjunto de peneiras Bronzinox do mesh ABNT 10 a 400 e agitador de peneiras magnético Bertel Indústria Metalúrgica LTDA. Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001.

Softwares: Modelo de conversão de Distribuição de Comprimentos de Cordas (DCC) em Distribuição de Tamanhos de Cristais (DTC) via Redes Neurais Artificiais (RNA, criado e rodado no Scilab versão 5.5.2). Software de tratamento de imagens Image-Pro® Plus, versão 5.0. LibreOffice Calc versão 4.4.0.3.

6.1.2 Teste de velocidade mínima de agitação

O teste de velocidade mínima de agitação é a primeira etapa dos estudos experimentais de cristalização da sacarose. Uma solução aquosa de sacarose saturada a 35°C foi adicionada ao reator e a temperatura de 35°C foi ajustada no controlador de temperatura da camisa do reator. Cristais de sacarose foram adicionados ao reator para obter uma concentração de sólidos suspensos de 35% em massa. A temperatura final dos ensaios de cristalização, como será descrito a seguir, é de 40°C e, pela curva de solubilidade, espera-se uma concentração máxima de sólidos na suspensão do final do experimento de cristalização de 35%. Alocou-se o FBRM verticalmente no reator (a 10 cm do fundo) e, então, a suspensão foi submetida às velocidades de agitação de 0, 15, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 rpm utilizando impelidor tipo âncora dupla. Cada velocidade de agitação foi ajustada no controlador e a agitação foi mantida nesse valor por 15 minutos. Após esse tempo, o novo valor de velocidade de agitação foi ajustado. As leituras de número total de cordas lidas pelo FBRM eram registradas a cada 10 segundos e a média dos últimos 2 minutos (últimos 12 registros) foi utilizada como valor da contagem de cordas a cada velocidade de agitação.

6.1.3 Ensaios de cristalização por resfriamento

Os ensaios de cristalização de sacarose por resfriamento foram realizados utilizando diferentes concentrações iniciais da solução (e, conseqüentemente, diferentes temperaturas iniciais) e diferentes velocidades de resfriamento. O preparo das sementes foi realizado por moagem utilizando um almofariz e um pistilo de cerâmica e os tamanhos foram classificados utilizando-se uma peneira de mesh ABNT 325 (cristais passantes na peneira de mesh 270). A distribuição de tamanho dos cristais de semente foi obtida por difração de laser com a utilização do Malvern Mastersizer.

Em cada um dos ensaios uma solução aquosa de sacarose na devida concentração foi preparada e adicionada ao reator. A velocidade de agitação utilizada em todos os

experimentos foi de 80 rpm (com impelidor tipo âncora dupla, conforme citado anteriormente). A temperatura do reator foi, então, ajustada para 10°C acima da temperatura de saturação da solução. O monitoramento da dissolução dos cristais foi realizado pelo FBRM. O procedimento inicial de utilização do FBRM inclui uma verificação de limpeza da lente do instrumento, verificação na qual a contagem total de cordas deve ser menor do que 300. Esse mesmo teste foi realizado para verificar a dissolução dos cristais, de modo que quando o número de cordas lidas era menor do que 300 inferia-se que os cristais estariam todos dissolvidos. Quando essa condição era atingida, ajustava-se o CLP para que a temperatura da solução fosse diminuída para o valor de saturação. Depois de alcançada a temperatura de saturação, esta era mantida por 20 minutos. A partir de então, o resfriamento a taxa constante era iniciado e mantido até a temperatura final de 40°C. As sementes eram adicionadas ao reator, suspensas em etanol, quando a temperatura de adição era atingida. Quando a temperatura chegava a 40°C, o ensaio era finalizado e a suspensão centrifugada. A água mãe era pesada, assim como os cristais. Esses eram espalhados em bandejas de alumínio, onde ficavam por 24 horas secando ao tempo. Após 24 horas, os cristais eram peneirados utilizando-se um conjunto de 22 peneiras de mesh ABNT 10 ao 400. O peneiramento era realizado em um vibrador de peneiras e cada batelada de peneiramento durava 10 minutos para evitar que os cristais fossem danificados. Para cada experimento, medidas de temperatura, concentração da solução e DCC ao longo do tempo de batelada foram registradas sempre a cada 30 segundos. Disponha-se, ainda, da DTC das sementes e do produto final e, pelo modelo baseado em RNA, podia-se converter a DCC, ao longo do tempo de batelada, em DTC.

A Tabela 23 apresenta as velocidades de resfriamento (v_{res}), temperatura inicial (T^{sat}), concentração de saturação (C^*), tempo total (t) do experimento, temperatura de adição das sementes (T^{sem}) e massa de sementes (m_{sem}) de cada um dos ensaios. A velocidade de resfriamento (v_{res}), temperatura inicial (T^{sat}) e temperatura de semeadura (T^{sem}) dos experimentos foram estimadas com base na literatura de cristalização de sacarose por resfriamento. A massa de sementes a ser adicionada em cada ensaio foi estimada utilizando-se a Equação 12, para uma produção de cristais de tamanho final 10 vezes maior que o tamanho da semente e com a consideração de o número de sementes ser igual ao número de cristais produzidos.

Tabela 23: Condições experimentais dos experimentos de cristalização.

Ensaio	v_{res} (°C/h)	T^{sat} (°C)	C^* (g/g solv.)	t (min.)	T^{sem} (°C)	m_{sem} (g)
1	8	70	3,25	225	60,87	2,0
2	8	80	3,69	300	69,57	2,5
3	8	90	4,20	375	78,26	3,0
4	10	70	3,25	180	60,87	2,0
5	10	80	3,69	240	69,57	2,5
6	10	90	4,20	300	78,26	3,0
7	12	70	3,25	150	60,87	2,0
8	12	80	3,69	200	69,57	2,5
9	12	90	4,20	250	78,26	3,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o peneiramento, as amostras de cristais foram quarteadas utilizando um quarteador “Jones” e uma pequena amostra foi guardada para análises via microscopia óptica. As amostras de cristais de cada experimento foram fotografadas e, baseado na DTC de cada uma das amostras, escolheu-se o tamanho de maior representatividade (moda) na distribuição e um tamanho menor e um maior que fossem representativos do total. Os cristais produzidos em cada ensaio foram, novamente, peneirados, com o objetivo de classificá-los. Os cristais dos três tamanhos escolhidos, segundo o critério citado acima, foram separados para serem, então, fotografados no microscópio óptico separadamente. Todas as imagens foram tratadas utilizando-se o software Image Pro® Plus.

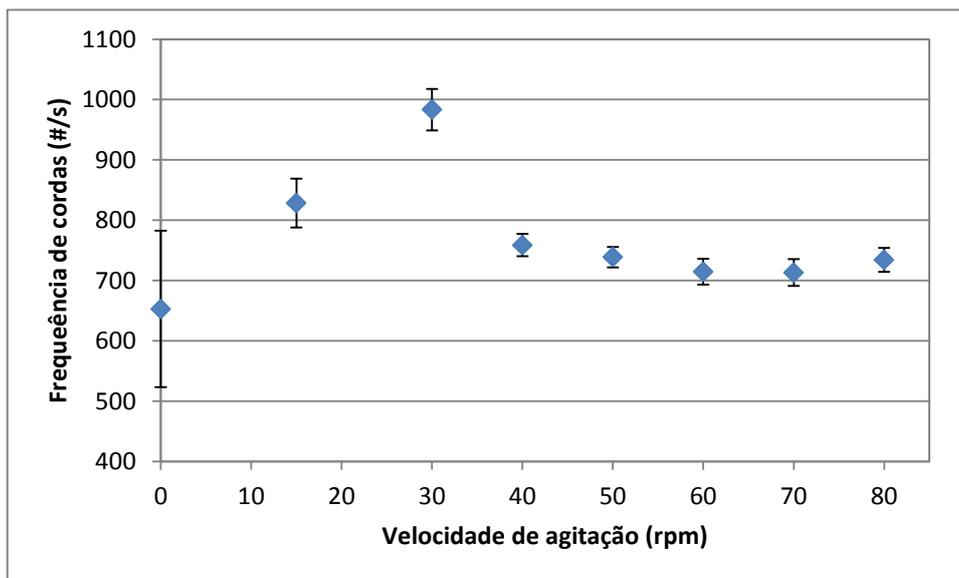
6.2 Resultados e discussão

Nesse item serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos de cristalização da sacarose. Primeiramente, são apresentados os resultados do teste das velocidades de agitação no reator monitorado pelo FBRM. Em seguida, são apresentados os resultados dos ensaios de cristalização através de uma análise preliminar de tamanhos de cristais, distribuições e suas características, rendimentos e eficiência. Uma análise dos resultados dos experimentos é realizada através de imagens dos cristais produzidos e propriedades calculadas a partir delas. Finalmente, os dados de DCC são analisados juntamente com os dados de concentração registrados no decorrer dos experimentos, para avaliação do monitoramento da dinâmica de cristalização. Ainda nesse subitem, são apresentados e discutidos os resultados da conversão dessas DCC em DTC via modelo baseado em RNA desenvolvido no estudo do Capítulo 3.

6.2.1 Teste de velocidade mínima de agitação

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados do teste de agitação representados pelas medidas do FBRM em cada uma das condições testadas. A Figura 49 apresenta, para cada condição hidrodinâmica, o valor médio e a barra de desvio das medidas de frequência de cordas lidas pelo instrumento nos últimos 2 minutos de cada experimento, após o período de estabilização da hidrodinâmica no reator.

Figura 49: Médias das frequências de cordas em cada condição hidrodinâmica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da Figura 49 mostra que, em baixos valores da velocidade de agitação, os cristais se concentram na parte inferior do reator. Na ausência de agitação os cristais estão no fundo do reator e são pouco observados pelo FBRM. O desvio padrão dessa medida é o maior dentre todos os dados, mostrando inconstância nas leituras. Conforme se aumenta a agitação para 15 e, em seguida, para 30 rpm, os cristais saem do fundo, ficando concentrados nas proximidades da janela de leitura do FBRM. Por isso, o número de cordas lidas é maior a 30 rpm. Conforme se continua aumentando a velocidade de agitação, os cristais vão se distribuindo nas demais regiões do reator, havendo uma diminuição da concentração de partículas na parte inferior do reator junto ao FBRM e, portanto, havendo uma diminuição no número de cordas lidas. Essa diminuição ocorre até o ponto em que o reator está perfeitamente misturado. A partir desse ponto, os aumentos subsequentes de velocidade de agitação não afetam o número de partículas lidas pelo FBRM porque os cristais estão uniformemente distribuídos em toda a suspensão. O ponto inicial de mistura perfeita se encontra entre 50 e 60 rpm, o que leva à conclusão de que em qualquer velocidade de agitação igual ou superior a 60 rpm o reator está perfeitamente agitado para as condições estudadas (condições mais adversas à

mistura do que as do final dos ensaios de cristalização).

6.2.2 Análise preliminar dos dados experimentais de cristalização

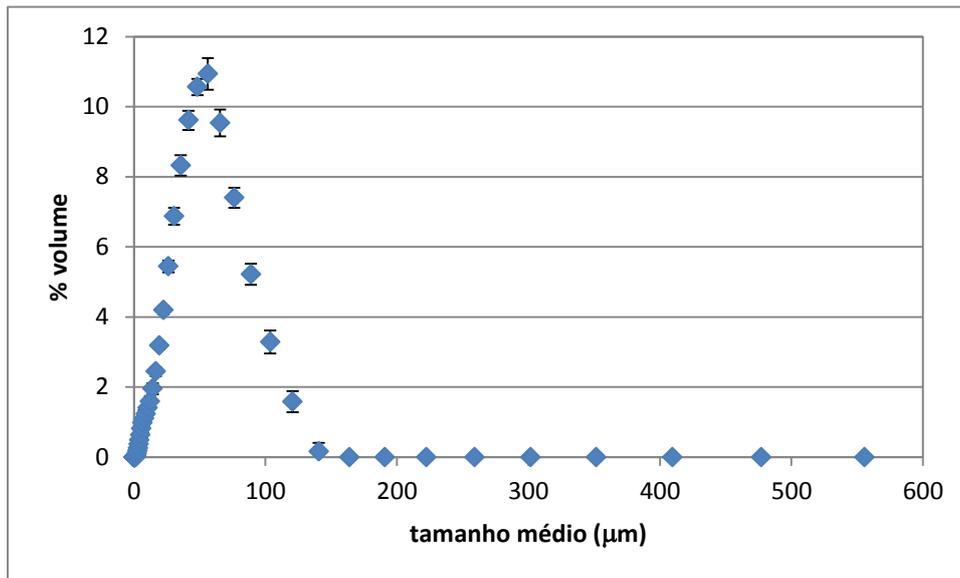
A seguir, são apresentados alguns dos principais resultados dos experimentos de cristalização de sacarose como rendimentos, distribuições de tamanho de cristais, características da densidade populacional e do monitoramento da solução ao longo do tempo. A Tabela 24 e a Figura 50 apresentam a média das 5 medidas das distribuições de tamanho das sementes obtidas por difração de laser. O tamanho médio das sementes é de 46,76 μm . Na Figura 50 os resultados são apresentados juntamente com as barras de desvio padrão das medidas.

Tabela 24: DTC obtida por difração de laser das sementes utilizadas em todos os ensaios.

Tamanho (μm)	% volume						
0,05	0,00	0,58	0,00	5,69	0,82	65,51	9,53
0,06	0,00	0,67	0,00	6,63	0,98	76,32	7,40
0,07	0,00	0,78	0,00	7,72	1,11	88,91	5,22
0,08	0,00	0,91	0,00	9,00	1,23	103,58	3,29
0,09	0,00	1,06	0,00	10,48	1,41	120,67	1,58
0,11	0,00	1,24	0,00	12,21	1,59	140,58	0,16
0,13	0,00	1,44	0,01	14,22	1,96	163,77	0,00
0,15	0,00	1,68	0,03	16,57	2,44	190,80	0,00
0,17	0,00	1,95	0,06	19,31	3,19	222,28	0,00
0,20	0,00	2,28	0,11	22,49	4,19	258,95	0,00
0,23	0,00	2,65	0,18	26,20	5,44	301,68	0,00
0,27	0,00	3,09	0,26	30,53	6,87	351,46	0,00
0,31	0,00	3,60	0,37	35,56	8,32	409,45	0,00
0,36	0,00	4,19	0,49	41,43	9,61	477,01	0,00
0,42	0,00	4,88	0,63	48,27	10,56	555,71	0,00
0,49	0,00	4,88	0,82	56,23	10,94		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50: Distribuição de tamanhos de cristais das sementes utilizadas em todos os ensaios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

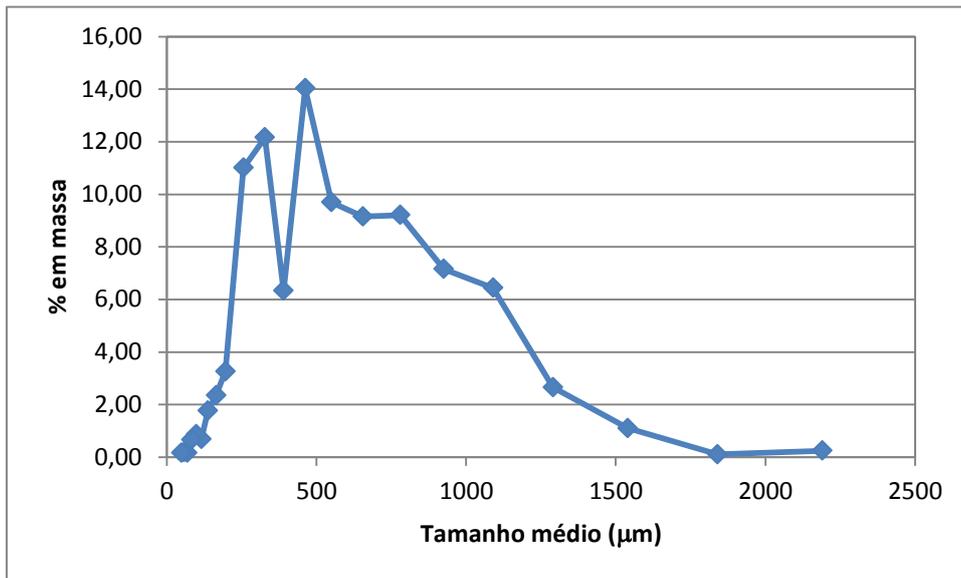
As medidas de DTC das amostras dos cristais produzidos nos ensaios de cristalização não puderam ser realizadas por difração de laser como as sementes, pois o instrumento de medida de difração de laser possui um limite de medição no tamanho de 555,71 µm, enquanto várias das amostras do final dos ensaios possuem cristais maiores que 1000 µm. Por esse motivo, as DTC das amostras do final dos ensaios foram obtidas por peneiramento. Conforme citado anteriormente, medidas de DTC realizadas por difração de laser e por peneiramento não podem ser correlacionadas. A Tabela 25 apresenta a DTC dos cristais obtidos em cada um dos ensaios de cristalização. As Figuras 51-59 apresentam os mesmos resultados de forma gráfica.

Tabela 25: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos nos Ensaios 1 a 9.

Mesh ABNT	Tamanho médio (μm)	% em massa								
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9
10	2190	0,25	0,00	1,64	5,96	3,44	2,10	0,00	0,27	0,00
12	1840	0,11	24,58	0,52	2,15	0,47	0,38	10,92	0,46	0,00
14	1540	1,10	18,88	1,27	4,32	0,92	1,96	2,98	2,37	20,35
16	1290	2,66	12,23	1,06	3,74	0,93	3,17	2,63	4,74	1,71
18	1090	6,44	11,64	1,16	5,05	1,08	5,60	3,29	13,31	6,07
20	925	7,16	6,79	0,58	2,82	0,48	4,92	1,64	11,07	7,71
25	780	9,21	5,96	0,70	3,57	0,72	6,84	2,62	10,45	13,26
30	655	9,16	5,47	0,33	2,46	0,38	9,17	1,60	10,46	18,50
35	550	9,70	4,07	0,39	2,16	0,48	11,64	1,56	9,48	14,76
40	463	14,03	3,49	0,54	2,71	0,62	18,12	2,29	9,65	8,64
45	390	6,33	0,96	0,35	1,09	0,42	8,67	1,14	3,33	2,17
50	328	12,16	1,67	1,14	4,77	2,12	12,11	3,99	5,91	3,23
70	256	11,01	1,44	27,30	11,28	16,55	9,78	12,35	8,43	2,08
80	196	3,27	0,60	16,53	10,50	18,56	1,79	10,89	1,50	0,37
100	165	2,35	0,50	22,98	14,42	23,84	2,02	14,06	2,63	0,48
120	138	1,77	0,45	18,40	11,42	13,92	0,96	13,60	2,12	0,36
140	116	0,69	0,25	2,42	3,83	8,04	0,68	5,65	1,05	0,13
170	98	0,87	0,33	2,64	4,69	3,74	0,06	4,45	2,74	0,11
200	82	0,67	0,28	0,04	3,05	1,96	0,03	4,29	0,05	0,06
230	69	0,16	0,15	0,00	0,01	0,45	0,00	0,01	0,00	0,00
270	58	0,19	0,15	0,00	0,01	0,49	0,00	0,02	0,00	0,00
400	49	0,16	0,13	0,00	0,01	0,42	0,00	0,01	0,00	0,00

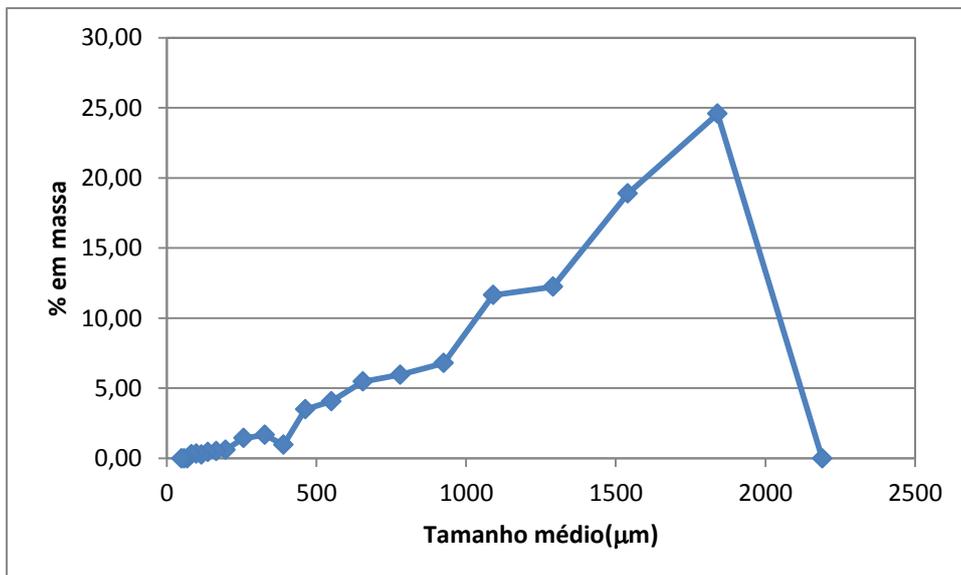
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 1.



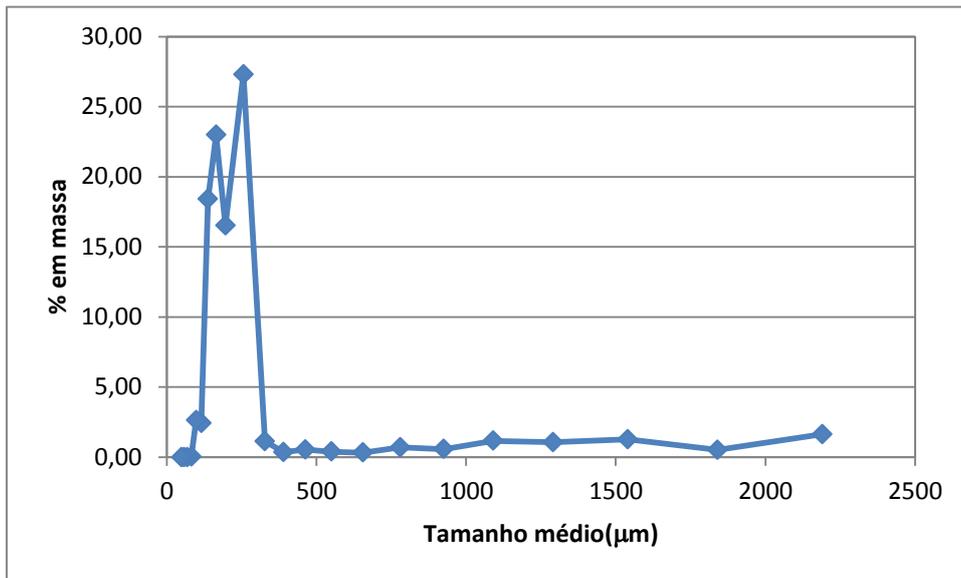
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 52: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 2.



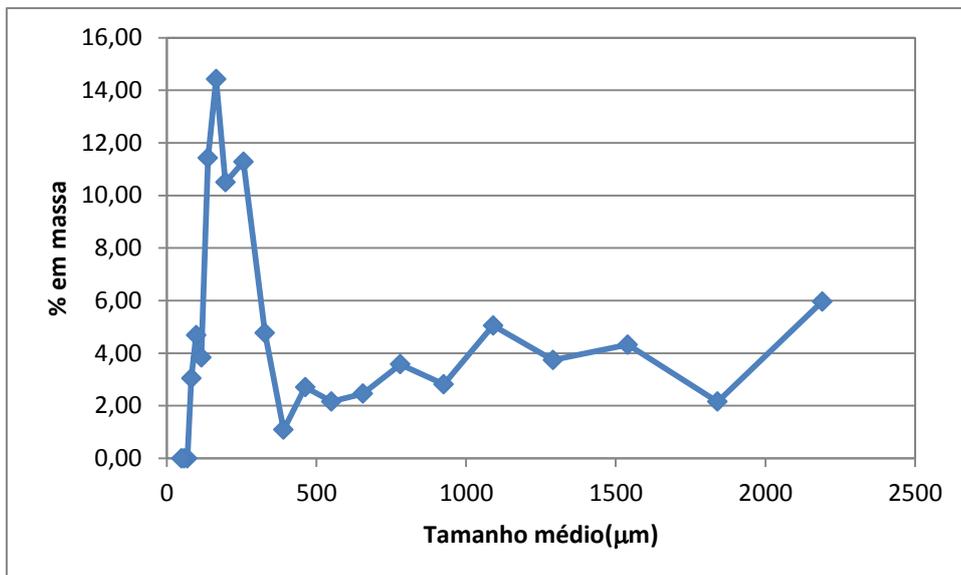
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 3.



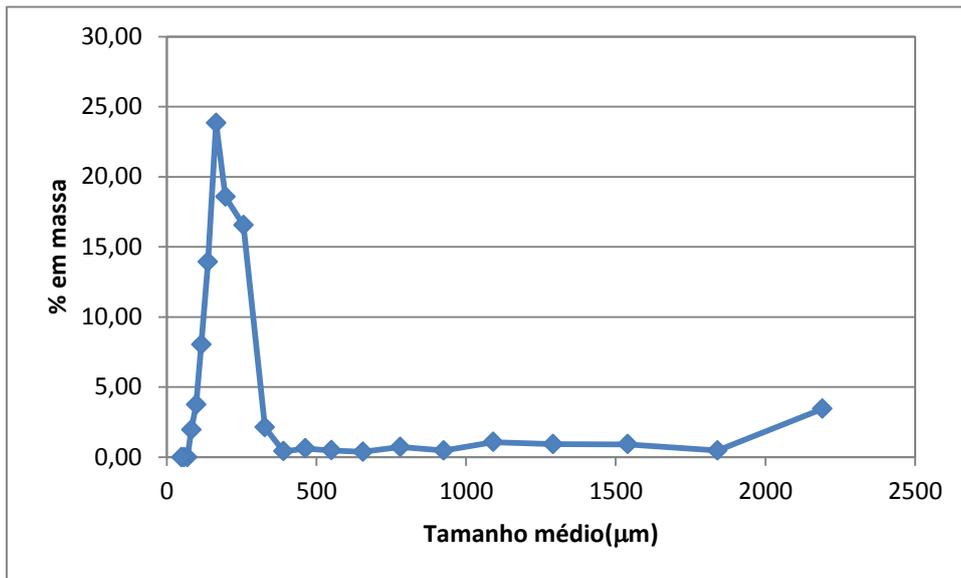
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 4.



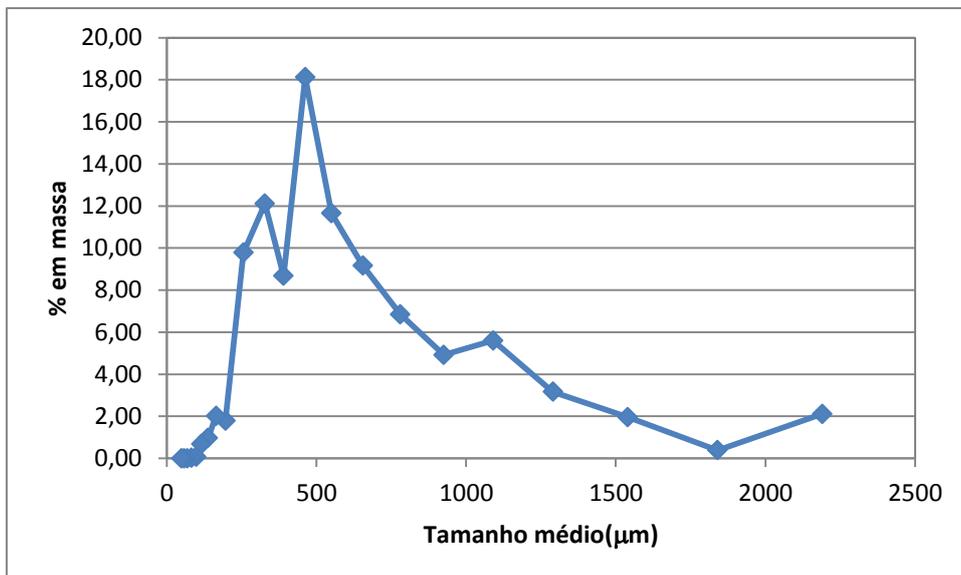
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 5.



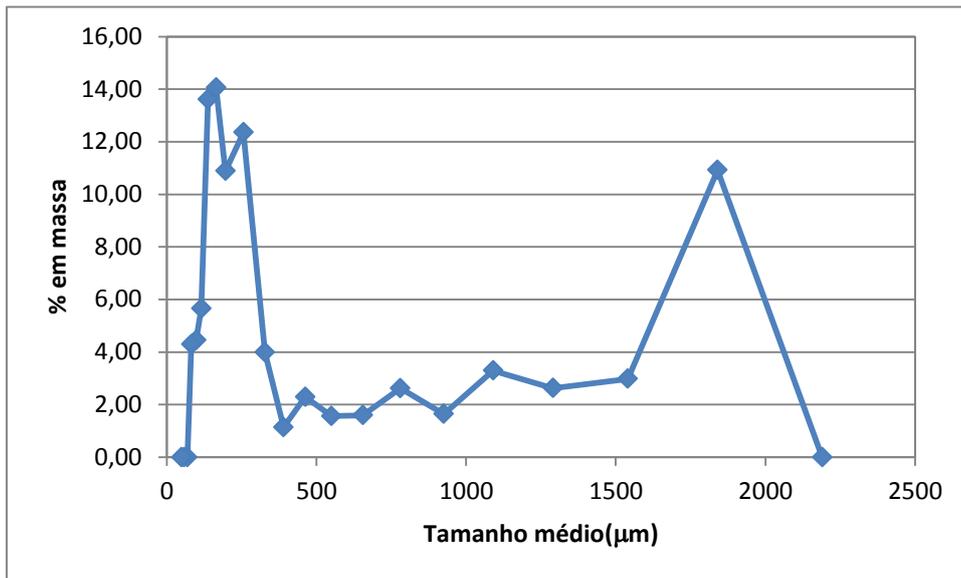
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 6.



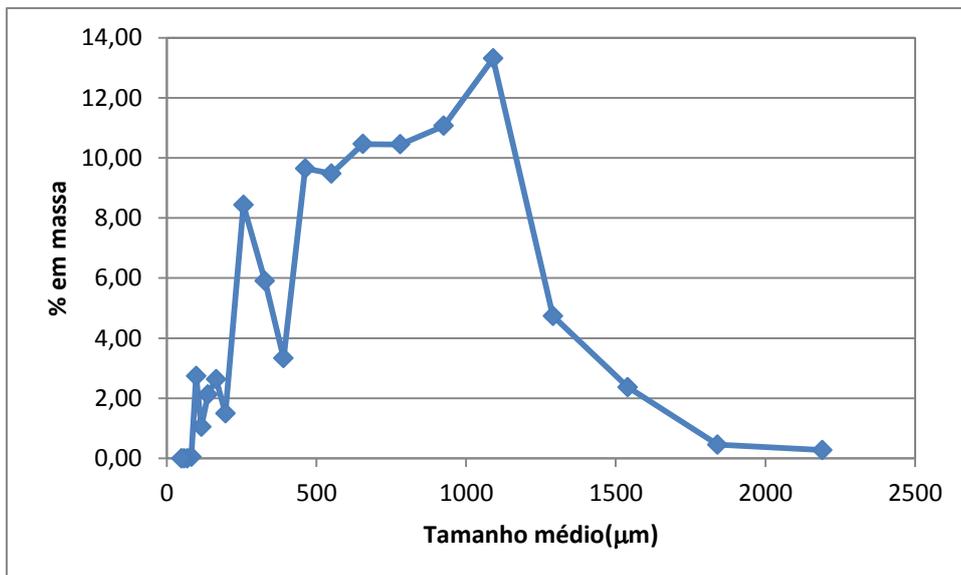
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 7.



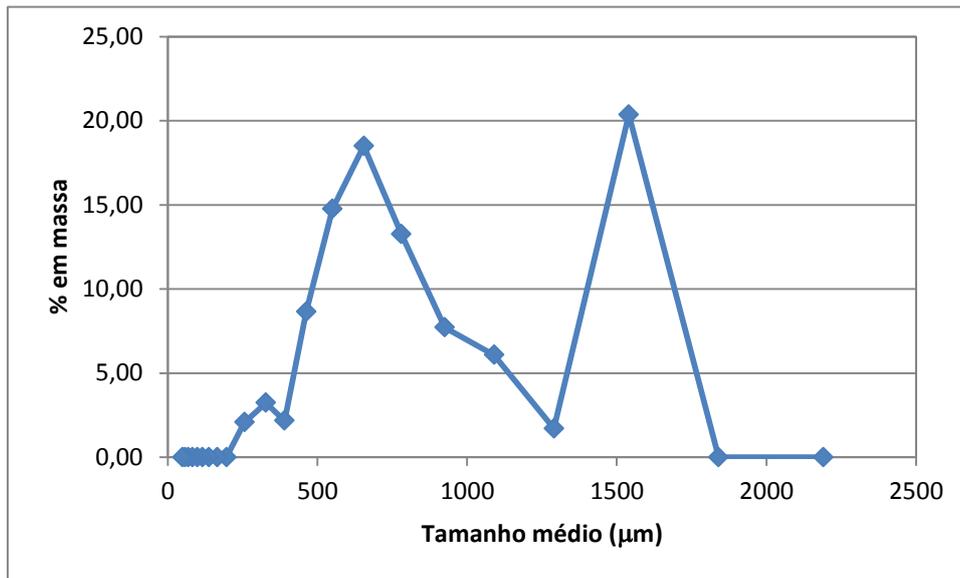
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 8.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59: DTC obtida por peneiramento dos cristais produzidos no Ensaio 9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das Figuras 51-59 é possível observar que diversos ensaios levaram à produção de cristais que possuem distribuição com dois picos principais (bimodal), o que poderia significar aglomeração dos cristais ou nucleação ocorrendo durante o resfriamento e dando origem a uma nova população de cristais. Mais à frente neste capítulo, curvas de monitoramento da supersaturação durante os experimentos serão apresentadas, a partir das quais pode se fazer uma melhor análise sobre a possibilidade de ocorrência de nucleação.

Com as DTCs obtidas no final dos experimentos é possível realizar o cálculo dos momentos da distribuição. A partir da relação entre os momentos de ordem 4 e 3, o tamanho médio do cristal em cada um dos experimentos pode ser calculado. A Tabela 26 apresenta os valores de tamanho médio, juntamente com a massa de sacarose calculada, a massa de cristais de sacarose obtida experimentalmente, o rendimento e a eficiência de cada experimento. A massa de sacarose calculada (m_{calc}) foi obtida a partir das diferenças de solubilidade da solução na temperatura de início do ensaio (T^{sat}) e na temperatura final de 40°C. A massa experimental (m_{exp}) é a massa de cristais secos obtida em cada experimento. O rendimento do processo foi calculado como a relação entre a massa obtida (m_{exp}) e a massa total de sacarose adicionada no início do experimento. A eficiência do processo é a relação entre a massa obtida experimentalmente (m_{exp}) e a máxima massa de cristais que poderia ser obtida (m_{calc}).

Tabela 26: Rendimento, eficiência do processo de cristalização e tamanho médio dos cristais produzidos nos Ensaios 1a 9.

Ensaio	v_{res} (°C/h)	T^{sat} (°C)	m_{calc} (g)	m_{exp} (g)	Rendimento (%)	Eficiência (%)	Tamanho médio (μm)
1	8	70	1976,00	1668,20	23,62	84,42	552
2	8	80	2542,59	1959,50	27,73	77,07	1233
3	8	90	3097,29	2359,93	33,71	76,19	254
4	10	70	2468,62	1714,83	24,52	69,47	451
5	10	80	2483,31	2053,81	31,61	82,70	236
6	10	90	3131,88	2369,98	33,48	75,67	565
7	12	70	2032,77	1826,68	25,86	89,86	509
8	12	80	2755,09	2528,88	33,54	91,79	670
9	12	90	3097,35	2765,75	39,51	89,29	856

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos dados da Tabela 26, observa-se que o rendimento do processo variou de 23,62 a 39,51% sendo menor nas temperaturas iniciais de 70°C e maior nas temperaturas de 90°C, como esperado. Todos os experimentos se iniciaram com soluções saturadas à temperatura de início do ensaio e se encerraram a 40°C (mesma concentração final teórica em todos os ensaios). Como a solução saturada à temperatura inicial de 90°C possui concentração maior que à temperatura de 80°C que, por sua vez, possui concentração maior que a 70°C, maiores temperaturas iniciais resultam em maior quantidade de soluto disponível para geração de cristais. O tempo total dos experimentos foi diferente em cada ensaio, variando entre 150 e 375 minutos.

Como os experimentos foram planejados visando avaliar a dinâmica do processo de cristalização de sacarose, todos eles foram encerrados quando a suspensão atingiu a temperatura final do ensaio (40°C). Uma maneira de aumentar o rendimento do processo (e, mais importante, sua eficiência) seria manter a solução nessa temperatura final por um tempo adicional antes de encerrar o experimento. O tempo para obtenção da eficiência ótima do processo pode ser determinado experimentalmente realizando-se bateladas com diferentes tempos finais. Silva (2010) utilizou tal metodologia para diversas soluções de frutose, e mostrou que o rendimento ótimo foi obtido após 4 horas de temperatura constante no final de ensaios de cristalização por resfriamento para aquelas soluções.

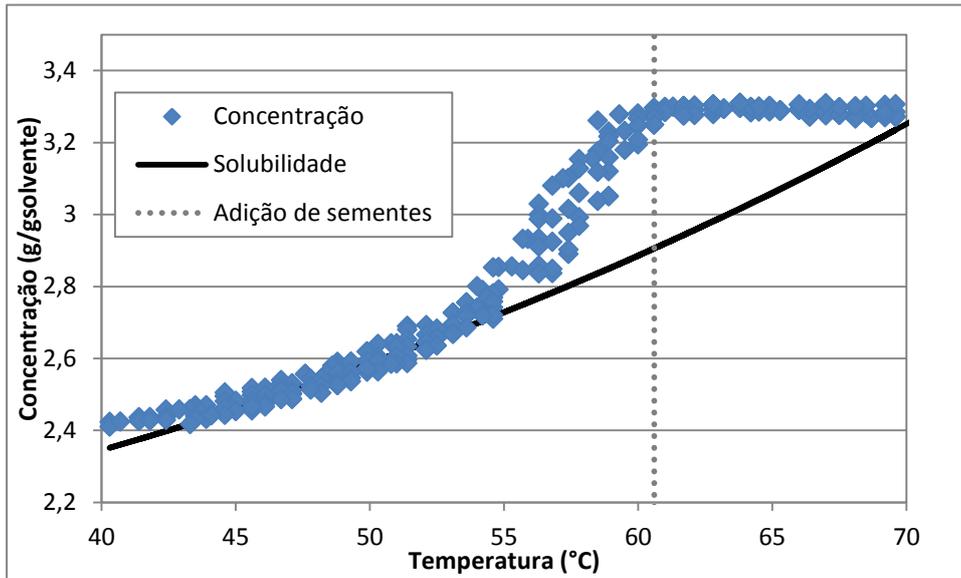
Eficiências maiores foram obtidas nas velocidades de resfriamento de 12°C/h, fato que está em desacordo com as teorias de cristalização. Esse resultado mostra que com velocidades maiores de resfriamento, a concentração da solução nos experimentos tendeu a se

aproximar da concentração de saturação mais rapidamente, resultando em uma maior massa de cristais produzidos. Maiores velocidades de resfriamento levam a maiores taxas de nucleação e crescimento, associadas a maiores supersaturações (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001) o que, ao final do experimento, resultaria em uma distância entre as curvas de concentração da solução e de solubilidade e, portanto, uma menor eficiência. Quando se compara a massa de cristais pesados no final dos experimentos com a massa calculada com base na concentração final da solução (massa de cristais adicionados no início do experimento menos a massa dissolvida na água-mãe no final do mesmo), os valores apresentaram diferenças de no máximo 8,6% (média de 4,9%) mostrando que as perdas de cristais nas paredes do reator são pequenas. As perdas de cristais nas paredes do reator não justificam, portanto, o comportamento dos resultados de rendimento e eficiência do processo.

O tamanho médio dos cristais produzidos variou de 236 a 1233 μm , ou seja, as sementes adicionadas cresceram entre 5 e 26 vezes seu tamanho inicial (46,76 μm). O maior valor foi obtido a uma temperatura inicial intermediária e velocidade baixa de resfriamento (Ensaio 2) e os menores tamanhos médios foram obtidos nos Ensaios 3 e 5 com, respectivamente, a temperatura inicial do ensaio mais alta e resfriamento mais lento e em temperatura inicial do ensaio em valor intermediário com resfriamento intermediário. Isso sugere não haver correlação do tamanho médio com as condições experimentais propostas. A menor variação de tamanhos médios (com tamanhos intermediários entre 509 e 856 μm) ocorreu nos três experimentos com a maior velocidade de resfriamento (Ensaios 7 a 9), mostrando um aumento de tamanho com o aumento da temperatura inicial nessa condição de maior velocidade de resfriamento.

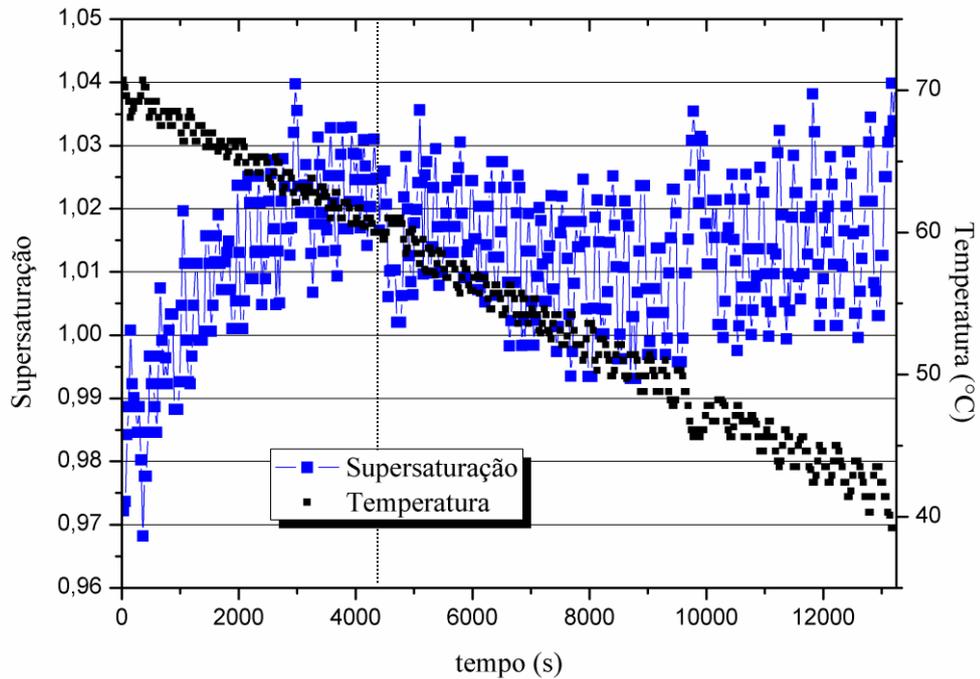
O monitoramento da concentração da solução foi realizado com medidas registradas a cada 30 segundos. A Figura 60 ilustra a variação da concentração da solução para o Ensaio 7. A temperatura inicial desse ensaio foi de 70°C e o resfriamento ocorreu até o valor final de 40°C. A dinâmica da fase líquida no decorrer de todos os ensaios pode ser mais bem observada através das Figuras 61-69, que apresentam os valores da razão de supersaturação da solução, calculada como a razão entre as concentrações da solução e de saturação à mesma temperatura, juntamente com os valores de temperatura em função do tempo em cada um dos ensaios.

Figura 60: Concentração da solução versus temperatura durante o Ensaio 7.



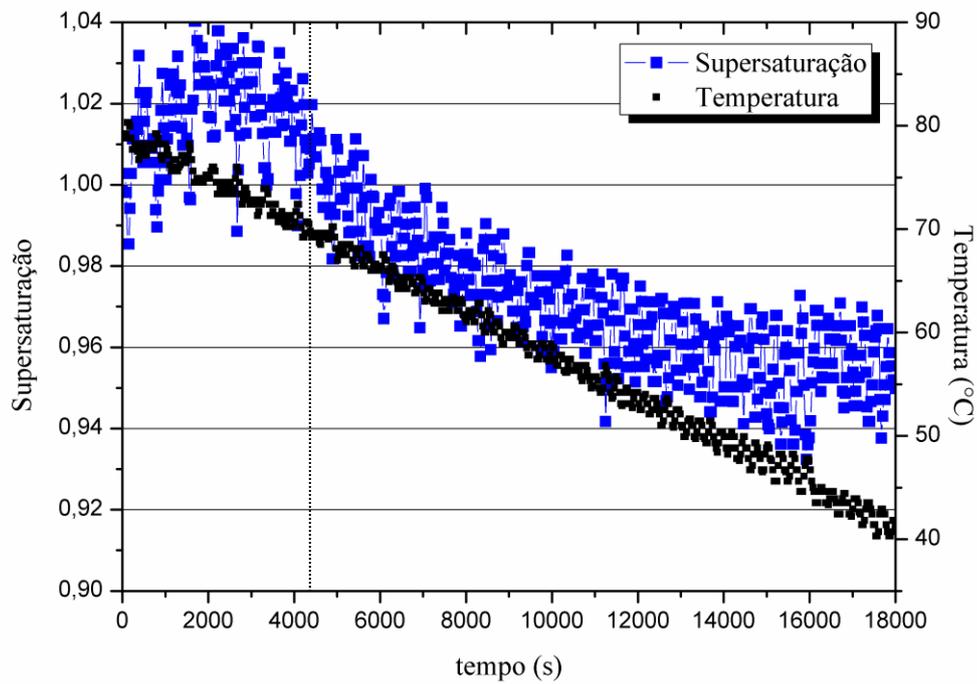
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 61: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 1. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



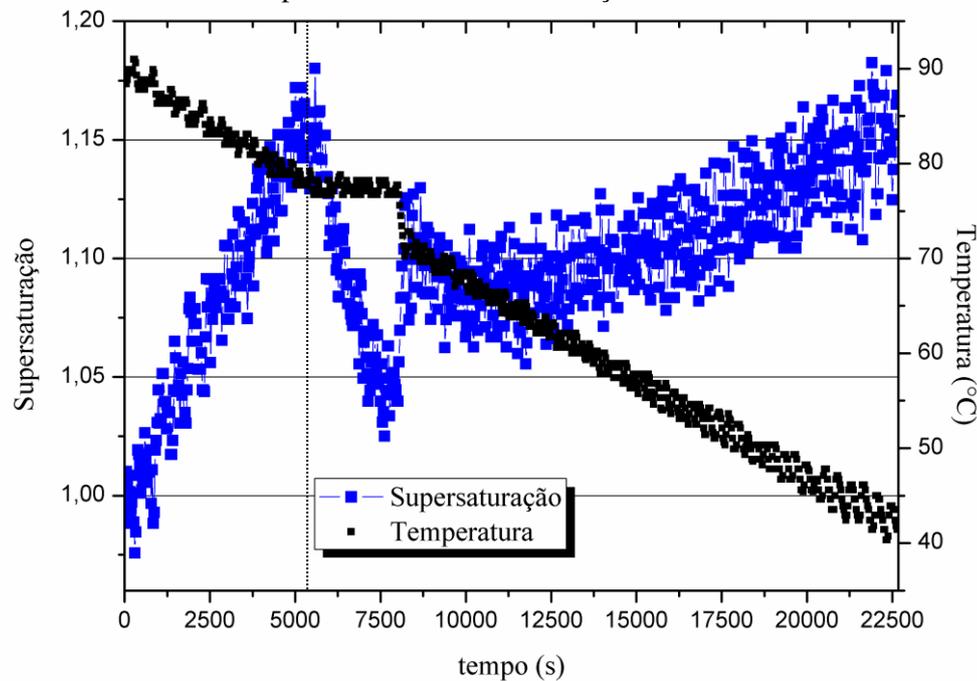
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 2. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



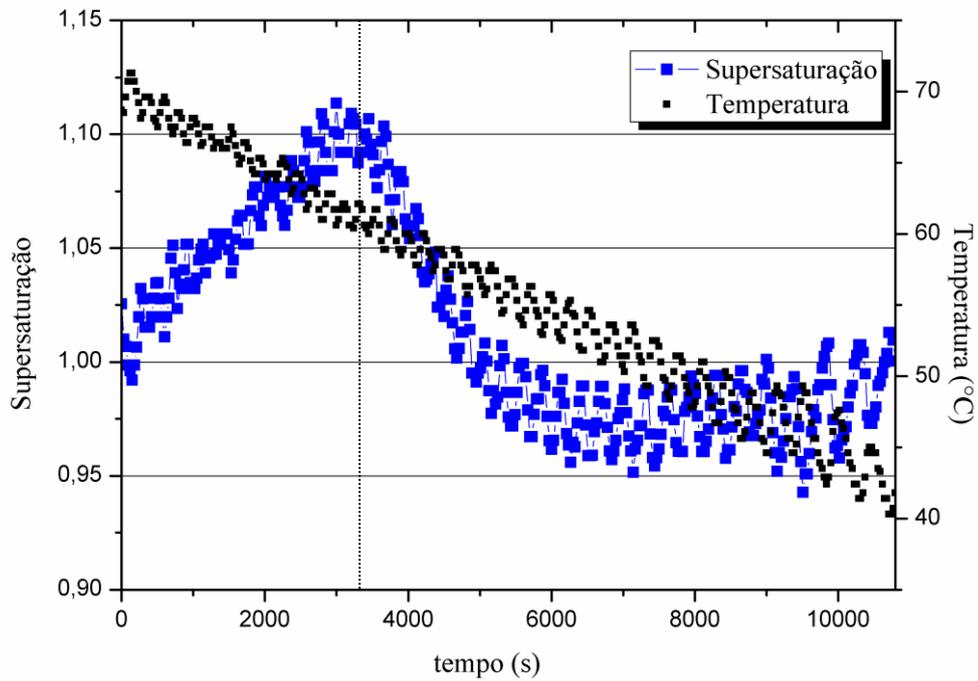
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 3. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



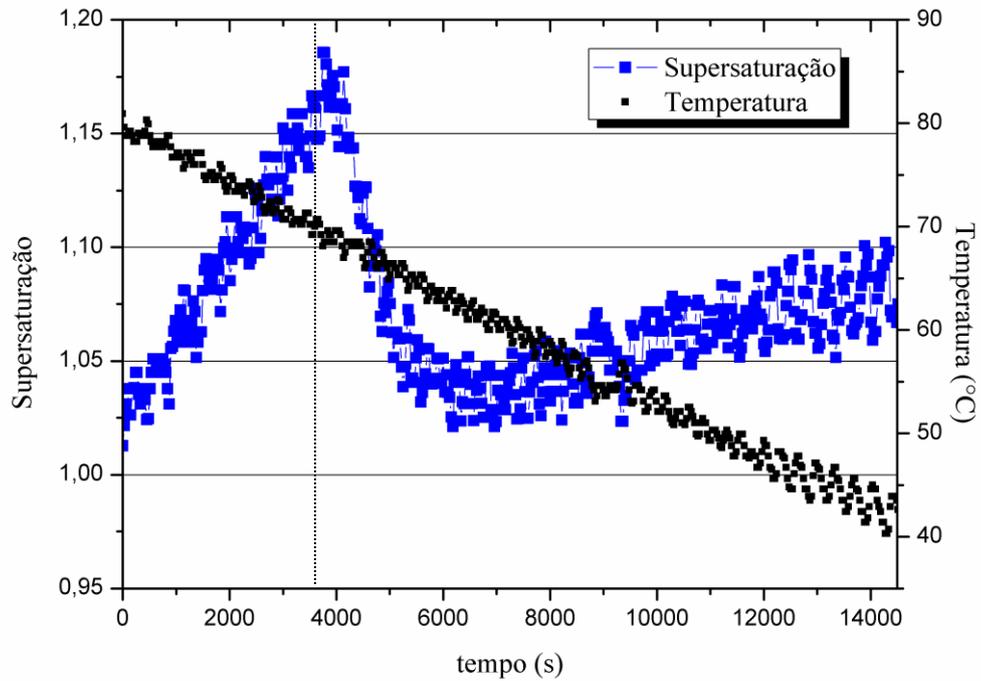
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 4. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



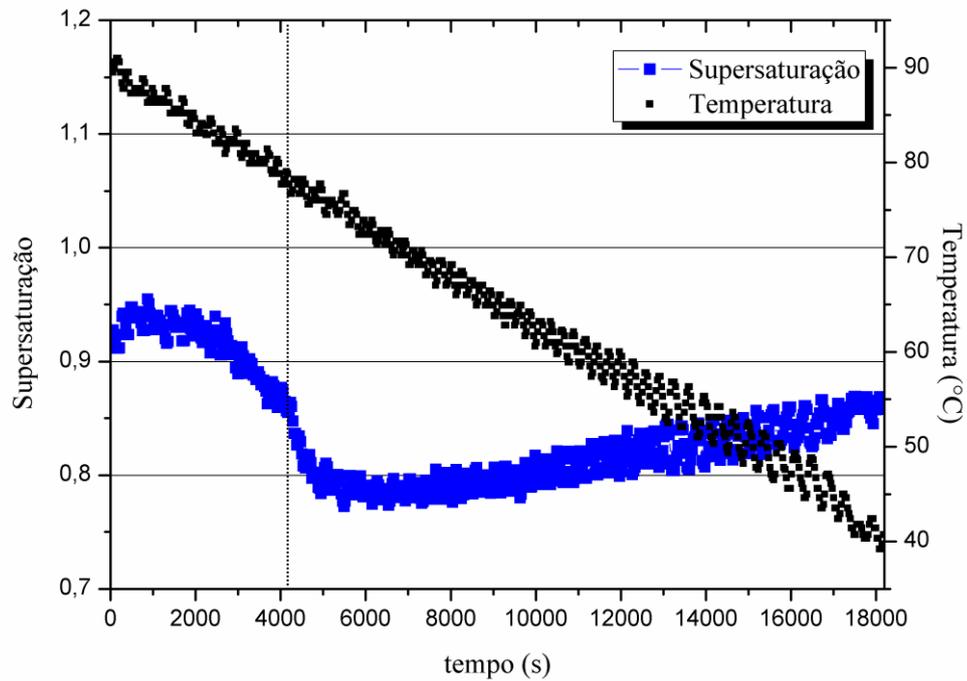
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 5. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



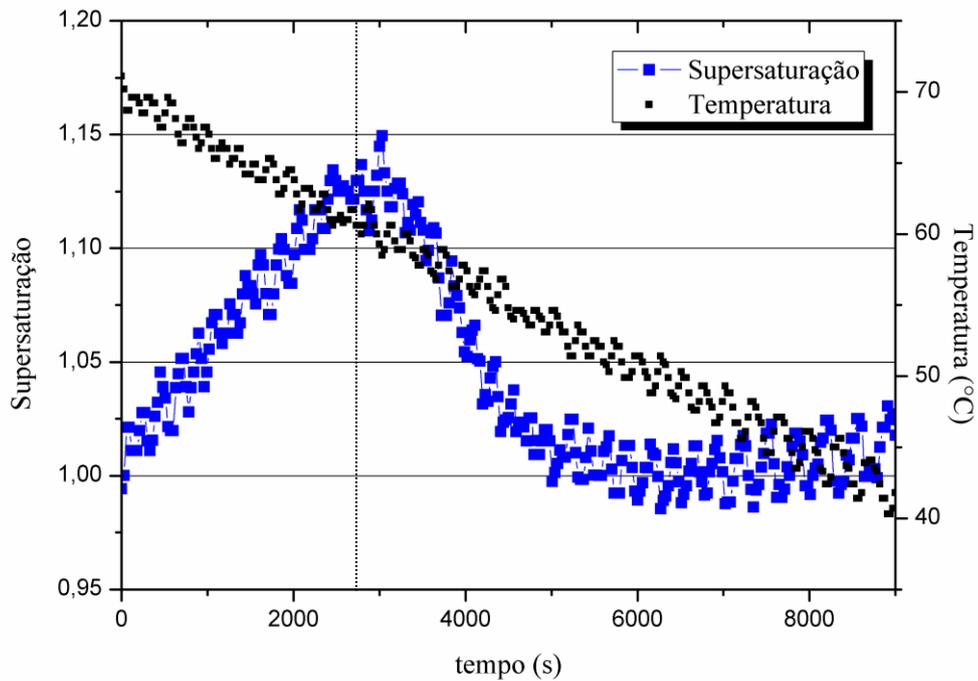
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 6. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



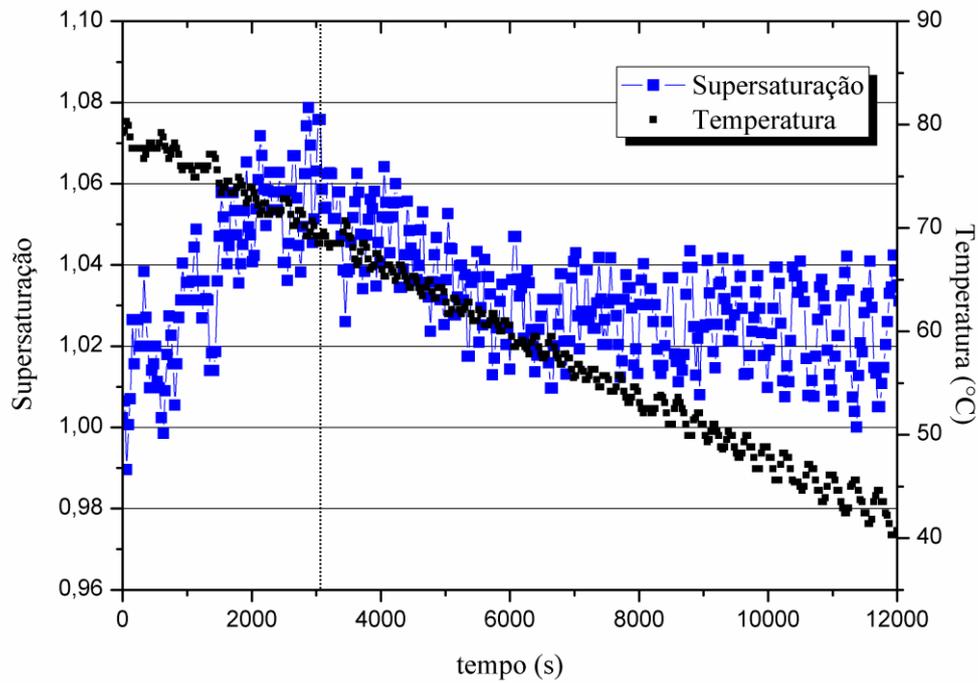
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 67: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 7. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



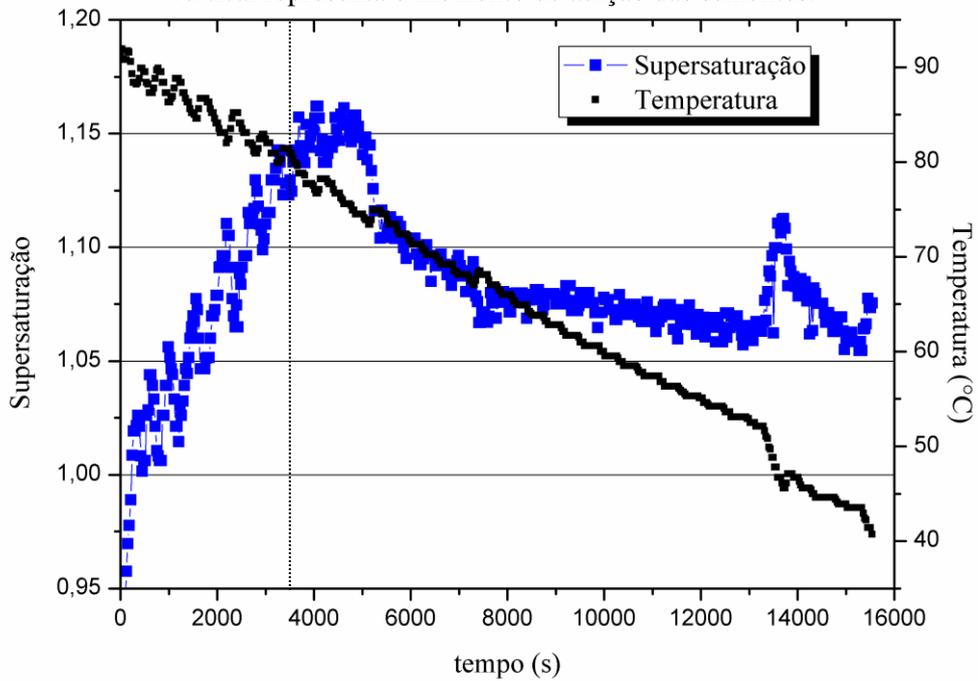
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 68: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 8. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69: Razão de supersaturação e temperatura em função do tempo no Ensaio 9. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 60 mostra que, logo após a adição das sementes a concentração da solução começa a diminuir, tendendo a se encontrar com a curva de solubilidade no decorrer do resfriamento. Pela análise das Figuras 61-69 percebe-se que, como esperado, a razão de supersaturação cresce até o ponto em que ocorre a sementeira, havendo diminuição do seu valor após este ponto, pois a concentração da solução tende a diminuir com o soluto passando da fase líquida à fase sólida. Espera-se, portanto, que a curva de concentração da solução se aproxime da curva de solubilidade à mesma temperatura e, portanto, a razão de supersaturação se aproxime da unidade. As sementes foram produzidas por moagem o que, por alterações relativas às tensões superficiais, pode ocasionar uma mudança no mecanismo de crescimento dos cristais no decorrer dos experimentos. Além disso, pode existir “poeira” gerada durante a moagem e não se soltou dos cristais das sementes mesmo após o procedimento de classificação por peneiramento. Nos Ensaio 1 e 2 (Figuras 61 e 62), os valores da razão de supersaturação no momento da sementeira são próximos da unidade, enquanto, pelo planejamento dos experimentos, a adição das sementes deveria ocorrer com valores de razão de supersaturação próximos a 1,14. Este fato pode ser explicado por uma possível indesejada presença da fase sólida antes da sementeira ou, ainda, por problemas de leitura do refratômetro. No Ensaio 2, ainda, são observados valores de razão de supersaturação menores que a unidade a partir da sementeira, o que significa uma concentração da solução menor do que a concentração de saturação e, caso isso ocorresse, os cristais presentes na suspensão a partir da sementeira seriam dissolvidos. No Ensaio 2 foram obtidos os maiores cristais e a eficiência foi de 77% (dados na Tabela 26), não justificando estes valores de supersaturação. No Ensaio 6 (Figura 66) também são observados valores de razão de supersaturação menores que a unidade, o que significa, novamente, que a concentração da solução medida pelo refratômetro era menor que a concentração de saturação na mesma temperatura (solubilidade) e mesmo assim ocorreu a cristalização da sacarose, fato que mostra problemas no medidor ou nos sinais registrados. A dispersão dos dados de temperatura durante a reta de resfriamento constante ao longo do experimento pode ser explicada pelo funcionamento on/off do controlador de temperatura do cristalizador. A degradação da sacarose no momento da dissolução dos cristais previamente ao início do experimento poderia ser uma possibilidade. Entretanto, nesse caso, seria esperado um efeito dessa degradação nos resultados dos experimentos (eficiência, rendimento e tamanho médio dos cristais) o que não foi notado. Estudos sobre cristalização de frutose (Crestani *et al.* 2012) mostraram que, quando aquelas soluções eram submetidas a temperaturas maiores que 104°C, a frutose possivelmente era degradada a hidroximetilfurfural (HMF). Essa nova solução possuía uma zona metaestável bem mais larga que a da solução original fazendo com que ensaios de cristalização realizados com essas soluções, nas mesmas condições que com a solução original obtivessem resultados completamente diferentes (tempos de indução muito maiores, eficiência, rendimento e tamanho médio dos cristais muito menores).

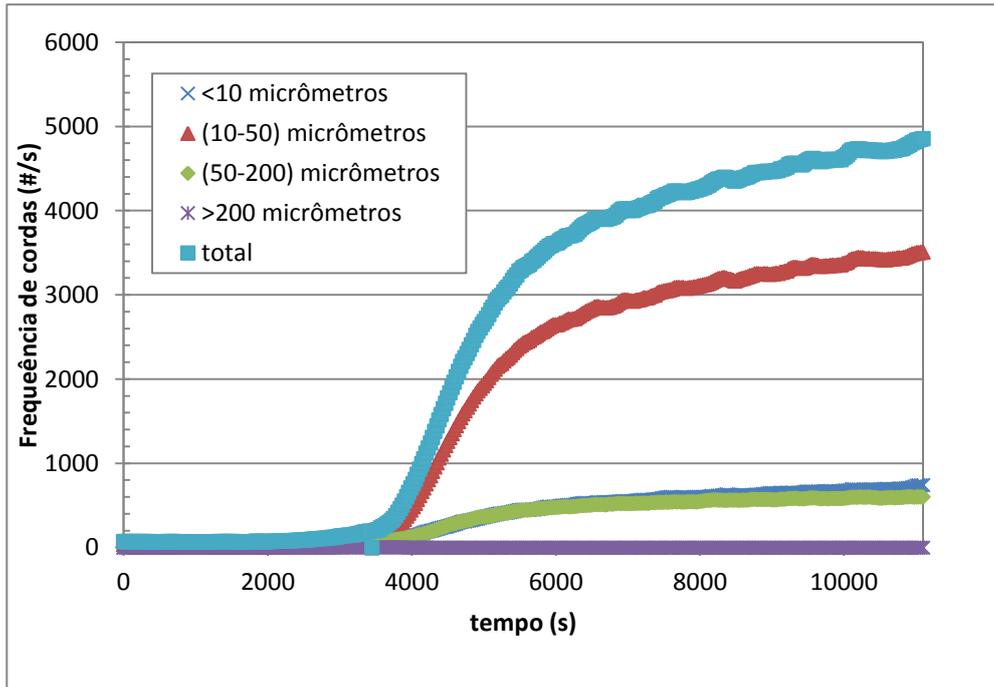
Nos demais ensaios, nota-se uma diminuição brusca da razão de supersaturação logo após a semeadura e, nos Ensaios 3 e 5 (Figuras 63 e 65) ocorre uma diminuição da supersaturação logo após a semeadura, mas em seguida ocorre um novo aumento em seus valores. Espera-se que a curva de concentração da solução se aproxime da curva de solubilidade à mesma temperatura e, assim, a razão de supersaturação se aproxime da unidade. Os Ensaios 3 e 5 foram realizados, respectivamente, à menor e à intermediária velocidade de resfriamento e, espera-se que em velocidades de resfriamento menores a curva de concentração se aproxime mais da curva de solubilidade, e não o contrário. Na Figura 69 (Ensaio 9), nota-se um aumento da razão de supersaturação no tempo aproximado de 13000 segundos. A ocorrência desse tipo de pico de supersaturação poderia fazer com que ocorresse nucleação primária, fazendo com que essa nova população de cristais chegasse ao final do experimento com tamanhos menores do que os já presentes na suspensão (que cresceram a partir das sementes), o que poderia justificar uma distribuição bimodal como a da Figura 59. Entretanto, no caso do Ensaio 9, esta hipótese é pouco provável já que o evento ocorreu próximo ao final do experimento. A DTC do Ensaio 7 possui, também, dois picos bem definidos, não justificáveis por uma possível nucleação primária, como a do Ensaio 9. Neste caso, a explicação poderia ser aglomeração dos cristais durante o experimento, ou mesmo durante o processo de secagem dos cristais. Apesar de todos os cuidados com a centrifugação e manuseio dos cristais separados da suspensão, uma possível existência de água-mãe entre os cristais na fase de secagem (que foi realizada ao ambiente, espalhando-se os cristais em uma bandeja) pode fazer com que se aglomerem nesta fase.

O item subsequente desta tese é uma análise qualitativa da fase sólida o que possibilita uma melhor avaliação da dinâmica de cristalização.

6.2.3 Análise qualitativa dos dados de DCC e DTC dos experimentos

Com a utilização do FBRM durante os ensaios de cristalização, a DCC dos cristais em suspensão pode ser monitorada. A Figura 70 ilustra a evolução do número de partículas lidas com comprimento de cordas menor que 10 μm , entre (10 e 50) μm , entre (50 e 200) μm e maior que 200 μm do Ensaio 4.

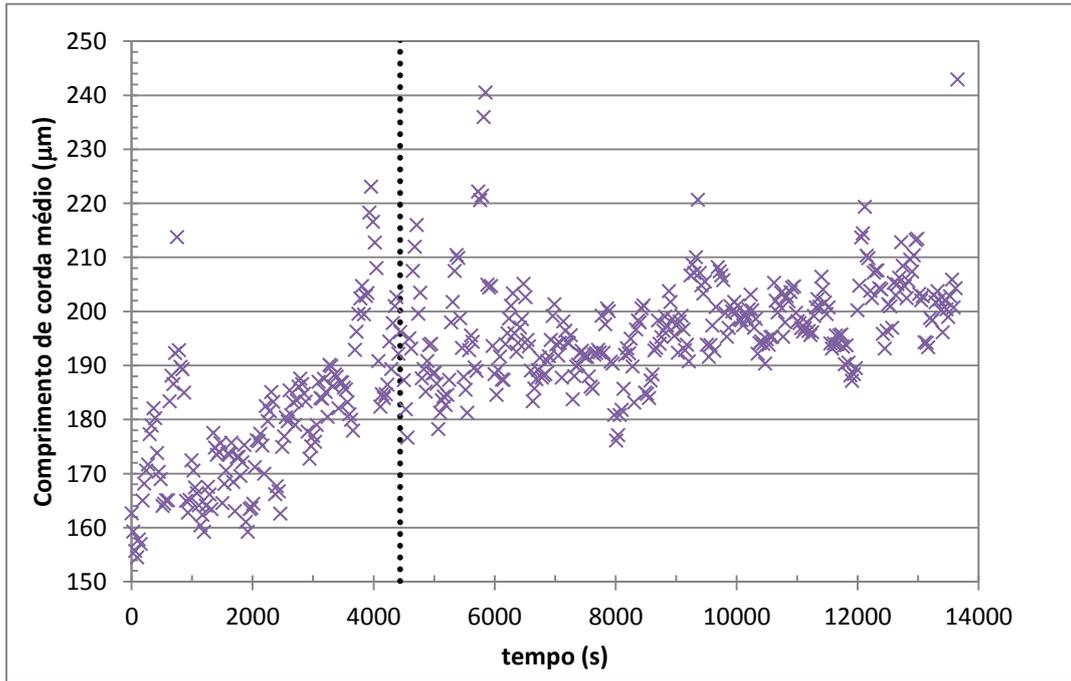
Figura 70: Evolução de leituras de comprimento de cordas durante o Ensaio 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

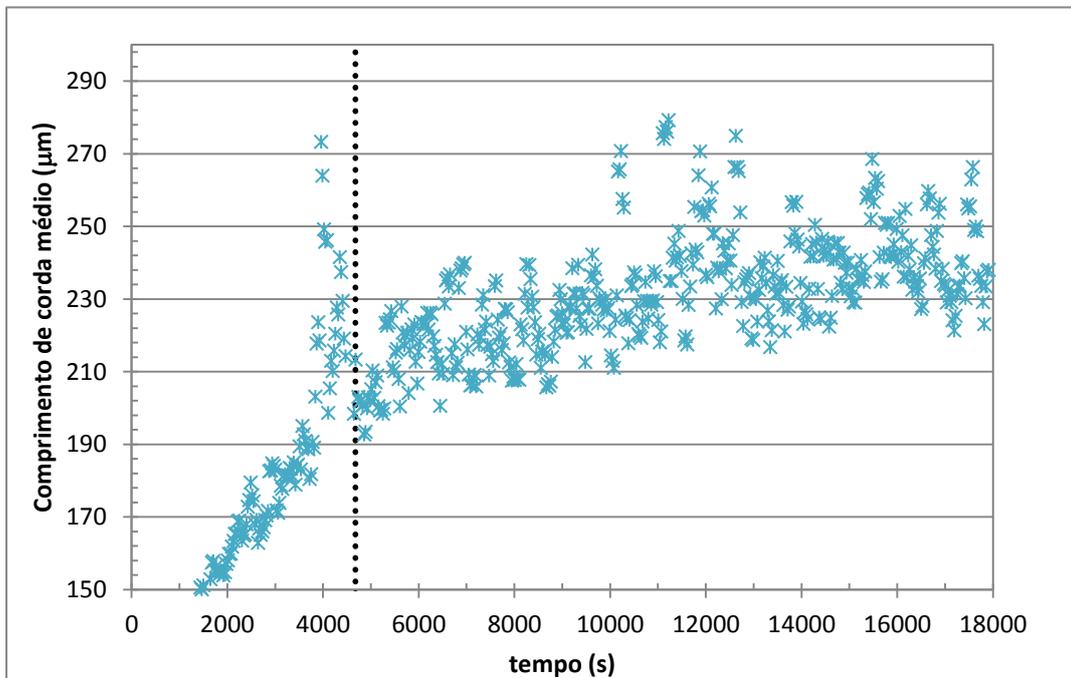
O gráfico da Figura 70 apresentado serve para ilustrar as divergências que podem ser encontradas entre medidas de comprimento de corda e medidas de tamanho de cristal. Os cristais do final do Ensaio 4 possuem tamanho médio de 451 μm , sendo encontrados cristais bem maiores que 1000 μm (vide Tabela 25 e Figuras 51-59). Entretanto, as leituras de comprimentos de corda maiores que 200 μm são praticamente inexistentes, sendo as cordas de tamanho entre (10 e 50) micrômetros as mais representativas durante todo o experimento. Por outro lado, mesmo a aplicação dos resultados de DCC não sendo direta na modelagem matemática, esses resultados podem ser utilizados em uma visão qualitativa da dinâmica de cristalização no decorrer dos ensaios. As Figuras 71 a 79 apresentam a variação do comprimento médio de corda nos Ensaios 1 a 9 após a sementeira.

Figura 71: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 1. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



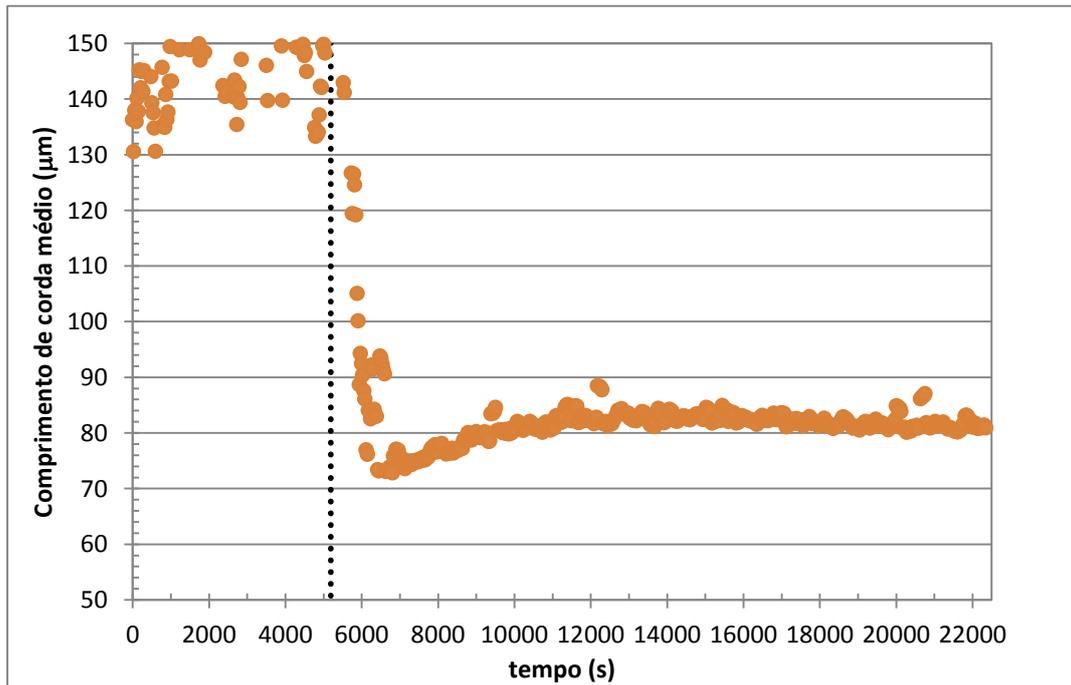
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 72: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 2. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



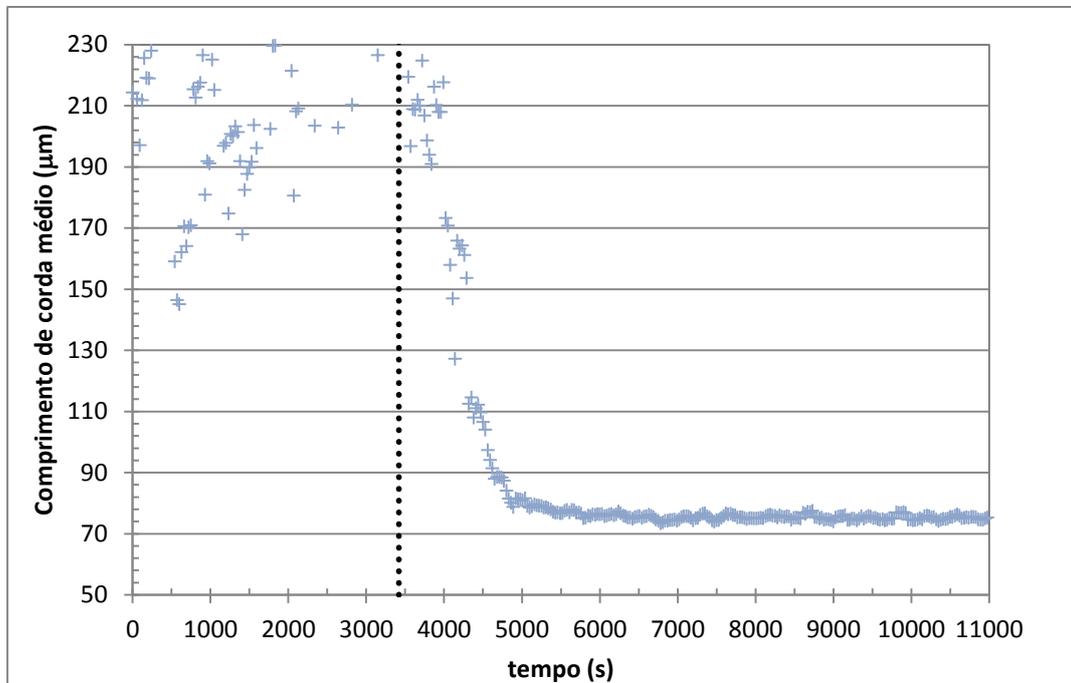
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 73: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 3. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



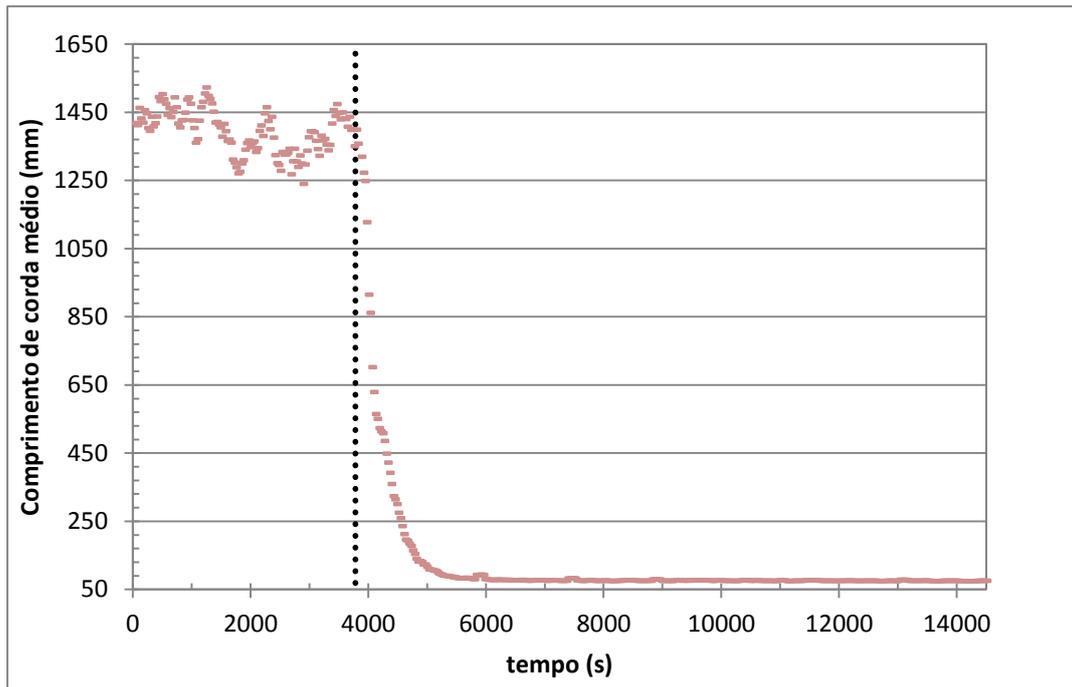
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 74: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 4. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



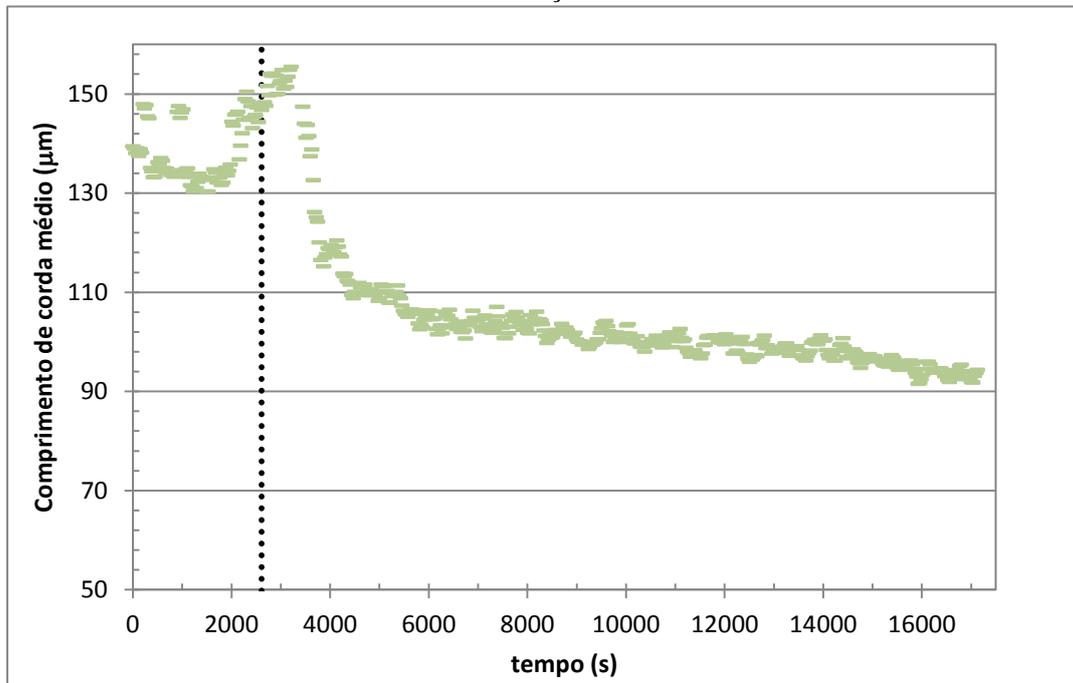
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 5. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



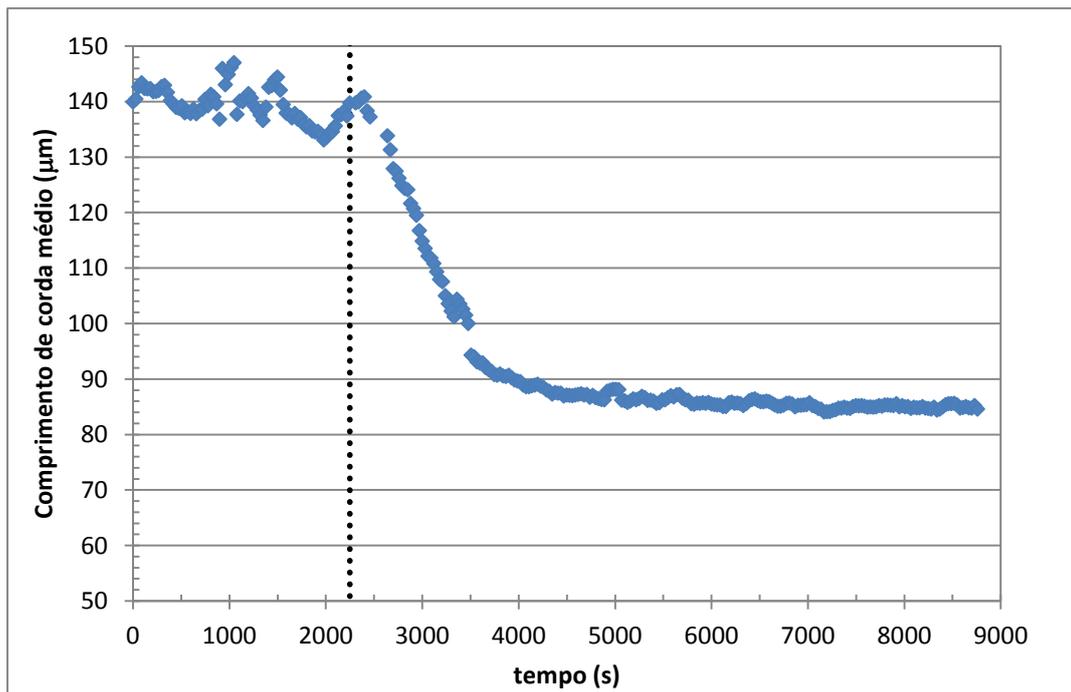
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 6. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



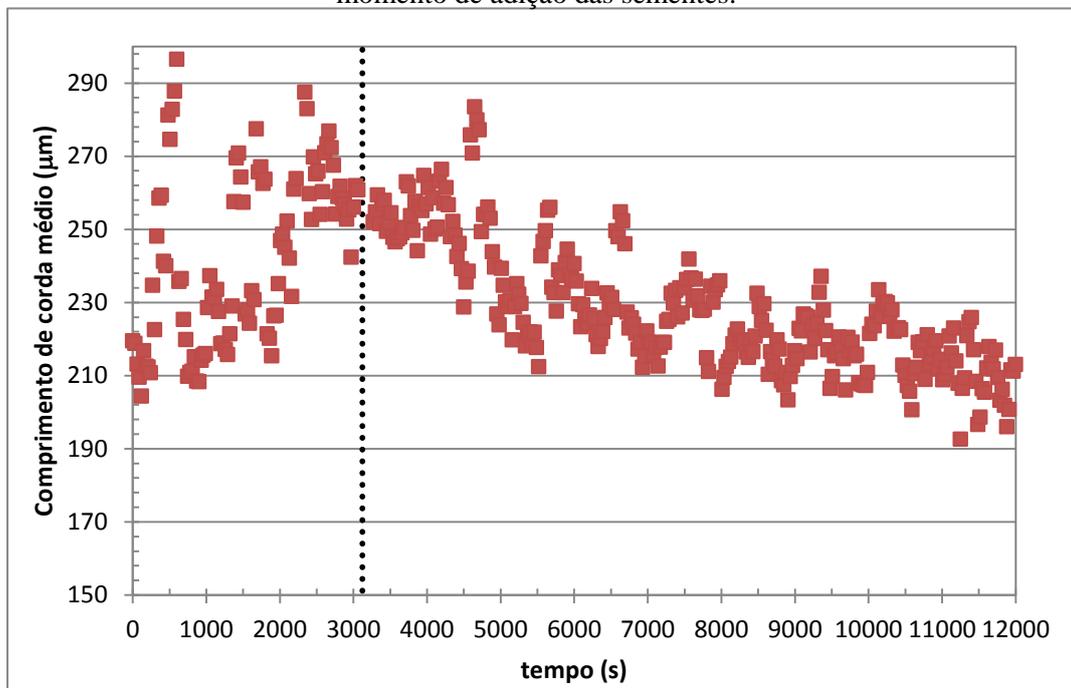
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 77: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 7. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



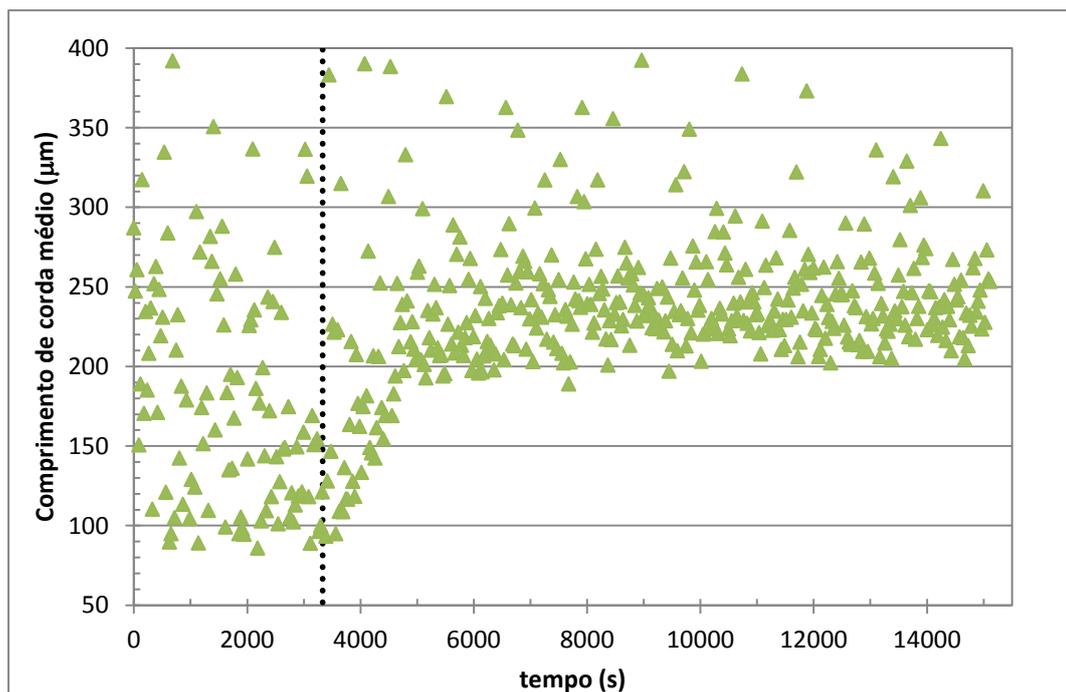
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 78: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 8. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 79: Evolução do comprimento de corda médio no Ensaio 9. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



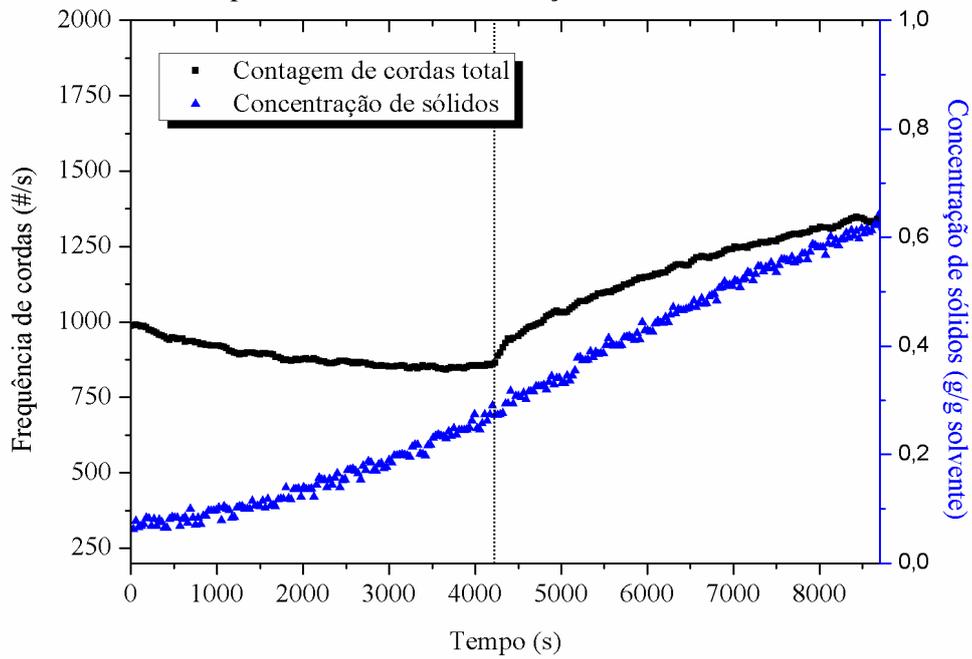
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na maioria dos ensaios, o comprimento médio de corda calculado a partir das DCC registradas pelo FBRM tende a diminuir logo após a sementeira. A partir de então, o valor varia pouco. Em alguns ensaios, há um pequeno aumento no comprimento médio de corda (menor que o esperado) ao longo do tempo. Em outros (Ensaio 6 e 8), entretanto, há diminuição do comprimento médio de corda. Esse comportamento pode ser associado a uma leitura inconsistente do FBRM ou, ainda, como o comprimento de corda médio não possui um significado diretamente associado ao tamanho médio de cristal, o erro pode estar na interpretação dos dados. Essa última hipótese pode ser mais bem avaliada a partir da conversão das DCCs em DTCs, utilizando o modelo de conversão desenvolvido no estudo do Capítulo 3.

Conforme discutido tanto no estudo do Capítulo 3, quanto no início deste item, a existência de cristais de determinado tamanho médio não significa que existirão leituras, em número significativo, de comprimentos de corda de mesmo tamanho. Em geral os comprimentos de corda registrados são sempre menores que os tamanhos dos cristais que estão sendo medidos. Heinrich e Ulrich (2012) citam que a densidade de uma DCC relativa ao momento de ordem zero é proporcional à densidade da DTC relativa ao momento de primeira ordem (Equação 56). Entretanto, nos dados do presente estudo encontrou-se uma semelhança no formato das curvas da contagem total de cordas e da concentração de sólidos suspensos, calculados a partir de medidas de concentração da solução. As Figuras 80 a 88 apresentam essa comparação entre o total de cordas lidas e a concentração de sólidos suspensos em cada um dos

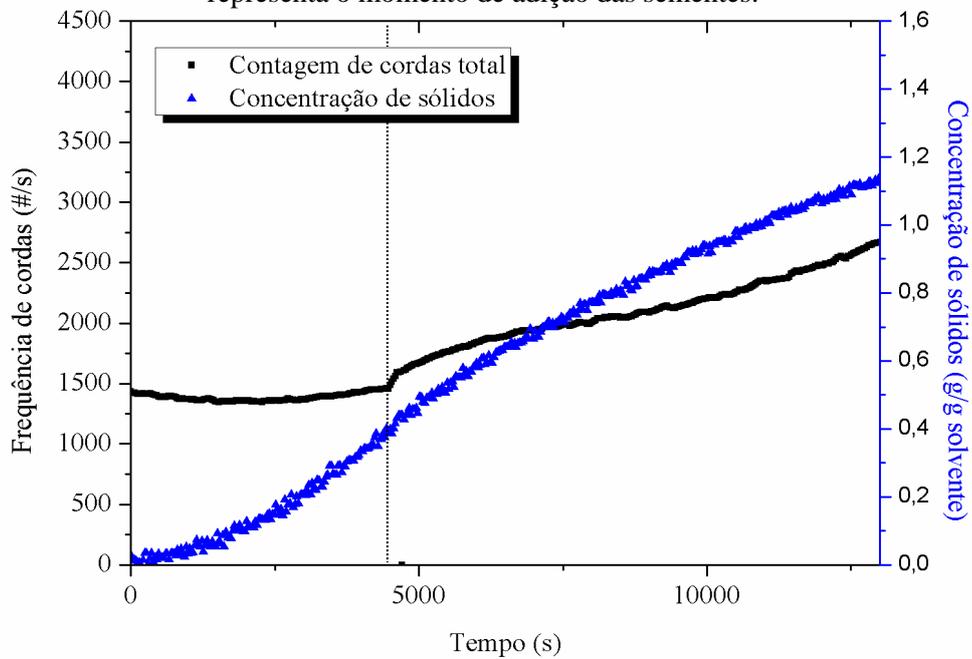
ensaios.

Figura 80: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 1. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



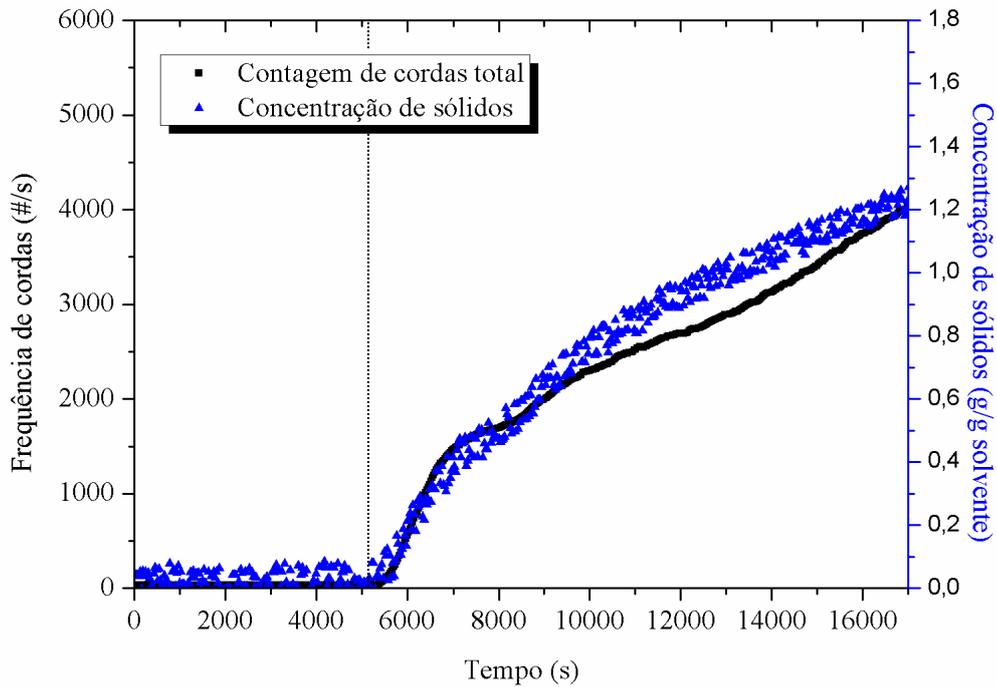
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 81: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 2. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



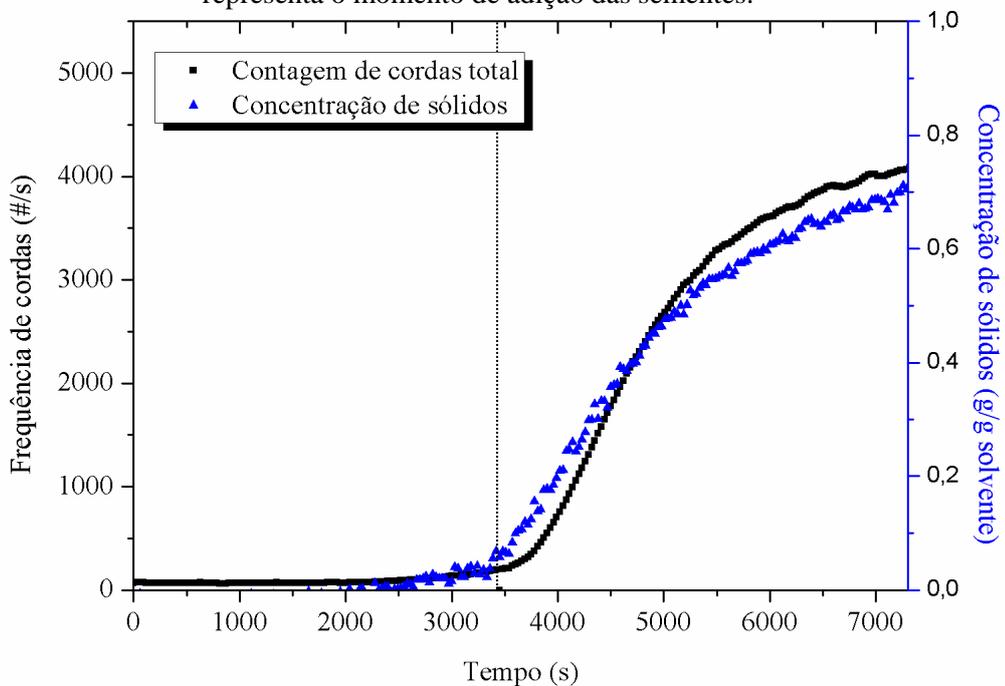
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 82: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 3. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



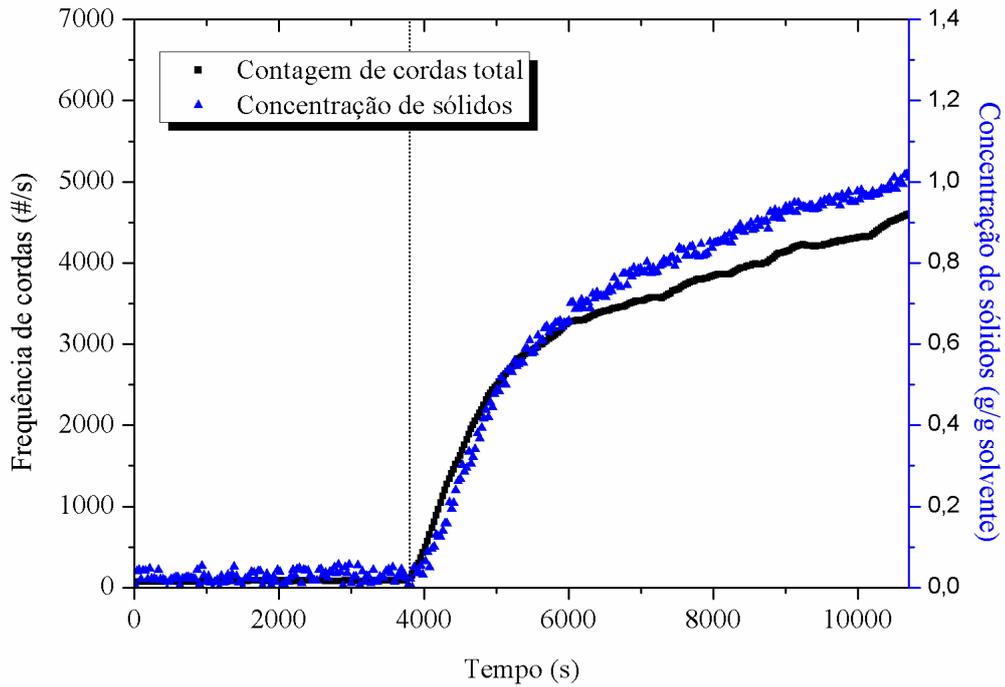
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 4. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



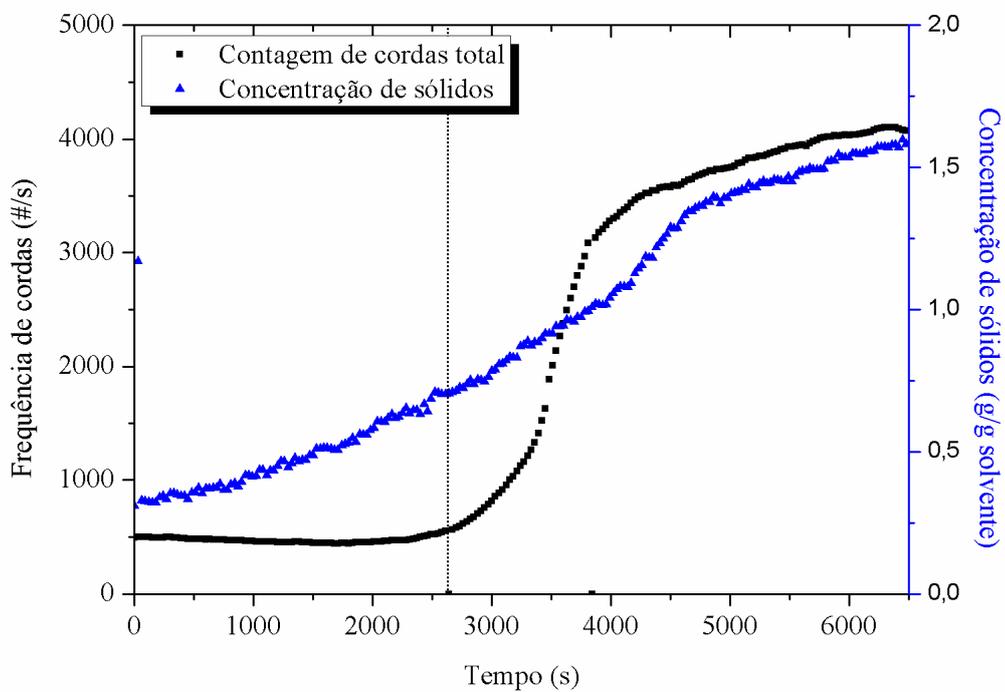
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 84: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 5. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



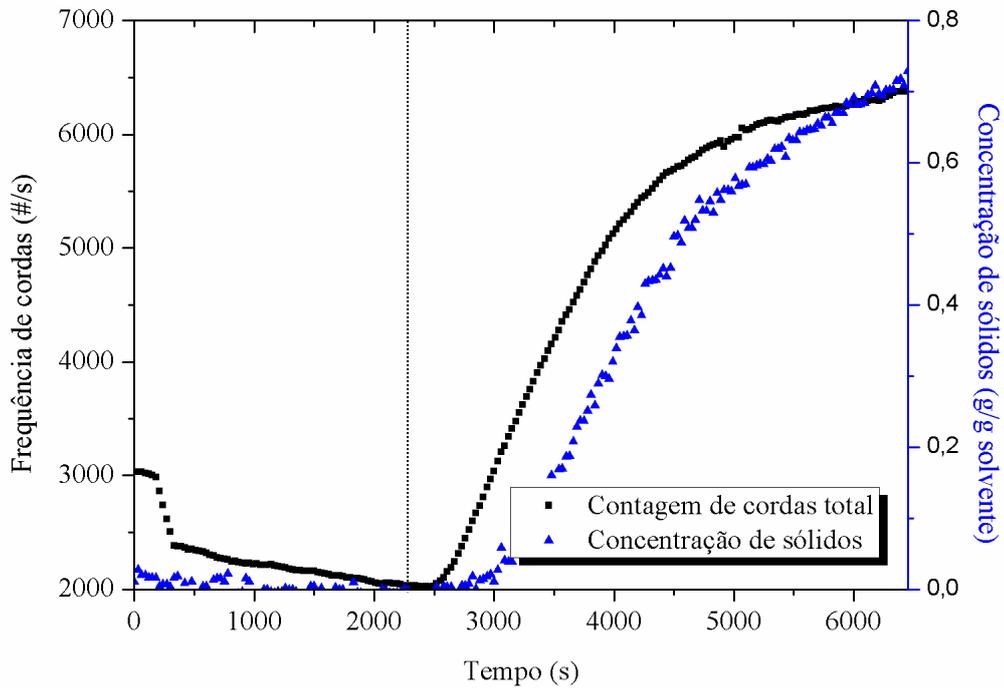
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 85: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 6. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



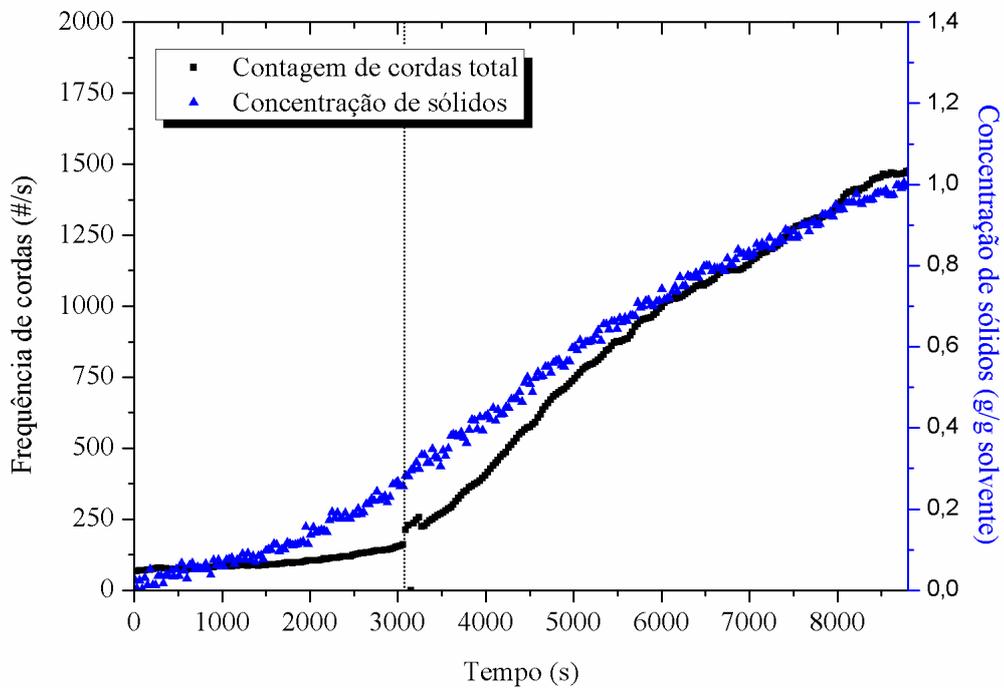
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 86: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 7. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



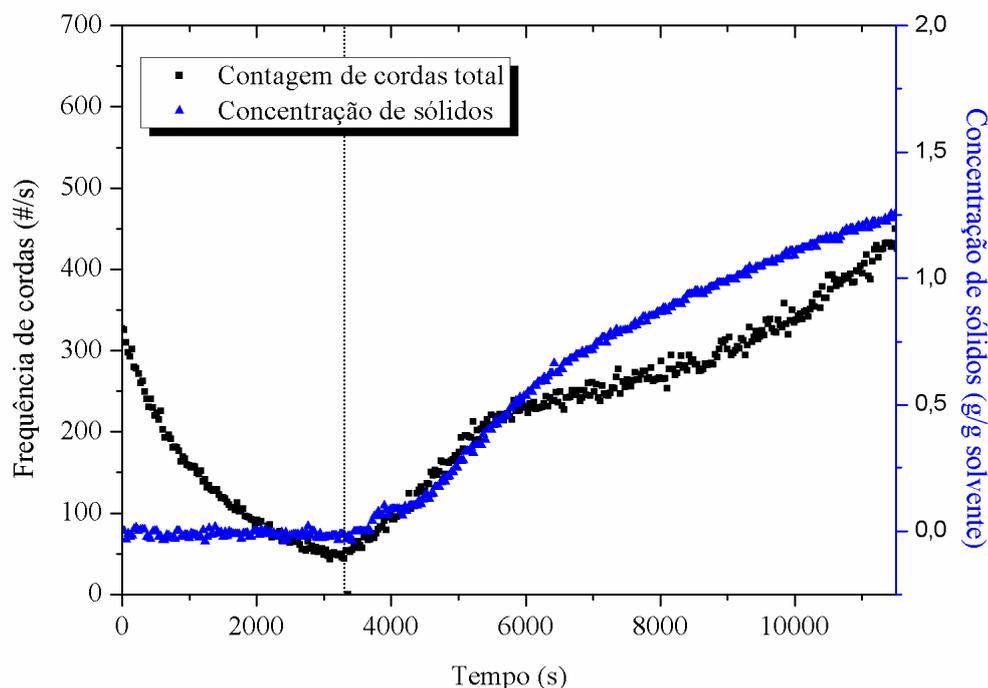
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 8. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 88: Evolução do total de cordas e concentração de sólidos no Ensaio 9. A linha vertical representa o momento de adição das sementes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

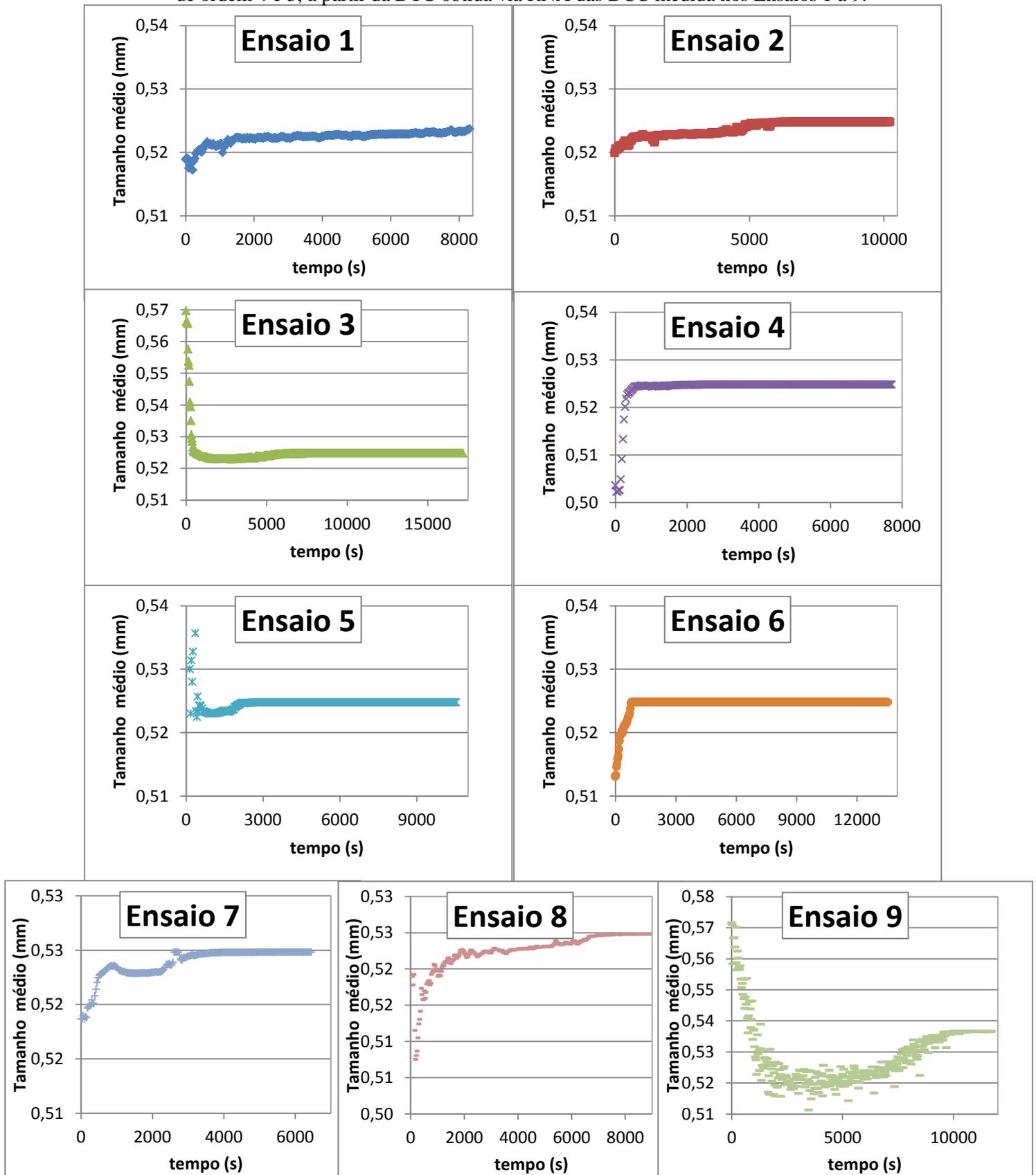
A análise das Figuras 80-88 permite concluir que a dinâmica da variação da concentração de sólidos suspensos durante o ensaio cristalização é semelhante à dinâmica do número total de cordas lidas pelo FBRM em quase todas as condições estudadas. Essa informação é relevante em uma primeira análise por mostrar uma relação entre a dinâmica das leituras realizadas pelo FBRM e a dinâmica do processo, aqui representada pela concentração de sólidos suspensos. Além disso, os dados de concentração de sólidos foram calculados a partir dos dados registrados pelo refratômetro, mostrando uma semelhança na dinâmica do processo monitorada pelo FBRM e pelo refratômetro.

O manual do fabricante do instrumento cita que um valor de 300 cordas lidas por segundo é a frequência na qual a sonda pode ser considerada livre de sólidos (critério de limpeza da janela da sonda). Nos Ensaio 1, 2 e 6, a frequência de cordas lidas no momento em que ocorre a sementeira é bem maior que esse valor. Como no início do experimento a leitura era sempre menor que 300, esta informação leva à conclusão de que cristais se formaram nesses experimentos antes do momento da sementeira. Na Figura 61, a razão de supersaturação da solução do Ensaio 1 no instante da sementeira está entre 1,01 e 1,03, quando, pelo planejamento do experimento, a sementeira deveria ocorrer em supersaturações de 1,14. Na Figura 62, o mesmo ocorre na solução do Ensaio 2, com a sementeira sendo realizada em supersaturações entre 1,00 e 1,02. Nesse ensaio, temos ainda um outro fator importante, as supersaturações atingem valores menores do que a unidade após a sementeira, o que significaria dissolução dos

crístais formados. No Ensaio 2 foram formados os maiores crístais dentre todos os crístais produzidos nesse estudo. Supersaturações menores que a unidade são observadas, também, nas soluções do Ensaio 6 (Figura 66).

A etapa subsequente da avaliação das DCC obtidas durante os ensaios de cristalização é a aplicação desses resultados no modelo de Redes Neurais Artificiais (RNA) desenvolvido no Capítulo 3, visando obter as DTCs do decorrer dos experimentos. Assim, todos os dados de DCC ao longo dos 9 ensaios, com medidas registradas a cada 30 segundos foram convertidos em DTC. A Figura 89 apresenta a evolução dos tamanhos médios de crístais para os Ensaios 1 a 9. Os tamanhos médios foram calculados pela relação entre os momentos de ordem 4 e 3, a partir da DTC obtida via RNA das DCC registradas a cada 30 segundos.

Figura 89: Evolução do tamanho médio de cristais, calculados pela relação entre os momentos de ordem 4 e 3, a partir da DTC obtida via RNA das DCC medida nos Ensaios 1 a 9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se, pela Figura 89, resultados estagnados de tamanho de cristal, em concordância com a evolução dos comprimentos de corda médio apresentados nas Figuras 71-79, mas que podem não ter ocorrido na prática.

Os tamanhos dos cristais no final dos ensaios observados na Figura 89 não concordam com os tamanhos de cristais obtidos por peneiramento (Tabela 24) e o tamanho de cristal na primeira medida registrada, 30 segundos após a semeadura, é muito maior do que o tamanho das sementes adicionadas ao reator. Ou seja, esses resultados dificilmente representam a física do que ocorreu realmente no reator durante os ensaios.

Apesar de o modelo de conversão de DCC em DTC baseado em RNA ter resultado em boas correlações para tamanhos de cristais de até 1000 μm e densidades de suspensão de até 300 $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{susp}}$, quando aplicado aos dados experimentais de cristalização, com cristais de sacarose crescendo em solução aquosa, não resultou em dados compatíveis com os dados experimentais. Uma explicação possível tanto para as leituras quase estagnadas de DCC quanto para o possível “mau funcionamento” do modelo baseado em RNA para converter as DCC em DTC, mesmo com os bons resultados obtidos no seu desenvolvimento e teste, pode estar na forma dos cristais. Quando o fator de forma foi testado nos cristais utilizados nos experimentos de desenvolvimento do modelo de conversão, esse parâmetro não se mostrou importante e não foi incluído no estudo. Entretanto, se os cristais formados nos ensaios de cristalização forem formados por aglomerados, a forma desses cristais pode ser completamente diferente da forma dos cristais utilizados no desenvolvimento e teste do modelo (não aglomerados) e, nesse caso, a aglomeração seria certamente uma fonte de erro dos dados calculados. Além disso, aglomeração dos cristais em suspensão pode gerar o mesmo tipo de erro na leitura do FBRM que ocorre em suspensões muito concentradas. O instrumento de medição pode não conseguir distinguir os cristais que estão livres ou aglomerados. Por outro lado, os problemas na leitura de DCC podem estar ocorrendo desde o momento da semeadura, já que a conversão da DCC em DTC do primeiro instante, 30 segundos após a semeadura, resulta em tamanhos de cristais maiores que 0,5 mm, enquanto as sementes adicionadas possuem tamanho 10 vezes menor. A evolução do comprimento médio de corda no decorrer dos experimentos ocorre com variação abrupta nos primeiros momentos de ensaio, havendo uma variação pequena (ou quase inexistente) do tamanho médio em mais da metade de todos os experimentos. Estas informações sugerem que os problemas encontrados estão mais associados com a leitura do instrumento de medição (FBRM) do que com o modelo de conversão de DCC em DTC em si. Os resultados dos Ensaios A e B apresentados nas Figuras 30 e 31 (Capítulo 3), da comparação de dados experimentais e calculados pelo modelo de conversão de DCC em DTC a partir da última leitura de DCC no reator, mostraram uma correlação entre as medidas

experimental e calculada não percebida nos resultados dos Ensaios 1 a 9 do estudo apresentado neste capítulo. Os cristais produzidos nos Ensaios A e B (Capítulo 3) são cristais pouco ou não aglomerados, ao contrário dos cristais obtidos nos Ensaios 1 a 9, cujas imagens serão apresentadas na seção subsequente. A comparação da DTC dos cristais produzidos naqueles experimentos com a DTC obtida a partir da última leitura de DCC pelo FBRM antes do encerramento do experimento resultou em uma boa concordância. Entretanto, a evolução dos comprimentos médios de corda daqueles ensaios apresenta uma estagnação similar à apresentada nas Figuras 71-79 deste capítulo.

Em suma, a ocorrência de aglomeração, principalmente de cristais pequenos, desde o momento da sementeira, poderia ser uma explicação para as leituras de comprimentos de corda registradas durante os ensaios. Como a concentração de sólidos suspensos sempre tende a aumentar no decorrer dos ensaios, essa pequena variação da corda média e, possivelmente, dos cristais, pode ser um indício de que esteja havendo aglomeração de cristais menores resultando em cristais de um tamanho característico de aglomerado.

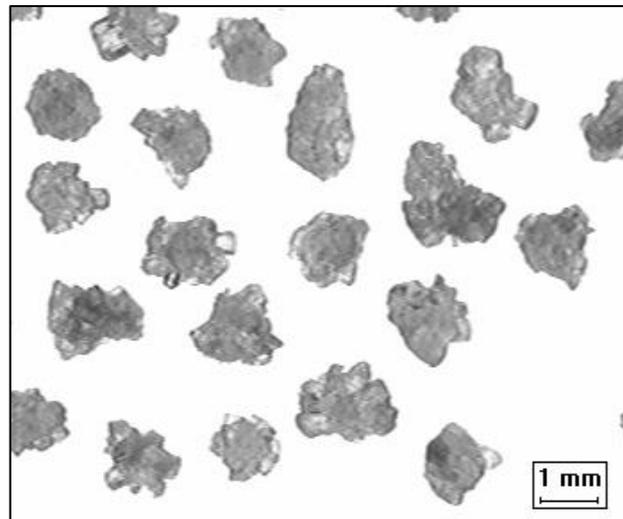
Assim sendo, o estudo detalhado da ocorrência de aglomeração com determinação de suas características qualitativas é possível com os resultados obtidos nos Ensaios 1 a 9 e pode ajudar a entender melhor a dinâmica desses ensaios. Por isso, um estudo utilizando as imagens obtidas via microscopia óptica foi realizado com os cristais obtidos nesses ensaios e é apresentado a seguir. O objetivo é avaliar evidências de ocorrência de aglomeração nos cristais produzidos bem como obter informações de forma e tamanho tanto dos aglomerados quanto dos cristais que os compõem. A partir desse estudo é possível que se faça uma avaliação da ocorrência de aglomeração nos ensaios de cristalização, das características destes aglomerados e sua possível influência nas medidas de DCC e sua conversão em DTC.

6.2.4 Análise das imagens dos cristais produzidos

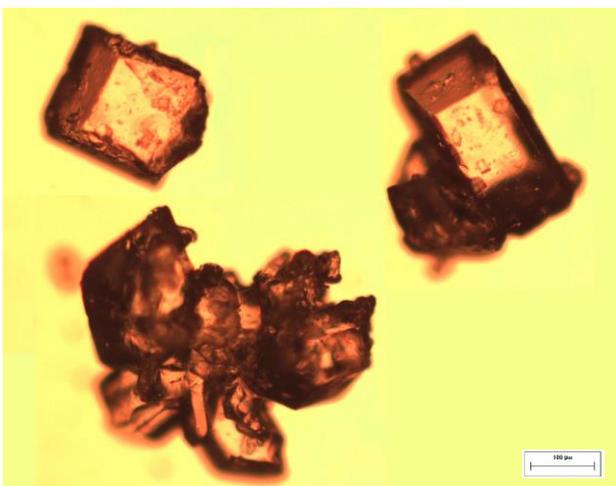
Nesta seção, são apresentadas as imagens de microscopia óptica dos cristais produzidos, propriedades relativas a forma e tamanho dos cristais, calculadas utilizando o software Image Pro® Plus, e análises de tamanhos de cristais, aglomerados e porcentagens de aglomeração em diferentes faixas de tamanho de cristais. Cada uma das amostras de cristais produzidos foi fotografada via microscopia óptica e, posteriormente, classificada. A partir da DTC dos cristais produzidos, obtida por peneiramento, foram escolhidos o tamanho mais representativo da distribuição (moda) e um tamanho maior e um menor de boa representatividade. As amostras de cristais produzidos foram peneiradas novamente, com o objetivo de separar os cristais das três classes de tamanho escolhidas em cada ensaio. Estes

crístais foram, então, fotografados separadamente utilizando novamente o microscópio óptico. As referências ao mesh das peneiras utilizadas na classificação das amostras se referem sempre às normas ABNT. Com essas imagens de diferentes classes de tamanho é possível uma análise pontual dos cristais ao longo da distribuição. As Figuras 90-97 apresentam as imagens dos cristais originais e das classes de tamanho escolhidas dos Ensaio 1 a 8. A amostra do Ensaio 9 foi perdida e não pode ser fotografada.

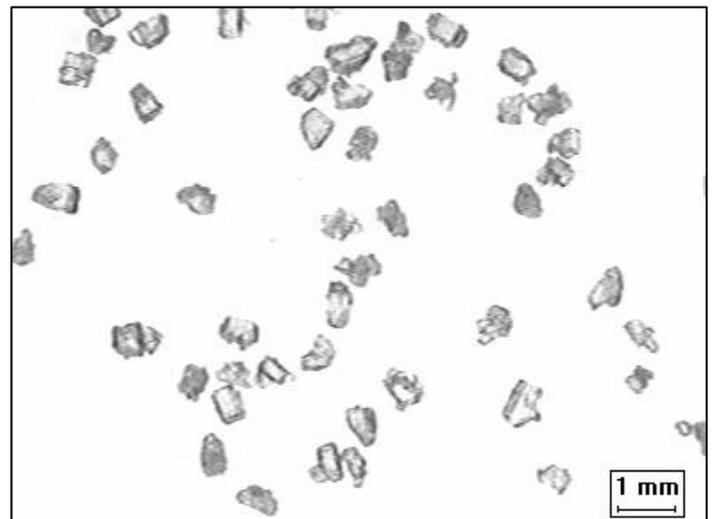
Figura 90: Cristais produzidos no Ensaio 1 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 40 (b), mesh 50 (c) e mesh 80 (d).



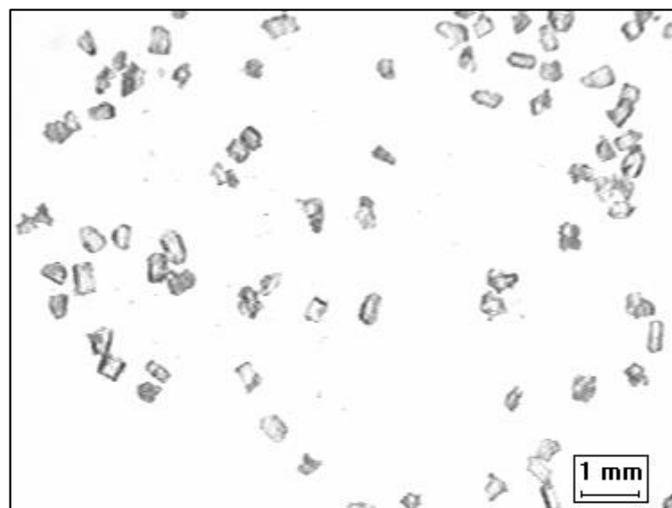
(b)



(a)



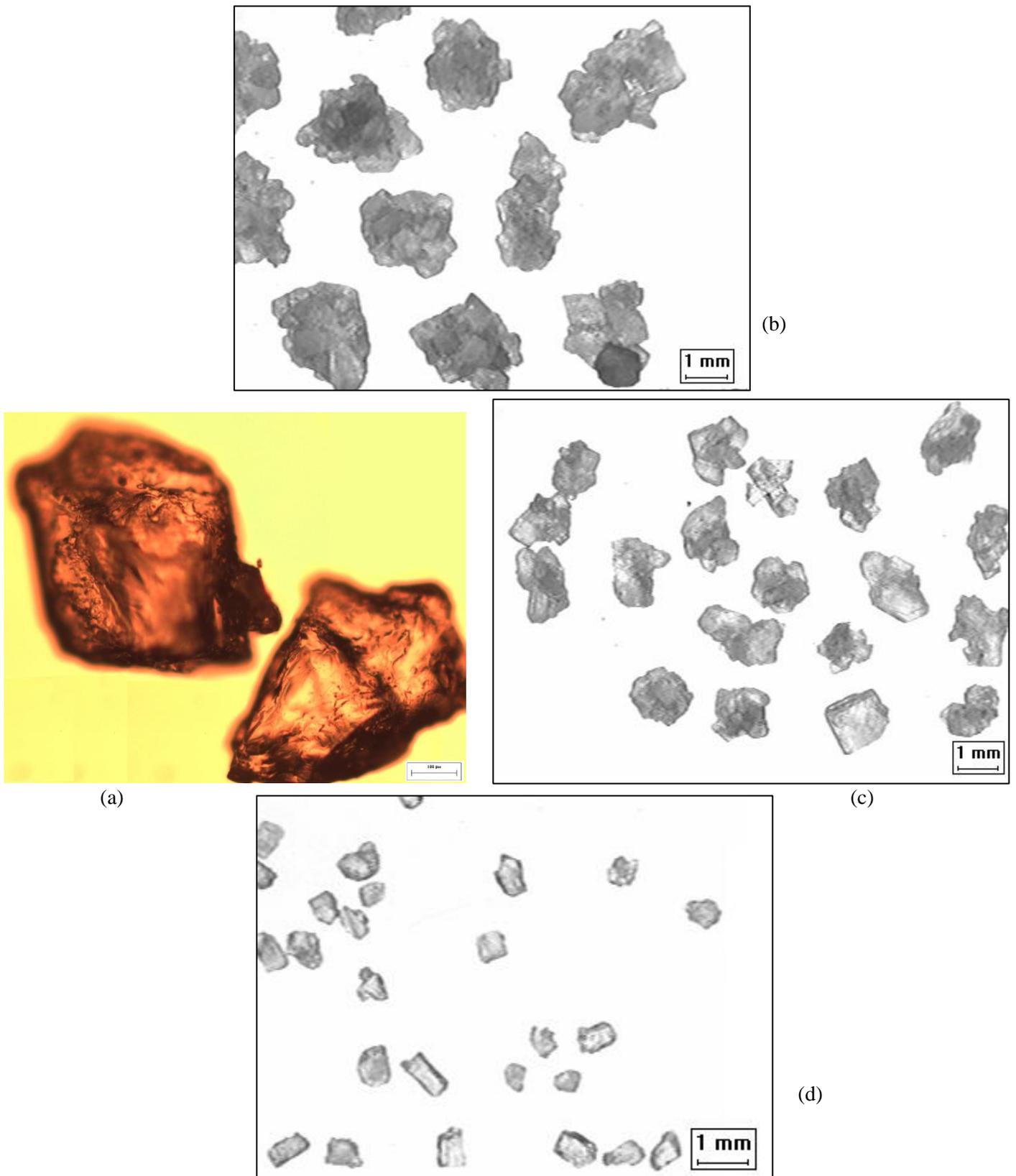
(c)



(d)

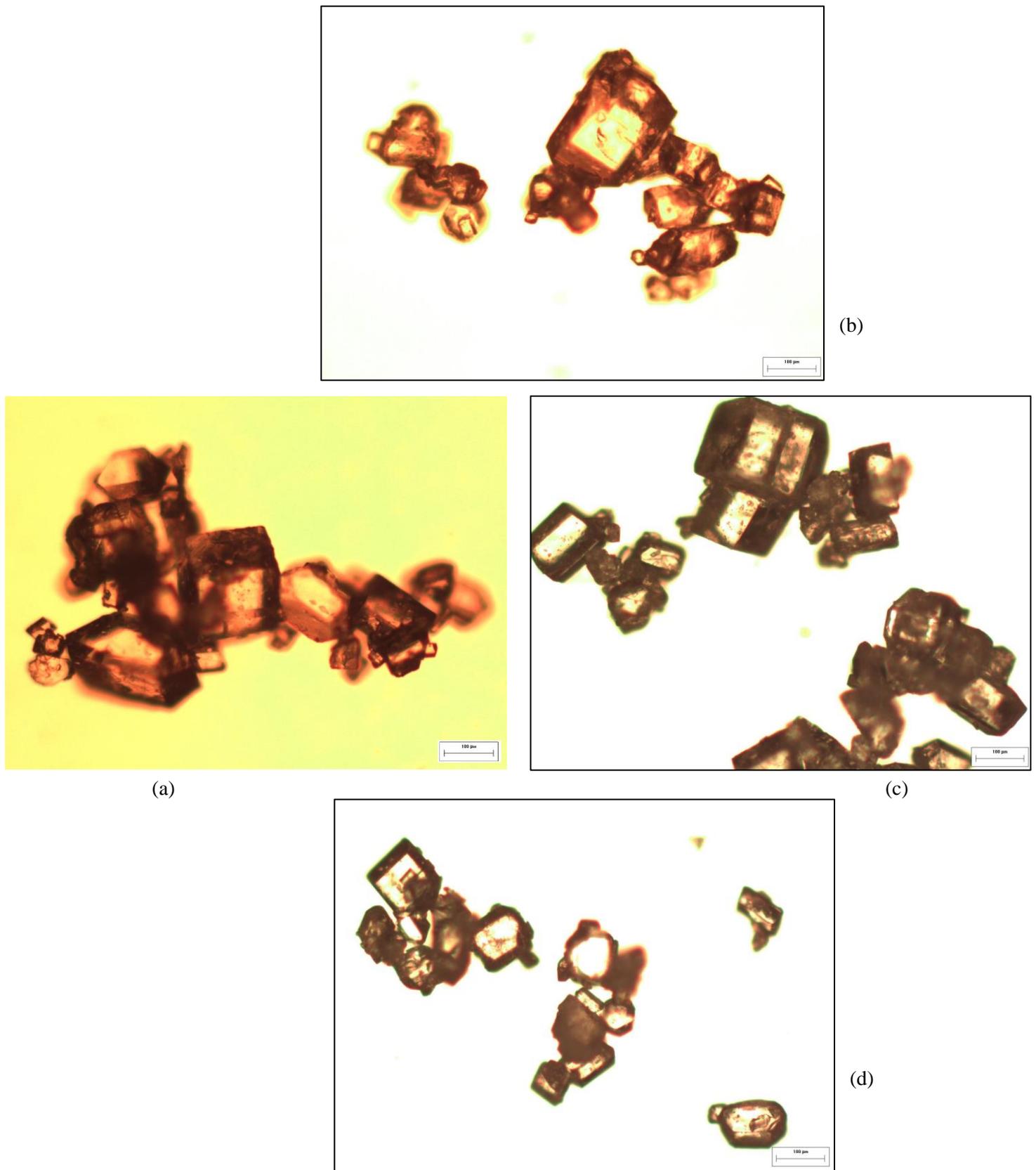
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 91: Cristais produzidos no Ensaio 2 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 12 (b), mesh 18 (c) e mesh 40 (d).



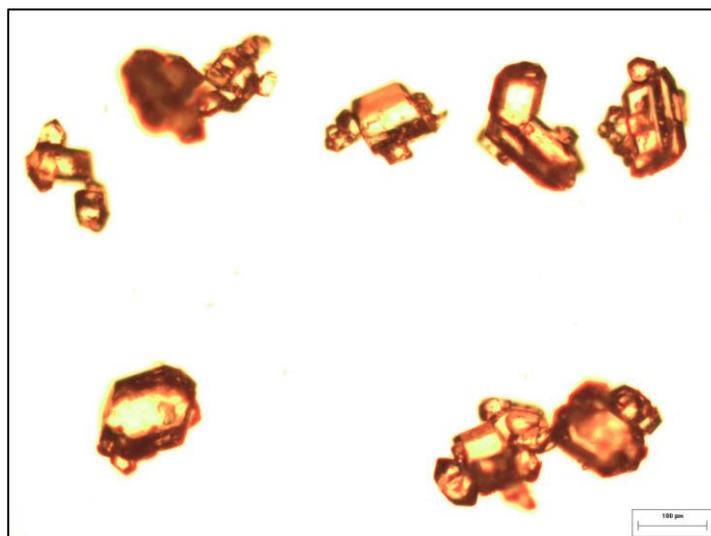
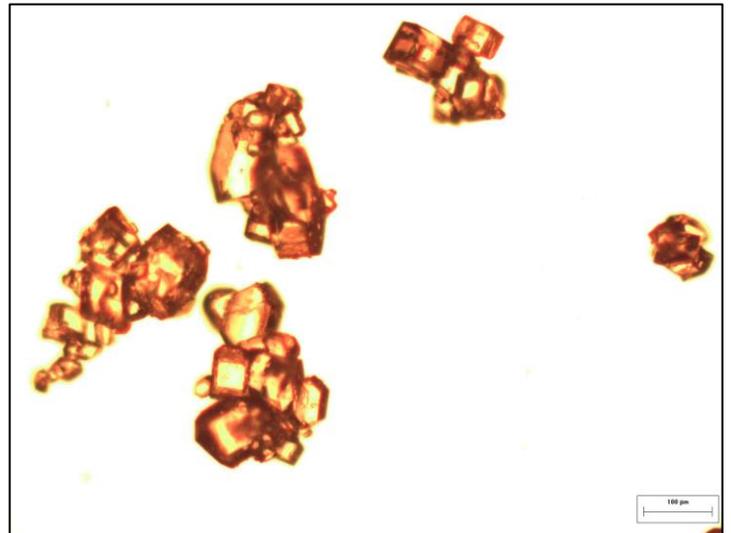
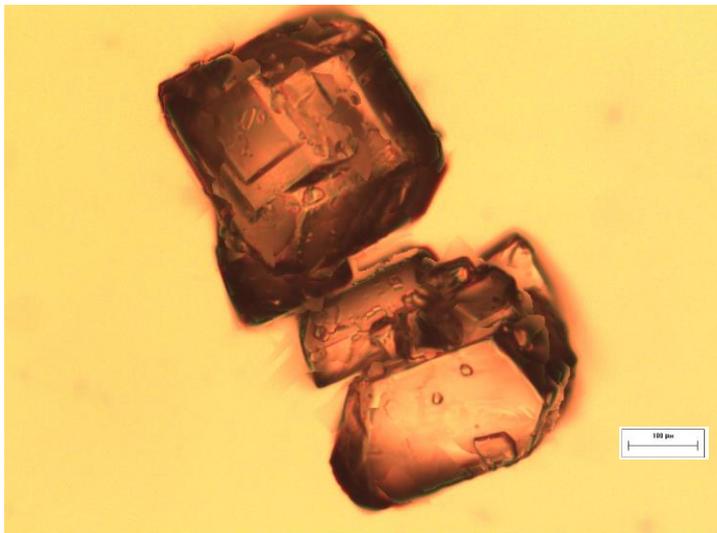
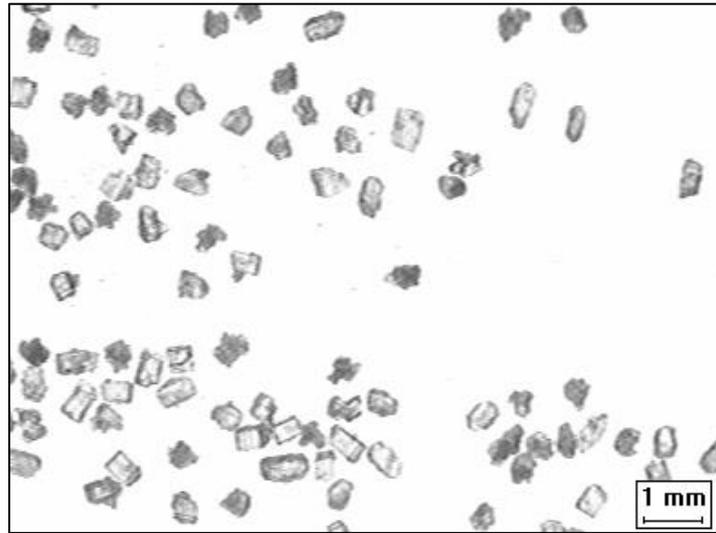
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 92: Cristais produzidos no Ensaio 3 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 70 (b), mesh 80 (c) e mesh 120 (d).



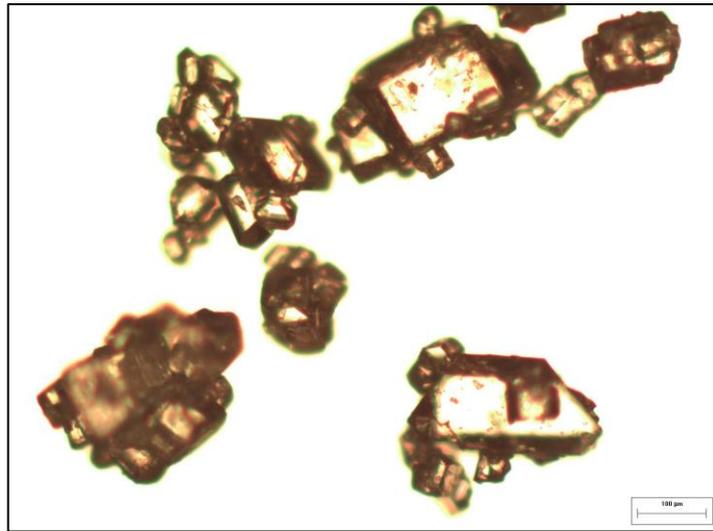
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 93: Cristais produzidos no Ensaio 4 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 45 (b), mesh 100 (c) e mesh 140 (d).

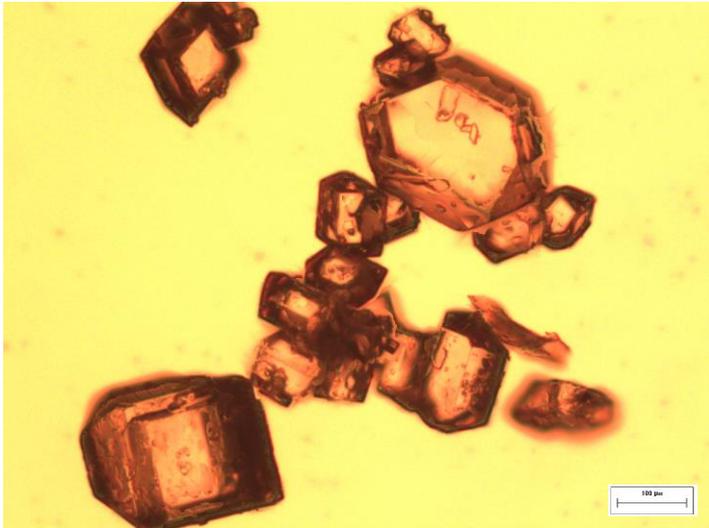


Fonte: Elaborado pelo autor.

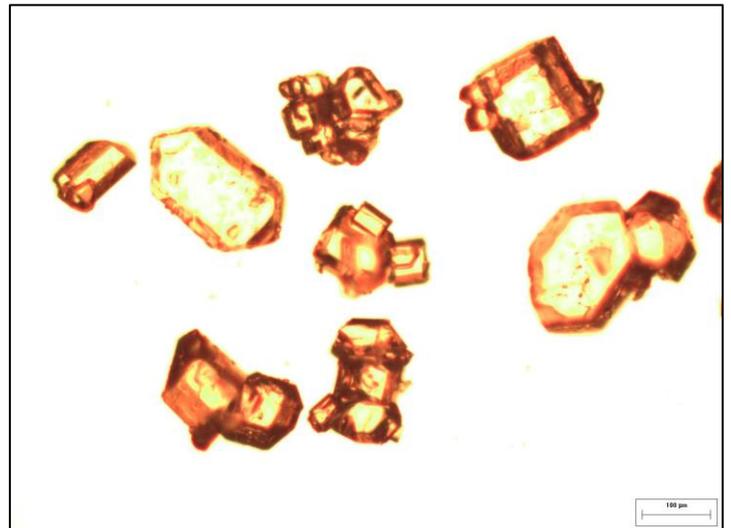
Figura 94: Cristais produzidos no Ensaio 5 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 70 (b), mesh 100 (c) e mesh 140 (d).



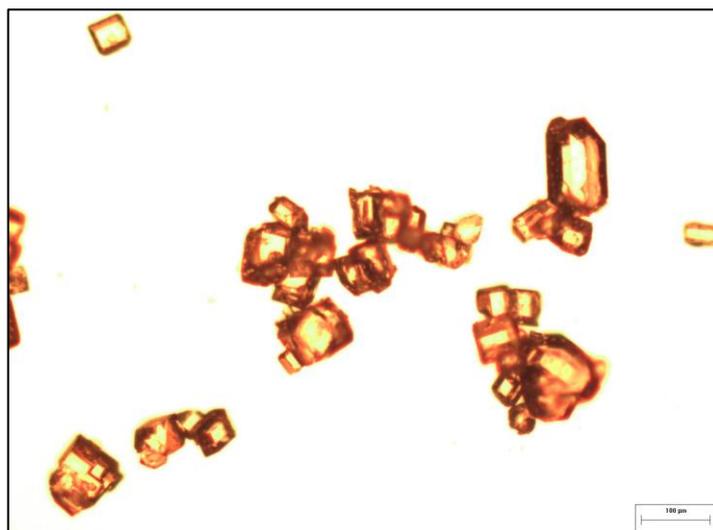
(b)



(a)



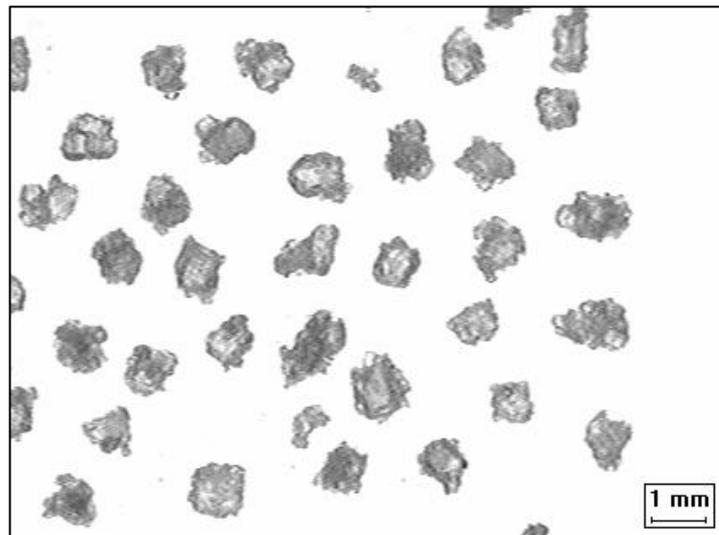
(c)



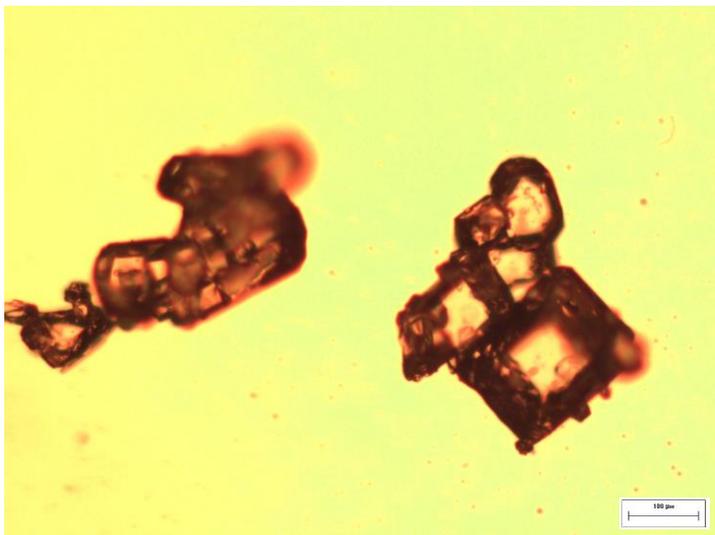
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor.

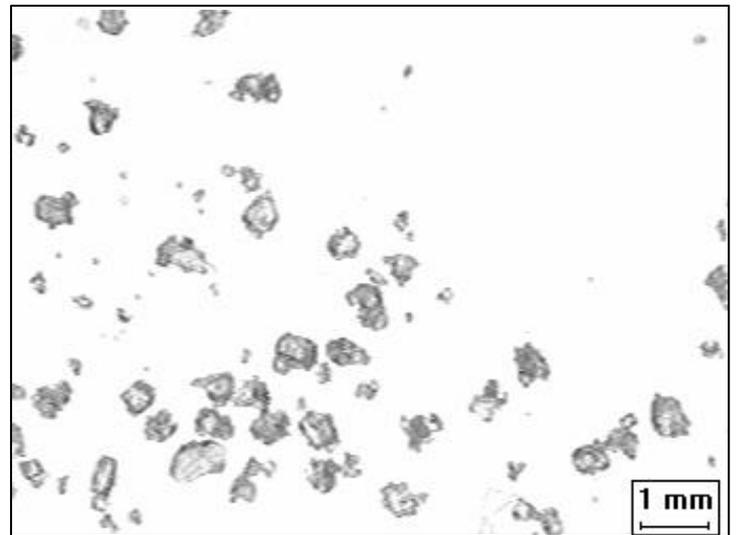
Figura 95: Cristais produzidos no Ensaio 6 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 25 (b), mesh 40 (c) e mesh 70 (d).



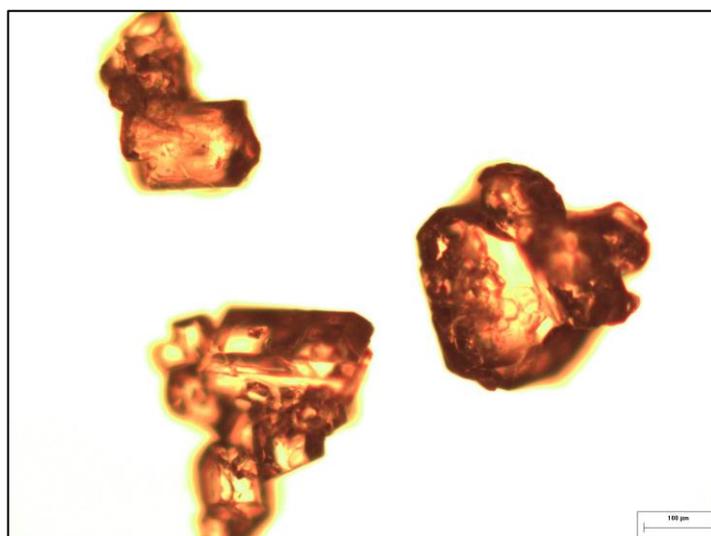
(b)



(a)



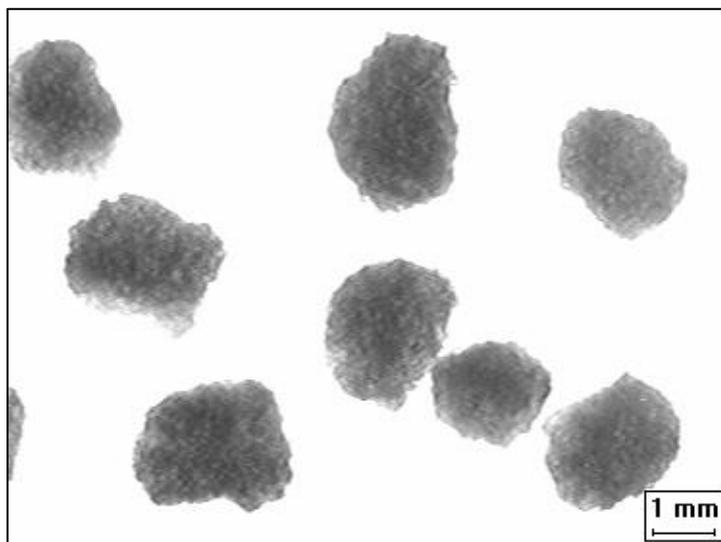
(c)



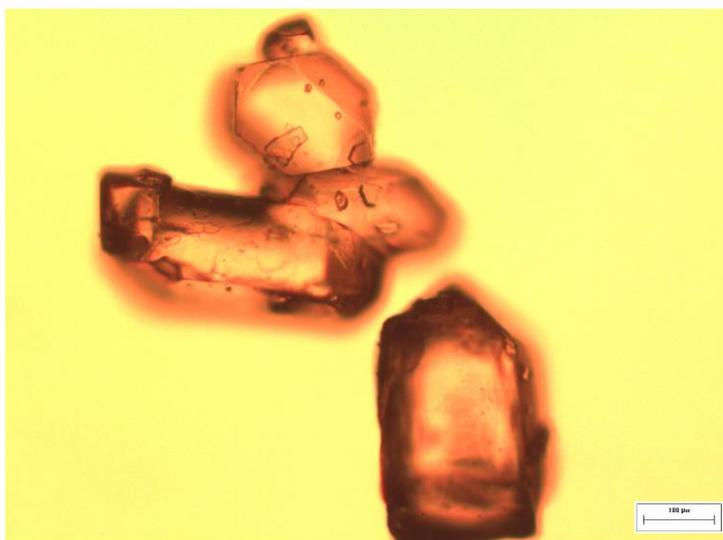
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor.

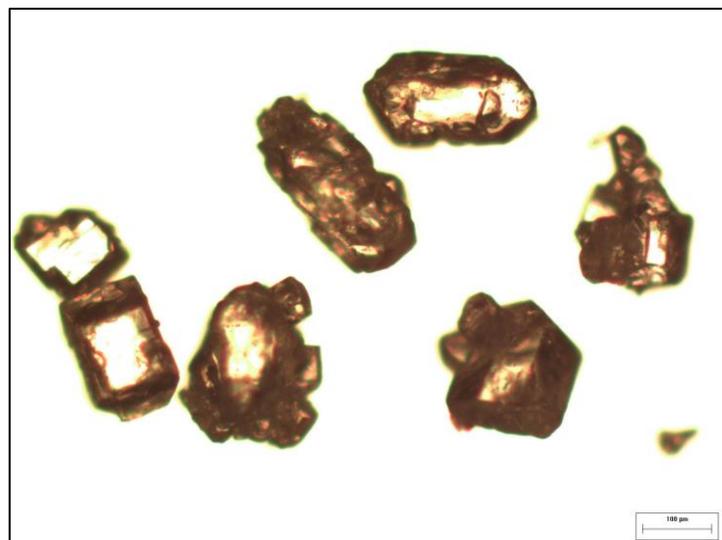
Figura 96: Cristais produzidos no Ensaio 7 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 12 (b), mesh 100 (c) e mesh 170 (d).



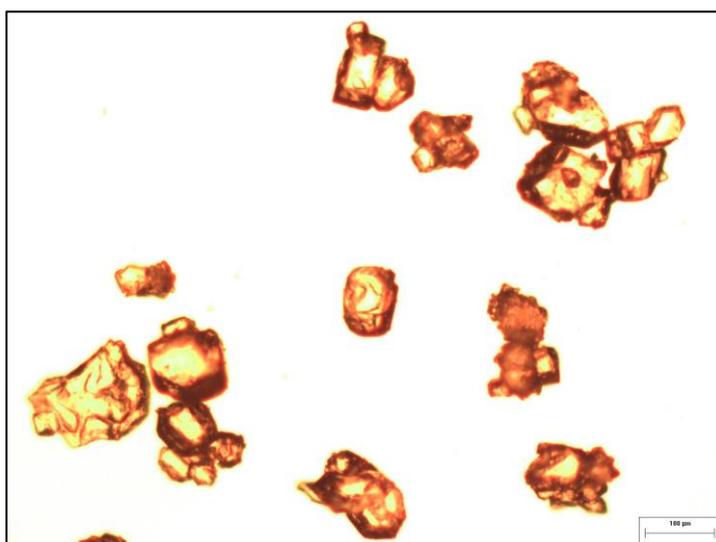
(b)



(a)



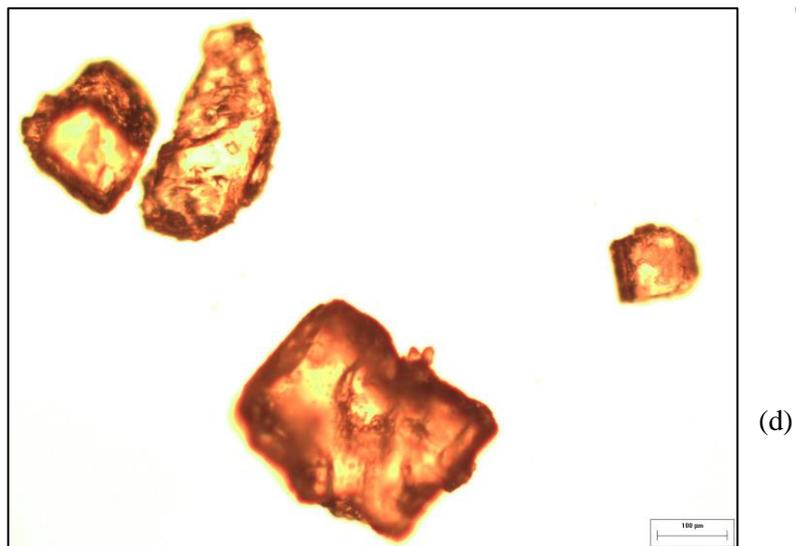
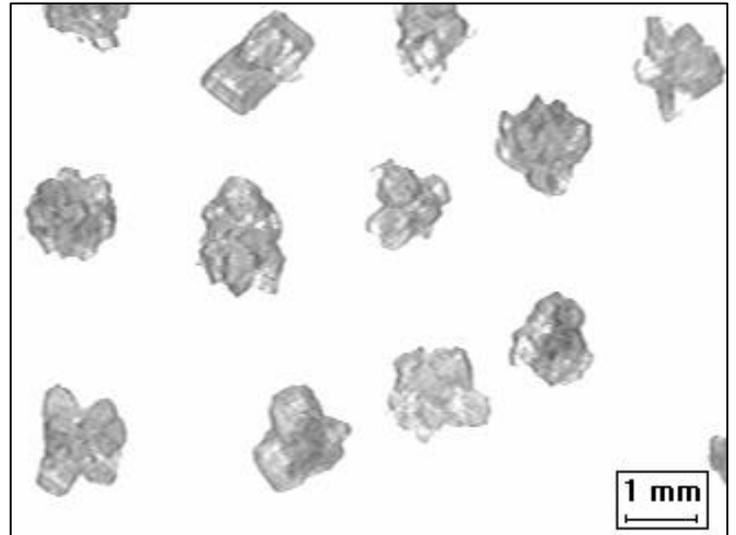
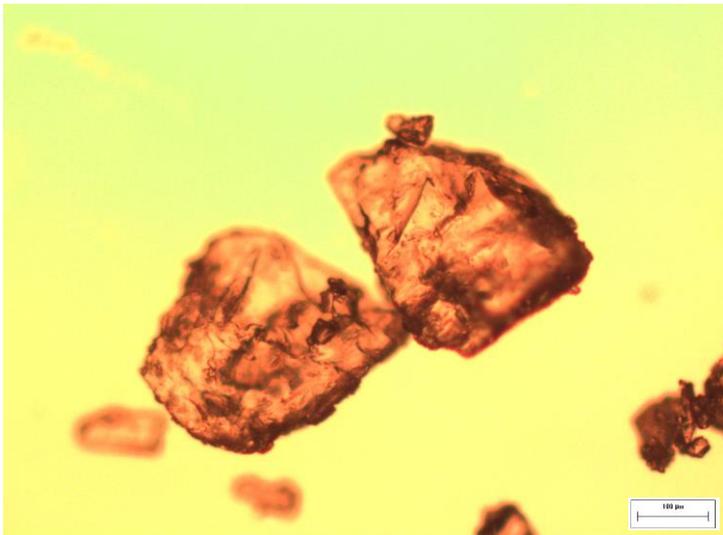
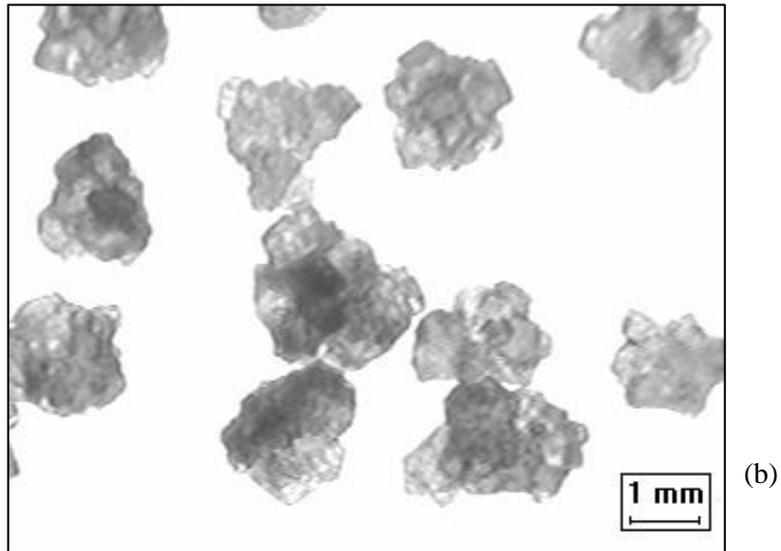
(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 97: Cristais produzidos no Ensaio 8 (a) e cristais classificados com peneiras mesh 14 (b), mesh 18 (c) e mesh 70 (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 90-97 apresentam as fotos dos cristais conforme produzidos nos Ensaio 1 a 8 e, em cada um deles, amostras de cristais classificados de tamanhos grande, médio e pequeno representativos das distribuições de cada classe. Essa abordagem aumenta a representatividade das imagens dos cristais, já que são obtidas imagens de cristais dentro de uma distribuição mais estreita de tamanhos. Além disso, é possível, com a metodologia utilizada, avaliar a ocorrência (ou não) de aglomeração em diferentes faixas de tamanho, possibilitando seu melhor entendimento e, ainda, possibilita que sejam obtidos os tamanhos reais dos cristais dentro dos aglomerados.

A Tabela 27 apresenta os resultados de uma avaliação realizada utilizando as imagens das amostras classificadas dos cristais dos ensaios. A partir das fotos dos cristais pertencentes a cada classe de tamanho, os cristais que representavam aglomerados foram contados possibilitando o cálculo da porcentagem de cristais aglomerados em relação ao total de cristais em cada faixa.

Tabela 27: Porcentagem de aglomerados presentes em cada faixa de tamanho dos cristais produzidos nos Ensaio 1 a 8.

Amostra	Tamanho nominal (µm)	% aglomerados	# total de cristais	Amostra	Tamanho nominal (µm)	% aglomerados	# total de cristais
1-1	1090,0	100,00	37	5-1	256,0	52,00	25
1-2	462,5	34,92	63	5-2	165,0	42,31	26
1-3	327,5	35,85	106	5-3	115,5	85,71	28
1-4	196,0	68,42	19				
2-1	1840,0	100,00	15	6-1	780,0	100,00	52
2-2	1090,0	95,65	23	6-2	462,5	84,15	82
2-3	780,0	28,57	42	6-3	256,0	100,00	16
3-1	256,0	42,86	21	7-1	1840,0	100,00	14
3-2	196,0	31,03	29	7-2	165,0	57,89	19
3-3	137,5	13,04	46	7-3	98,0	68,75	32
4-1	390,0	54,17	120	8-1	1540,0	100,00	19
4-2	165,0	61,11	18	8-2	1090,0	95,24	21
4-3	115,5	85,00	20	8-3	256,0	78,26	23

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da Tabela 27 mostra que cristais maiores que 1000 µm são formados, majoritariamente, por aglomerados (média de 98% de aglomerados). Em tamanhos menores as porcentagens variam, mas em 5 dos 8 ensaios a maior classe de tamanho de cristais analisada é formada exclusivamente de aglomerados. O Experimento 3, que foi realizado com a menor taxa de resfriamento e a maior concentração inicial (o experimento mais longo, portanto) foi o que apresentou as menores porcentagens de aglomerados nos cristais produzidos (29% do total dos

cristais analisados do Ensaio 3 são aglomerados). Com exceção desse ensaio, porcentagens mais baixas de aglomerados foram encontradas nos tamanhos intermediários entre 327 e 780 μm (média de 41%), enquanto cristais de tamanhos 115 a 256 μm apresentaram altas porcentagens de aglomerados (média de 80%). A Tabela 28 apresenta uma comparação entre os tamanhos de cristais (aglomerados ou não) medidos nas imagens obtidas e os tamanhos dos cristais componentes desses aglomerados em todos os casos em que foi possível obter essa medida a partir das imagens.

Tabela 28: Tamanhos dos aglomerados e de seus cristais nas amostras dos cristais produzidos nos Ensaios 1 a 8.

Amostra	Tamanho nominal (μm)	Tamanho médio da partícula (μm)	Tamanho do cristal primário (μm)	Amostra	Tamanho nominal (μm)	Tamanho médio da partícula (μm)	Tamanho do cristal primário (μm)
1-1	1090,0	1286,96	381,03 ^a	5-1	256,0	220,76	41,83
1-2	462,5	536,00	336,36 ^a	5-2	165,0	153,02	43,32
1-3	327,5	331,82	-	5-3	115,5	112,41	32,96
1-4	196,0	213,46	95,12				
2-1	1840,0	2180,56	601,01 ^a	6-1	780,0	1044,64	187,50 ^a
2-2	1090,0	1467,11	669,12 ^a	6-2	462,5	500,00	-
2-3	780,0	645,83	325,00 ^a	6-3	256,0	278,63	57,78
3-1	256,0	263,62	48,82	7-1	1840,0	2086,54	-
3-2	196,0	189,58	49,55	7-2	165,0	171,90	42,58
3-3	137,5	122,05	36,46	7-3	98,0	112,23	34,37
4-1	390,0	487,50	187,50 ^a	8-1	1540,0	1761,90	416,67 ^a
4-2	165,0	182,90	32,23	8-2	1090,0	1143,75	302,08 ^a
4-3	115,5	140,72	34,05	8-3	256,0	175,96	28,12

^aEsses tamanhos podem ser de aglomerados menores, que a resolução das imagens não permitiu dissociar em cristais individuais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em algumas das amostras, o tamanho de cristal individual apresentado na Tabela 28, é, na verdade, o tamanho de um aglomerado menor que não pode ser dissociado em cristais individuais devido à resolução da imagem obtida. Os aglomerados são grandes demais para serem fotografados utilizando uma lente de resolução maior e, por outro lado, a resolução utilizada permite a caracterização dos aglomerados, mas não sua dissociação em cristais individuais. Os tamanhos medidos apresentaram valores que se correlacionam com os tamanhos nominais das peneiras utilizadas para classificação. A análise dos tamanhos dos cristais componentes dos aglomerados nas imagens em que puderam ser medidos claramente permite observar que os cristais que formam os aglomerados possuem, em sua maioria, tamanhos entre 28 e 43 μm (média de 41,21 μm), que são tamanhos próximos aos das sementes utilizadas nos

ensaios (tamanho médio de 46,76 μm). O tamanho médio de 41,21 μm é, portanto, o tamanho de cristal de sacarose mais suscetível a se aglomerar.

Finalmente, a Tabela 29 apresenta alguns dos resultados das análises realizadas utilizando o software Image Pro® Plus.

Tabela 29: Comprimento, largura, tamanho médio, circularidade e razão entre maior e menor raio dos cristais de cada amostra dos Ensaios 1 a 8 medidos no Image Pro® Plus.

Amostra	Tamanho nominal (μm)	Tamanho médio da partícula (μm)	Comprimento (μm)	Largura (μm)	Tamanho médio (μm)	Circularidade -	Razão do raio -
1-1	1090,0	1286,96	1507,70	1236,19	1371,95	1,65	1,92
1-2	462,5	536,00	560,39	384,45	472,42	1,37	3,27
1-3	327,5	331,82	-	-	-	-	-
1-4	196,0	213,46	112,87	81,76	97,31	3,53	10,72
2-1	1840,0	2180,56	2703,49	2009,51	2356,50	1,75	2,07
2-2	1090,0	1467,11	1761,71	1221,10	1491,40	3,37	5,15
2-3	780,0	645,83	-	-	-	-	-
3-1	256,0	263,62	92,90	58,12	75,51	1,99	3,85
3-2	196,0	189,58	474,39	286,28	380,34	5,45	28,82
3-3	137,5	122,05	261,23	151,79	206,51	2,18	5,67
4-1	390,0	487,50	581,56	404,20	492,88	1,88	5,93
4-2	165,0	182,90	143,23	93,40	118,31	2,36	5,06
4-3	115,5	140,72	116,99	73,09	95,04	2,14	9,19
5-1	780,0	158,25	159,28	111,55	135,42	1,91	4,99
5-2	462,5	124,70	124,80	74,61	99,71	1,80	6,22
5-3	256,0	128,11	127,66	83,11	105,38	2,34	5,06
6-1	256,0	1072,92	1078,47	866,61	972,54	1,49	2,45
6-2	165,0	448,05	454,14	316,17	385,16	1,64	8,44
6-3	115,5	161,96	162,61	110,14	136,37	1,95	10,77
7-1	1840,0	1095,52	1094,81	773,43	934,12	1,78	4,40
7-2	165,0	210,96	209,69	133,00	171,34	1,52	2,92
7-3	98,0	121,32	120,84	79,28	100,06	2,03	5,14
8-1	1540,0	1661,83	1673,04	1239,60	1456,32	1,94	8,62
8-2	1090,0	1174,39	1163,14	939,72	1051,43	1,75	2,59
8-3	256,0	140,99	135,97	92,97	114,47	1,74	4,45

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se, pela Tabela 29, que, em alguns casos, o software gera inconsistências ao identificar os cristais (amostras dos Ensaio 3, por exemplo), mas que em geral, os tamanhos calculados pelo software são próximos dos tamanhos nominais e medidos manualmente a partir das imagens. As informações mais importantes que o software fornece e são apresentadas na

Tabela 29 são a circularidade das partículas e a razão entre o maior e o menor raio dos cristais que são informações que traduzem em números as análises de forma das partículas. O valor médio da circularidade de todas as partículas medidas é de 2,15 (com desvio padrão 0,89), que é um valor distante do valor 1,23 (desvio padrão 0,04) obtido para os cristais de sacarose não aglomerados no estudo do Capítulo 3 (vide Tabela 6). Esse resultado mostra que os cristais aglomerados, por apresentarem valores mais distantes da unidade do que os próprios cristais de sacarose, possuem forma mais distante de uma esfera e com forma menos definida do que os cristais de sacarose. A relação entre o maior e o menor raio do cristal apresentado na Tabela 28 confirma esse resultado ao apresentar um valor médio de 6,42 (com um desvio padrão 5,53) mostrando que os cristais são muito mais longos do que largos e que sua forma não apresenta um padrão definido.

Portanto, a análise das imagens dos cristais produzidos mostrou a existência de altas taxas de aglomeração dos cristais (o que, segundo Van der Poel, Schiweck e Schwartz (1998), é esperado em soluções puras de sacarose). A porcentagem de aglomeração total nos cristais fotografados (considerando as três faixas de tamanho da Tabela 27) foi mínima no Ensaio 3 (29%), e máxima no Ensaio 6 (95%). Foram identificados 69% de cristais aglomerados considerando todos os cristais analisados. Tais aglomerados são formados por cristais de tamanho médio 41,21 μm , tamanho próximo ao das sementes utilizadas, 46,76 μm , e esse é, portanto, o tamanho de cristal de sacarose mais suscetível a se aglomerar dentre os tamanhos presentes nos ensaios realizados. A aglomeração é influenciada pelo grau de supersaturação e de agitação da mistura (FUJIWARA *et al.*, 2002). Pode-se concluir, portanto, que as condições operacionais dos experimentos realizados pelo presente estudo são favoráveis à ocorrência de aglomeração dos cristais. Finalmente, não foram encontrados indícios de quebra nos cristais analisados. Os resultados de circularidade apresentaram valores distintos dos valores para cristais de açúcar não aglomerados e mostraram não haver um padrão de forma dos cristais produzidos.

6.2.5 Conclusões Parciais

O presente capítulo apresentou estudos de cristalização de sacarose a partir de sua solução aquosa. Em uma primeira etapa, o próprio reator onde seriam realizados os ensaios de cristalização foi avaliado no que diz respeito à sua capacidade de manter perfeitamente agitadas suspensões contendo soluções viscosas e com grandes quantidades de sólidos, como são as suspensões geradas em cristalização de sacarose. O estudo, realizado a partir dos registros da fase sólida realizados pelo FBRM, mostrou que, utilizando um impelidor tipo âncora dupla, velocidades maiores que 60 rpm são suficientes para manter as suspensões perfeitamente agitadas em concentração de sólidos de 35% em massa.

Foram realizados ensaios de cristalização por resfriamento visando avaliar a dinâmica tanto da fase líquida quanto da fase sólida durante os experimentos, utilizando as ferramentas e conhecimentos desenvolvidos nos estudos dos capítulos anteriores desta tese. Os experimentos eram encerrados quando a suspensão atingia o valor de temperatura final da curva de resfriamento (40°C) e, com isso, os rendimentos do processo ficaram aquém dos que podem ser obtidos com tempos maiores de cristalização. Entretanto, esse não era o objetivo inicial do trabalho.

Uma análise qualitativa foi realizada considerando a dinâmica da fase líquida com a evolução da supersaturação da solução durante os experimentos, monitoramento realizado utilizando os modelos matemáticos desenvolvidos no estudo do Capítulo 4 para cálculo da concentração da solução (Abordagem B daquele capítulo) e para o cálculo da solubilidade da sacarose (Modelagem 6). A dinâmica da fase sólida durante os experimentos foi analisada pelas medidas de DCC durante os experimentos e, a partir dessas medidas, do monitoramento da evolução do comprimento de corda médio durante os ensaios. Utilizando o modelo de conversão de DCC em DTC desenvolvido no estudo do Capítulo 3, foi possível avaliar a evolução da fase sólida com informações de tamanhos de cristais e não somente de comprimentos de corda durante os experimentos. Os comprimentos de corda médios calculados a partir das medidas de DCC no decorrer dos experimentos mostraram uma evolução rápida no momento da semeadura e valores praticamente constantes no restante dos ensaios. Esses dados resultaram em tamanhos médios de cristais calculados a partir das DTCs (obtidas pela conversão das DCC em DTC) também estagnadas durante os experimentos e a metodologia não se mostrou funcional para o desenvolvimento do modelo matemático das cinéticas de cristalização. Uma característica observada das medidas do FBRM é que a frequência total de cordas lidas no decorrer do experimento é, em geral, proporcional à concentração de sólidos suspensos que mostra uma relação entre as medidas realizadas pelo FBRM e a dinâmica de cristalização. Os resultados dos Ensaios 1 a 9 não possibilitaram a aplicação do método dos momentos, conforme a metodologia apresentada, no ajuste dos parâmetros do modelo.

Uma análise qualitativa bastante detalhada dos cristais produzidos nos ensaios de cristalização foi realizada. As amostras foram fotografadas utilizando o microscópio óptico e, então, foram separadas amostras da classe mais representativa da DTC de cada experimento, uma classe de tamanho maior e uma menor que fossem também representativas. Essa análise mostrou que cristais maiores que 1000 µm são majoritariamente formados por aglomerados (98% dos cristais), e altas porcentagens de aglomerados foram encontradas em cristais menores, entre 115 e 256 µm (80%), enquanto cristais de tamanhos intermediários apresentaram porcentagens menores de aglomeração (cerca de 40%). A análise mostrou, também, que os

aglomerados são formados por cristais de tamanho médio 41,21 μm , sendo esse o tamanho de cristal de sacarose mais suscetível a aglomeração. No total dos cristais analisados, 69% eram aglomerados, sendo a porcentagem mínima de aglomeração a do Ensaio 3, 29%, e a máxima a do Ensaio 6, 95% de aglomerados. A análise de circularidade desses cristais apresentou um valor médio de 2,15, valor que, além de ser distinto dos medidos para cristais de sacarose não aglomerados (1,23), apresentaram um desvio padrão alto, mostrando que os cristais produzidos não possuem um padrão de forma.

Portanto, além da avaliação das dinâmicas da fase líquida e da fase sólida durante ensaios de cristalização por resfriamento, o estudo apresentado nesse capítulo apresentou resultados bastante detalhados de um estudo qualitativo do fenômeno de aglomeração em cristalização da sacarose. Foram determinadas características de tamanho, forma e porcentagens dos aglomerados em distintas faixas de tamanho que possibilitam um melhor entendimento desse fenômeno. O fator de forma dos cristais, que foi excluído do desenvolvimento do modelo baseado em RNA de conversão de DCC em DTC no estudo do Capítulo 3 por ter se mostrado uma variável não relevante em cristais não aglomerados, mostrou ser uma variável importante tanto no que diz respeito às leituras realizadas pelo FBRM, quanto pelas DTC obtidas pelo modelo baseado em RNA a partir das DCC medidas.

CAPÍTULO 7

Conclusões

O presente trabalho se propôs a estudar a cristalização de sacarose a partir de sua solução aquosa e a incorporação da influência de impurezas típicas do xarope de cana-de-açúcar no estudo. O estudo foi subdividido em quatro partes principais e dentro dessas etapas parciais houve algumas subdivisões adicionais. A primeira etapa do trabalho, que está apresentada no Capítulo 3, foi o desenvolvimento de um modelo que utiliza Redes Neurais Artificiais (RNA) para converter as Distribuições de Comprimento de Corda (DCC) lidas *inline* e registradas por um sensor de reflexão de laser em Distribuições de Tamanho de Cristais (DTC); a segunda, apresentada no Capítulo 4, trata da determinação experimental e modelagem matemática da solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras e impuras; a terceira, no Capítulo 5 é a determinação experimental da influência de impurezas no limite da zona metaestável de soluções aquosas de sacarose; e, finalmente, a quarta etapa, apresentada no Capítulo 6 é o estudo experimental da cristalização da sacarose a partir de sua solução aquosa utilizando os modelos e conhecimentos desenvolvidos nos estudos dos capítulos anteriores.

Um sensor por reflexão de laser, realizando o monitoramento da fase sólida em tempo real, foi estudado mostrando que amostras de sacarose com densidade de sólidos de até $300 \text{ kg/m}^3_{\text{susp}}$ podem ser lidas pelo instrumento sem descaracterização dos resultados. A obtenção de dados de Distribuição de Tamanhos de Cristais (DTC) a partir dos dados registrados de Distribuição de Comprimentos de Cordas (DCC) foi realizada com a utilização de um software de Redes Neurais Artificiais (RNA) e partículas com tamanhos variando de 200 a 1200 μm e concentrações de bem pequenas até 40%, em massa, de sólidos. O melhor resultado obtido foi uma rede com 4 camadas: a camada de entrada com 101 neurônios (100 classes de comprimento de corda mais a concentração da suspensão), 2 camadas intermediárias com 100 neurônios cada uma e uma camada de saída com 16 neurônios (representativos dos percentuais em massa das 16 peneiras da DTC). O coeficiente de correlação entre a DTC

experimental e calculada pelo modelo foi de 0,998. Dados de ensaios de cristalização de sacarose por resfriamento realizados no reator de escala piloto foram utilizados para comparação da DTC do produto final, obtida por peneiramento, e da DTC obtida a partir da última leitura de DCC no reator antes de se iniciar a centrifugação da suspensão. Esta comparação mostrou uma boa correlação entre os dados. Portanto, o modelo criado mostrou-se apto a ser utilizado em estudos de cristalização de sacarose em experimentos laboratoriais e, eventualmente, em aplicações industriais, tornando o monitoramento em tempo real da fase sólida factível.

Foi proposta uma metodologia de cálculo da concentração da solução a partir de dados experimentais de temperatura, índice de refração e pureza do açúcar, inédita na literatura. Os parâmetros desse modelo matemático foram ajustados a partir de 3755 medidas experimentais. O resultado desse ajuste foi o cálculo da concentração da solução nas 3755 condições com um desvio quadrático médio de $3,01 \cdot 10^{-3}$ (0,34%).

Dados experimentais de solubilidade de sacarose em água a partir de soluções de açúcar refinado foram obtidos e se mostraram consistentes com a literatura, que é vasta e antiga. Os resultados de solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras se mostraram consistentes com equações da literatura com parâmetros ajustados utilizando dados experimentais de soluções de xarope de beterraba e de cana-de-açúcar de Portugal e da Austrália, o que mostra que a modelagem matemática do equilíbrio de soluções aquosas de sacarose contendo impurezas de diferentes fontes e localidades é possível. Além desses modelos a modelagem matemática do ESL foi realizada utilizando-se modelos baseados em cálculo do coeficiente de atividade próprios para cálculos em soluções contendo açúcares; a Equação de Nývlt; uma modificação nessa equação proposta pelo presente trabalho; e, finalmente, uma proposta de ajuste de parâmetros de um método baseado no UNIQUAC com a inclusão de uma “substância” fictícia *I*, representativa da interação de todas as impurezas presentes em solução.

Dos modelos matemáticos da literatura para cálculo da solubilidade da sacarose em soluções contendo impurezas, a equação proposta por Vavrincz (1978) com os parâmetros sugeridos por Rozsa (2000) obtiveram os melhores resultados. Na comparação entre os modelos baseados no cálculo do coeficiente de atividade, os modelos mS-UNIFAC e P&M-UNIQUAC apresentaram bons valores para soluções puras e valores razoáveis para impuras. O ajuste dos parâmetros da Equação Nývlt separadamente para cada concentração de impurezas apresentou ótimos ajustes. A proposta da Equação de Nývlt com a inclusão de um parâmetro proporcional à quantidade de impurezas no açúcar foi a equação que resultou na melhor correlação dos dados calculados em todas as concentrações de impurezas com os dados

experimentais (desvio quadrático médio de $2,45 \cdot 10^{-5}$ e percentual médio de 2,54%). O ajuste dos parâmetros do modelo UNIQUAC usando uma solução ternária água/sacarose/impureza propiciou melhores resultados do que aqueles calculados para uma solução quaternária água/sacarose/frutose/glicose, mostrando este ser um caminho promissor para estudos futuros. A comparação entre as duas metodologias de cálculo da solubilidade da sacarose na presença de impurezas mostra o modelo baseado na equação de Nývlt modificada com resultados mais precisos do que o ajuste de parâmetros do método UNIQUAC. Entretanto, esta última estratégia de modelagem possui algumas vantagens que tornam promissores estudos futuros desta metodologia. A principal delas é o caráter preditivo de modelos baseados no UNIQUAC. Com um modelo preditivo é possível realizar cálculos para condições fora das dos ensaios experimentais utilizados nos ajustes de parâmetros, tornando o modelo mais geral, de aplicação mais robusta.

Foi realizado um estudo experimental da influência de impurezas no limite da zona metaestável de soluções aquosas de sacarose. A concentração de impurezas foi variada através da utilização de açúcar mascavo sem nenhum tratamento de purificação, misturando-o a açúcar refinado em diferentes proporções. A Temperatura de nucleação mostrou ser pouco ou quase nada dependente da concentração de impurezas, aumentando com o aumento da pressão, como era esperado. Os valores de supersaturação crítica obtidos foram maiores quanto maior a concentração de açúcar mascavo e, portanto, de impurezas em solução. A comparação com dados calculados a partir de modelo da literatura para cálculo da supersaturação crítica não resultou em boas correlações, o que mostra um campo para futuros trabalhos. O modelo matemático utilizado pode não ser adequado ou, ainda, as influências de impurezas encontradas nos xaropes de beterraba e de cana-de-açúcar podem apresentar efeitos distintos na supersaturação crítica de soluções evaporadas.

Ensaio sementeado de cristalização de sacarose por resfriamento foram realizados com monitoramento da fase sólida pelo FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*), no qual os dados de DCC registrados foram convertidos a DTC utilizando o modelo baseado em RNA (Capítulo 3). A fase líquida foi monitorada continuamente por refratometria utilizando os modelos desenvolvidos no Capítulo 4. O monitoramento da fase sólida com o FBRM mostrou que as medidas de DCC no decorrer dos experimentos mostraram uma evolução rápida no momento da sementeação e distribuições praticamente constantes no restante dos ensaios, resultando em DTCs com comportamento semelhante. Tais resultados dificilmente são representativos do comportamento real da fase sólida durante os ensaios. Por outro lado, a frequência total de cordas lidas no decorrer do experimento possui, em geral, relação com a concentração de sólidos suspensos, o que mostra uma relação entre as medidas realizadas pelo

FBRM e a dinâmica de cristalização.

O monitoramento da fase líquida possibilitou uma análise da relação entre os cristais produzidos e a dinâmica do processo de cristalização apresentado através da dinâmica da supersaturação durante os ensaios e uma análise comparativa das fases sólida e líquida no decorrer dos ensaios. Foi realizada, também, uma análise por imagens utilizando um microscópio óptico que mostrou a ocorrência de aglomeração em todos os ensaios e detalhes específicos da aglomeração dos cristais. Essa análise mostrou que cristais maiores que 1000 μm são majoritariamente formados por aglomerados (98% dos cristais), e altas porcentagens de aglomerados foram encontradas em cristais menores, entre 115 e 256 μm (80%), enquanto cristais de tamanhos intermediários apresentaram porcentagens menores de aglomeração (cerca de 40%). A análise mostrou, também, que os aglomerados são formados por cristais de tamanho médio 41,21 μm , sendo esse o tamanho de cristal de sacarose mais suscetível a aglomeração e, finalmente, que os cristais produzidos não possuem um padrão definido de forma com circularidade distinta da de cristais de sacarose não aglomerados.

Em suma, o presente trabalho, no que diz respeito aos sensores de monitoramento da fase sólida e fase líquida, apresentou um modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC com coeficiente de correlação de 0,998 e apresentou, também, um modelo matemático para o cálculo da concentração de uma solução de sacarose impura a partir de medidas de índice de refração, temperatura e pureza do açúcar. Dados experimentais de solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras e impuras foram obtidos e comparados a modelos matemáticos da literatura obtendo boas correlações. Dois modelos matemáticos para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido da sacarose em soluções aquosas impuras foram propostos, o primeiro, com uma modificação na Equação de Nývlt e o segundo com um ajuste de parâmetros de um modelo baseado no UNIQUAC com a inclusão de uma nova “substância” fictícia representativa das impurezas em solução. Os desvios médios dos dois modelos propostos foram, respectivamente 2,54% e 7,31%. Dados experimentais da influência de impurezas no limite da zona metaestável de soluções de aquosas de sacarose foram obtidos e apresentados. Finalmente, experimentos de cristalização semeada de sacarose por resfriamento foram realizados e seus resultados possibilitaram análises qualitativas das medidas de DCC ao longo da produção de cristais aglomerados, sua conversão em DTC e, por último, uma análise detalhada de imagens dos cristais produzidos apresentou aspectos da aglomeração de sacarose, que eram formados por cristais de tamanho médio 41,21 μm , sendo esse o tamanho de cristal de sacarose mais suscetível a aglomerar.

7.1 Contribuições deste trabalho

Este item da tese se dedica a sintetizar as contribuições que este estudo proporcionou. A primeira contribuição de uma tese foi a formação de um doutor, um futuro professor, pesquisador. A principal contribuição do estudo, de forma geral, foi a utilização do monitoramento dos processos de produção de açúcar para entender melhor o processo e com obtenção de dados que possibilitem a modernização do mesmo. Este foi o primeiro estudo em que se utilizou reflexão de laser e refratometria em conjunto para monitoramento do processo produtivo de açúcar. A utilização do açúcar mascavo para gerar soluções que representassem o caldo de cana-de-açúcar com suas impurezas abriu caminho para um olhar mais atento às impurezas deste açúcar. Muitas das substâncias presentes no açúcar mascavo, que foram tratadas de forma geral neste trabalho como “impurezas”, são produtos alimentícios. Um processo de produção mais limpo do açúcar mascavo pode constituir a produção não só de um açúcar, mas do açúcar mascavo como um alimento. Entrando especificamente nos detalhes desta tese, os problemas levantados na utilização do sensor por reflexão de laser e as propostas de solução fornecem uma sequência a este estudo que possibilitaria a utilização precisa deste instrumento para obtenção de Distribuição de Tamanhos de Cristais ao longo da cristalização. A refratometria, que já era bem conhecida em processos de produção de açúcar, ganhou um modelo mais preciso de cálculo da concentração da solução na presença de impurezas. Dos estudos de solubilidade, além dos dados experimentais obtidos, o modelo matemático baseado na modificação da Equação de Nývlt da solubilidade apresentou boas correlações com os dados experimentais, podendo ser utilizado para ajuste de dados de solubilidade em geral. O modelo baseado no método UNIQUAC com a consideração das impurezas como uma substância fictícia é uma porta aberta para novos estudos acadêmicos e desenvolvimento de um modelo matemático preciso e preditivo para o equilíbrio sólido-líquido na presença de impurezas. Os resultados presentes nesta tese foram divulgados em congressos nacionais e internacionais na área de Engenharia Química e de Cristalização e transcritos na forma de artigos científicos para uma divulgação mais ampla.

CAPÍTULO 8

Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho apresentado neste texto é o início de uma linha de pesquisa que pode ser continuada com vários trabalhos acadêmicos futuros. Alguns deles podem ser citados aqui:

- Utilização de ensaios de cristalização de sacarose em batelada para geração de um novo modelo baseado em RNA para conversão de DCC em DTC;
- Obtenção de dados experimentais de índice de refração e temperatura em soluções de concentração e pureza conhecidas para temperaturas maiores que 100°C. Avaliação dos dados calculados pelo modelo matemático de cálculo da concentração da solução desenvolvido no Capítulo 4 em comparação a esses novos dados experimentais. Avaliação da necessidade de novo ajuste dos parâmetros para estender a validade da equação;
- Obtenção de dados experimentais de solubilidade de sacarose em temperaturas acima de 100°C até o limite de degradação das soluções;
- Obtenção de dados experimentais de solubilidade de sacarose em concentrações de impurezas não abordadas neste trabalho;
- Avaliação da Equação de Nývlt com esses novos dados experimentais e/ou dados experimentais da literatura e da necessidade de novo ajuste dos parâmetros;
- Realização de novos ajustes dos parâmetros do modelo UNIQUAC com a “substância” *I*, utilizando novos dados experimentais que estejam disponíveis, eventualmente incorporando dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor das soluções aquosas de sacarose no ajuste. Utilização variações do modelo como equações propostas da literatura, parâmetros de interação dependentes da temperatura, etc.;

- Utilização de outras equações baseadas no cálculo do coeficiente de atividade (UNIFAC e outras) com a inclusão da “substância” I ;
- Modelagem matemática do limite da zona metaestável e da influência de impurezas nesse limite;
- Estudo da supersaturação crítica de soluções impuras de sacarose em cristalização por resfriamento;
- Obtenção das DTC por difração de laser dos cristais produzidos nos ensaios do presente trabalho e ajuste dos parâmetros do modelo matemático de cristalização proposto;
- Repetição dos experimentos de cristalização de sacarose realizados nesse trabalho com subdivisão e interrupção (com centrifugação da água-mãe e obtenção das DTC) em tempos mais curtos, obtendo, por peneiramento, a DTC ao longo do experimento (estudos de cinéticas de nucleação, crescimento e aglomeração);
- Realização de experimentos de cristalização nas mesmas condições realizadas pelo presente trabalho, utilizando açúcar mascavo e a mistura de açúcar refinado e mascavo para promover o estudo da influência de impurezas na cinética de cristalização de sacarose;
- Realização de experimentos de cristalização em reator de bancada (ou utilizando o LabMax, que possui volume de 1 litro) nas mesmas condições dos experimentos realizados no reator de escala piloto para comparação da influência da diferença de escala nos resultados;
- Escalonamento dos resultados de estudos de cristalização para escala industrial e projeto de um reator industrial a partir dos dados obtidos em escala de bancada e piloto. Incorporação de estudos de CFD (fluidodinâmica computacional) nos estudos de hidrodinâmica;
- Modelagem matemática da cinética de aglomeração em cristais de sacarose, com estudos de interface incluindo adsorção, rugosidade das paredes, etc;
- Estudo da dispersão da taxa de crescimento na modelagem matemática da cristalização de sacarose;

- Estudo da influência da semeadura (tempo, tamanho, forma de obtenção, distribuição, etc.) em cristalização de sacarose. Estudo da utilização de sementes com tamanhos maiores para minimização da aglomeração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, fructose and water components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 93, p. 337-351. 1994.
- ABED, Y. *et al.* Measurement of liquid-solid phase equilibrium in ternary systems of water-sucrose-glucose and water-sucrose-fructose, and predictions with UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 73, p. 175-184. 1992.
- AL NASSER, W.N.; SHAIKH, A.; MORRISS, C.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique, **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 5, p. 1381-1389, 2008.
- ALBON, N.; DUNNING, W. J. Growth of sucrose crystals - determination of edge energy from effect of added impurity on rate of step advance, **Acta Crystallographica**, v. 15, p. 474-476, 1962.
- ASSENHAIMER, C.; MACHADO, L. J.; GLASSE, B.; FRITSCHING, U.; GUARDANI, R. Use of a spectroscopic sensor to monitor droplet size distribution in emulsions using neural networks, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 2, p. 318-323, 2014.
- BERDNIK, V. V.; LOIKO, V. A. Retrieval of size and refractive index of spherical particles by multiangle light scattering: neural network method application, **Applied Optics**, v. 48, n. 32, p. 6178-6187, 2009.
- BERGLUND, K.A.; DEJONG, E.J. The calculation of growth and nucleation kinetics from MSMR crystallizer data including growth rate dispersion, **Separations Technology**, v. 1, p. 38-45, 1990.
- BERGLUND, K.A.; LARSON, M.A. Modeling of growth rate dispersion of citric acid monohydrate in continuous crystallizers: **AIChE Journal**, v. 30, p. 280-287, 1984.
- BERGLUND, K.A.; MURPHY, V.G.; Modeling growth rate dispersion in a batch sucrose crystallizer. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, 174-176, 1986.
- BERNARDO, A. **Determinação da cinética de cristalização em diferentes escalas visando o projeto de cristalizador em batelada utilizando o sistema monopentaeritritol-água como modelo.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.
- 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 (5), p. 1797-1802, 2002
- BLOEMEN, H. H. J.; DE KROON, M.G.M. Transformation of Chord Length Distributions into Particle Size Distributions Using Least Squares Techniques. **Particulate Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 377-386, 2005.
- BRAATZ, R.D.; FUJIWARA, M.; MA, D.L.; TOGKALIDOU, T. Simulation and new sensor technologies for industrial crystallization: A review. **International Journal of Modern Physics B**, v. 16, n.1 e 2, p. 346-353, 2002.

- BUBNIK, Z.; KADLEC, P. Solubility of sucrose in impure sugar solutions, **Zuckerindustrie**, v. 117, n. 8, p. 619-625, 1992.
- BUBNIK, Z.; KADLEC, P.; HINKOVA, A. Recent progress at crystallization of sugar. **Engineering in Life Sciences**, v. 3, n. 3, p. 141-145, 2003.
- CATTÉ, M. *et al.* Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous-solutions of sugars using a UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, p. 33-50, 1994.
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, p. 1-25. 1995.
- CHUNG, S.H.; MA, D.L.; BRAATZ, R.D. Optimal seeding in batch crystallization, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 77, 1999.
- CLARK, N. N. ;TURTON, R. Chord length distributions related to bubble-size distributions in multiphase flows, **International Journal of Multiphase Flow**, v. 14, n. 4, p. 413-424, 1988.
- CRESTANI, C. E. **Integração do Processo de Cristalização de Frutose por Adição de Antissolvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2012.
- CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. Análise da influência da presença de frutose no equilíbrio líquido-vapor da solução água e etanol. **Anais do VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, CBTermo 2011**, Salvador-BA, 2011.
- CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. Fructose solubility in mixed (ethanol + water) solvent: experimental data and comparison among different thermodynamic models, **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 3039-3045, 2013.
- CZAPLA, F.; HAIDA, H.; ELSNER, M. P.; LORENZ, H.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Parameterization of population balance models for polythermal auto seeded preferential crystallization of enantiomers, **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 4, p. 753-763, 2009.
- CZAPLA, F.; KAIL, N.; OENCUEL, A.; LORENZ, H.; BRIESEN, H.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Application of a recent FBRM-probe model to quantify preferential crystallization of DL-threonine, **Chemical Engineering Research & Design**, v. 88, n. 11A, p. 1494-1504, 2010.
- DAHLBERG, H.W.; BENNET, A.N. Effects of Nonsugars on Solubility of Sucrose in Sugar Beet Sirups, **Industrial and Engineering Chemistry**, v.43, n. 3, p. 660-662, 1951.
- DANG, L.; WEI, H.; ZHU, Z.; WANG, J. The influence of impurities on phosphoric acid hemihydrate crystallization, **Journal of Crystal Growth**, v. 307, n. 1, p. 104-111, 2007.
- DEL RIO, R. M.; ROUSSEAU, R. W. Batch and tubular-batch crystallization of paracetamol: Crystal size distribution and polymorph formation, **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 6, p. 1407-1414, 2006.
- DOHL, B.; FOLLNER, H. Growth-mechanism and twinning of sucrose effected by surface-adsorption processes, **Crystal Research and Technology**, v. 27, n. 1, p. 3-12, 1992.
- FARIA, N.; PONS, M.N.; FEYO DE AZEVEDO, S.; ROCHA, F.A.; VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis, **Powder Technology**, v. 133, p. 54– 67, 2003.

- FARIA, N.; PONS, M.N.; FEYO DE AZEVEDO, S.; ROCHA, F.A.; VIVIER, H.. Modelling agglomeration degree in sucrose crystallisation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 9-10, p. 1666–1677, 2008.
- FERREIRA, A.; FARIA, N.; ROCHA, F. Roughness effect on the overall growth rate of sucrose crystals, **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 2, p. 442-451, 2008.
- FERREIRA, A.; FARIA, N.; ROCHA, F. The effect of crystal surface roughness on impurity adsorption, **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 5, p. 521-533, 2009.
- FERREIRA, A., FARIA, N.; ROCHA, F; TEIXEIRA, J. Using an Online Image Analysis Technique to Characterize Sucrose Crystal Morphology during a Crystallization Run. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 11, p. 6990–7002, 2011.
- FERREIRA, O.; BRIGNOLE, E.A.; MACEDO, E.A. Phase equilibria in sugar solutions using the A-UNIFAC model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6212-6222. 2003.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC**. Amsterdam: Elsevier, 1977.
- FREW, J.A. Optimal control of batch raw sugar crystallization, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, vol. 12, n. 4, p. 460-467, 1973.
- FUJIWARA, M.; CHOW, P. S. ; MA, D. L.; BRAATZ, R. D. Paracetamol crystallization using laser backscattering and ATR-FTIR spectroscopy: Metastability, agglomeration, and control, **Crystal Growth & Design**, v. 2, n. 5, p. 363-370, 2002.
- GABAS, N.; LAGUÉRIE, C. Predictions with UNIFAC of liquid-solid phase diagrams: application to water-sucrose-glucose, water-sucrose-fructose and water-xylose-mannose. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, p. 1245-1249, 1993.
- GEORGIEVA, P.; M. J. MEIRELES; AZEVEDO, F. Knowledge-based hybrid modelling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 3699-3713, 2003.
- GIULIETTI, M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; ARNTZ, B. In-line monitoring of crystallization processes using a laser reflection sensor and a neural network model, **Chemical Engineering & Technology**, v. 26, n. 3, p. 267-272, 2003.
- GRBIC, J.; JEVTIC-MUCIBABIC, R.; KULJANIN, T.; FILIPCEV, B.; SIMURINA, O. Crystal growth rate dispersion in sugar batch cooling crystallization, **International Sugar Journal**, v. 116, p. 902-905, 2014
- GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; ONIMARU, R.S.. Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction: tests with different particle systems, **Powder Technology**, v. 126, p. 42-50, 2002.
- GUARDANI, R.; ONIMARU, R.S.; CRESPO, F.C.A. Neural Network model for the on-line monitoring of a crystallization process, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 3, p. 267-275, 2001.
- GUGLIOTTA, L.M.; STEGMAYER, G.S.; CLEMENTI, L.A.; GONZALEZ, V.D.G.; MINARI, R. J.; LEIZA, J. R.; VEGA, J. R. A Neural Network Model for Estimating the Particle Size Distribution of Dilute Latex from Multiangle Dynamic Light Scattering Measurements, **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 26, p. 41-52, 2009.

GUNAWAN, R.; MA, D.L.; FUJIWARA, M.; BRAATZ, R.D. Identification of kinetic parameters in multidimensional crystallization processes, **International Journal of Modern Physics B**, v. 16, n. 1 & 2, p. 367-374, 2002.

GUPTA, V.; BHATIA, S.K.; Growth-rate dispersion in msmpcr crystallizers - solution by regularization, **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 19, p. 3405-3415, 1993.

HAO, H.; WANG, J.; WANG, Y. Solubility of Dexamethasone Sodium Phosphate in Different Solvents, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, p. 1697-1698, 2004.

HARTEL, R. W.; SHASTRY, A.V. Sugar crystallization in food-products, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 30, n. 1, p. 49-112, 1991.

HEINRICH, J.; ULRICH, J. Application of Laser-Backscattering Instruments for In Situ Monitoring of Crystallization Processes – A Review, **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 6, p. 967–979, 2012.

HERMANTO, M.W.; KEE, N.C.; TAN, R.B.H.; CHIU, M.S.; BRAATZ, R.D. Robust Bayesian Estimation of Kinetics for the Polymorphic Transformation of L-Glutamic Acid Crystals, **AIChE Journal**, v. 54, n. 12, p. 3248-3259, 2008.

HOWELL, T. A.; BEN-YOSEPH, E.; RAO, C. T.; HARTEL, R. W. Sucrose crystallization kinetics in thin films at elevated temperatures and supersaturations. **Crystal Growth & Design**, v. 2, n. 1, p. 67-72, 2002.

HUBERT, N.; GABES, Y.; BOURDET, J. B.; SCHUFFENECKER, L. Vapor Pressure Measurements with a Nonisothermal Static Method between 293.15 and 363.15 K for Electrolyte Solutions. Application to the H₂O + NaCl System. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 40, p. 891-894, 1995.

HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**. 3rd Ed., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1986.

HUKKANEN, E.J.; BRAATZ, R.D. Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, p. 451–459, 2003.

JONES, A.G. Optimal operation of a batch cooling crystallizer, **Chemical Engineering Science**, v. 29, p. 1075-1087, 1974.

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

KAWAKAMI, K. ; MIYOSHI, K.; TAMURA, N.; YAMAGUCHI, T.; IDA, Y. Crystallization of sucrose glass under ambient conditions: Evaluation of crystallization behavior of resultant crystals. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 95, n. 6, p. 1354-1363, 2006.

KEDWARD, C. J; MACNAUGHTAN, W.; BLANSHARD, J.M.V.; MITCHELL, J.R.. Crystallization kinetics of lactose and sucrose based on Isothermal Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 2, p. 192-197, 1998.

KEE, N.C.S.; TAN, R.B.H.; BRAATZ, R.D. Semiautomated Identification of the Phase Diagram for Enantiotropic Crystallizations using ATR-FTIR Spectroscopy and Laser Backscattering, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 3, p. 1488-1495, 2011.

KHADDOUR, I. A.; BENTO, L.S.M.; FERREIRA, A.M.A. ROCHA, F.A.N. Kinetics and

thermodynamics of sucrose crystallization from pure solution at different initial supersaturations. **Surface Science**, v. 604, n. 13-14, p. 1208-1214, 2010.

KUBOTA, N.; MULLIN, J. W. A kinetic model for crystal-growth from aqueous-solution in the presence of impurity. **Journal of Crystal Growth**, v. 152, n. 3, p. 203-208, 1995.

KUMAR, K. V.; MARTINS, P.; ROCHA, F. Modelling of the batch sucrose crystallization kinetics using artificial neural networks: Comparison with conventional regression analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 14, p. 4917-4923, 2008.

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

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

LARSON, M. A.; WHITE, E. T.; RAMANARAYANAN, K. A.; BERGLUND, K. A. Growth-rate dispersion in MSMR crystallizers. **AIChE Journal**, v. 31, n. 1, p. 90-94, 1985.

LI, M. Z.; FRETTE, T.; WILKINSON, D. Particle size distribution determination from spectral extinction using neural networks, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 21, p. 4615-4622, 2001.

LI, M. Z.; WILKINSON, D. Particle size distribution determination from spectral extinction using evolutionary programming, **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 10, p. 3045-3052, 2001.

LIANG, B. M.; HARTEL, R. W.; BERGLUND, K. A. Contact nucleation in sucrose crystallization, **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 11, p. 2723-2727, 1987a.

LIANG, B. M.; HARTEL, R. W.; BERGLUND, K. A. Growth-rate dispersion in seeded batch sucrose crystallization, **AIChE Journal**, v. 33, n. 12, 1987b.

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

LIONNET, G.R.E. Impurity transfer rates during the crystallisation of sucrose, **Proceedings of the Seventy-Second Annual Congress of the South African Sugar Technologists' Association**, p. 261-268, 1998a.

LIONNET, G.R.E. An interfacial model for the transfer of impurities into the sucrose crystal, **Chemical Engineering Research & Design**, v. 76, n. A7, p. 803-808, 1998b.

LIU, W.J.; WEI, H.Y.; ZHAO, J.T.; BLACK, S.; SUN, C. Investigation into the Cooling Crystallization and Transformations of Carbamazepine Using in Situ FBRM and PVM, **Organic Process Research & Development**, v. 17, n. 11, p. 1406-1412, 2013.

MA, Y.; ZHU, J.; CHEN, K.; WU, Y.; CHEN, A. Study on growth kinetics of phosphoric acid hemihydrate using FBRM, **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 1, p. 109-113, 2009.

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

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

MANTELATTO, P.E. **Estudo da cinética da cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

MANTILLA, H. D. R. **Estudo da cristalização da sacarose com adição de antissolvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2013.

MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; ACCORSI C.A.. Investigation on industrial factors decreasing sugar crystal color. **Zuckerindustrie**, v. 111, n. 7, p.643-648, 1986.

MARTINS, P. M.; ROCHA, F. A.; REIN, P. Modeling sucrose evaporative crystallization. Part 1. Vacuum pan monitoring by mass balance and image analysis methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8858–8864, 2005a.

MARTINS, P. M.; ROCHA, F. A.; REIN, P. Modeling sucrose evaporative crystallization. Part 2. Investigation into Crystal Growth Kinetics and Solubility. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8865–8872, 2005b.

MARTINS, P. M.; ROCHA, F. A.; REIN, P. The influence of impurities on the crystal growth kinetics according to a competitive adsorption model, **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 12, p. 2814-2821, 2006.

MARTINS, P. M.; ROCHA, F. A. New developments on size-dependent growth applied to the crystallization of sucrose, **Surface Science**, v. 601, n. 23, p. 5466–5472, 2007.

MARTINS, P.M.; FERREIRA, A.; POLANCO, S.; ROCHA, F.; DAMAS, A.M; REIN, P. Unsteady-state transfer of impurities during crystal growth of sucrose in sugarcane solutions. **Journal of Crystal Growth**, 311, p. 3841–3848, 2009.

MERHEB, G.A. **Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2009.

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

MILLER, E., HARTEL, R. W. Sucrose Crystallization from caramel. **Journal of Food Engineering**, v.153, p. 28-38, 2015.

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

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

NAGY, Z.K.; FUJIWARA, M.; WOO, X.Y.; BRAATZ, R.D. Determination of the Kinetic Parameters for the Crystallization of Paracetamol from Water Using Metastable Zone Width Experiments, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 1245-1252, 2008.

NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, R.; GIULIETTI, M. Use of neural networks in the

analysis of particle size distributions by laser diffraction, **Powder Technology**, v. 90, p. 89-84, 1997.

NELLES, O. **Nonlinear System Identification**. Springer, 2001.

NÝVLT, J.; SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The Kinetics of industrial Crystallization**. Elsevier, 1985.

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

OUIAZZANE, S.; MESSNAOUI, B.; ABDERAFFI, S.; WOUTERS, J.; BOUNAHMIDI, T. Estimation of sucrose crystallization kinetics from batch crystallizer data. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 4, p. 798–803, 2008a.

OUIAZZANE, S.; MESSNAOUI, B.; ABDERAFFI, S.; WOUTERS, J.; BOUNAHMIDI, T. Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 15, p. 3498-3503, 2008b.

PERES, A.M.; MACEDO, E.A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v.123, p. 71-95. 1996.

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

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

POWERS, H.E.C.; Sucrose crystallization, **Nature**, v.205, n.4973, p. 796-797, 1965.

RAMANARAYANAN, K.A.; BERGLUND, K.A.; LARSON, M.A. Growth-kinetics in the presence of growth-rate dispersion from batch crystallizers, **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 8, p. 1604-1608, 1985.

RANDOLPH, A. D. Effect of crystal breakage on crystal size distribution in a mixed suspension crystallizer, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 8, n. 1, p. 58-63, 1969.

RANDOLPH, A.D.; WHITE, E.T. Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution, **Chemical Engineering Science**, v. 32, p. 1067-1076, 1977.

RICHARDS, G.N. **Effects of impurities on degradation of sucrose under processing conditions**, Chapter 16 In.: CLARKE, M.A.; GODSHALL, M.A. Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., p. 253-264, 1988.

ROZSA, L. Sucrose solubility in impure cane sugar solutions. **International Sugar Journal**, v. 102, n. 1217, p. 230-235, 2000.

RUF, A. ;WORLITSCHKEK, J. ;MAZZOTTI, M. Modeling and experimental analysis of PSD measurements through FBRM, **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 17, n. 4, p. 167-179, 2000.

SCHOLL, J.; VICUM, L.; MULLER, M.; MAZZOTTI, M. Precipitation of L-glutamic acid:

Determination of nucleation kinetics, **Chemical Engineering & Technology**, v. 29, n. 2, p. 257-264, 2006.

SECKLER, M. M. **Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed**. PhD Thesis, Delft University of Technology, Delft, 1994.

SGUALDINO, G.; VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; AQUILANO, D. Implications of crystal growth theories for mass crystallization: Application to crystallization of sucrose, **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 32, n. 4, p. 225-245, 1996.

SGUALDINO, G.; AQUILANO, D.; VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SALAMONE, A. Growth morphology of sucrose crystals - The role of glucose and fructose as habit-modifiers, **Journal of Crystal Growth**, v. 192, n. 1-2, p. 290-299, 1998.

SHAIKH, A.A.; SALMAN, A.D.; MCNAMARA, S.; LITTLEWOOD, G.; RAMSAY, F.; HOUNSLOW, M. J. In situ observation of the conversion of sodium carbonate to sodium carbonate monohydrate in aqueous suspension, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 26, p. 9921-9930, 2005.

SHEIKHZADEH, M.; TRIFKOVIC, M.; ROHANI, S. Real-time optimal control of an anti-solvent isothermal semi-batch crystallization process, **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 3, p. 829-839, 2008.

SIMMONS, M. J. H.; LANGSTON, P. A.; BURBIDGE, A. S. Particle and droplet size analysis from chord distributions, **Powder Technology**, v. 102, n. 1, p. 75-83, 1999.

SMYTHE, B. M. Sucrose crystal growth. II. Rate of crystal growth in presence of impurities, **Australian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1097-1114, 1967.

SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; RODRIGUEZ, G. Y.; CRUZ, A. G.; BADINO, A. C. Extractive Batch Fermentation with CO₂ Stripping for Ethanol Production in a Bubble Column Bioreactor: Experimental and Modeling. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 12, p. 7552-7559, 2014.

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

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

TADAYYON, A. ; ROHANI, S. Determination of particle size distribution by Par-Tec (R) 100: Modeling and experimental results, **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 15, n. 3, p. 127-135, 1998.

TAVARE, N. S. **Industrial Crystallization, process simulation analysis and design**. Plenum Press, New York, 1995.

TAVARE, N.; GARSIDE, J. Silica precipitation in a semi-batch crystalliser. **Chemical Engineering Science**, 48, p. 475-488, 1993.

TAYLOR, M. The solubility at high temperatures of pure sucrose in water. **Journal of the Chemical Society**, p. 1678-1683, 1947

TOGKALIDOU, T.; BRAATZ, R. D.; JOHNSON, B. K.; DAVIDSON, O.; ANDREWS, A. Experimental design and inferential modeling in pharmaceutical crystallization, **AIChE**

Journal, v. 47, n. 1, p. 160-168, 2001.

TOGKALIDOU, T.; TUNG, H.H.; SUN, Y.; ANDREWS, A.T.; BRAATZ, R. D. Parameter estimation and optimization of a loosely bound aggregating pharmaceutical crystallization using in situ infrared and laser backscattering measurements, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 19, p. 6168-6181, 2004.

TRIFKOVIC, M.; SHEIKHZADEH, M.; ROHANI, S. Determination of metastable zone width for combined anti-solvent/cooling crystallization, **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 14, p. 3640-3650, 2009.

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

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. COOLING Crystallization of raw juice - determination of sucrose solubility, **Zuckerindustrie**, v. 118, n. 10, p. 780-782, 1993.

VACCARO, A.; SEFCIK, J.A.N.; MORBIDELLI, M. Modeling focused beam reflectance measurement and its application to sizing of particles of variable shape, **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 23, n. 5, p. 360-373, 2007.

VAN DER POEL, P.H.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: Beet and Cane Sugar Manufacture**, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.

VANHOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization - mechanism of reaction. **Industrial and Engineering Chemistry**, v 37(8), p. 782-785, 1945.

VANHOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization - sucrose-nonsucrose solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v 38 (1), p. 50-53, 1946.

VANHOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization - mechanism of reaction. **Industrial and Engineering Chemistry**, v 40(1), p. 85-89, 1948.

VANHOOK, A. On influence of adsorbed impurities on growth rate and habit of sucrose crystals, **Acta Crystallographica**, v. 21, p. 272, 1966.

VAVRINECZ, G. Formation and composition of beet molasses, I- The equation for solubility. **Sugar Tech. Reviews**, v. 6, p. 117-129, 1978.

WANG, F. A.; WANG, L. C.; SONG, J. C.; WANG, L.; CHEN, H. S. Solubilities of Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny) Maleate in Hexane, Heptane, Octane, m-Xylene, and Tetrahydrofuran from (253.15 to 310.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, p. 1539-1541, 2004.

WANG, L. C.; WANG, F. A. Solubility of Niacin in 3-Picoline + Water from (287.65 to 359.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, p. 155-156, 2004.

WANG, L. H.; CHENG, Y. Y. Solubility of Puerarin in Water, Ethanol, and Acetone from (288.2 to 328.2) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, 1375-1376, 2005.

WANG, Z.; WANG, J.; DANG, L.; ZHANG, M. Crystal structures and the solvent-mediated transformation of erythromycin acetone solvate to dihydrate during batch crystallization, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 6, p. 1851-1858, 2007.

WORLITSCHKEK, J.; MAZZOTTI, M. Model-based optimization of particle size distribution in batch-cooling crystallization of paracetamol, **Crystal Growth & Design**, v. 4, n. 5, p. 891-903, 2004.

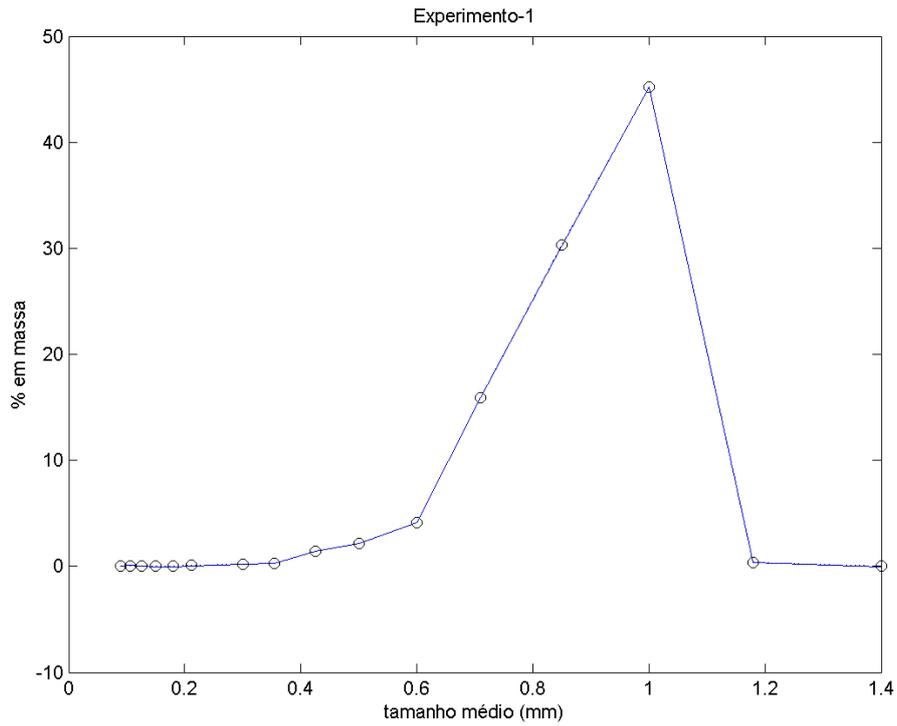
WYNN, E. J. W. Relationship between particle-size and chord-length distributions in focused beam reflectance measurement: stability of direct inversion and weighting, **Powder Technology**, v. 133, p. 125-133, 2003.

ZHAO, J. H.; WANG, L. C.; XU, H. S. SONG, C. Y.; WANG, F. A.. Solubilities of *p*-Aminophenol in Sulfuric Acid + Water from (286.15 to 362.80) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, p. 977-979, 2005.

APÊNDICE A

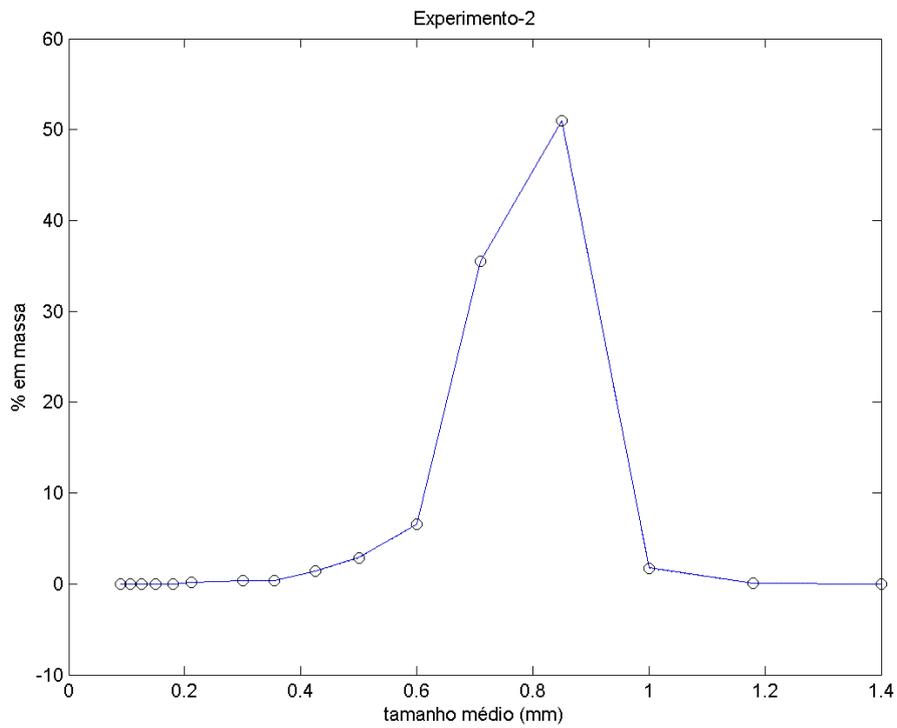
Distribuição de Tamanho de Cristais (DTC) experimental e calculada pelo modelo de redes neurais artificiais a partir dos dados de distribuição de comprimentos de cordas para cada um dos 116 experimentos realizados no estudo do Capítulo 3 da Tese.

Figura A-1: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 1.



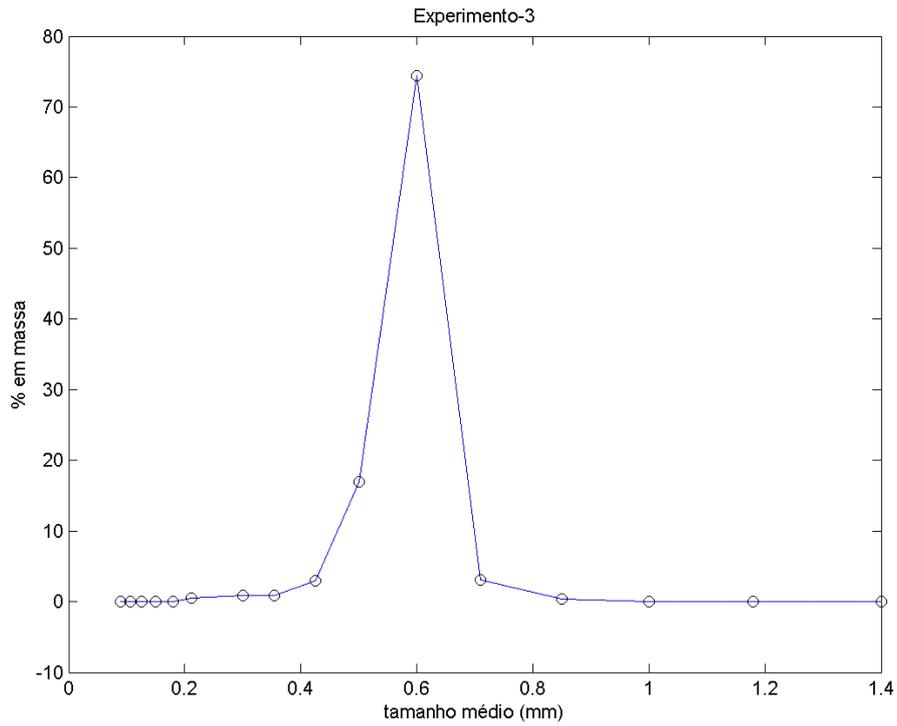
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-2: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 2.



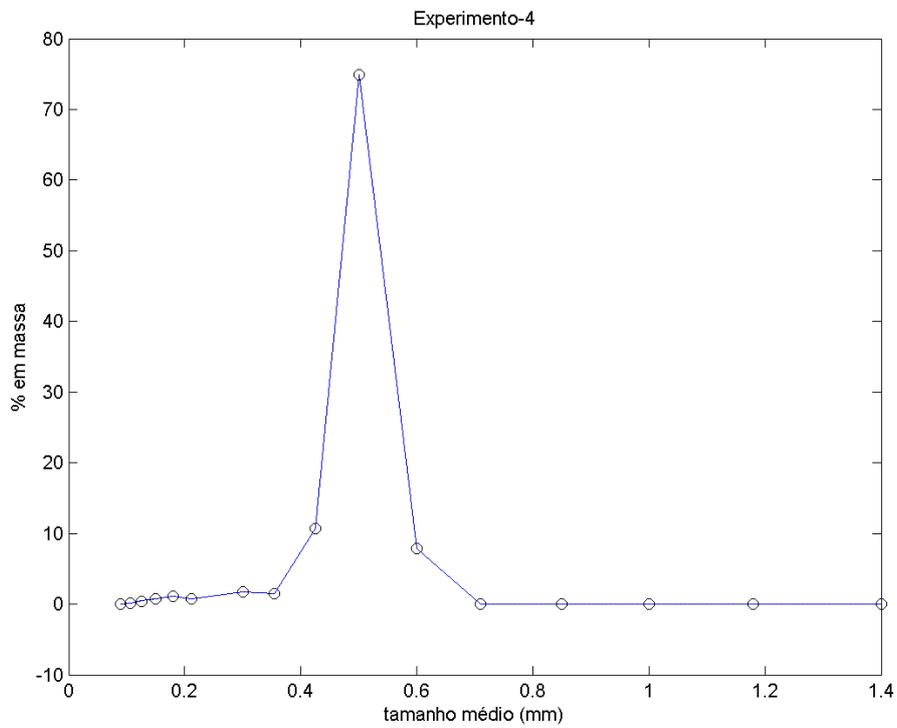
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-3: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 3.



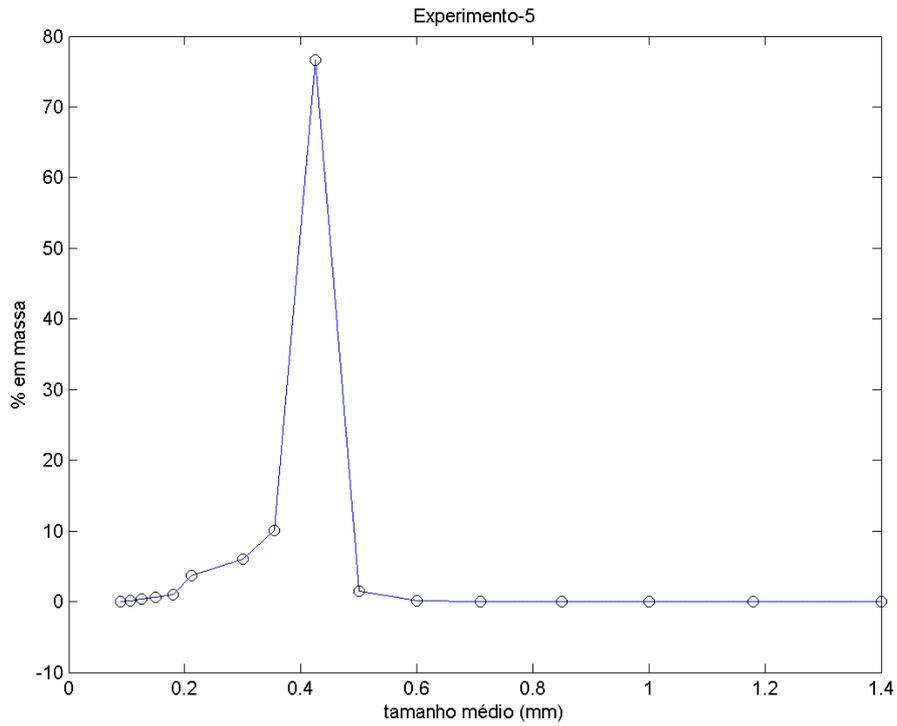
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-4: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 4.



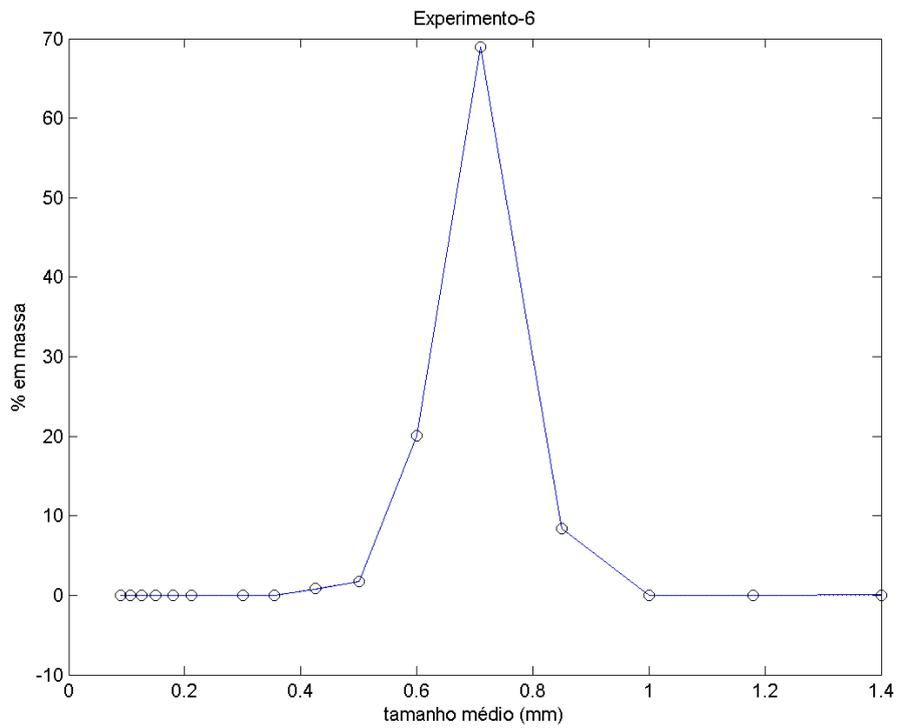
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-5: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 5.



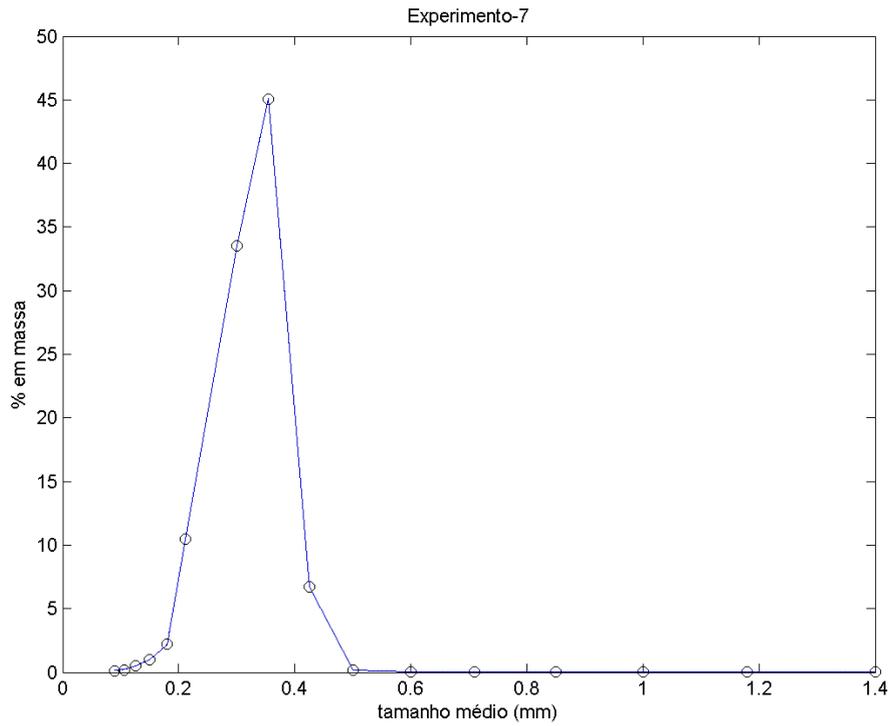
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-6: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 6.



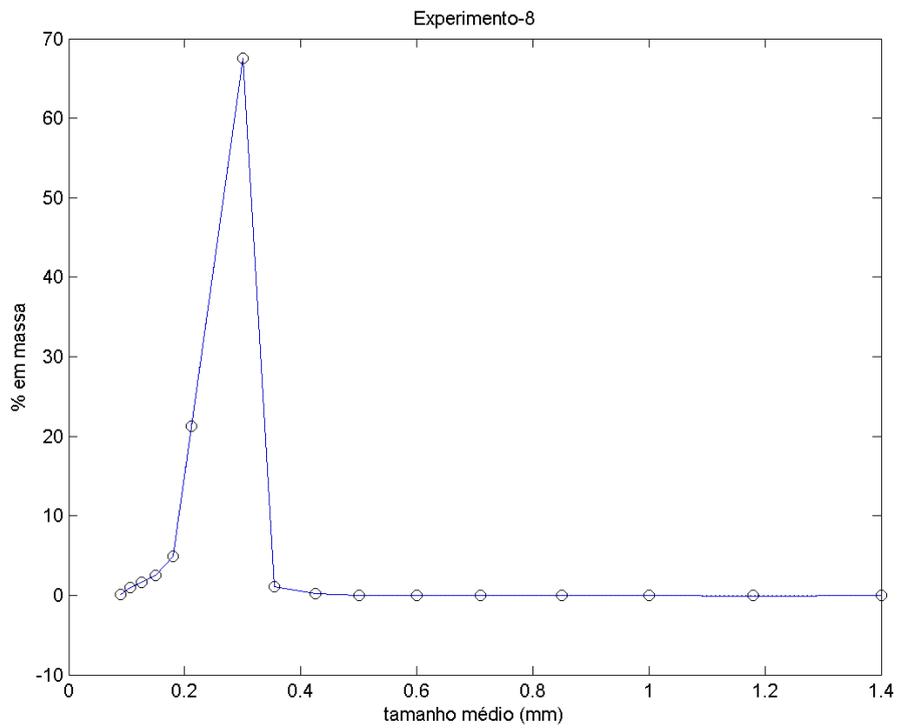
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-7: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 7.



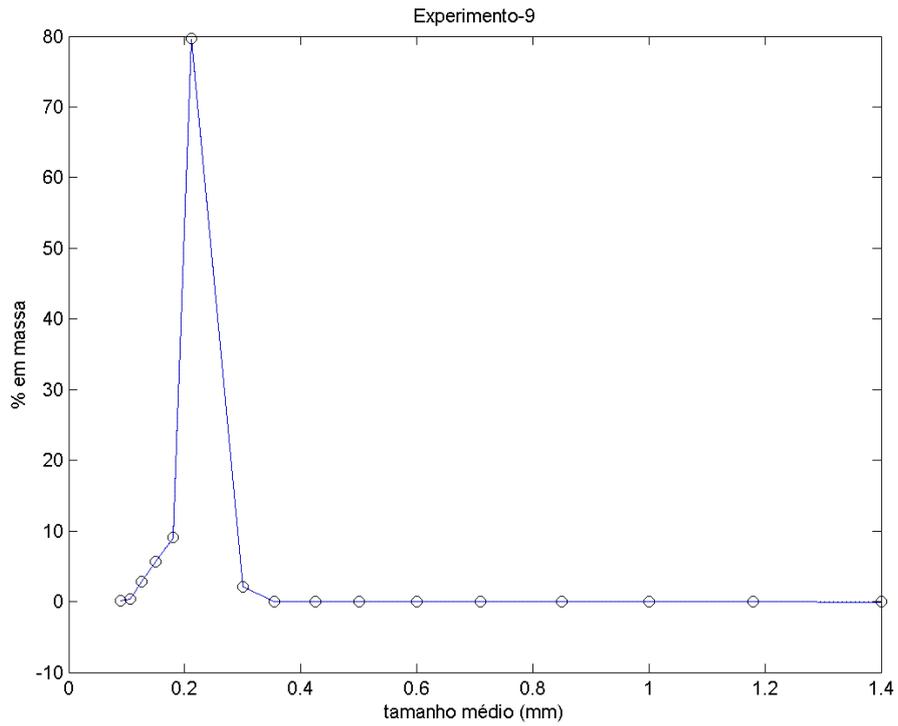
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-8: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 8.



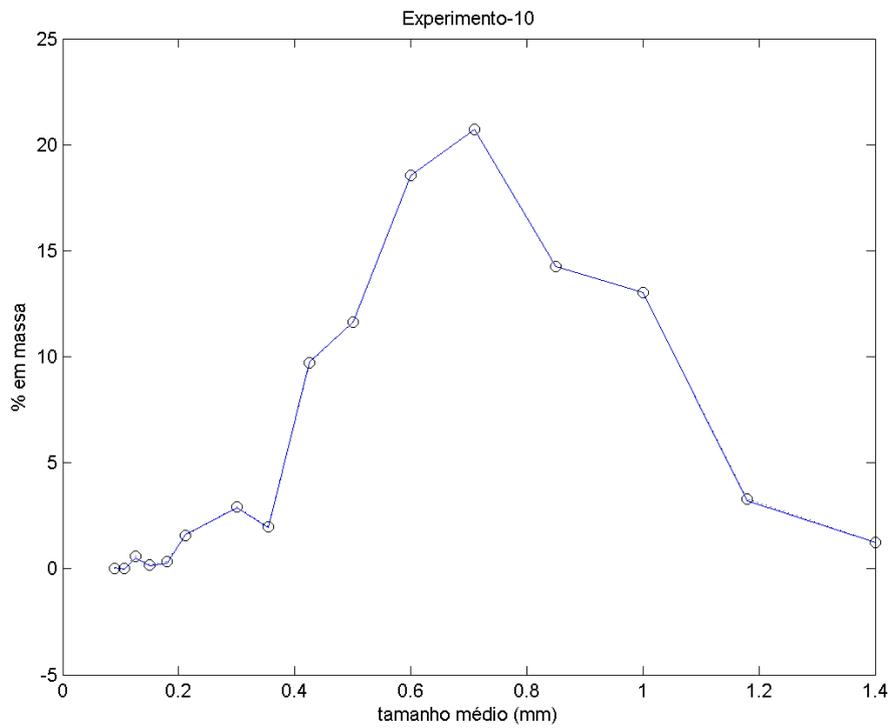
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-9: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 9.



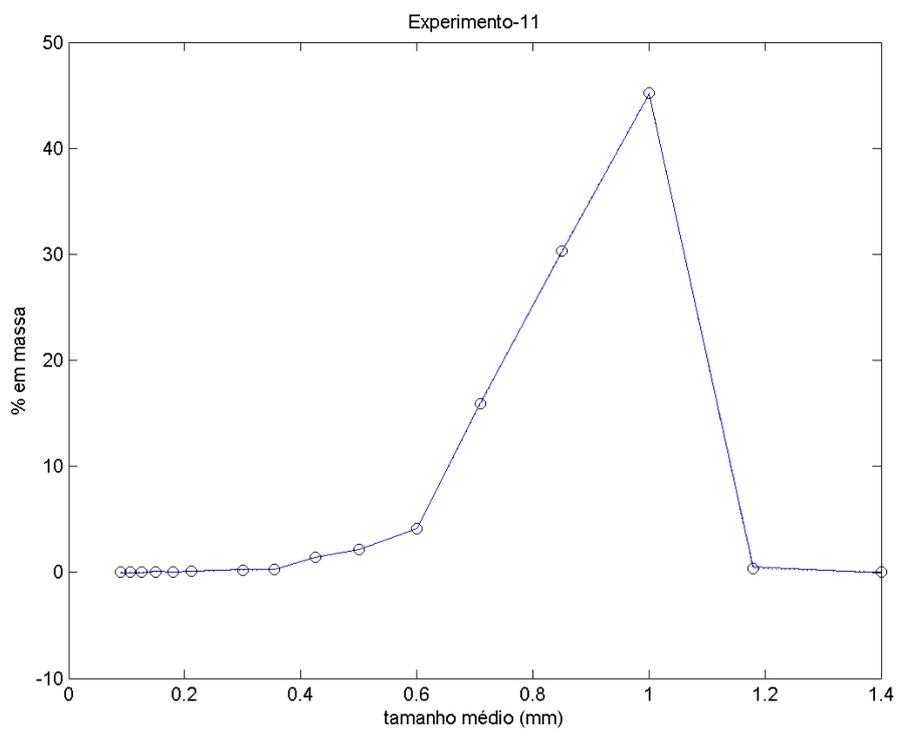
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-10: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 10.



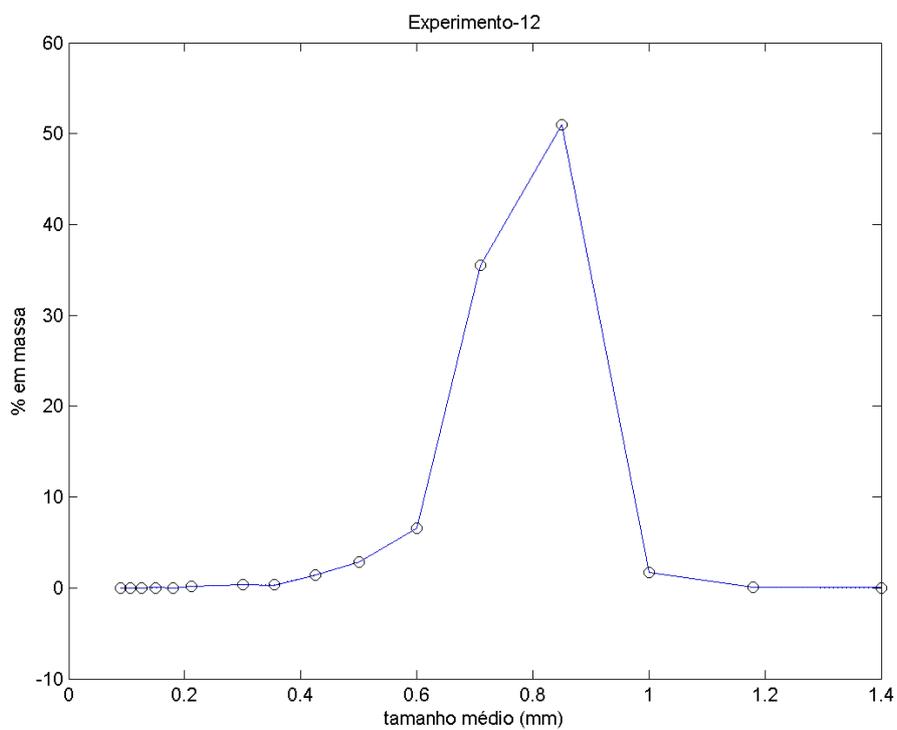
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-11: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 11.



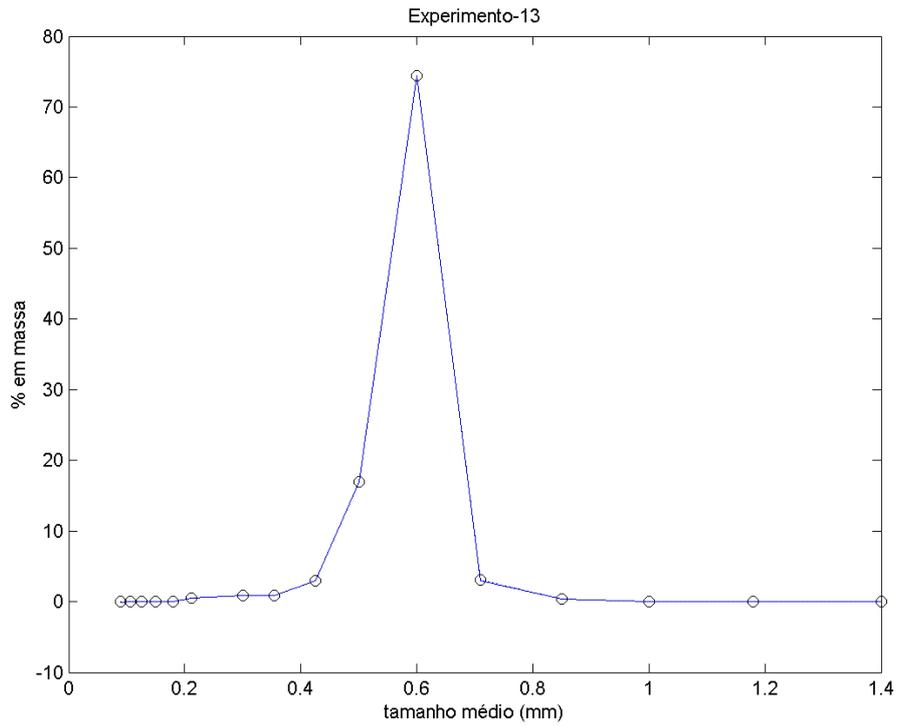
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-12: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 12.



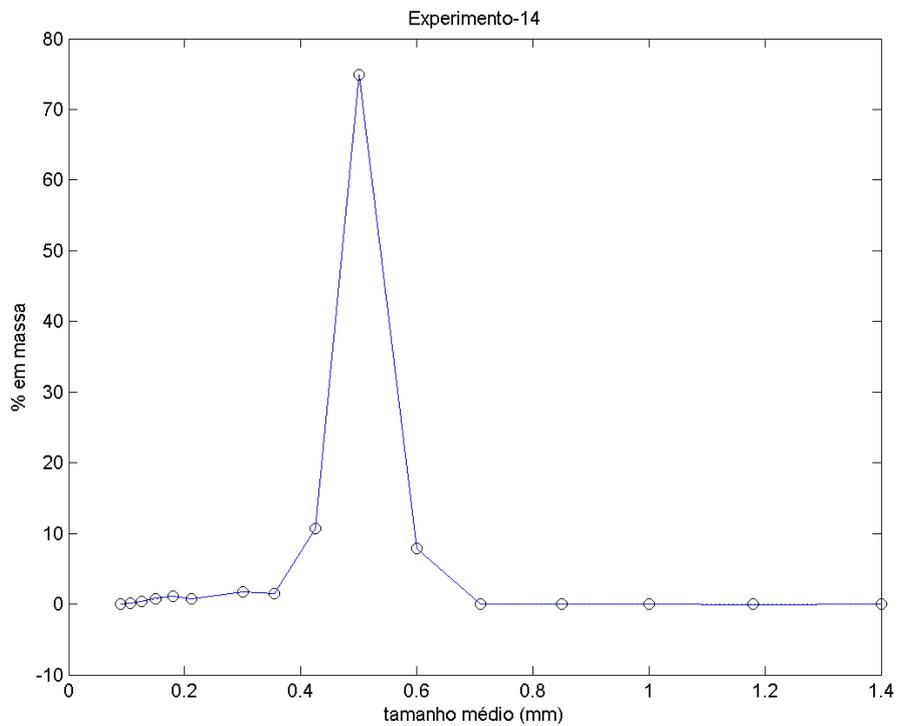
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-13: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 13.



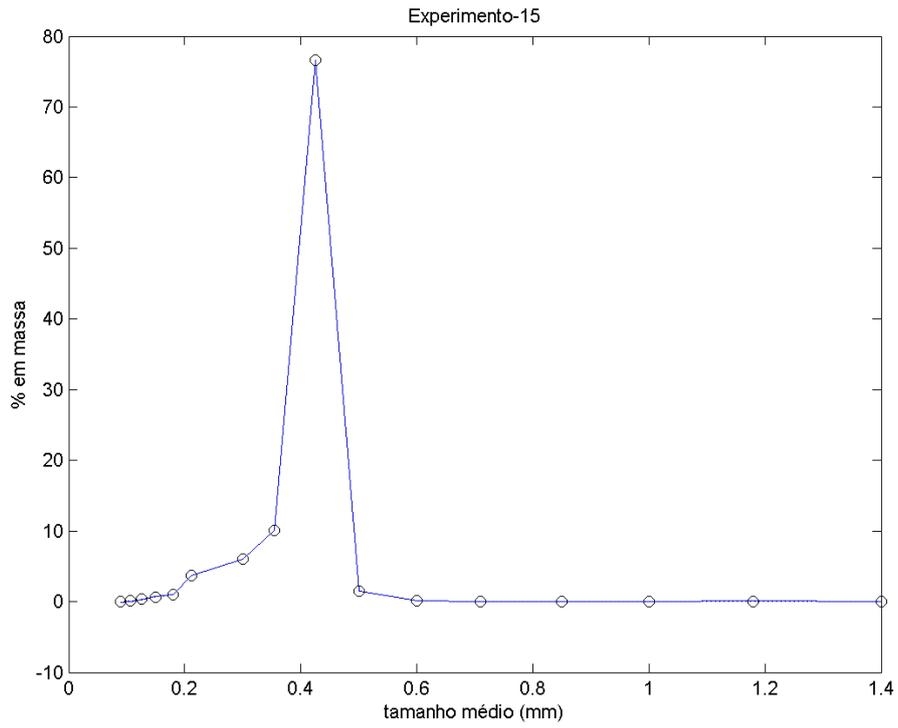
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-14: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 14.



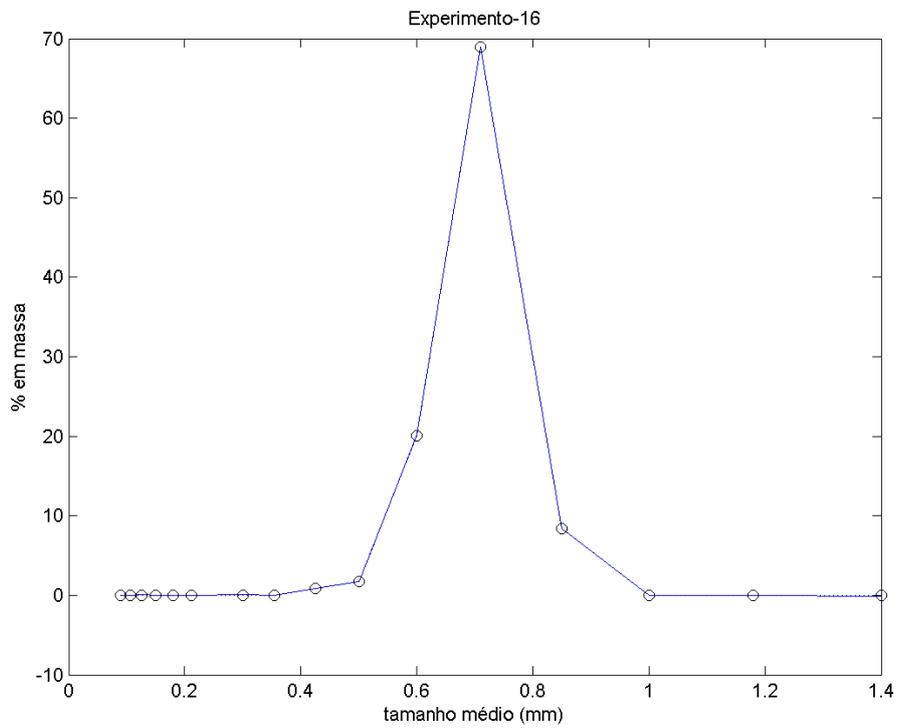
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-15: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 15.



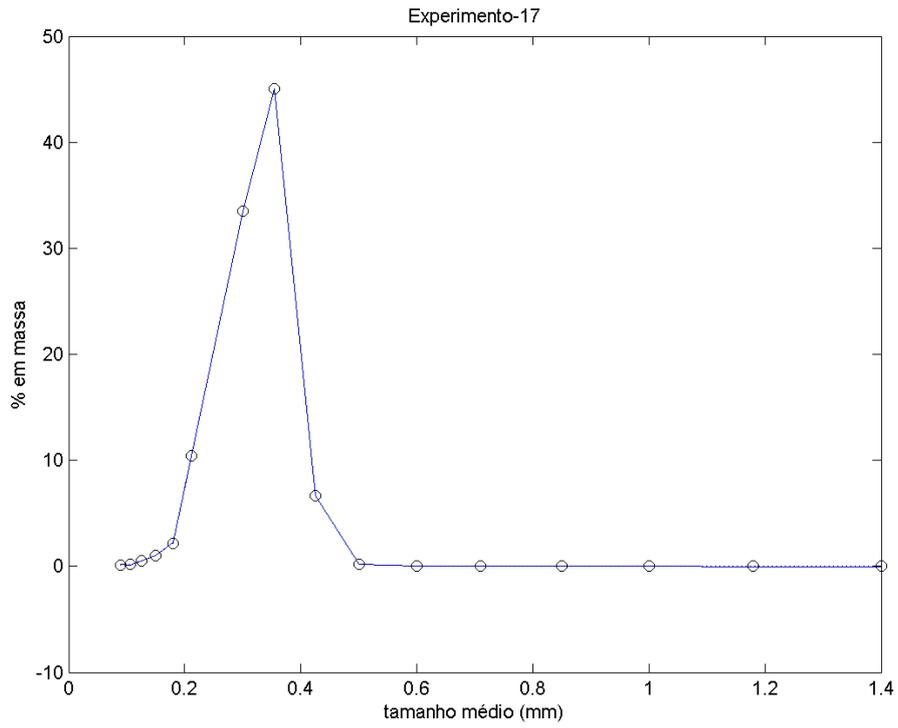
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-16: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 16.



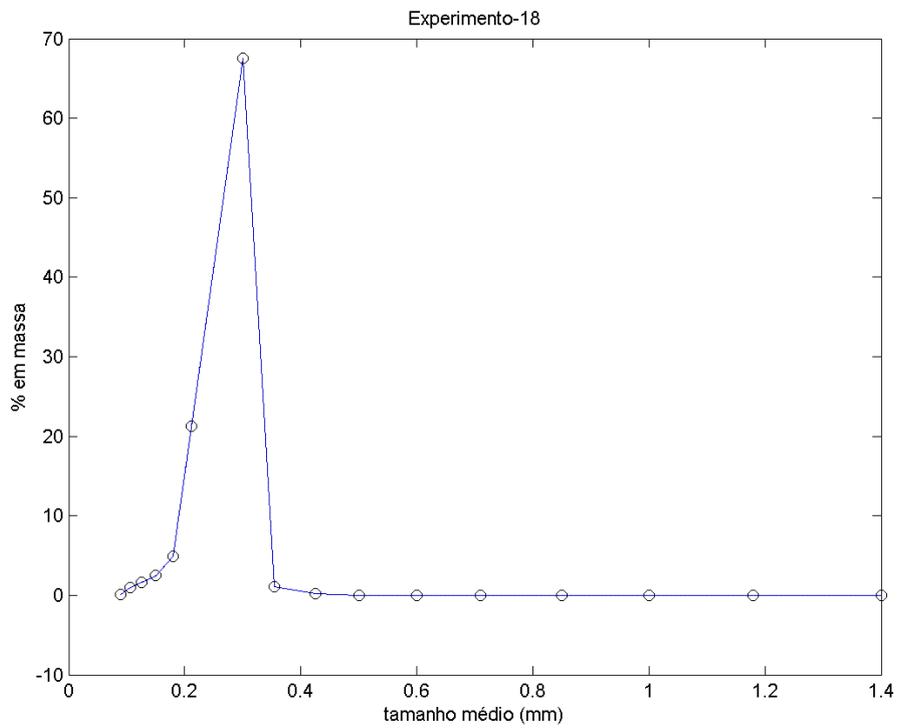
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-17: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 17.



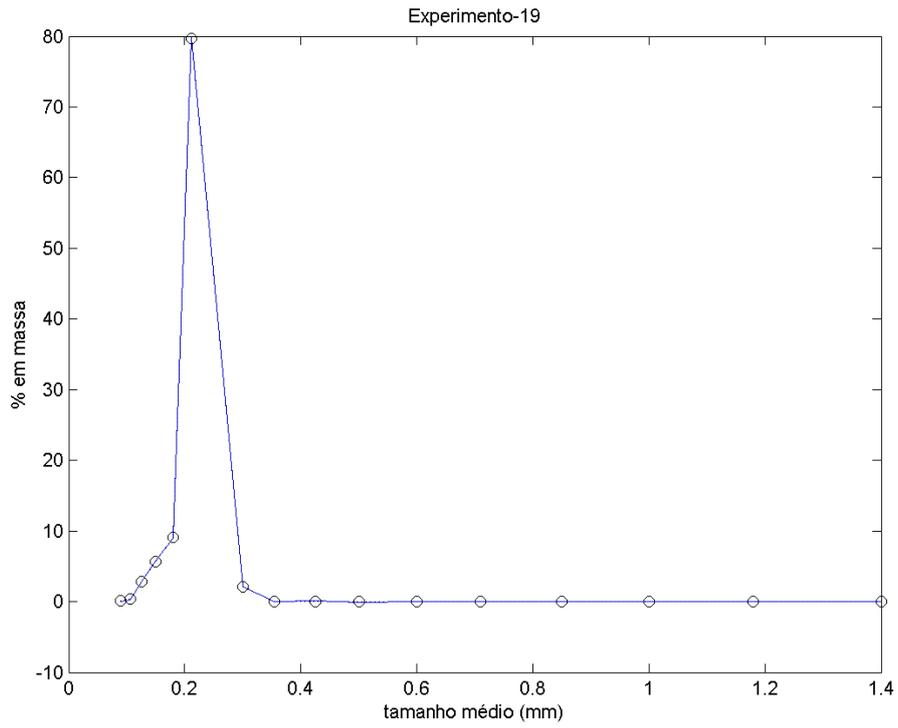
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-18: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 18.



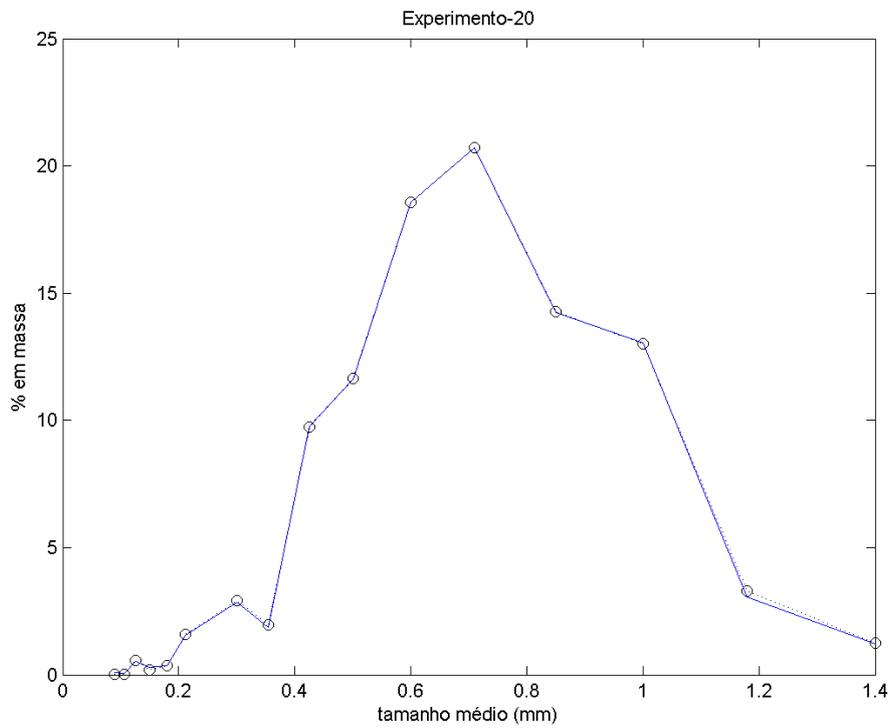
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-19: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 19.



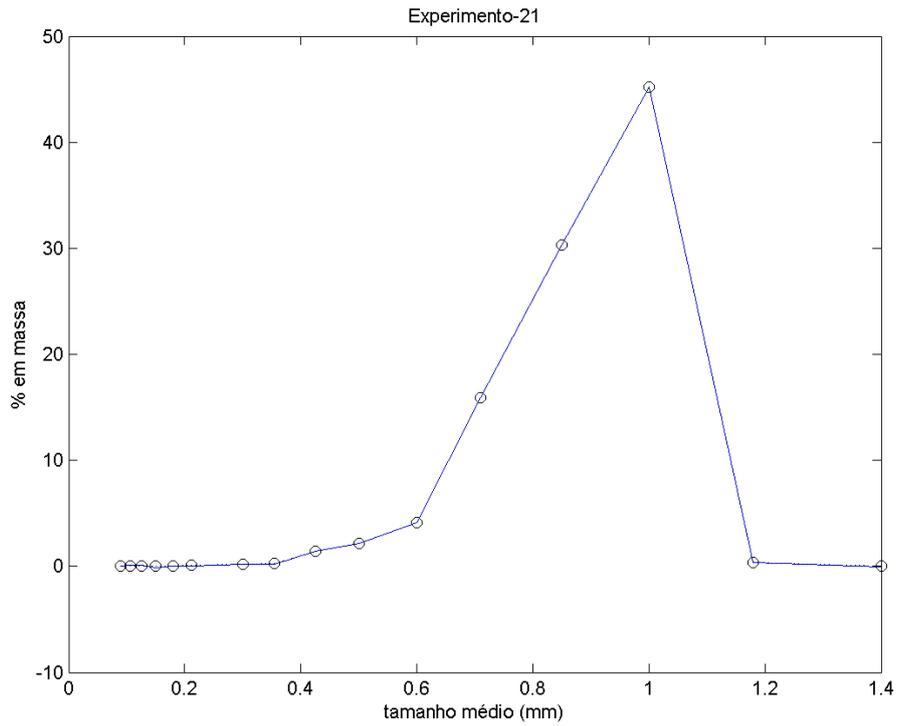
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-20: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 20.



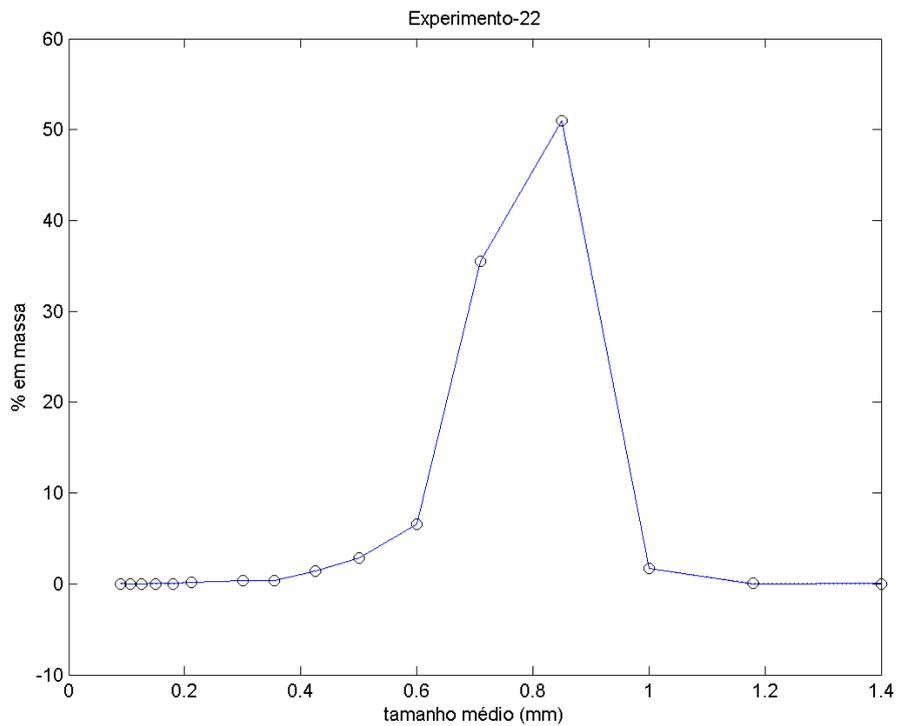
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-21: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 21.



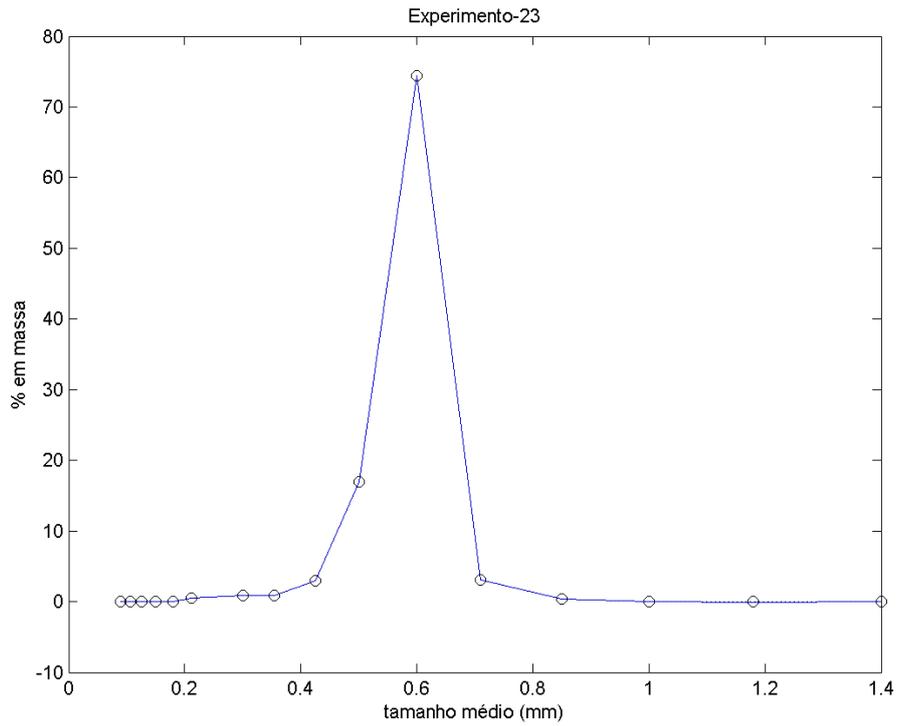
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-22: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 22.



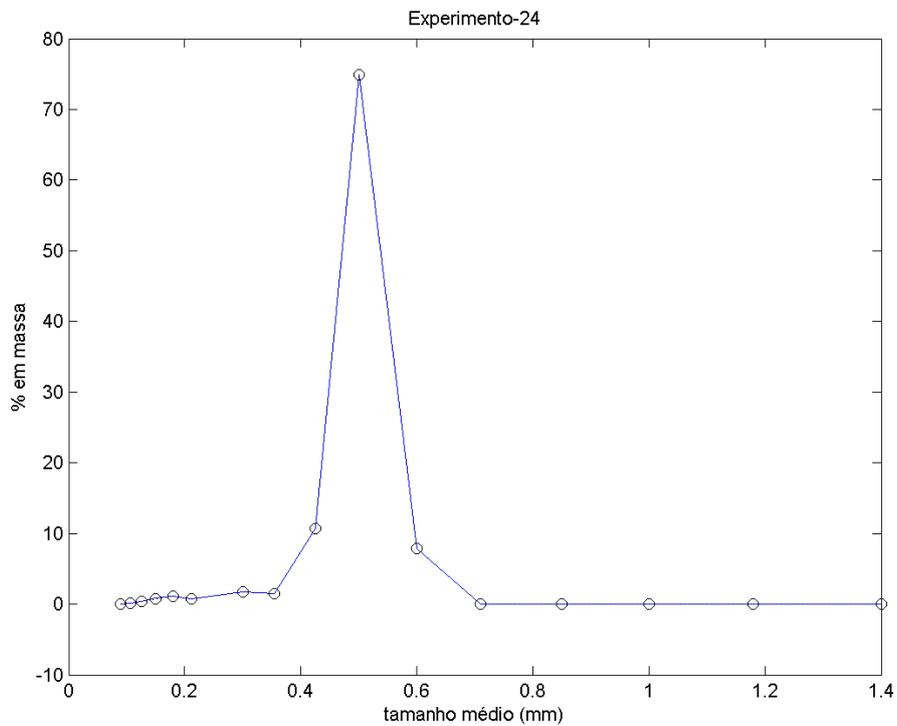
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-23: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 23.



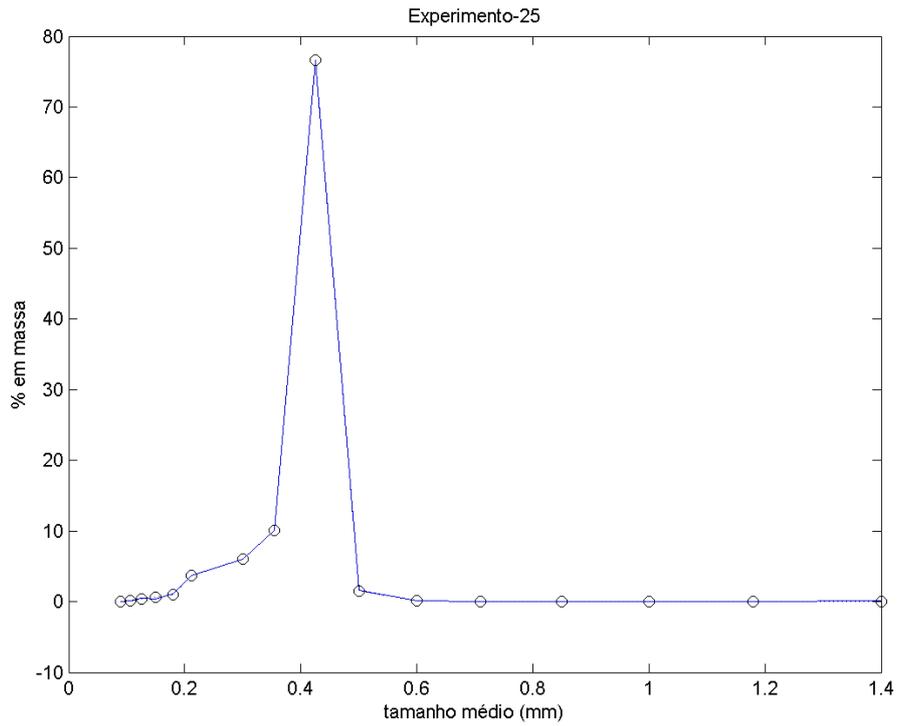
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-24: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 24.



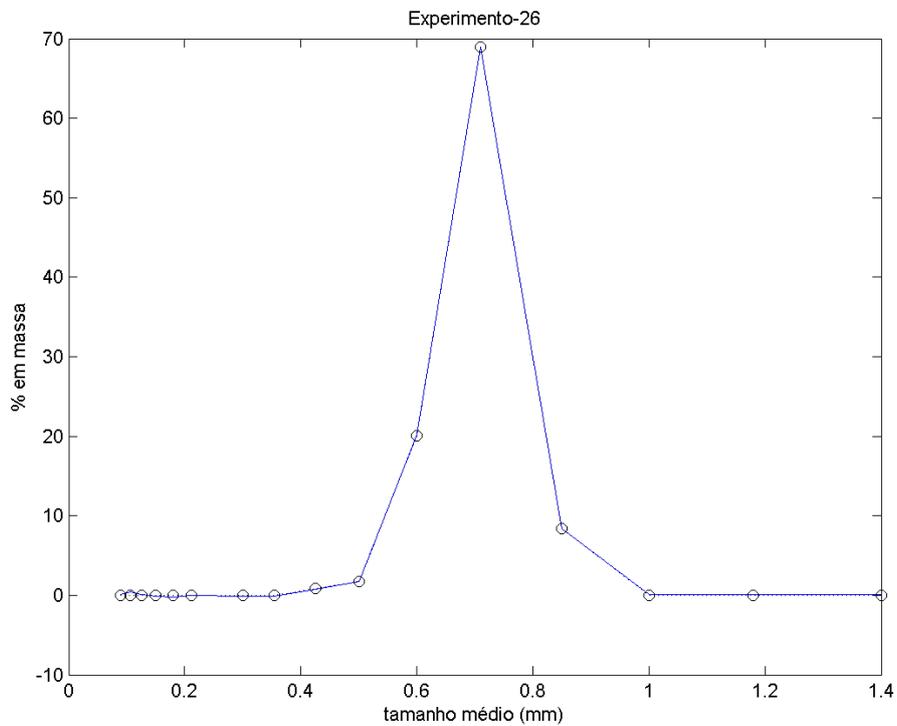
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-25: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 25.



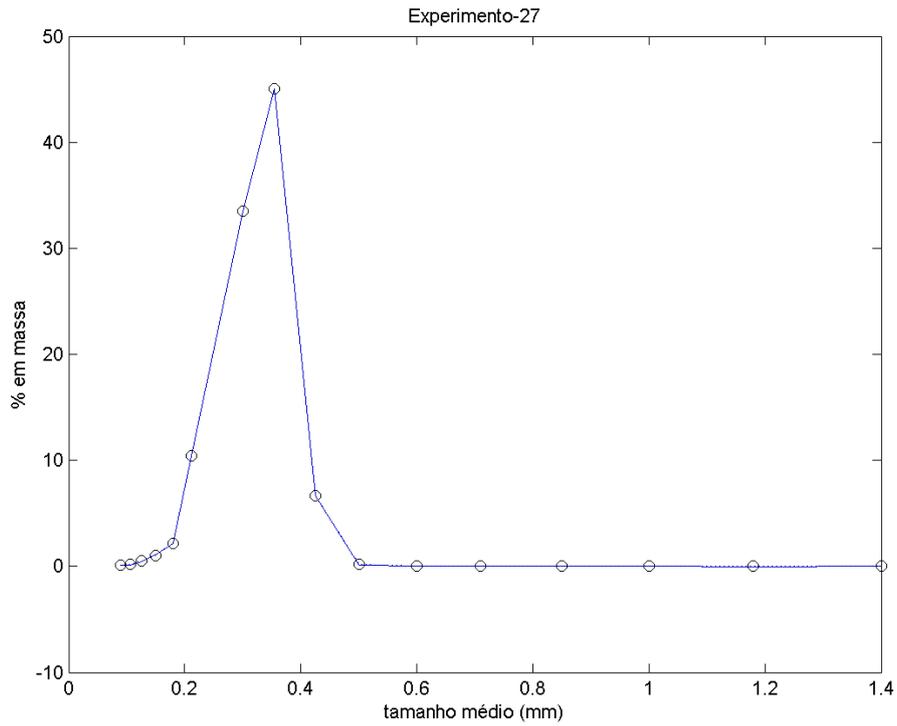
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-26: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 26.



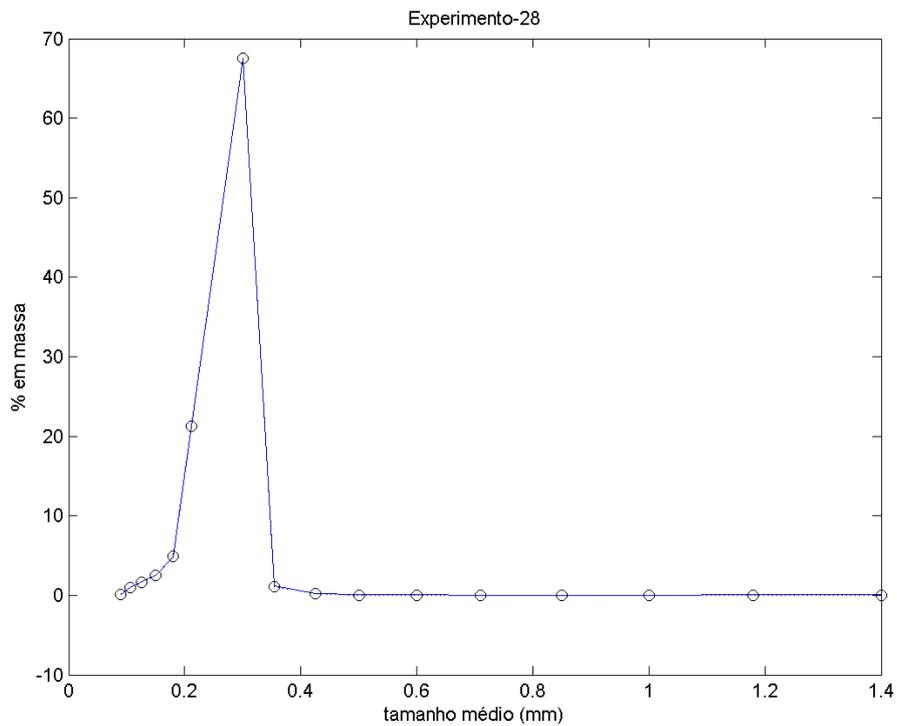
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-27: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 27.



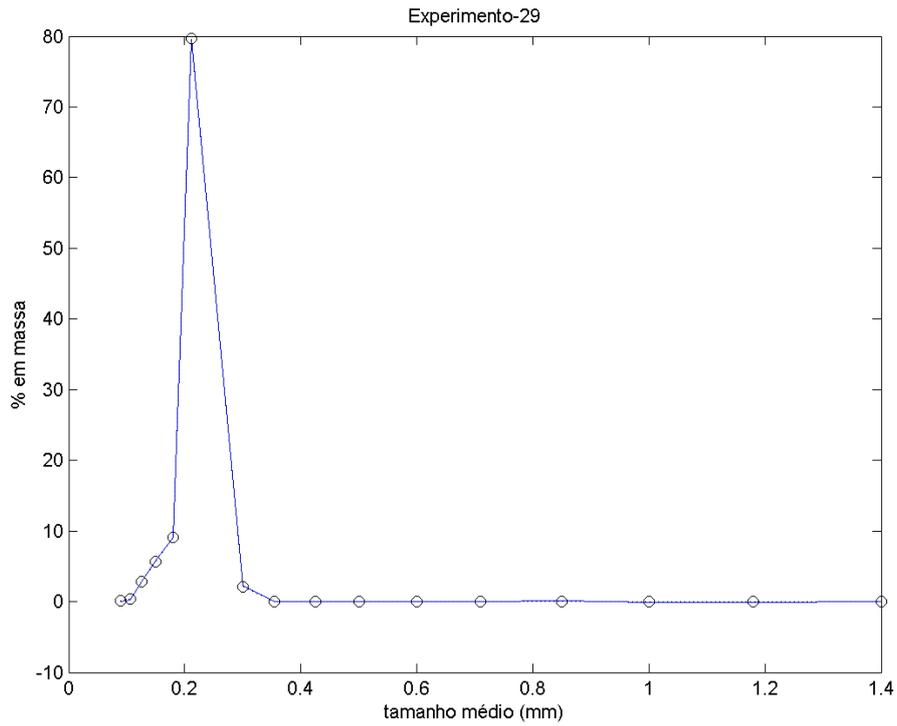
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-28: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 28.



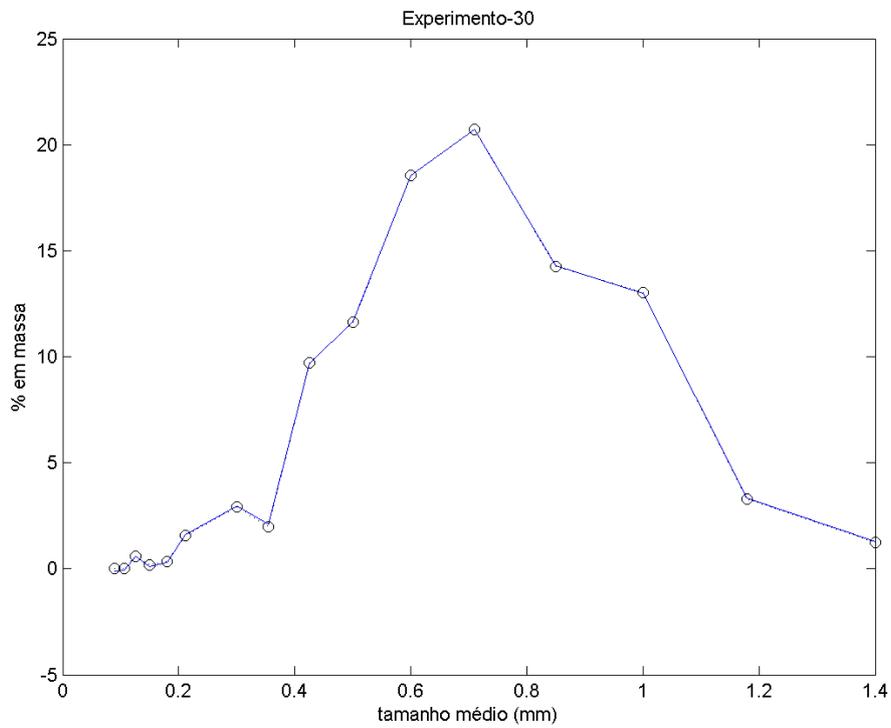
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-29: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 29.



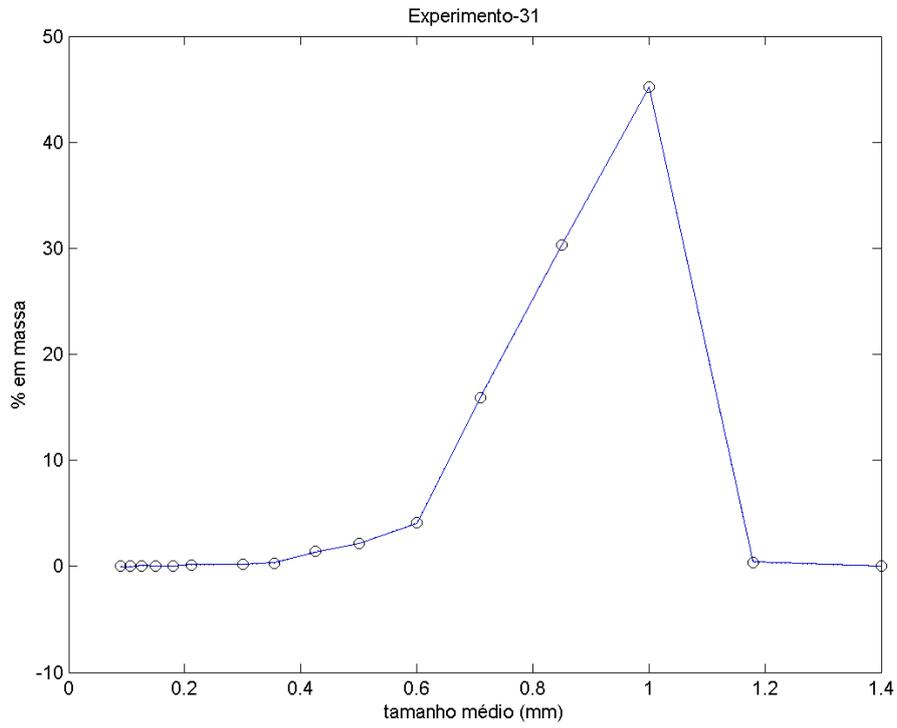
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-30: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 30.



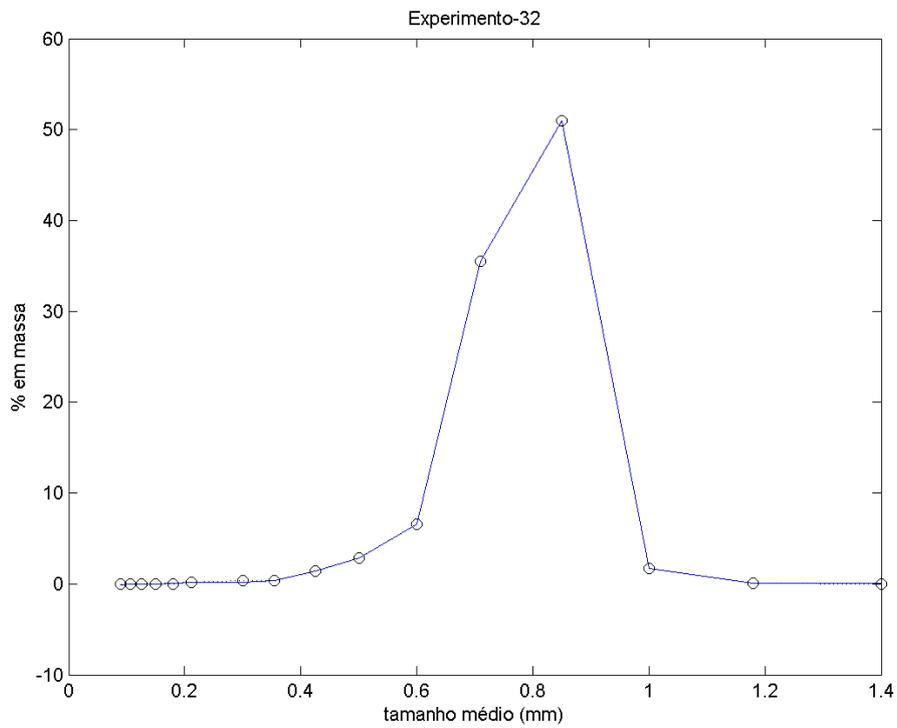
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-31: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 31.



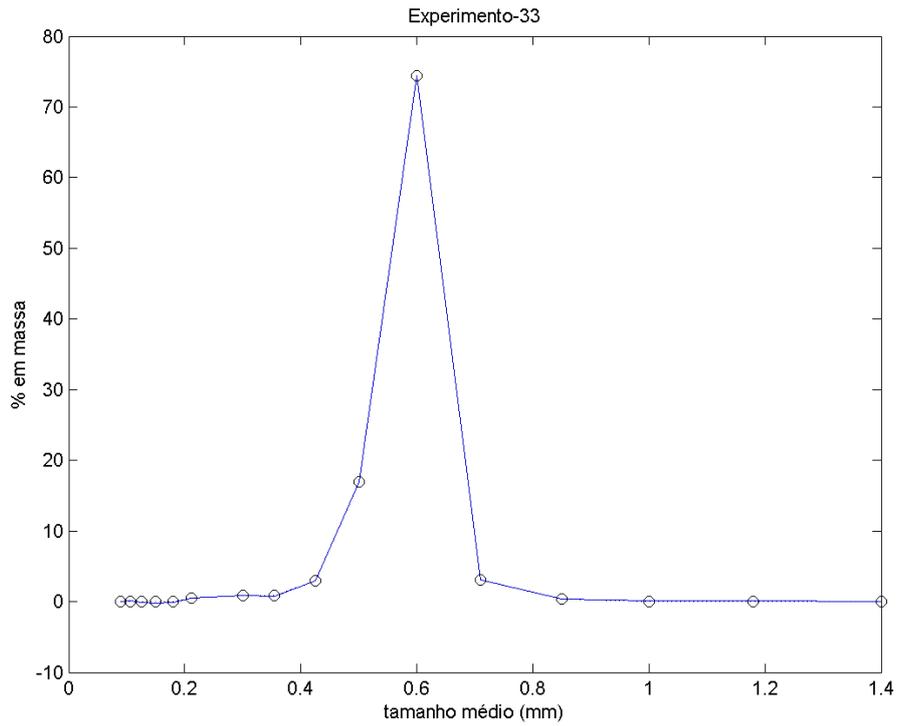
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-32: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 32.



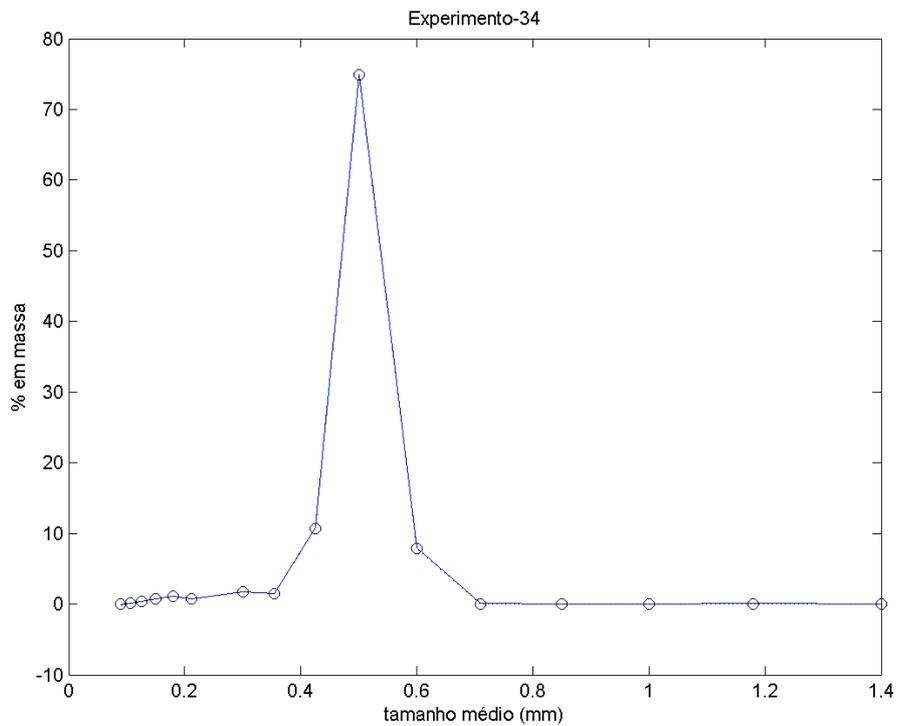
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-33: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 33.



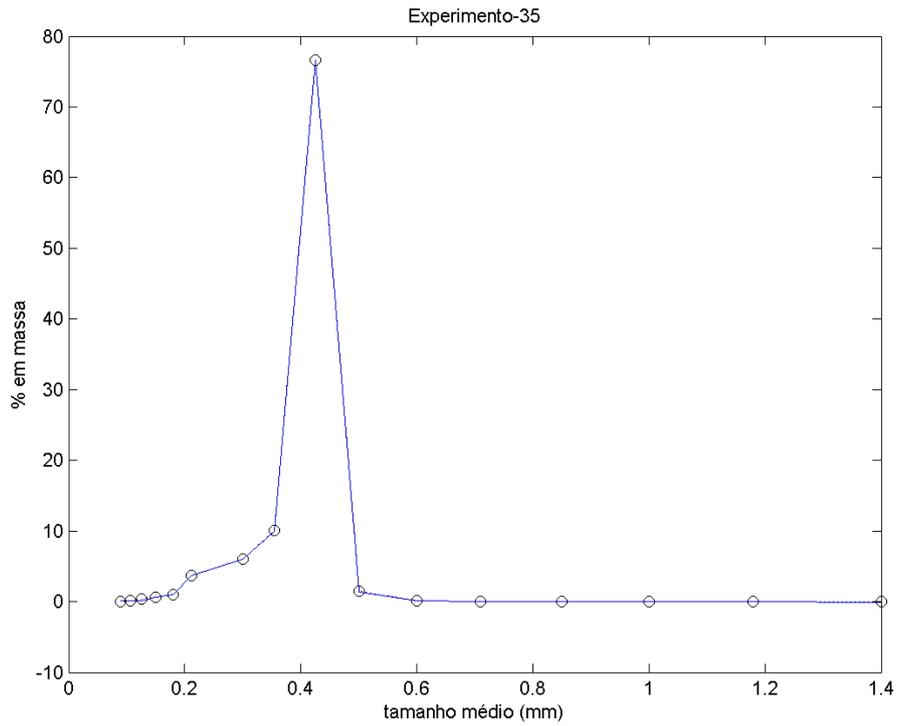
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-34: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 34.



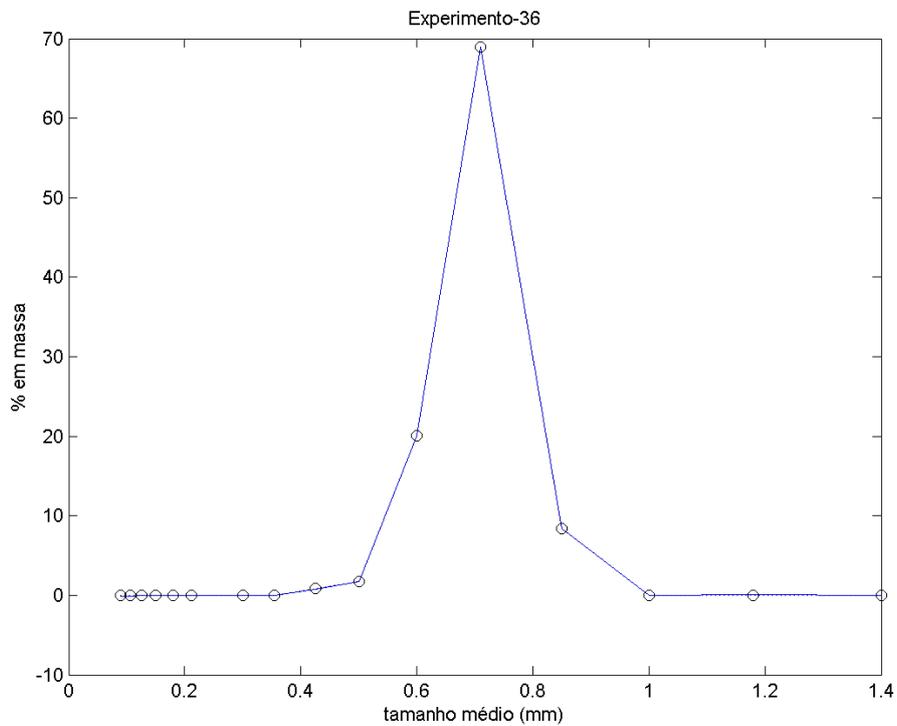
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-35: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 35.



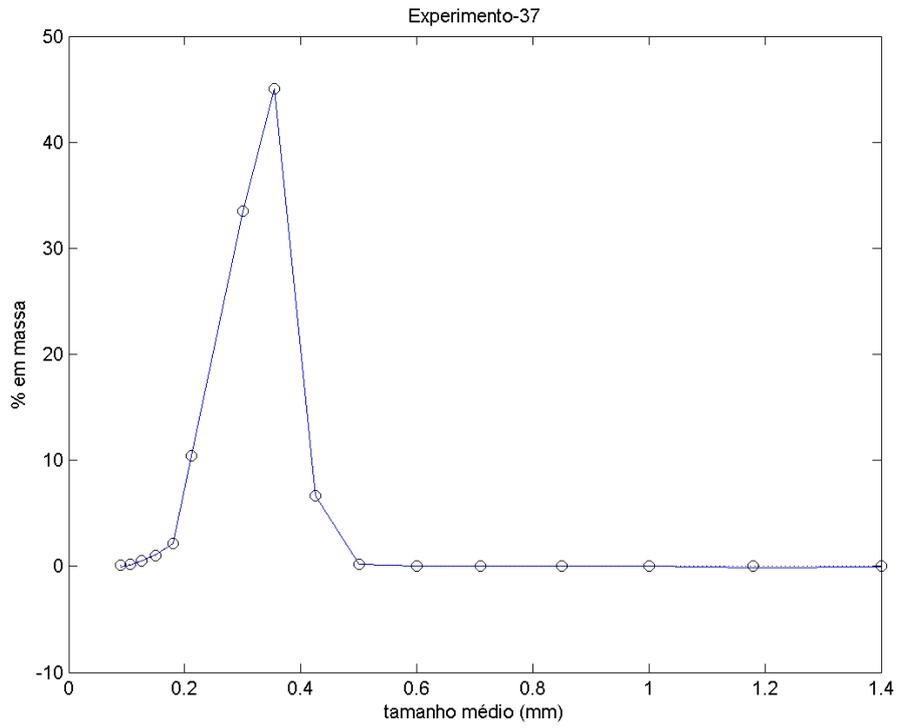
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-36: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 36.



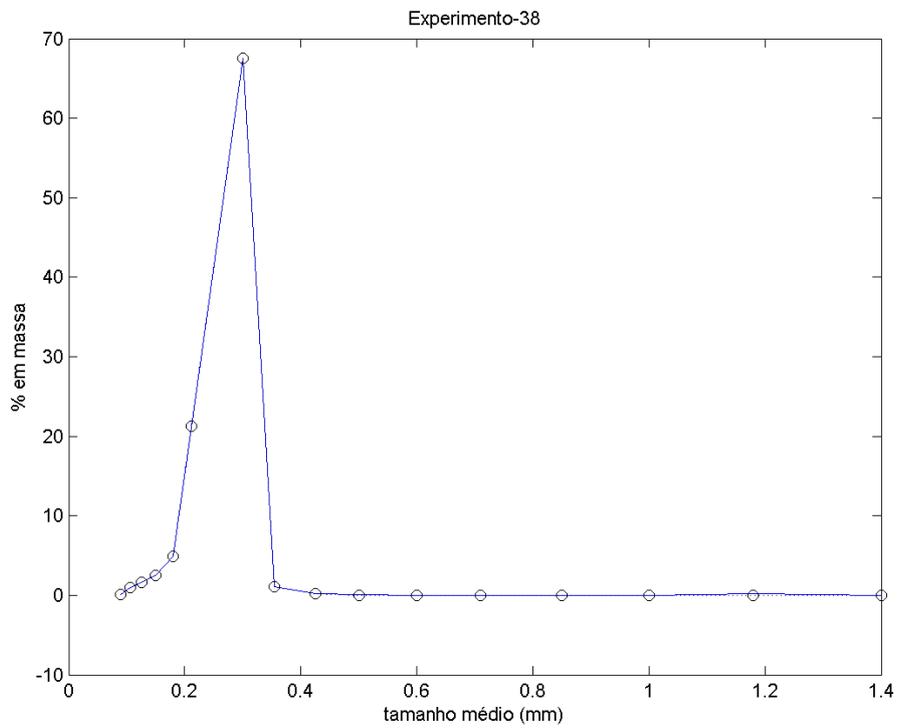
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-37: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 37.



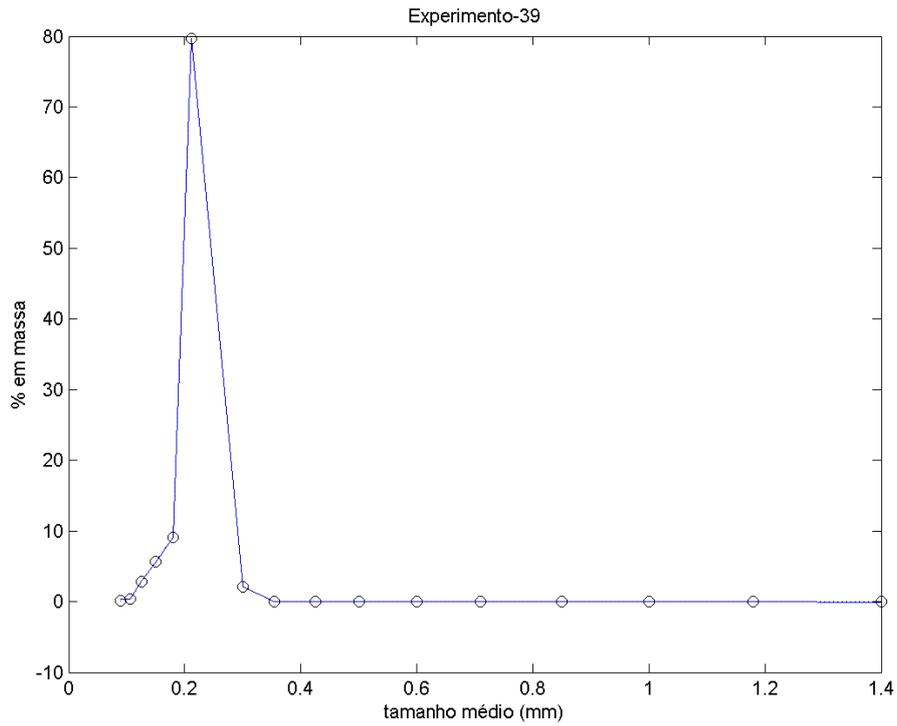
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-38: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 38.



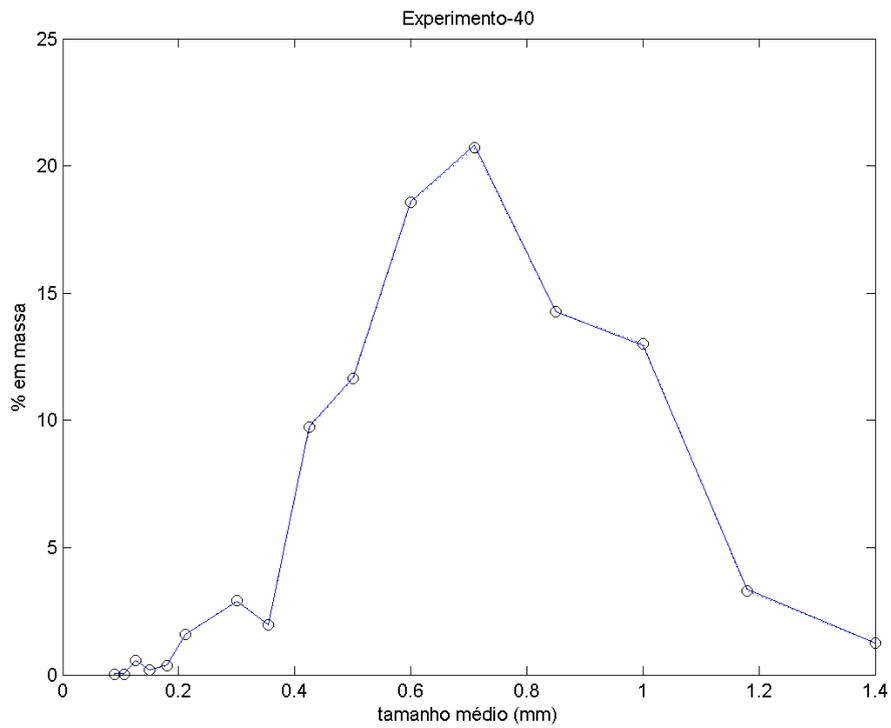
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-39: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 39.



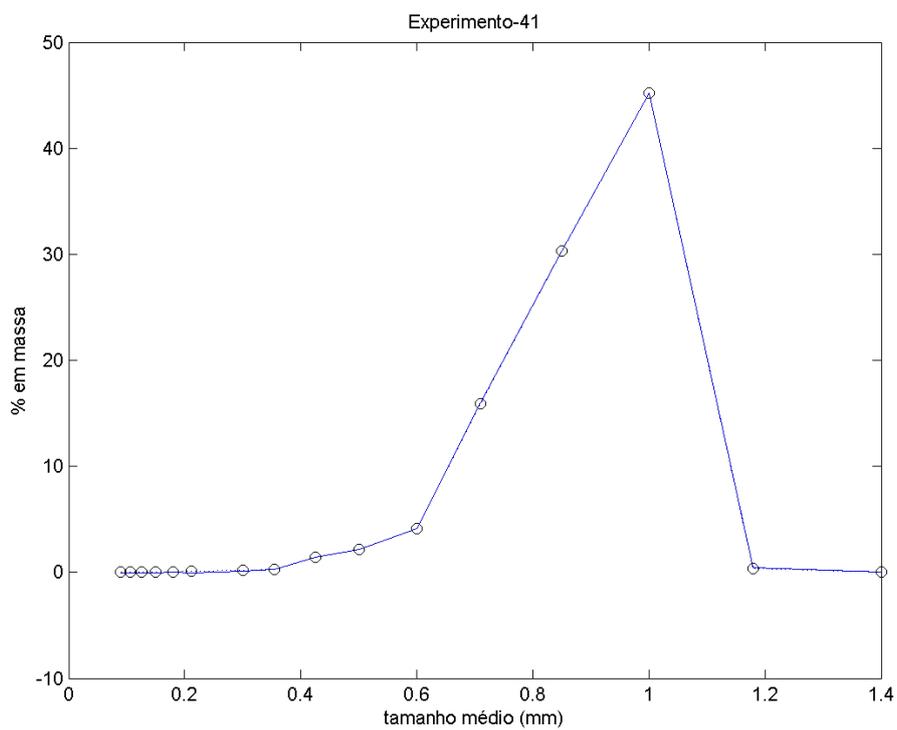
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-40: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 40.



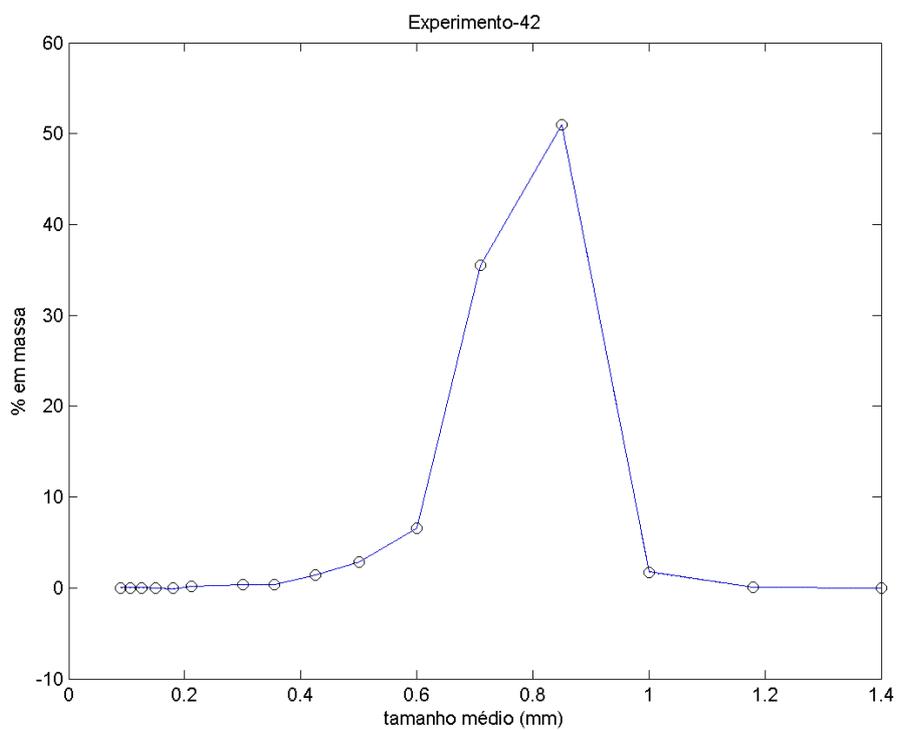
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-41: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 41.



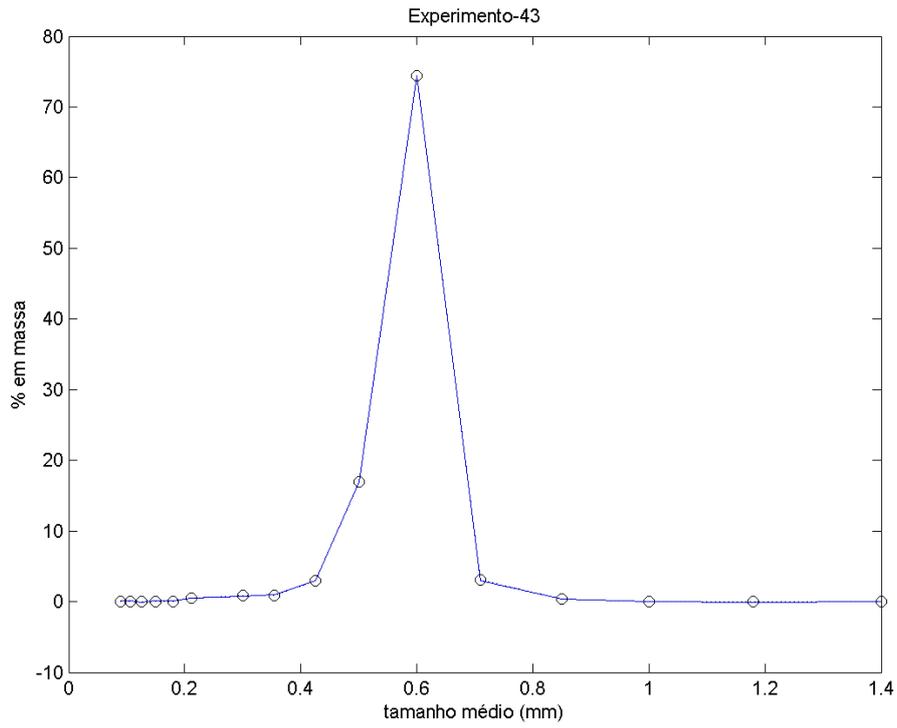
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-42: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 42.



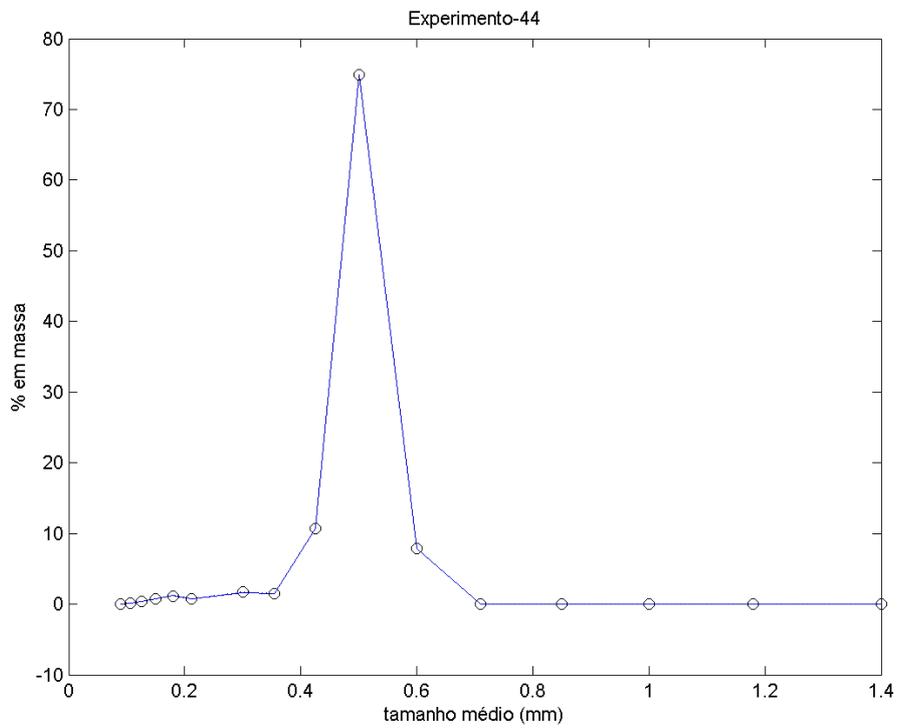
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-43: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 43.



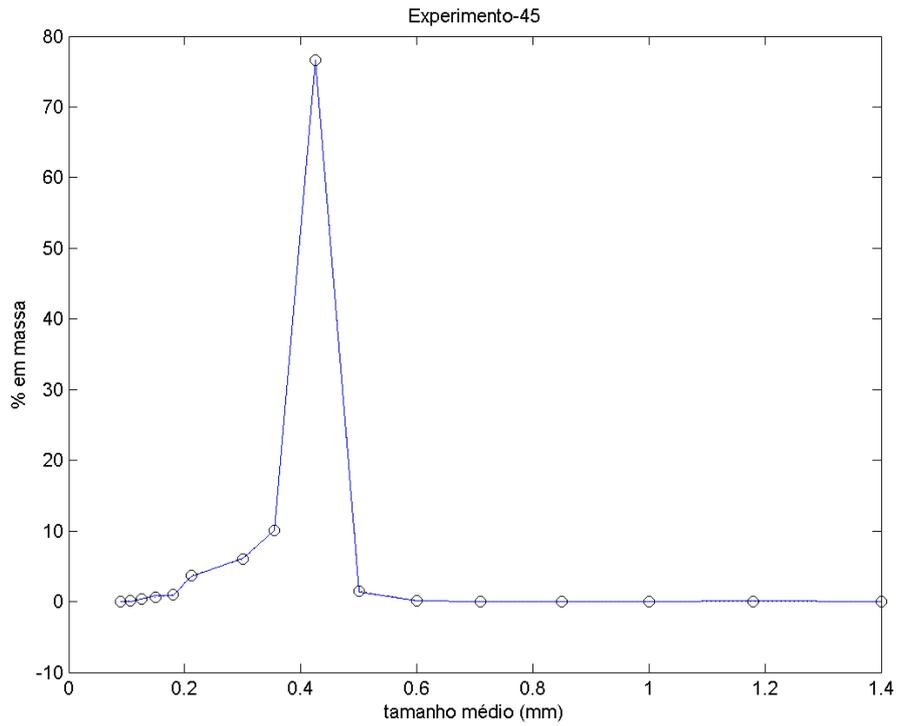
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-44: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 44.



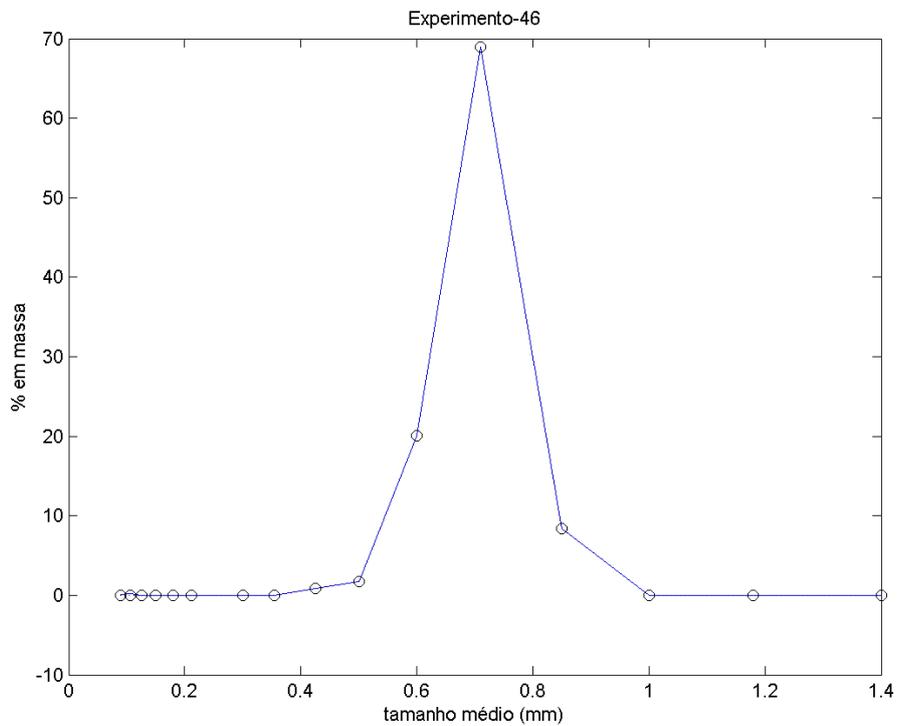
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-45: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 45.



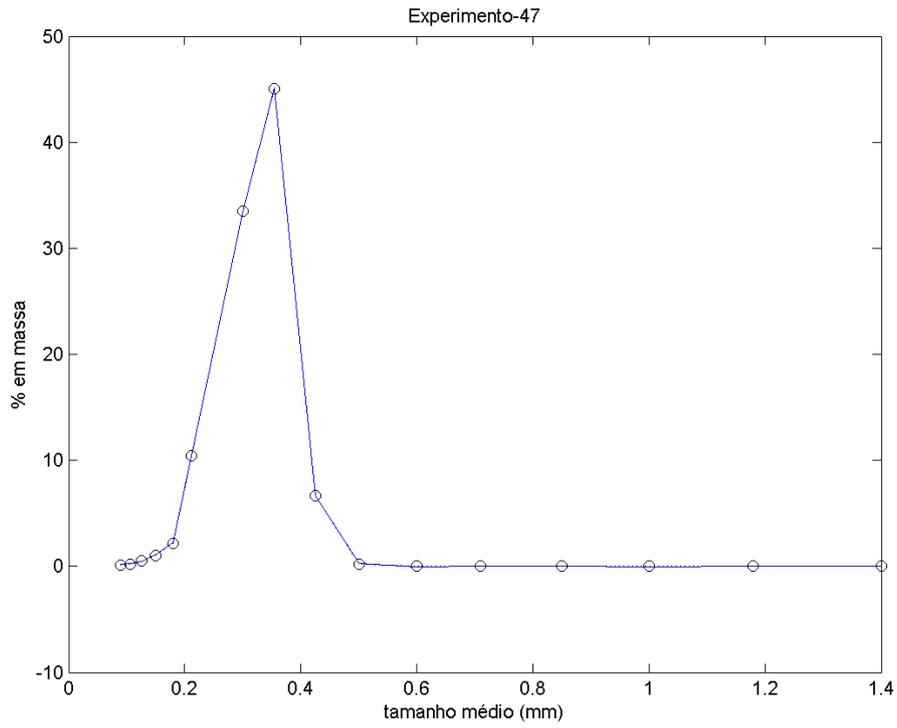
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-46: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 46.



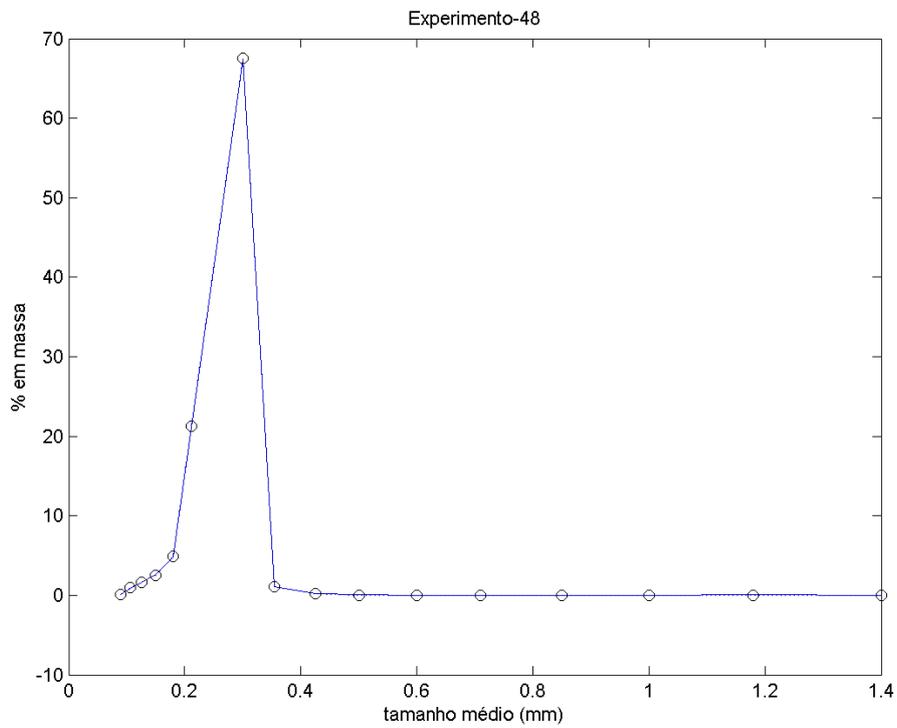
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-47: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 47.



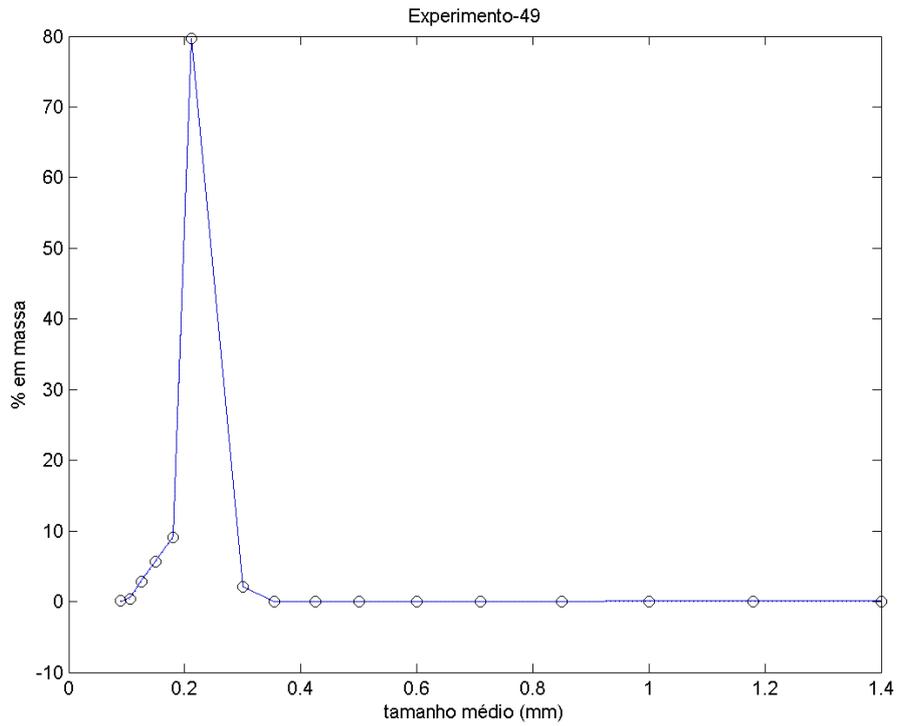
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-48: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 48.



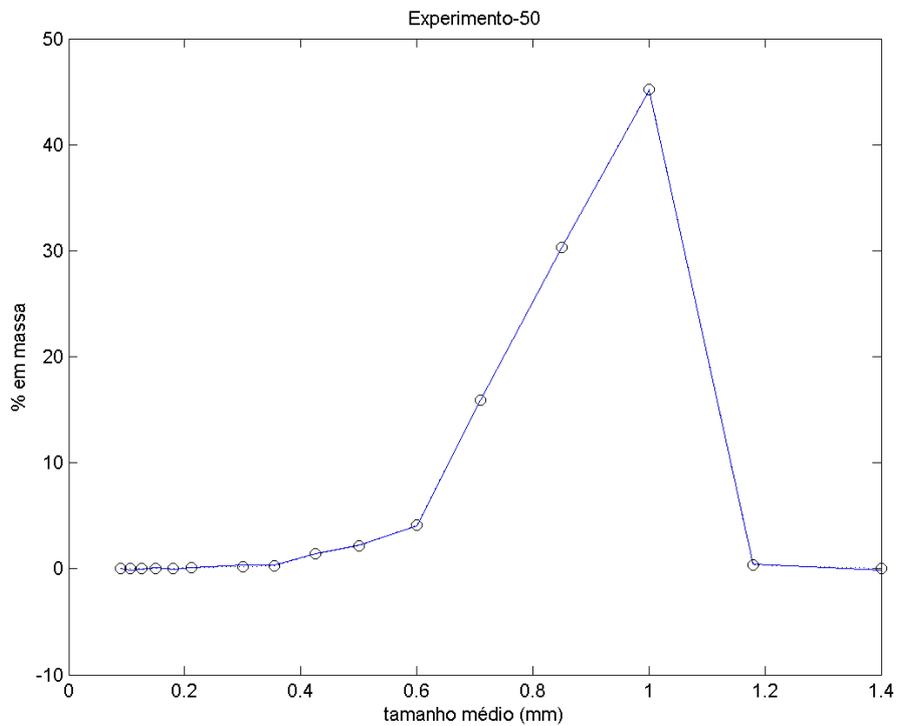
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-49: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 49.



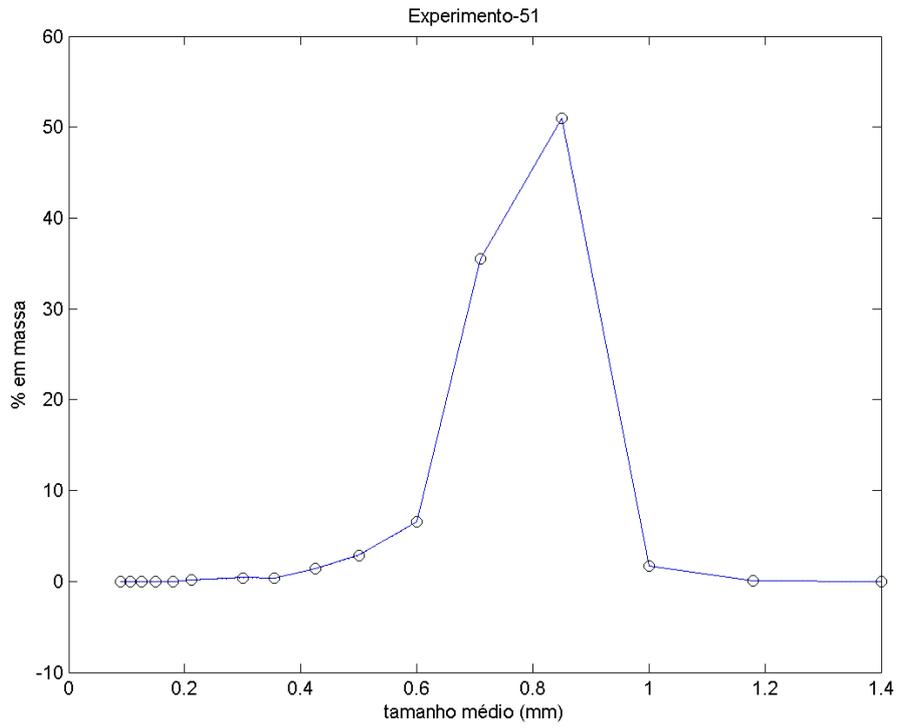
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-50: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 50.



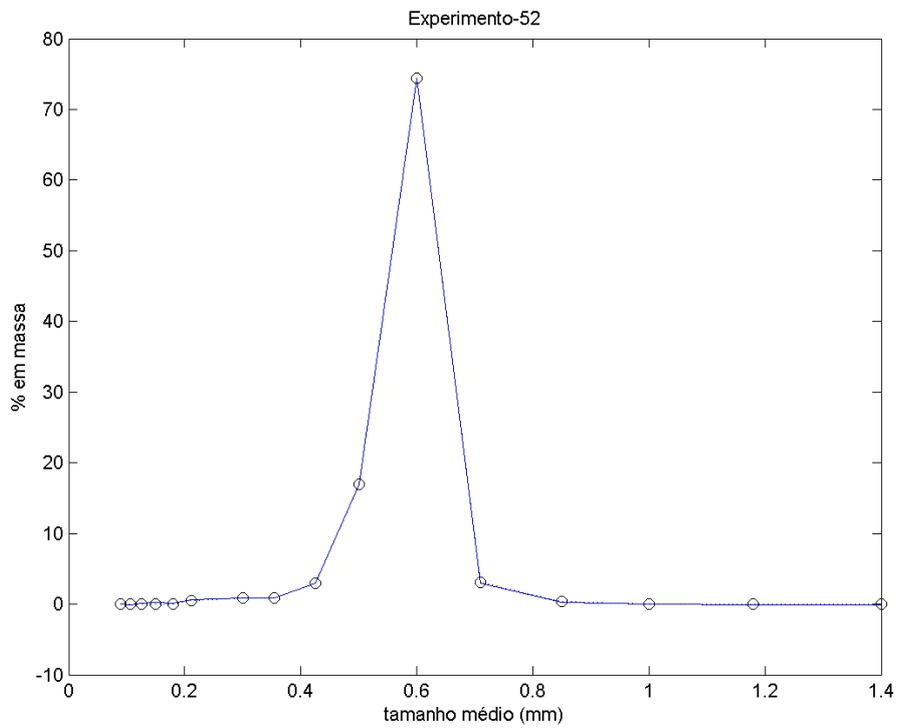
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-51: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 51.



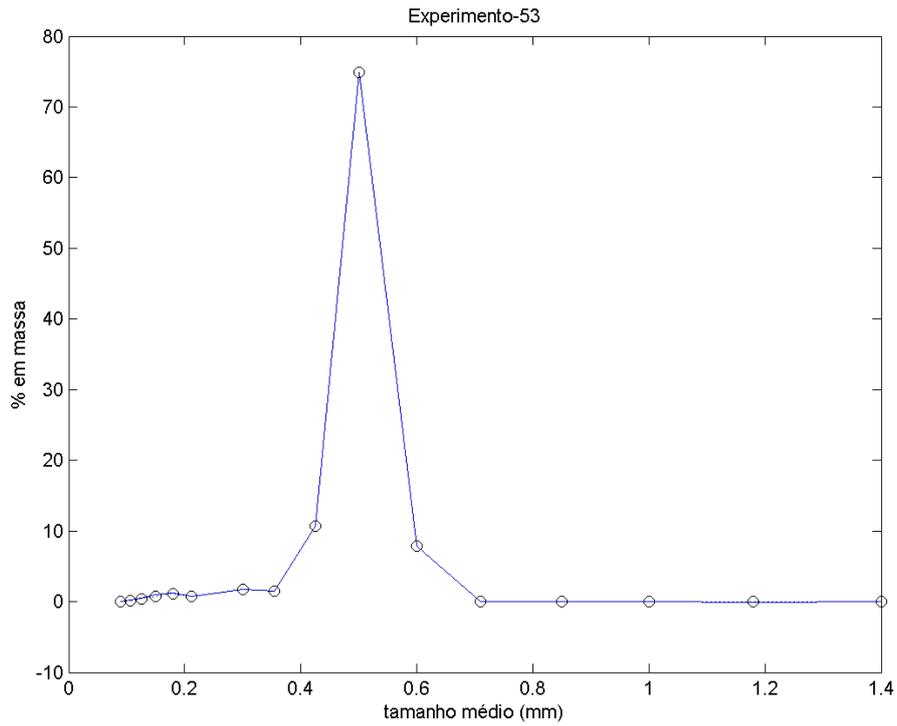
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-52: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 52.



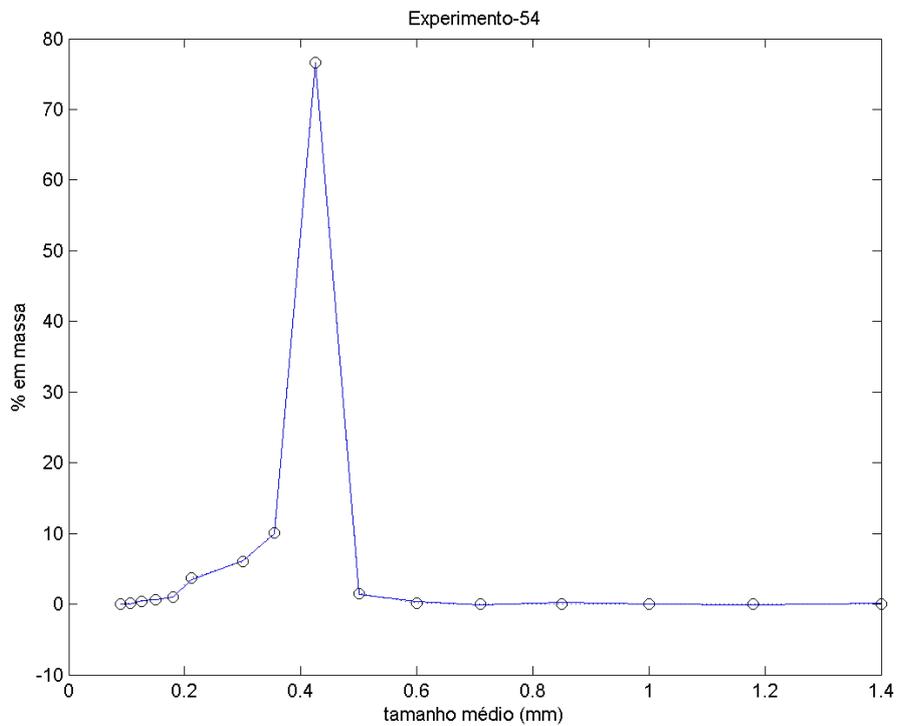
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-53: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 53.



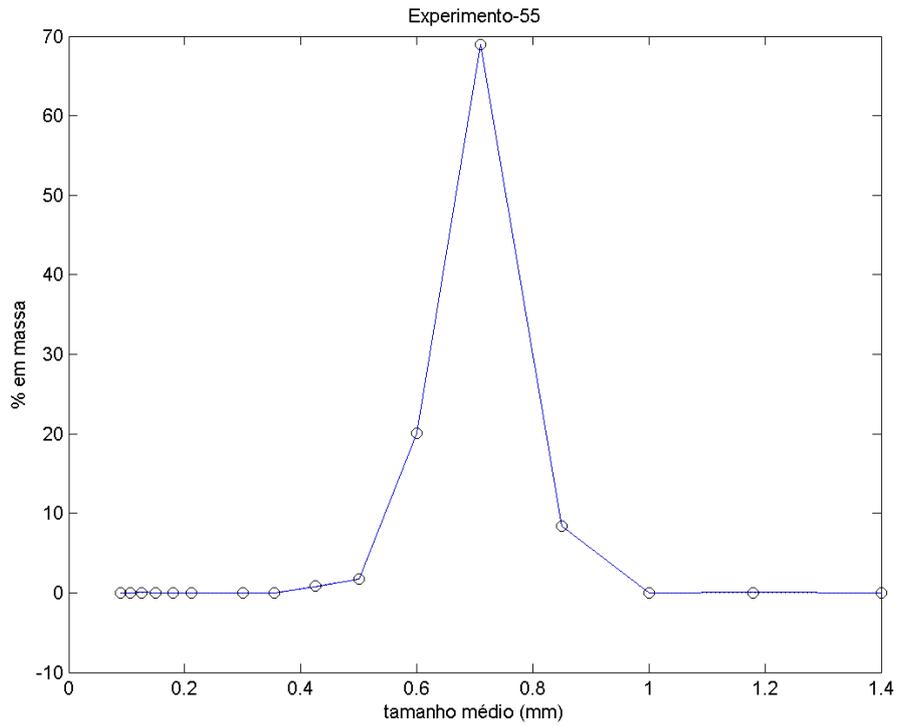
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-54: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 54.



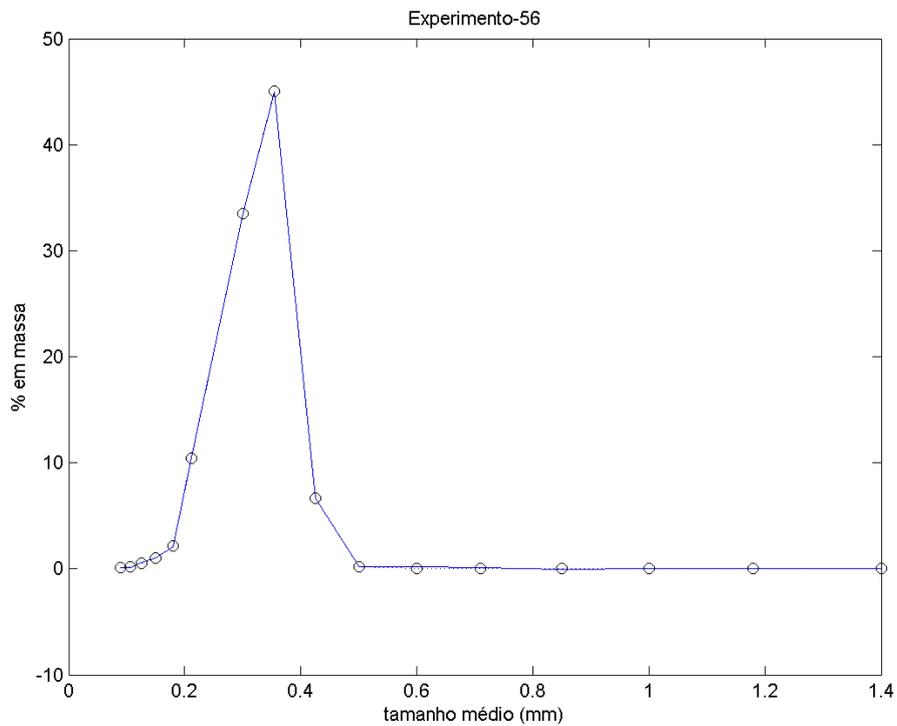
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-55: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 55.



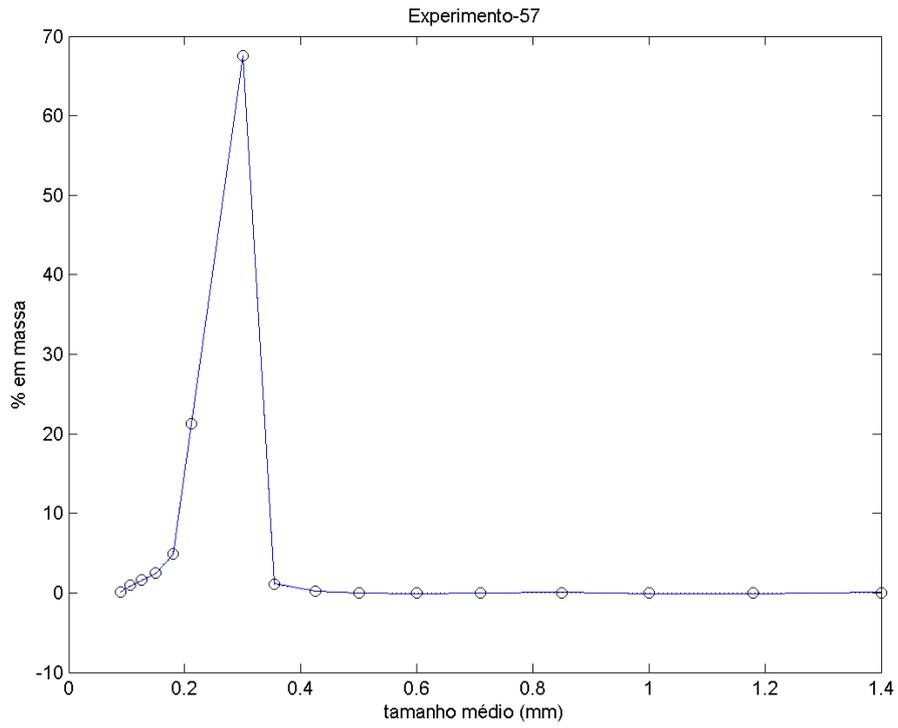
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-56: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 56.



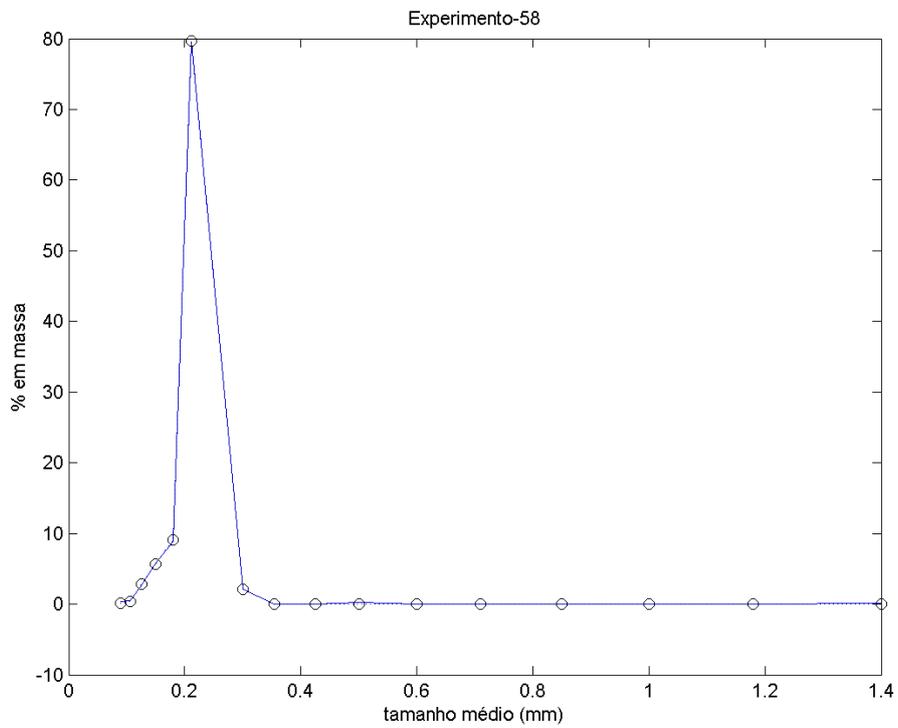
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-57: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 57.



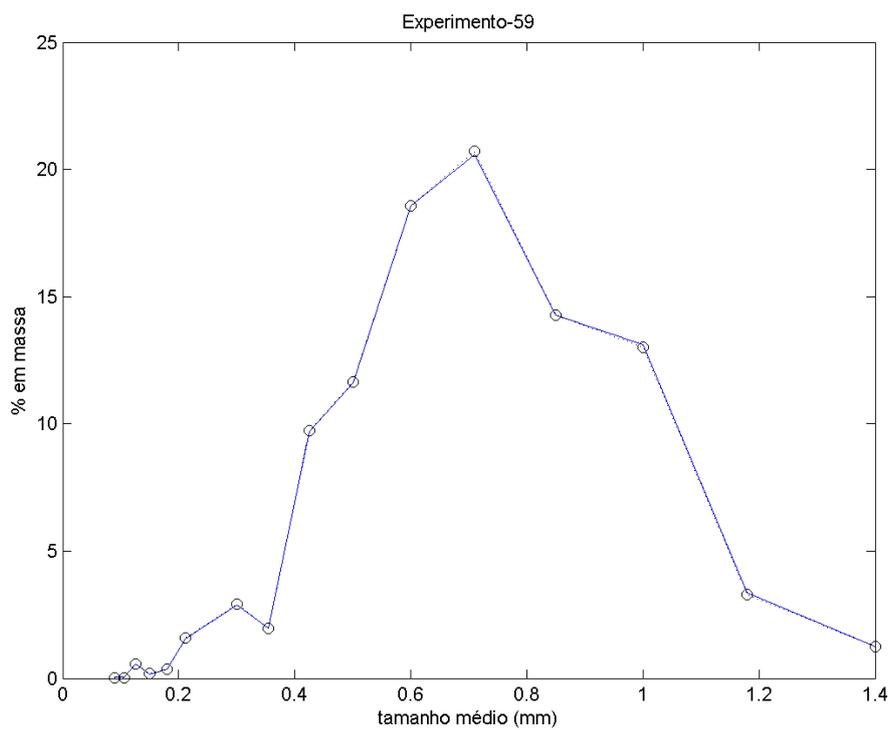
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-58: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 58.



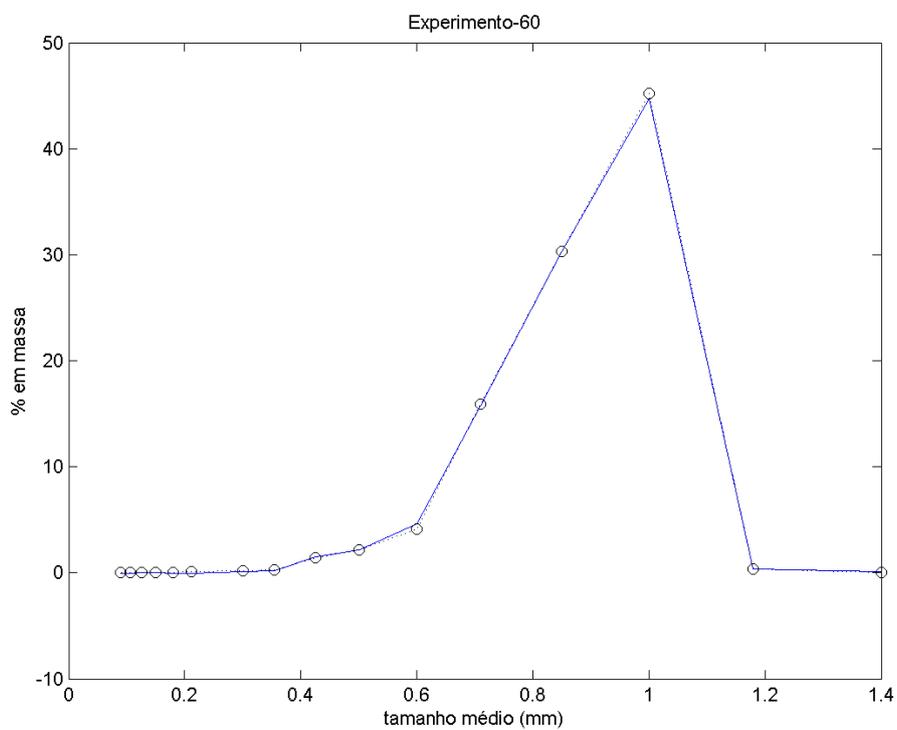
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-59: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 59.



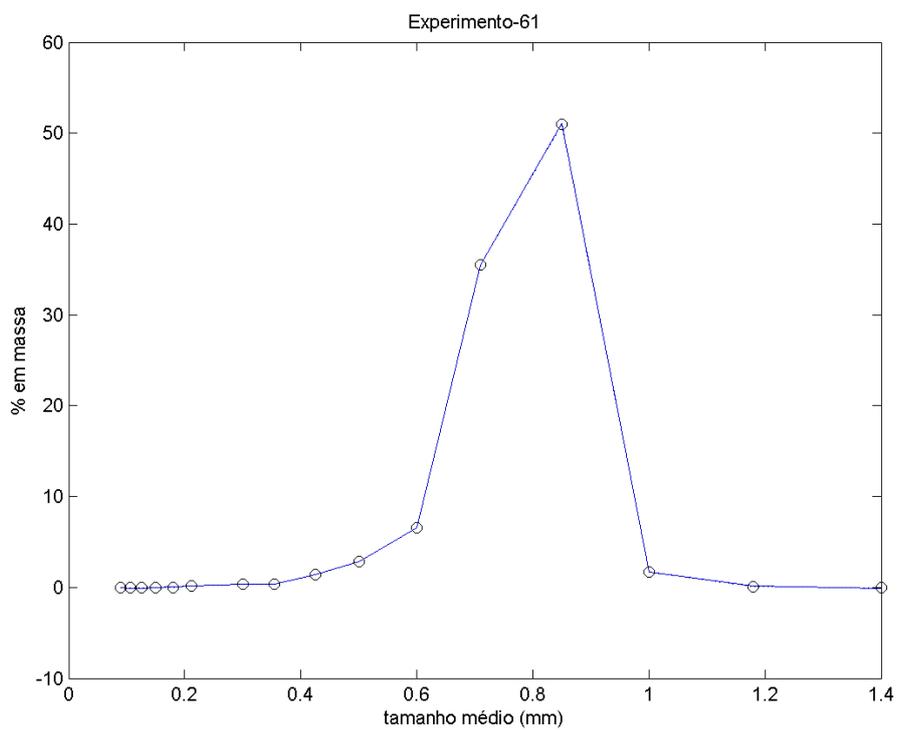
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-60: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 60.



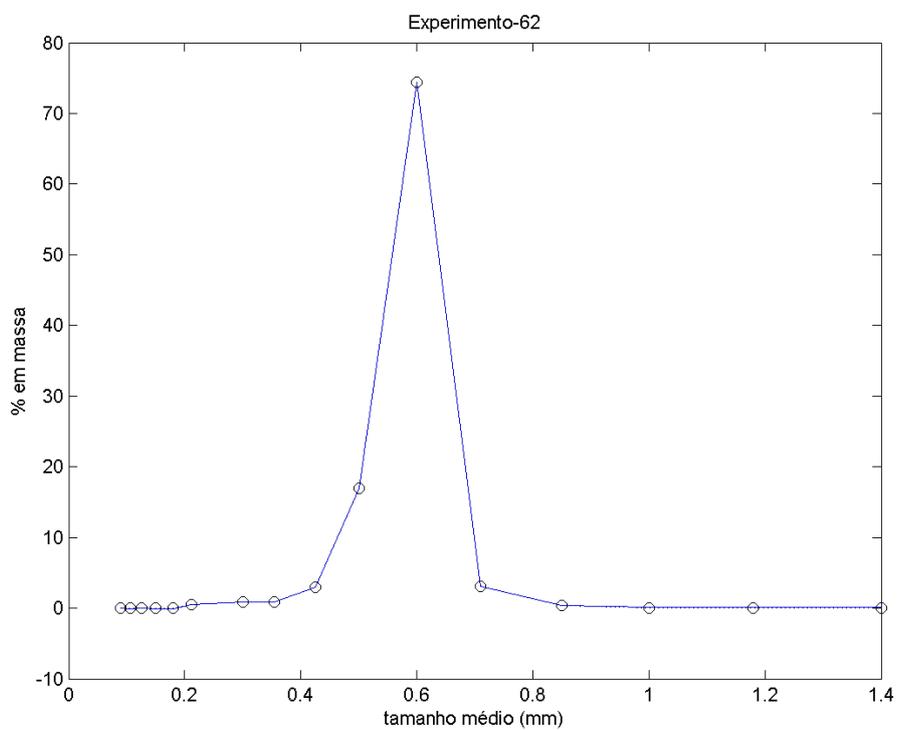
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-61: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 61.



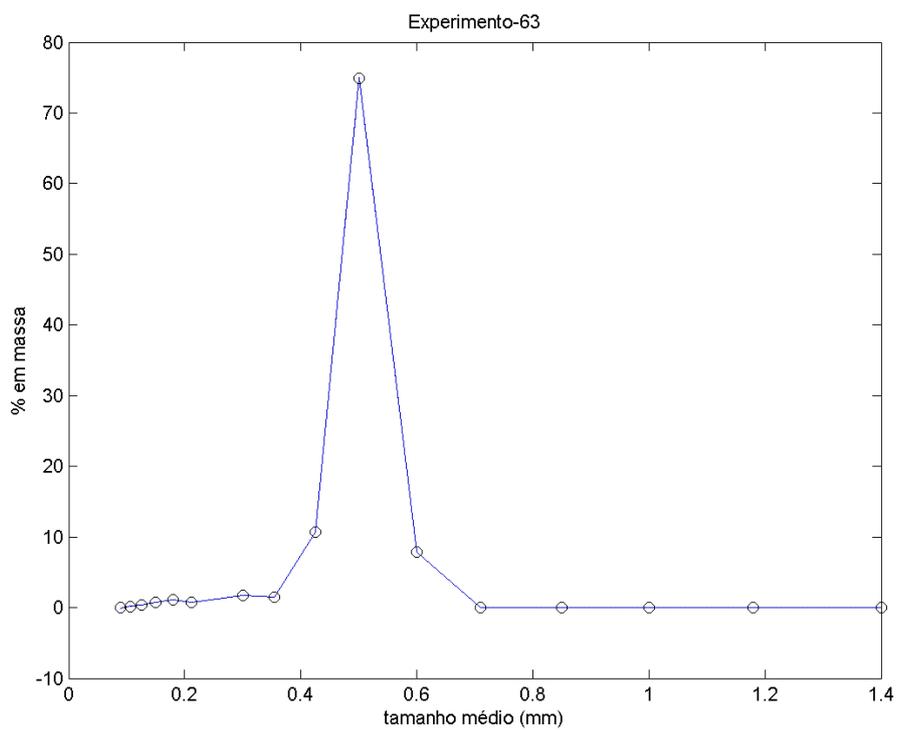
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-62: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 62.



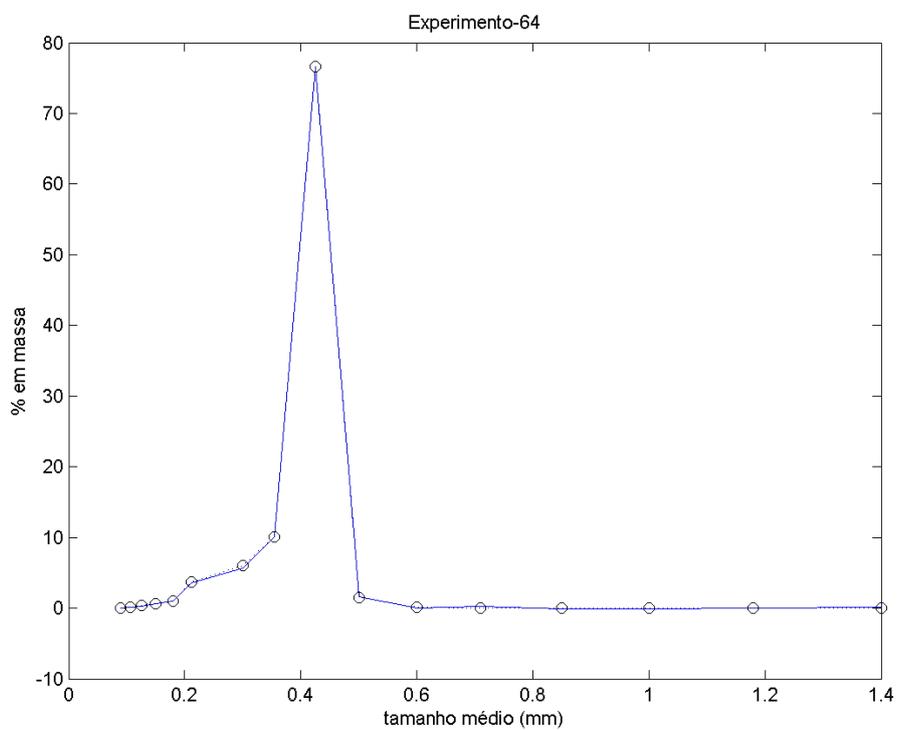
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-63: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 63.



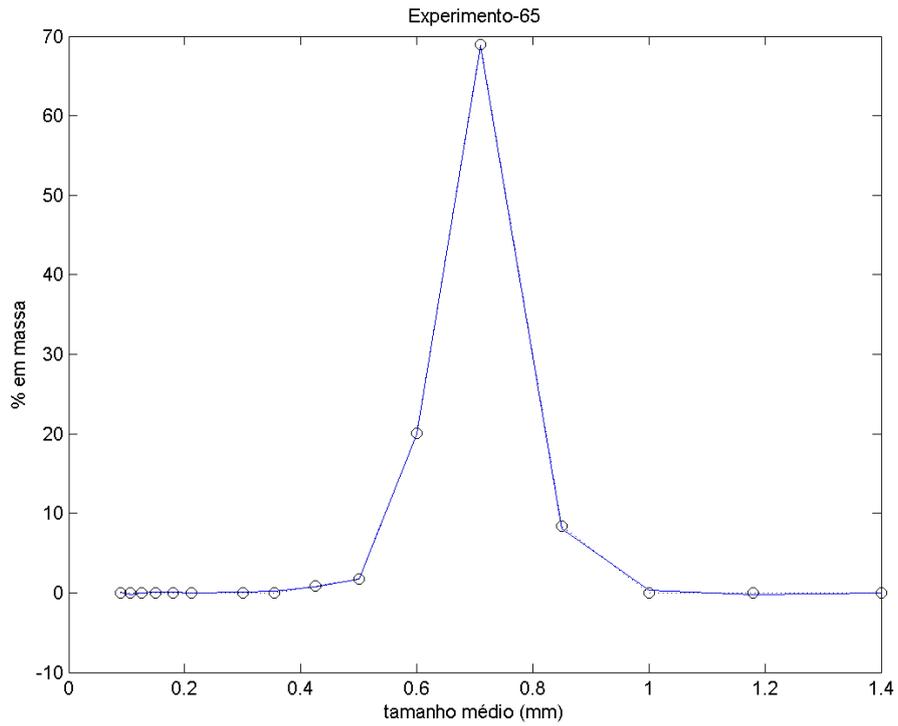
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-64: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 64.



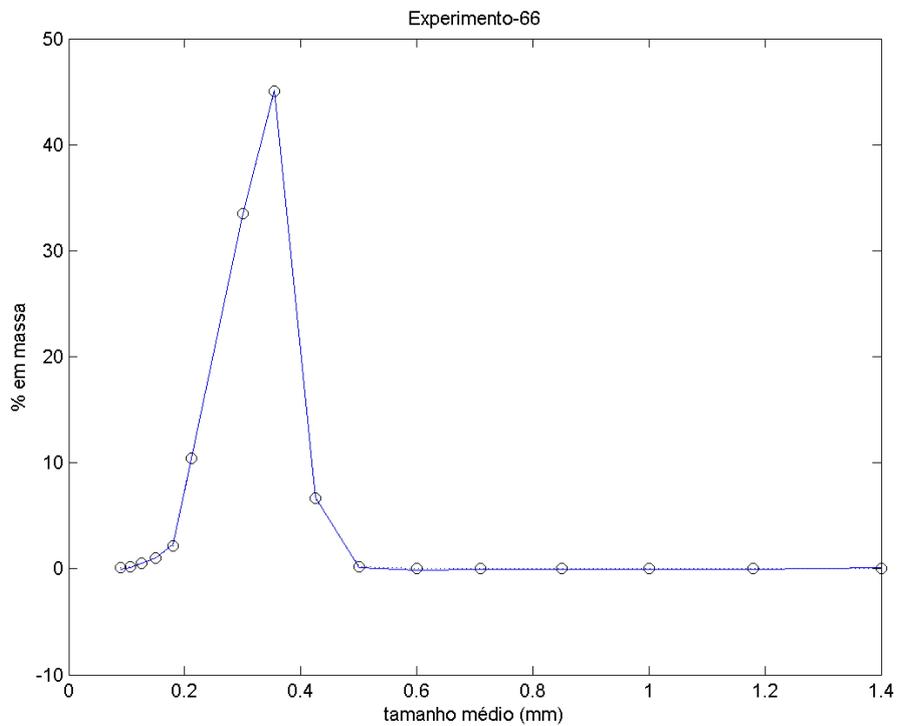
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-65: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 65.



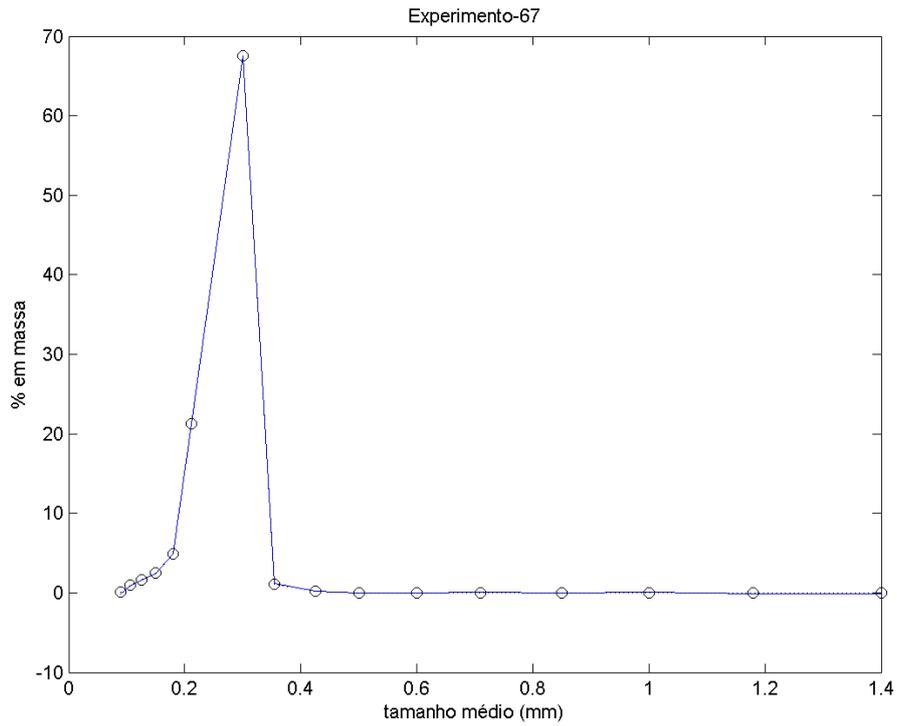
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-66: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 66.



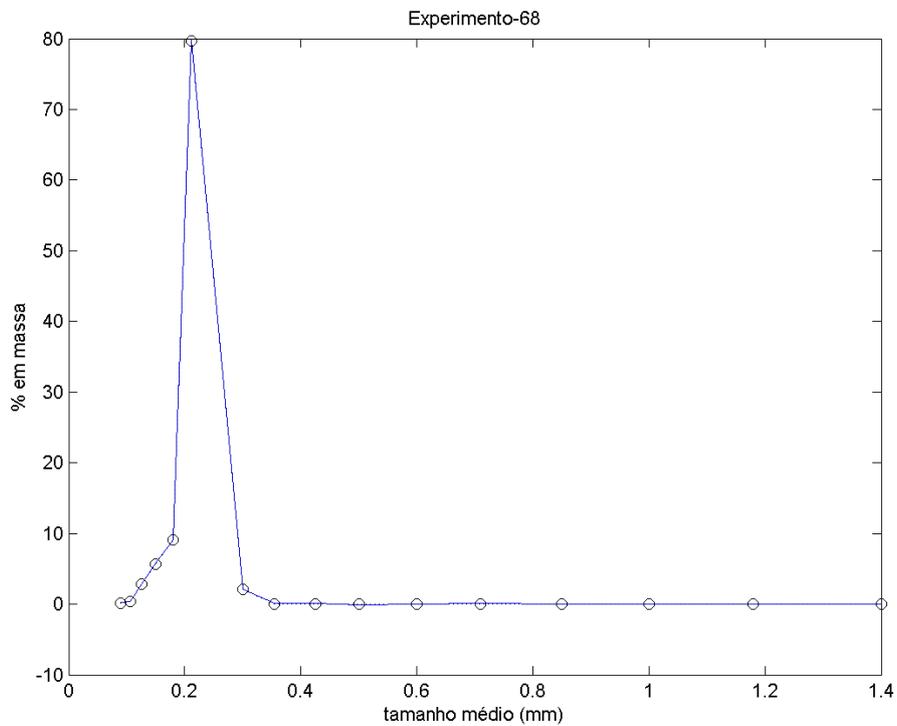
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-67: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 67.



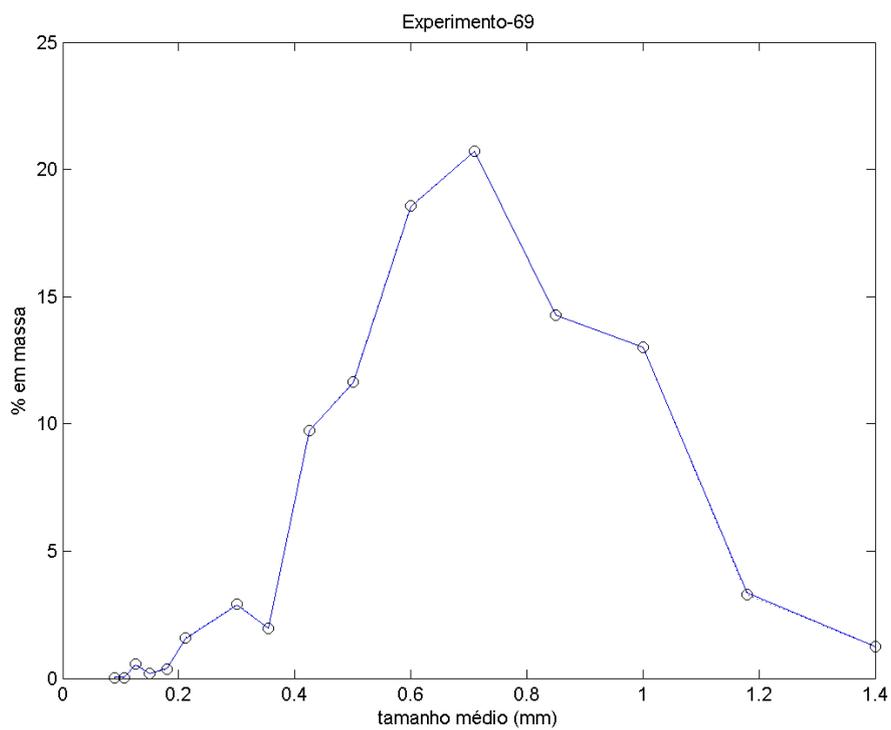
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-68: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 68.



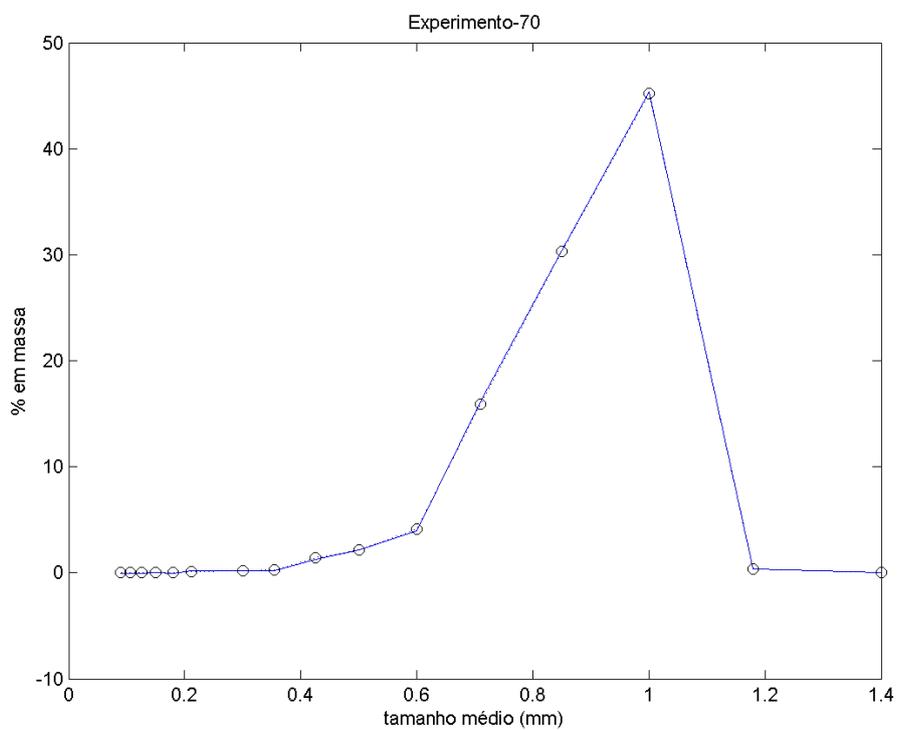
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-69: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 69.



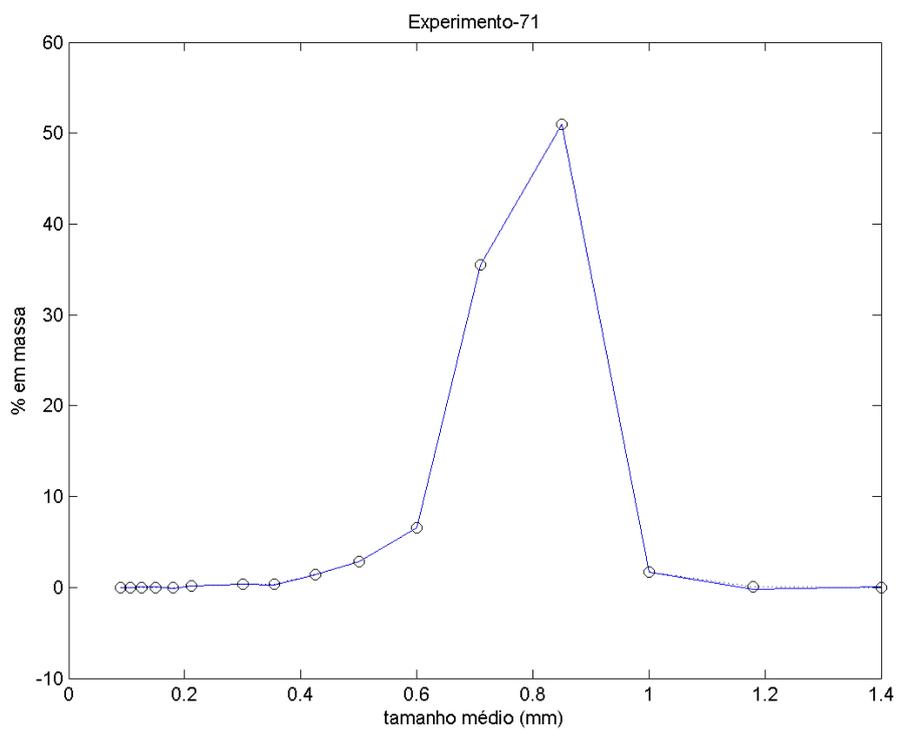
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-70: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 70.



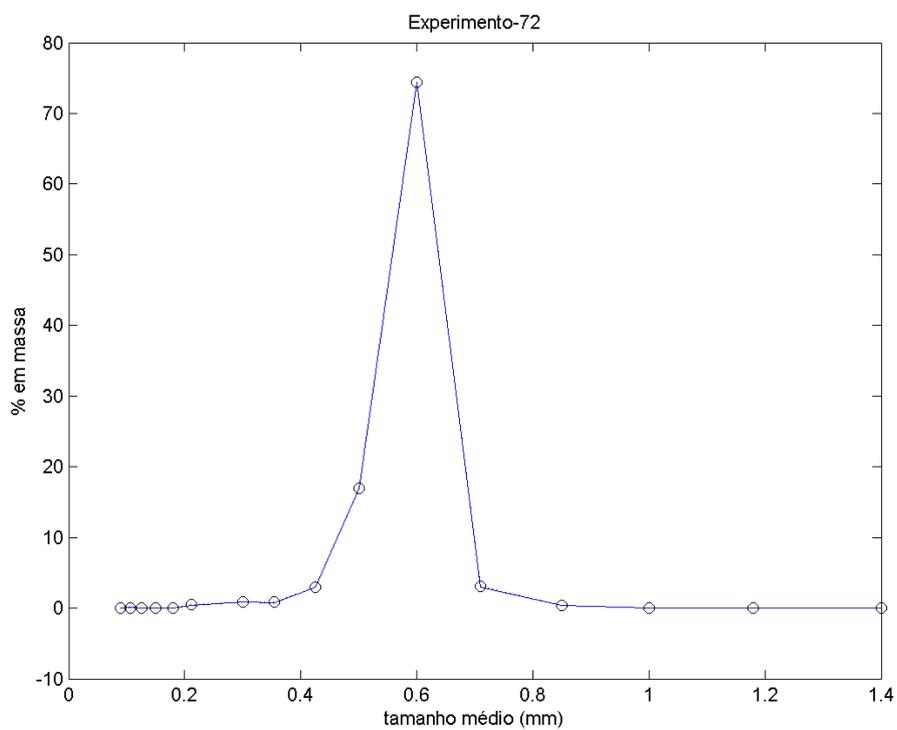
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-71: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 71.



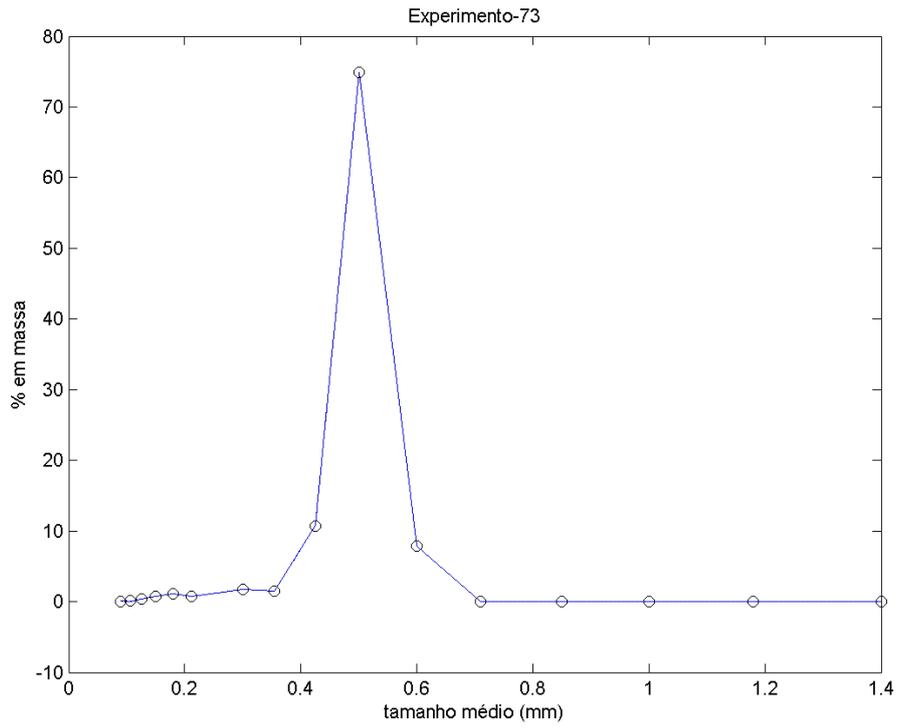
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-72: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 72.



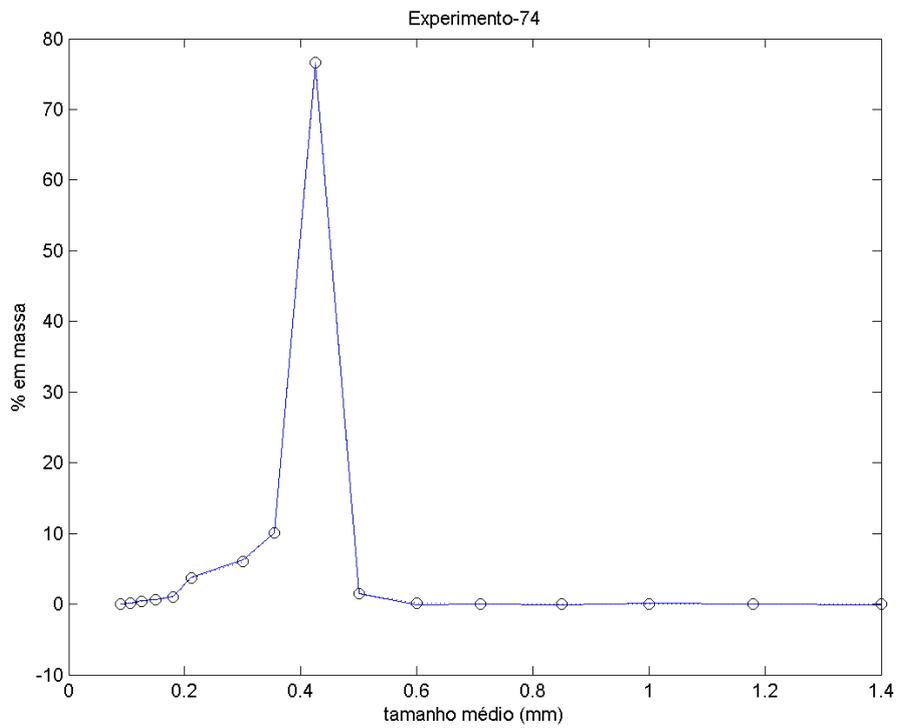
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-73: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 73.



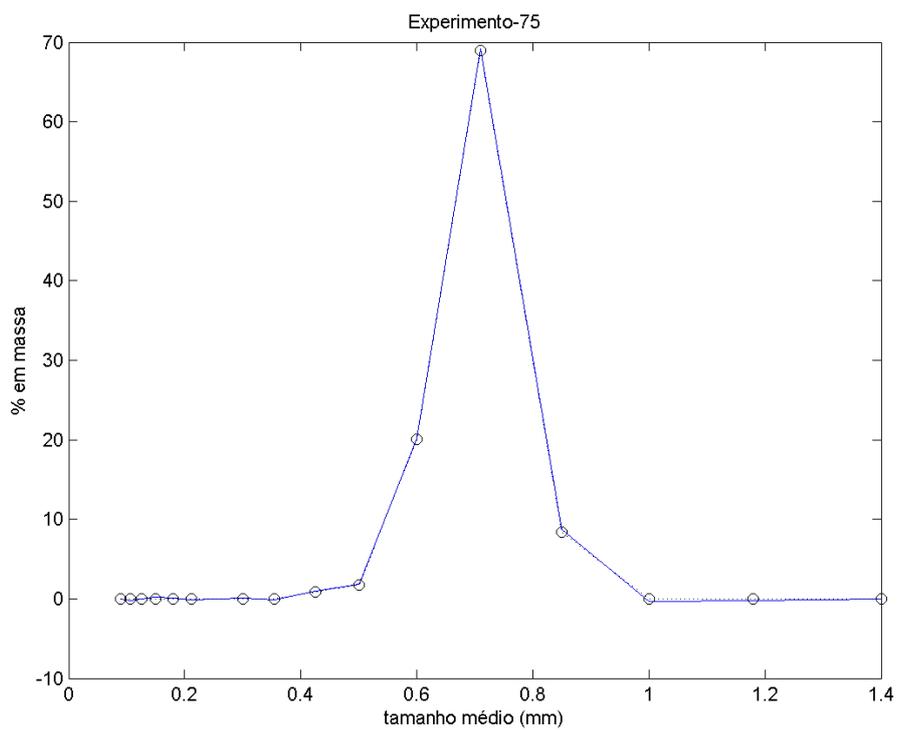
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-74: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 74.



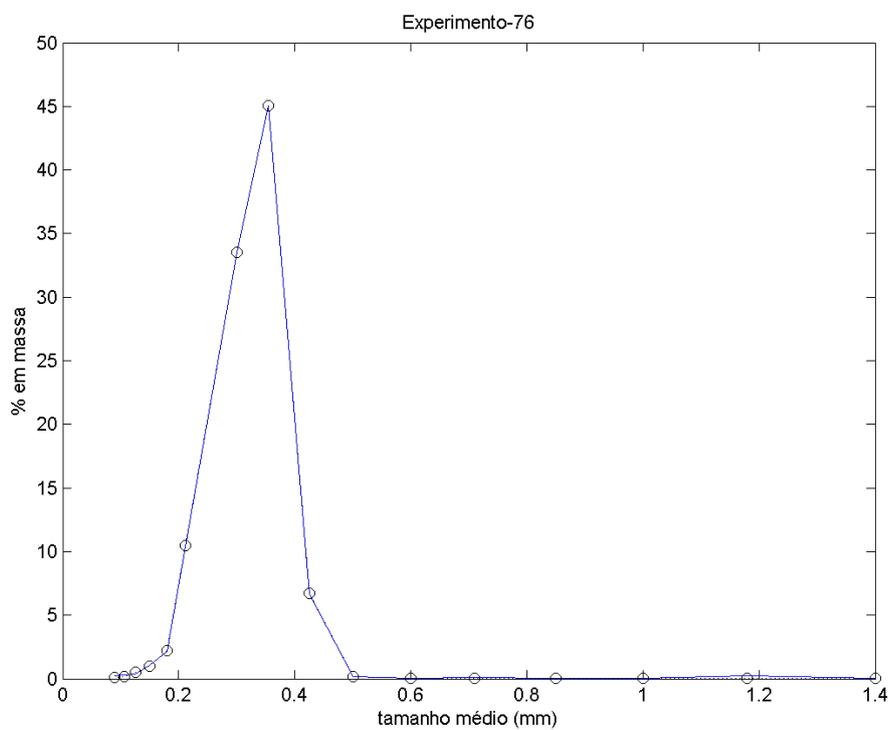
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-75: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 75.



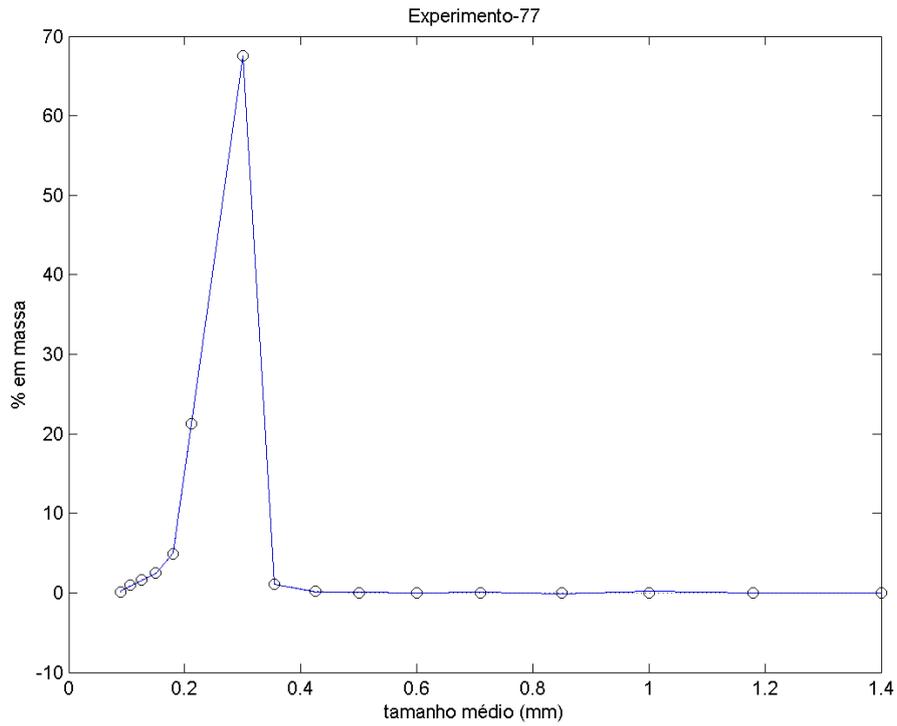
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-76: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 76.



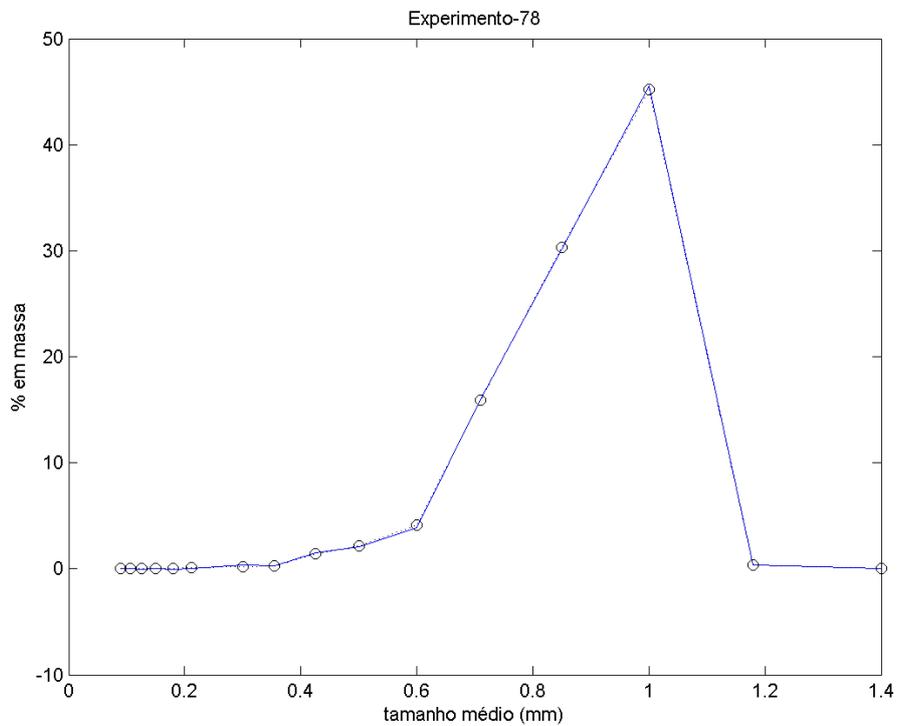
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-77: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 77.



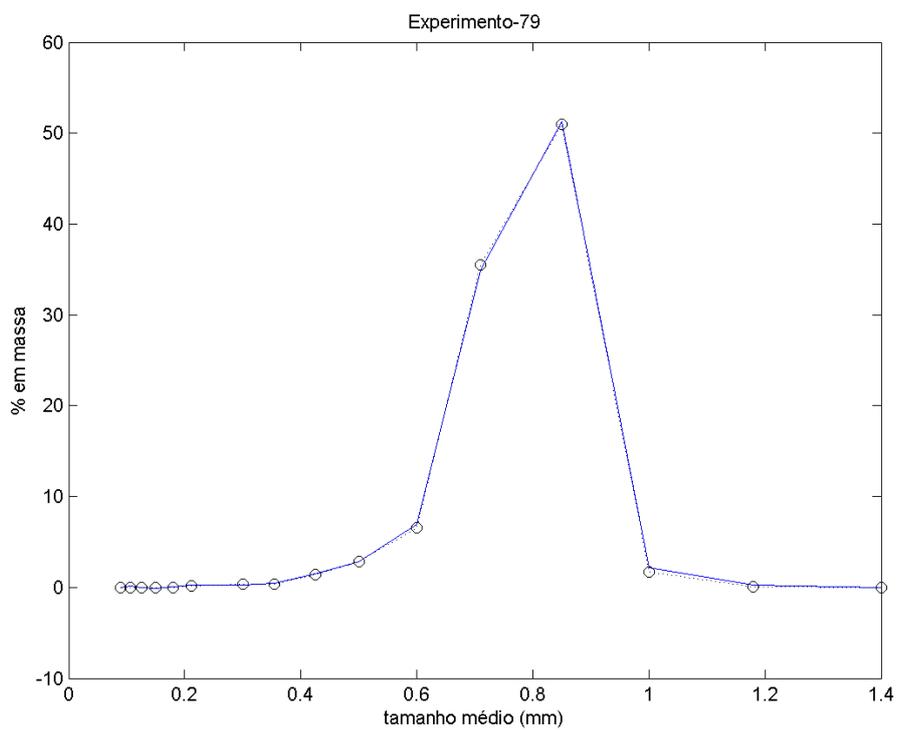
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-78: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 78.



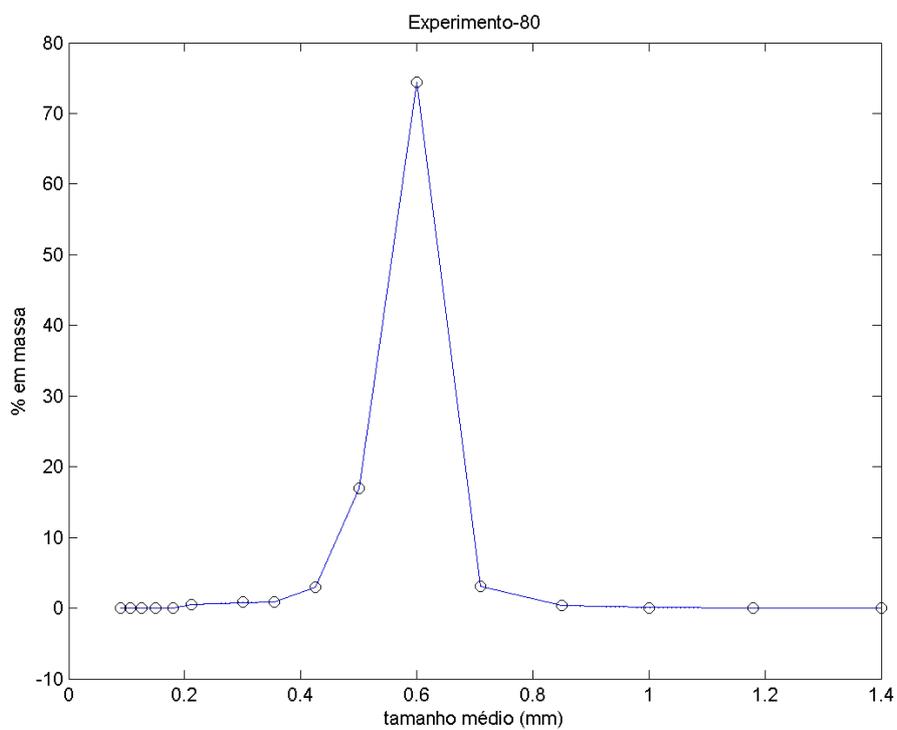
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-79: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 79.



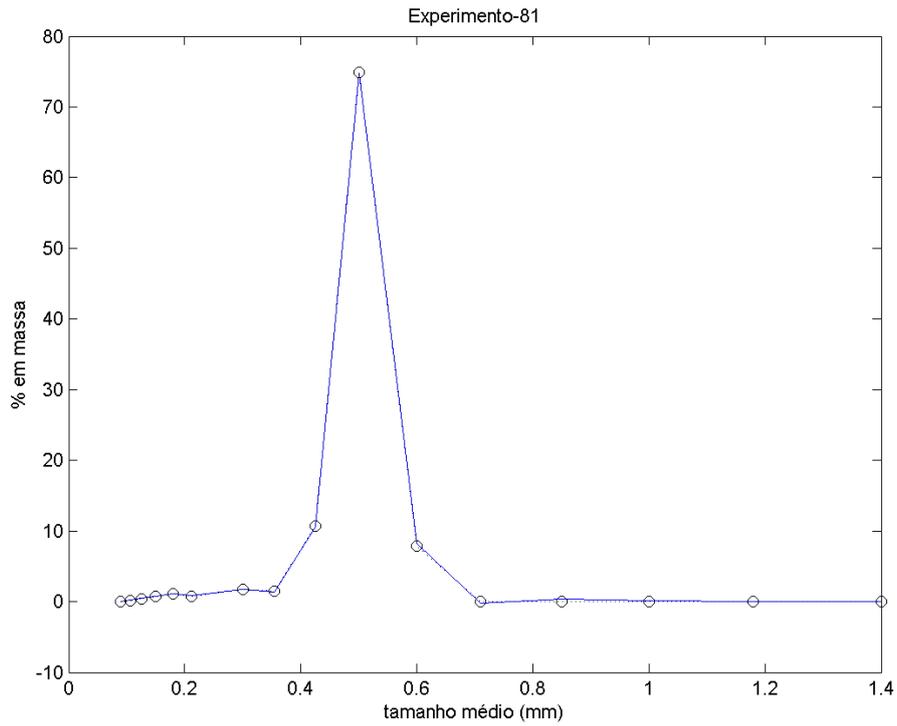
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-80: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 80.



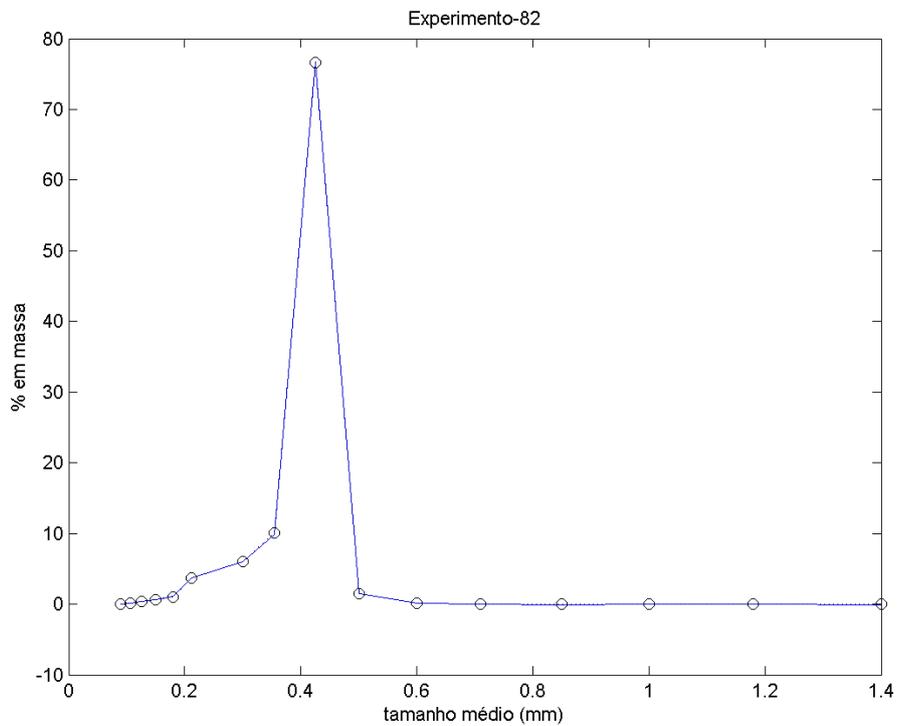
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-81: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 81.



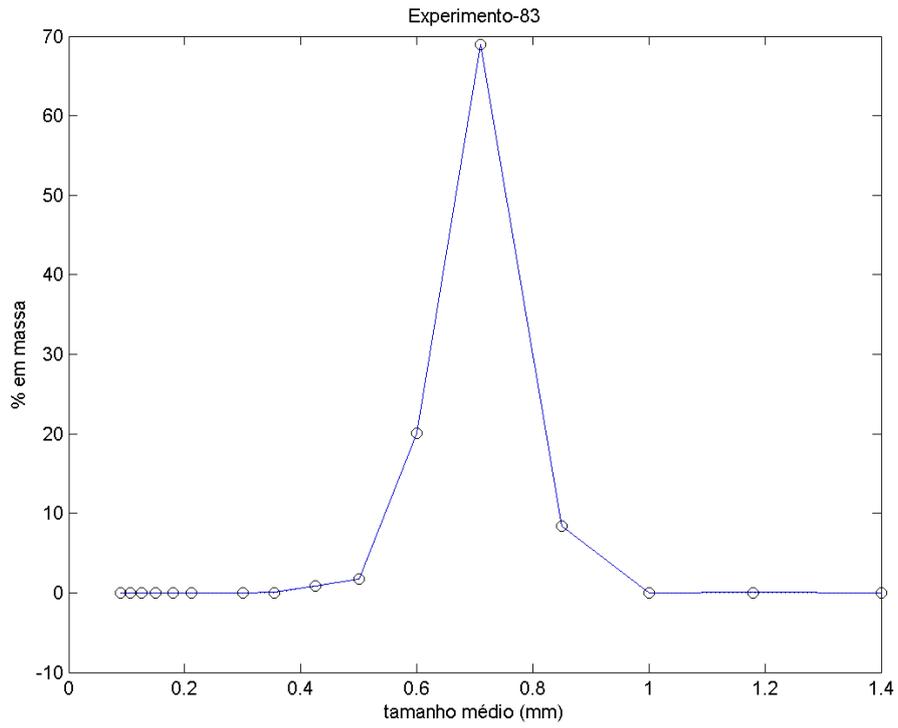
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-82: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 82.



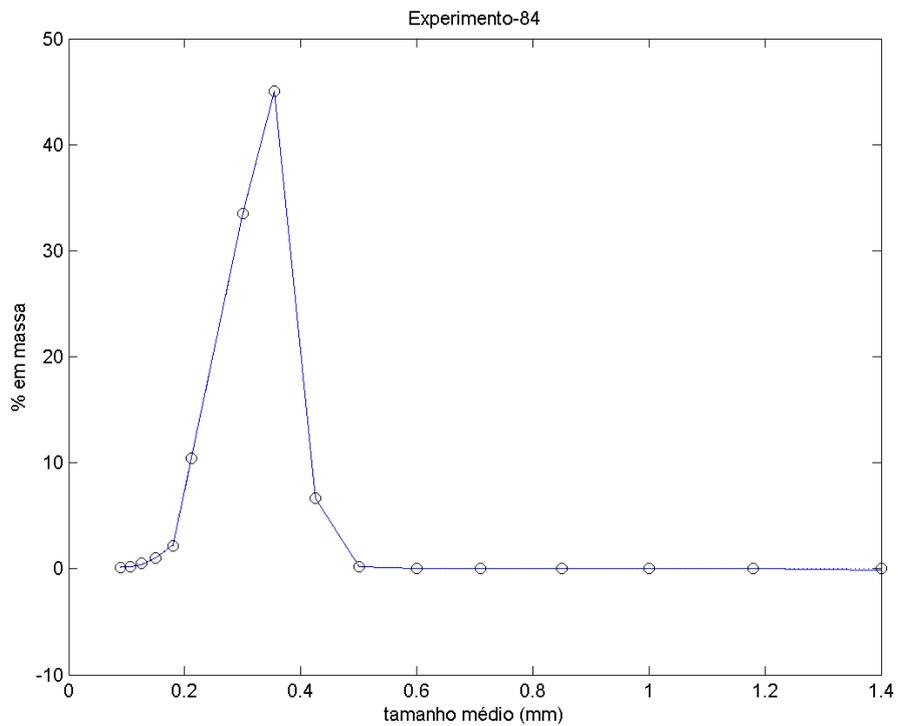
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-83: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 83.



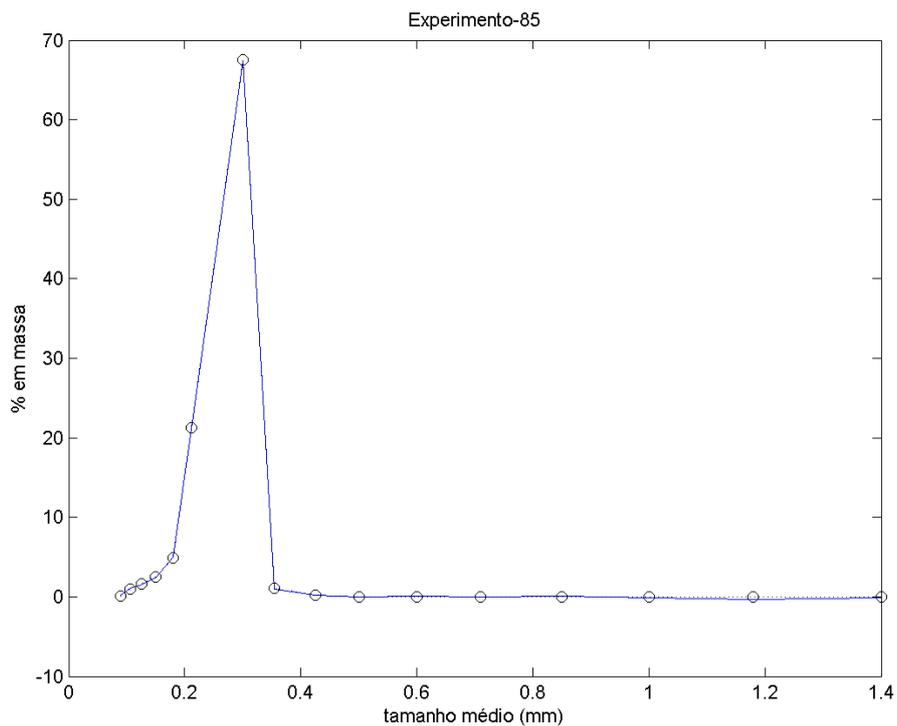
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-84: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 84.



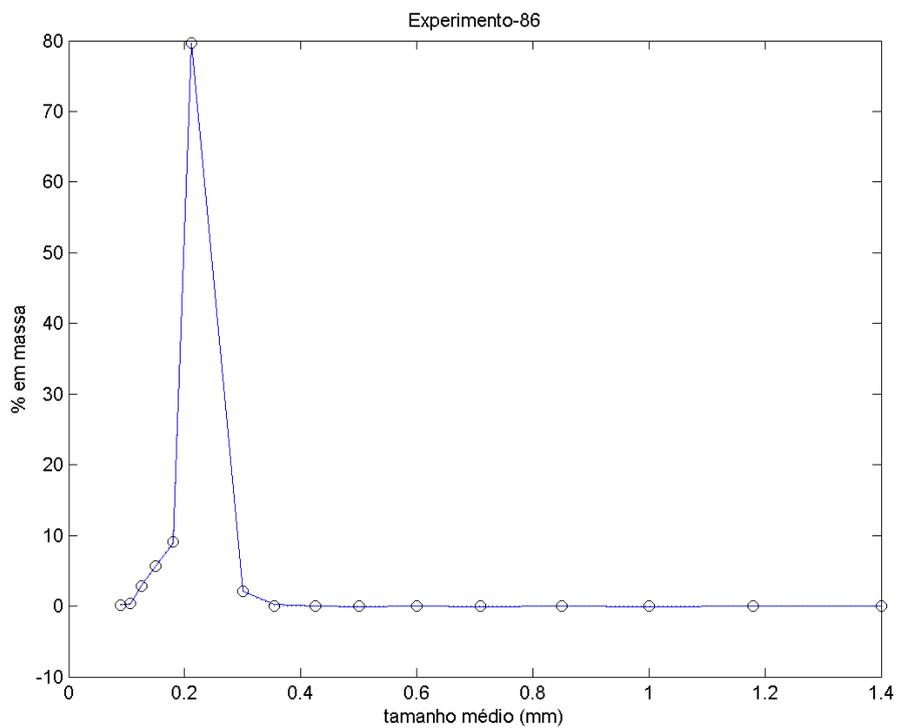
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-85: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 85.



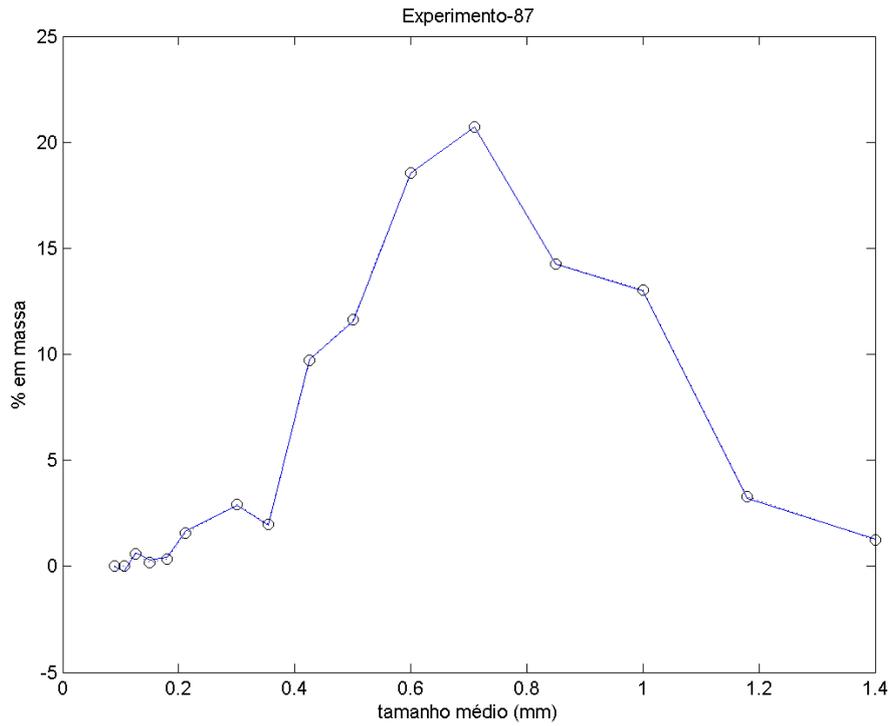
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-86: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 86.



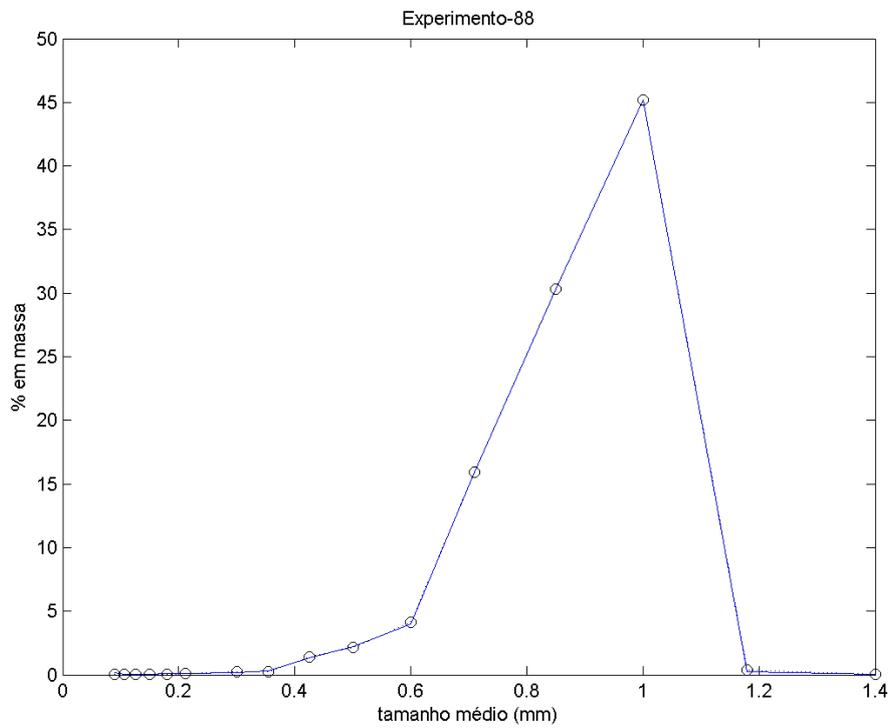
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-87: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 87.



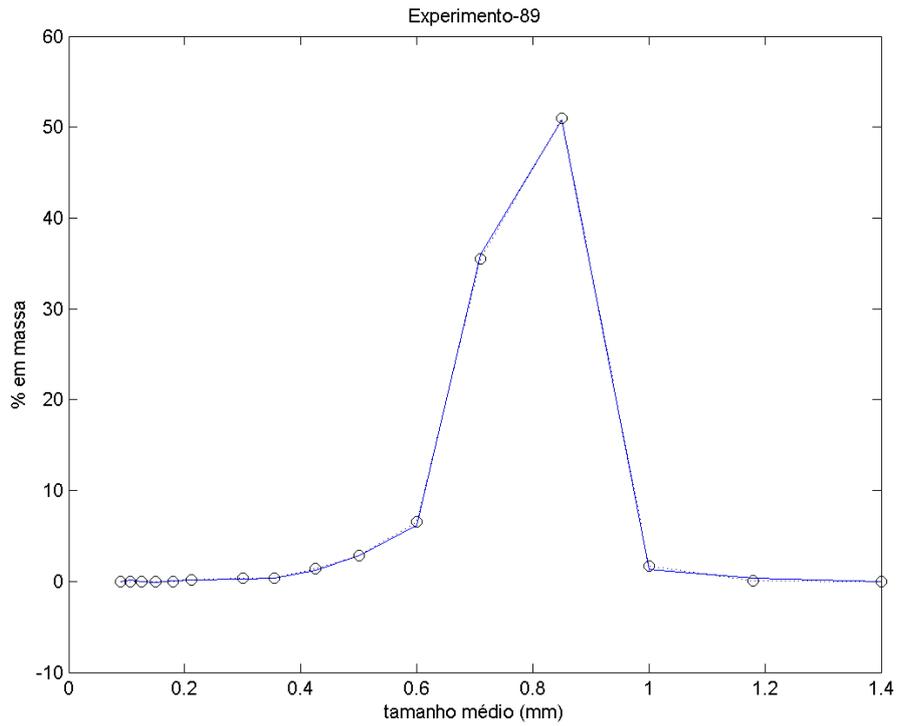
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-88: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 88.



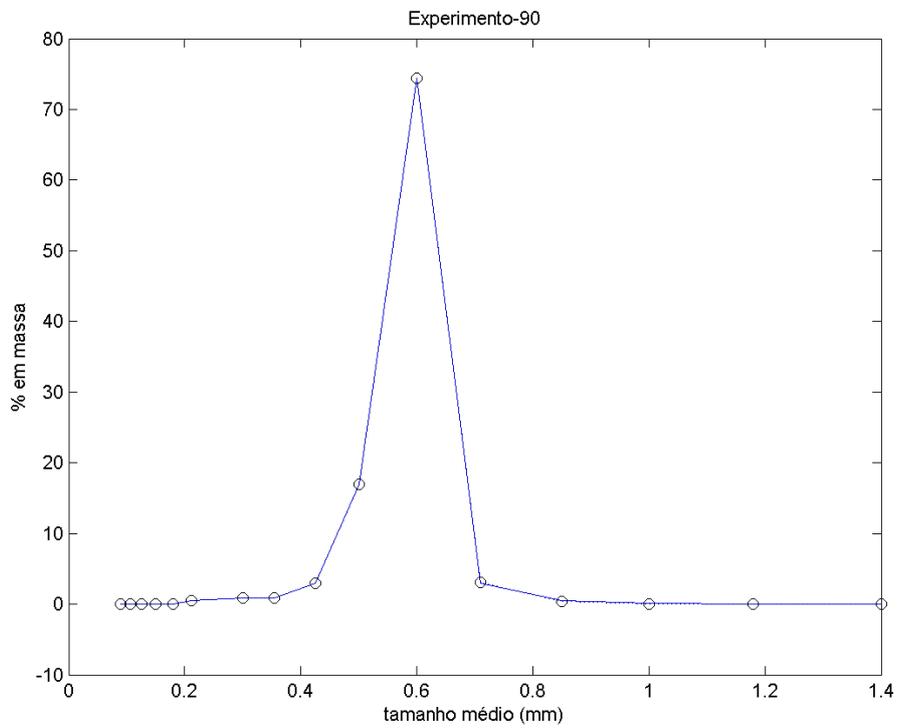
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-89: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 89.



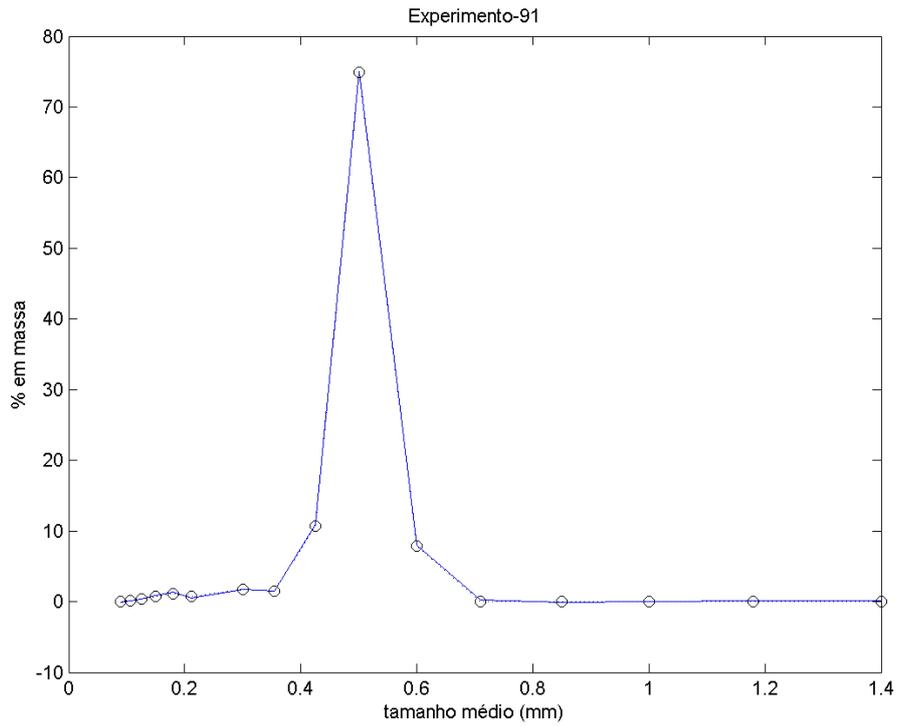
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-90: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 90.



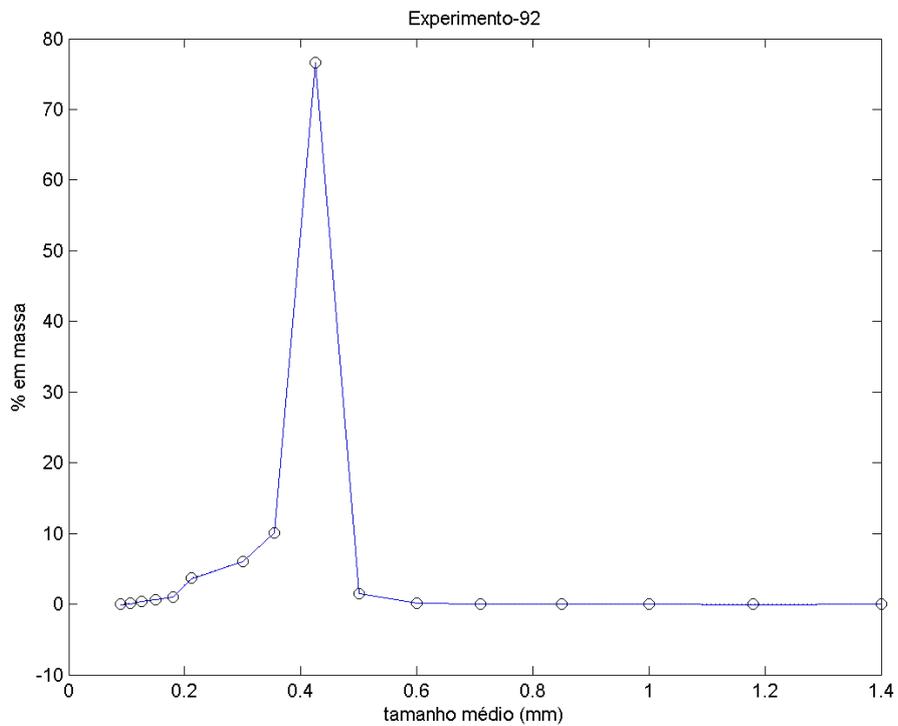
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-91: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 91.



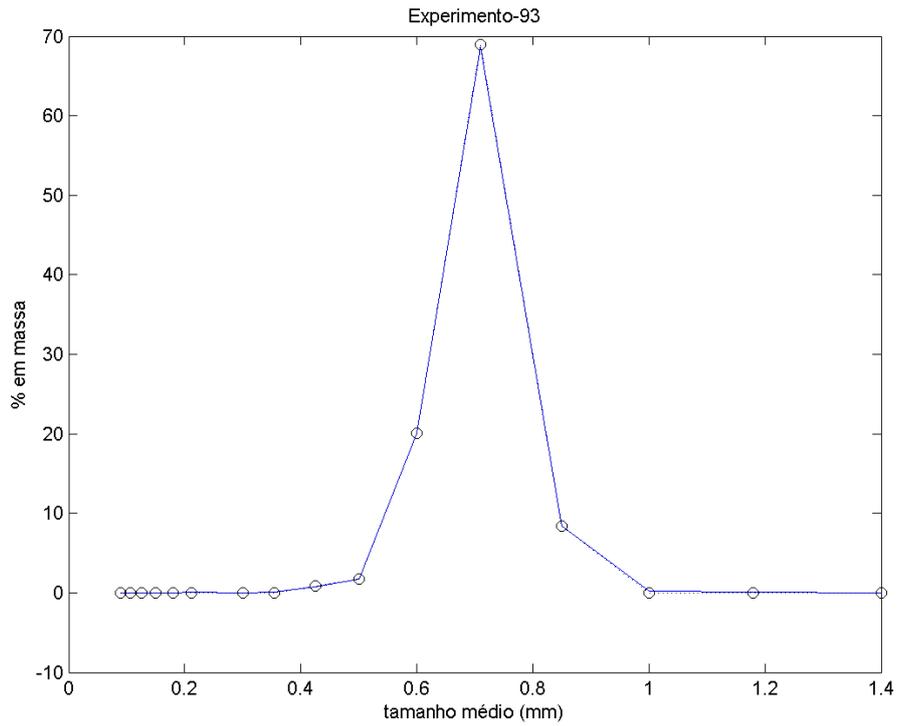
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-92: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 92.



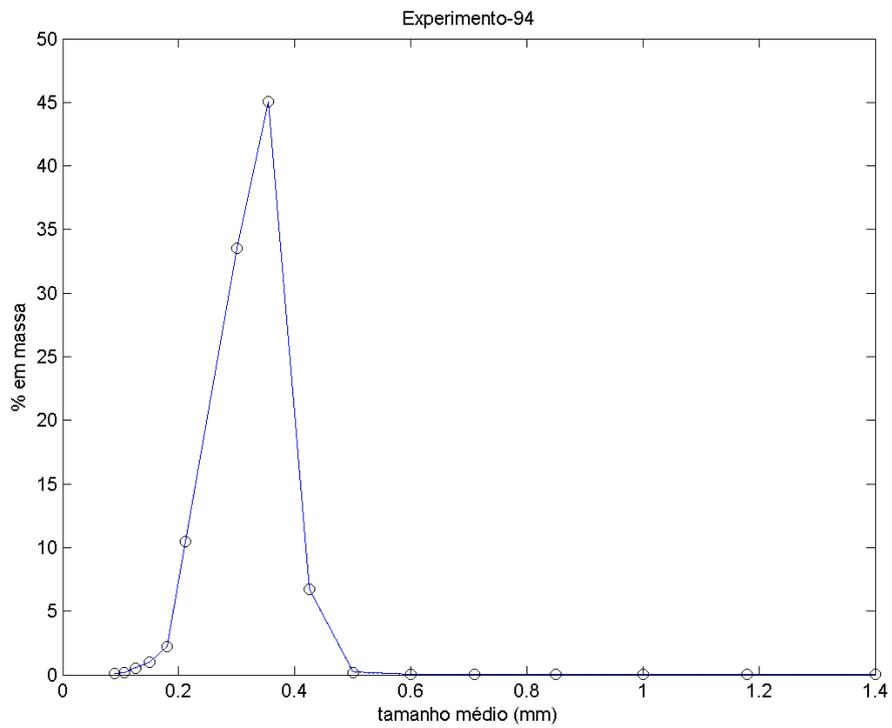
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-93: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 93.



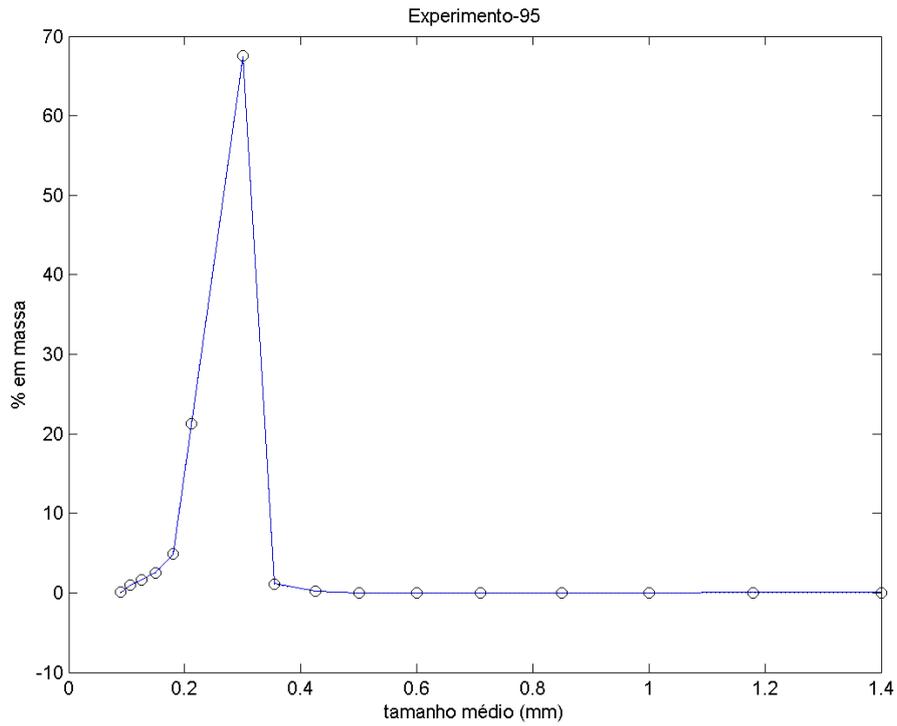
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-94: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 94.



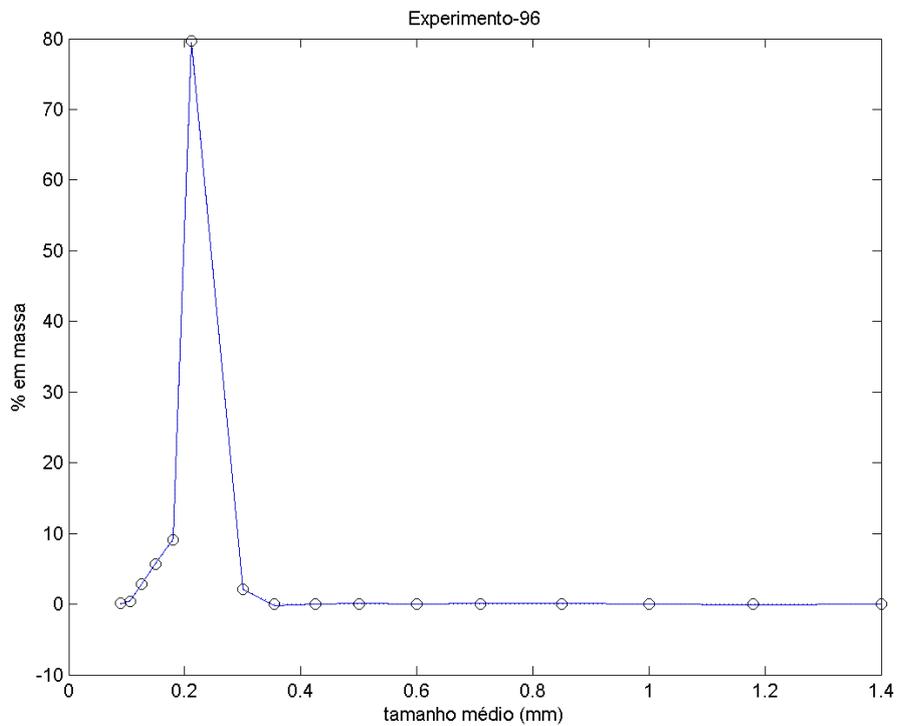
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-95: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 95.



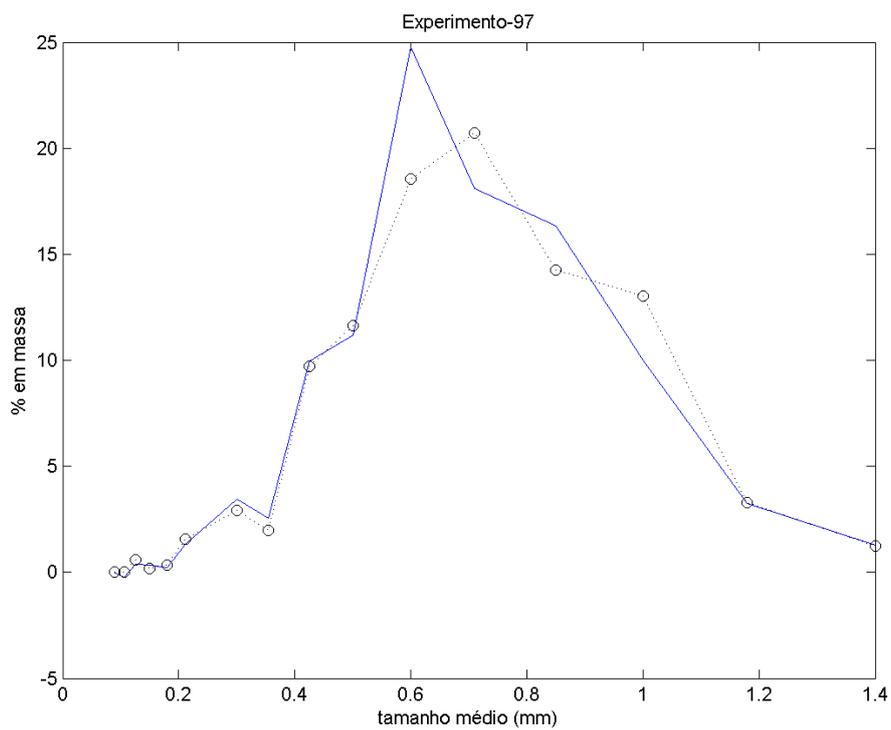
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-96: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 96.



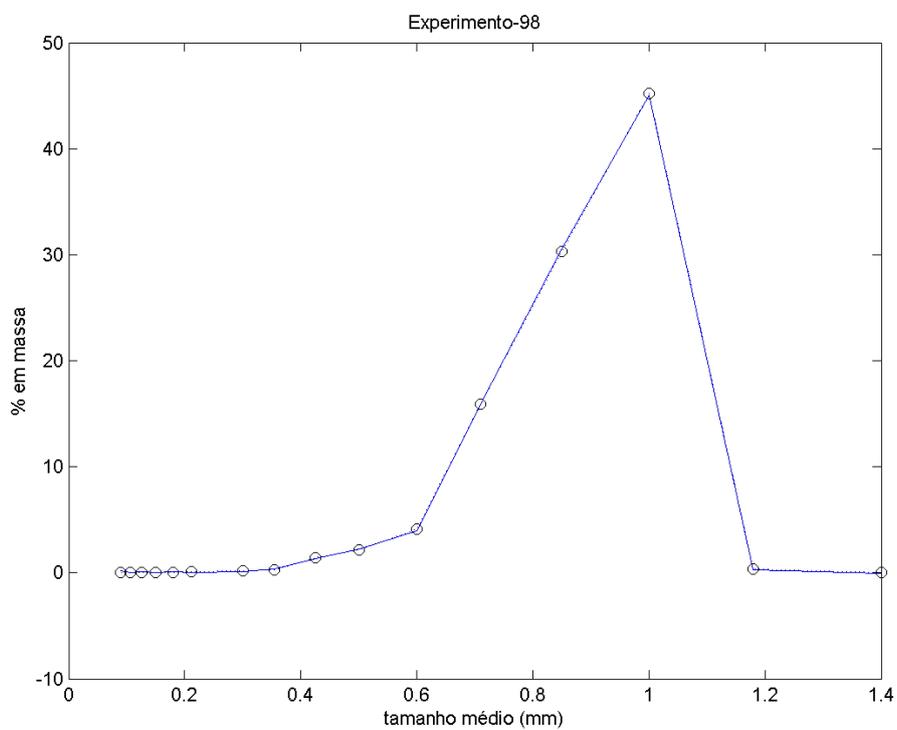
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-97: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 97.



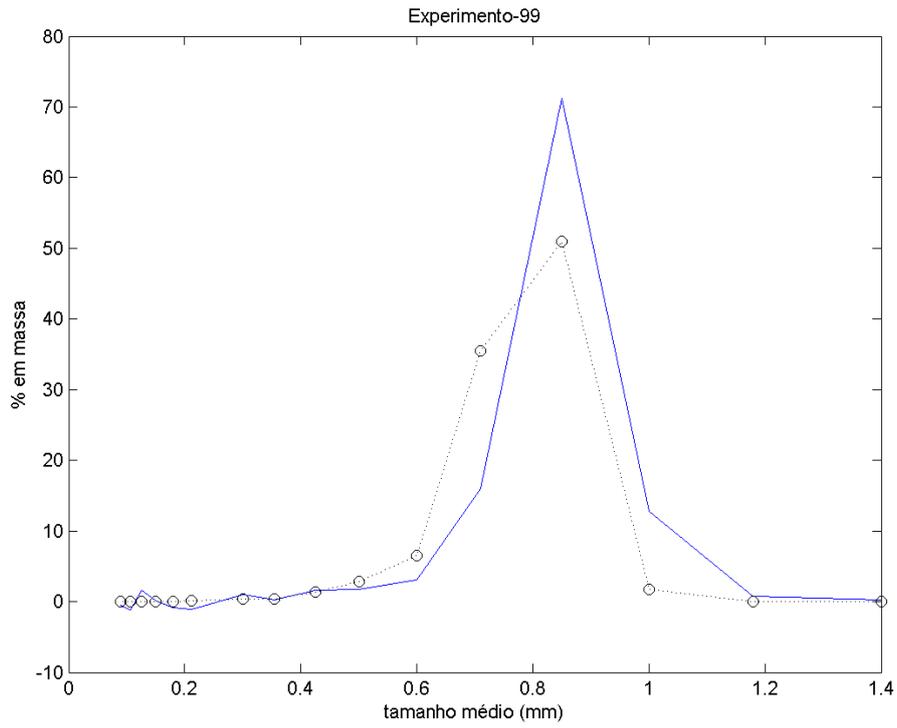
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-98: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 98.



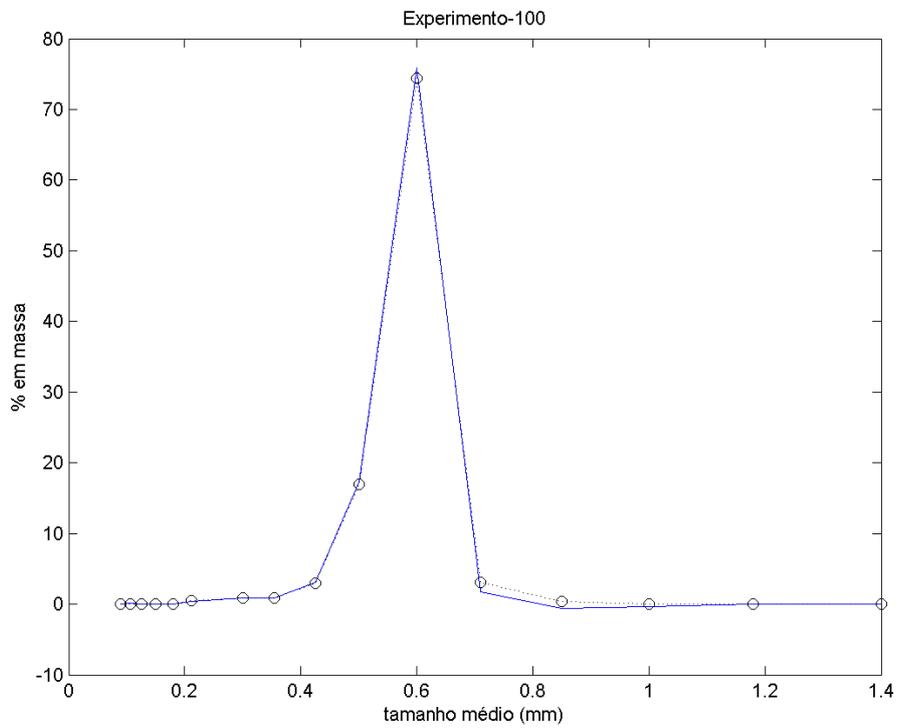
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-99: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 99.



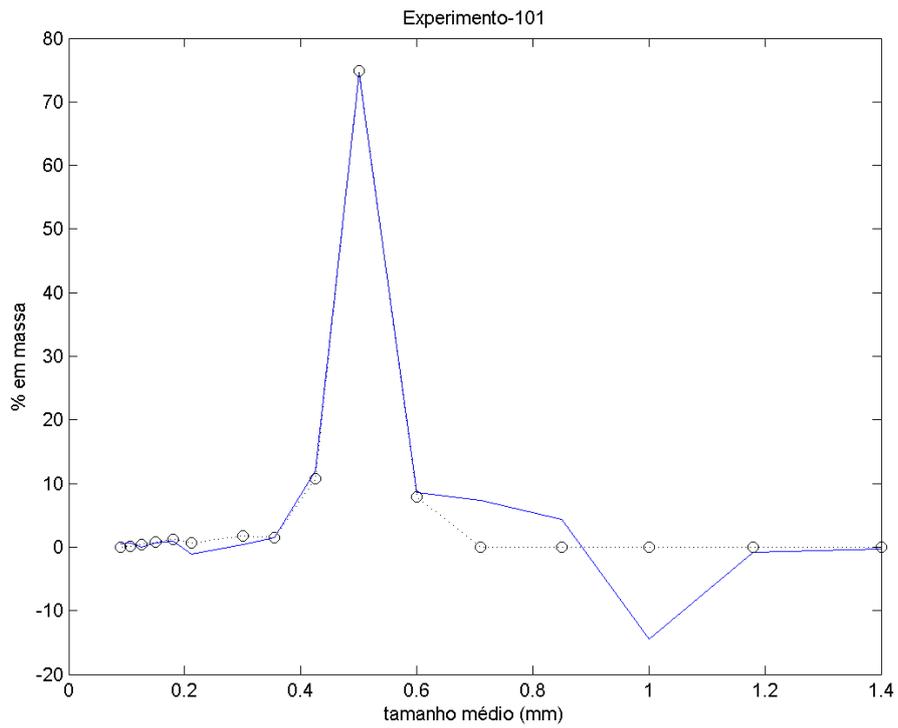
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-100: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 100.



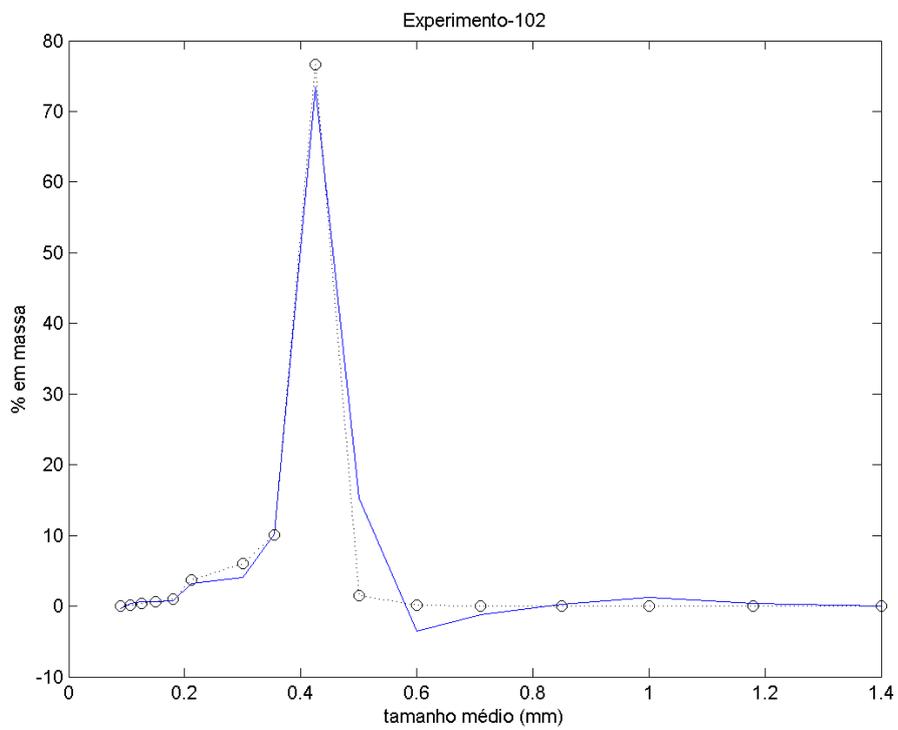
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-101: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 101.



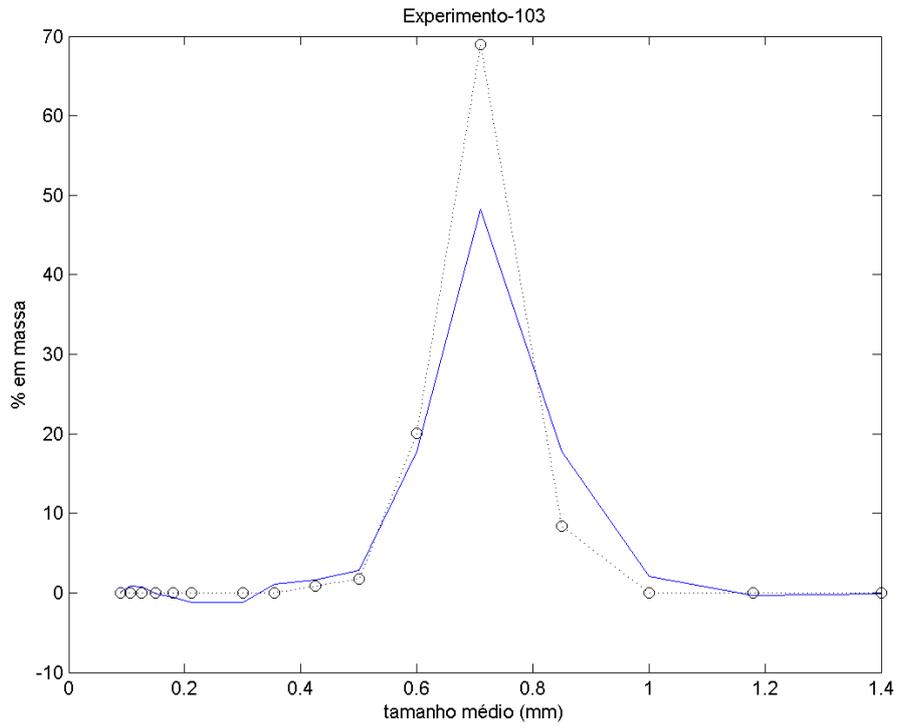
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-102: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 102.



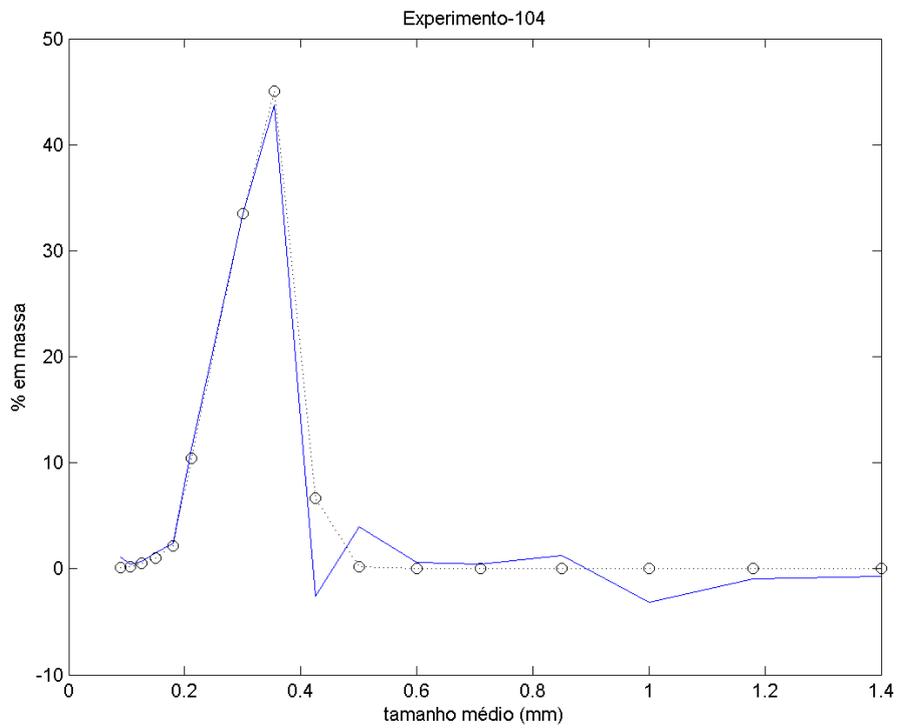
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-103: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 103.



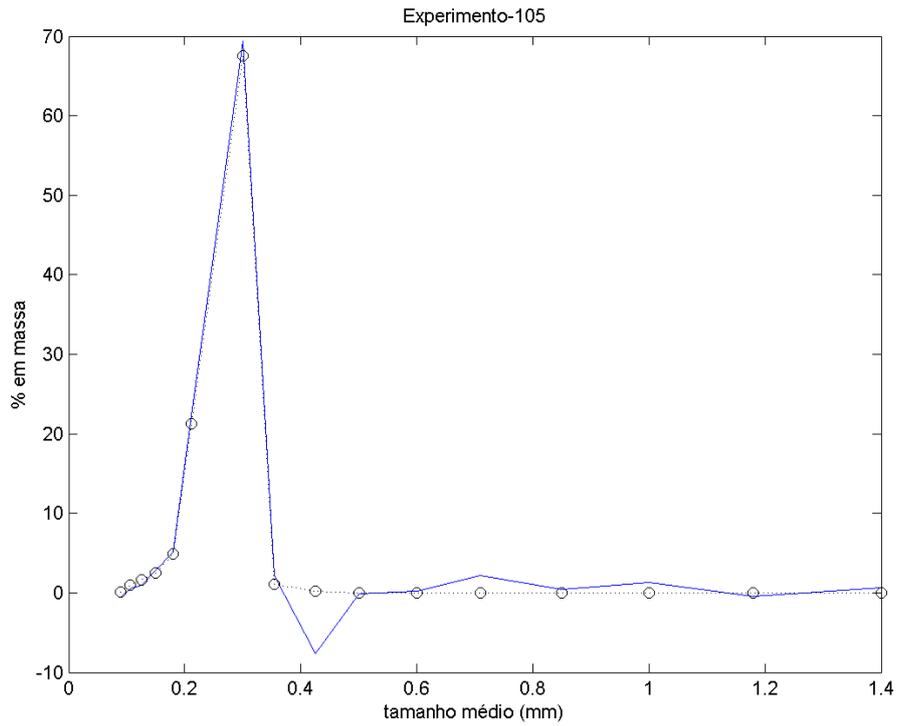
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-104: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 104.



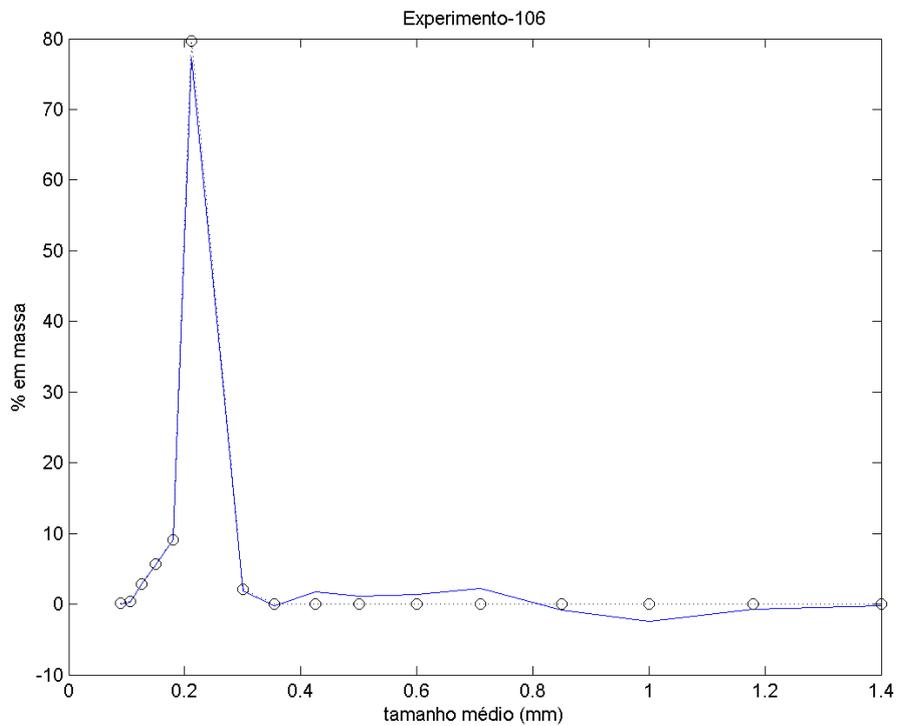
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-105: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 105.



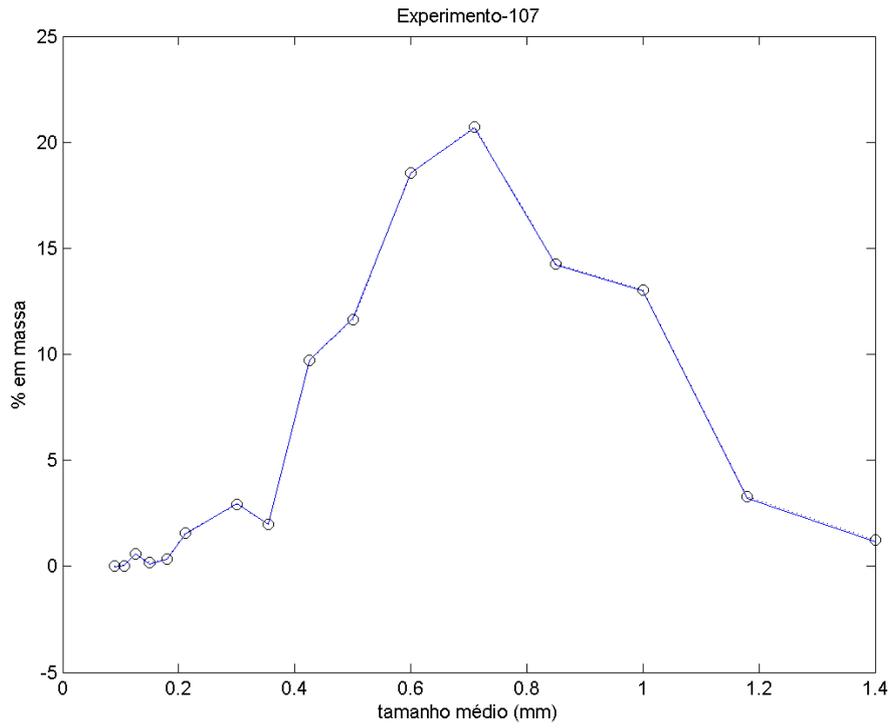
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-106: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 106.



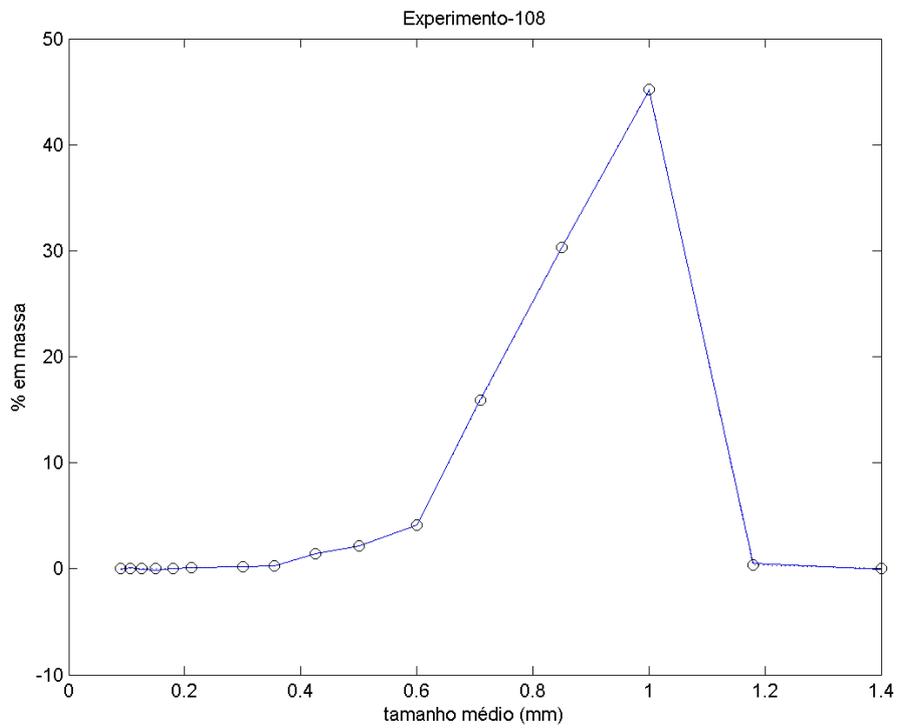
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-107: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 107.



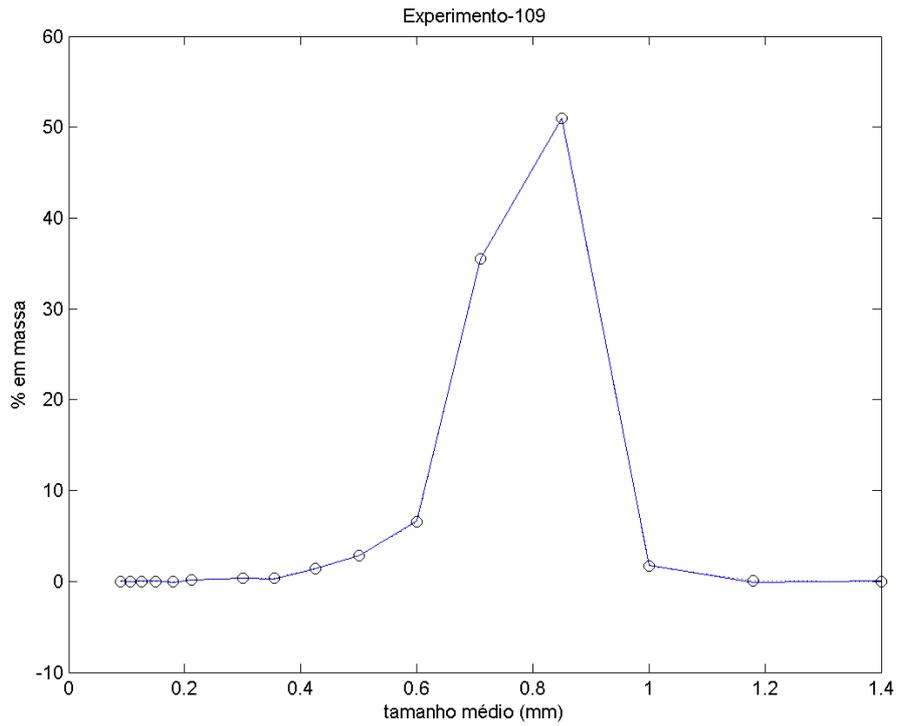
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-108: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 108.



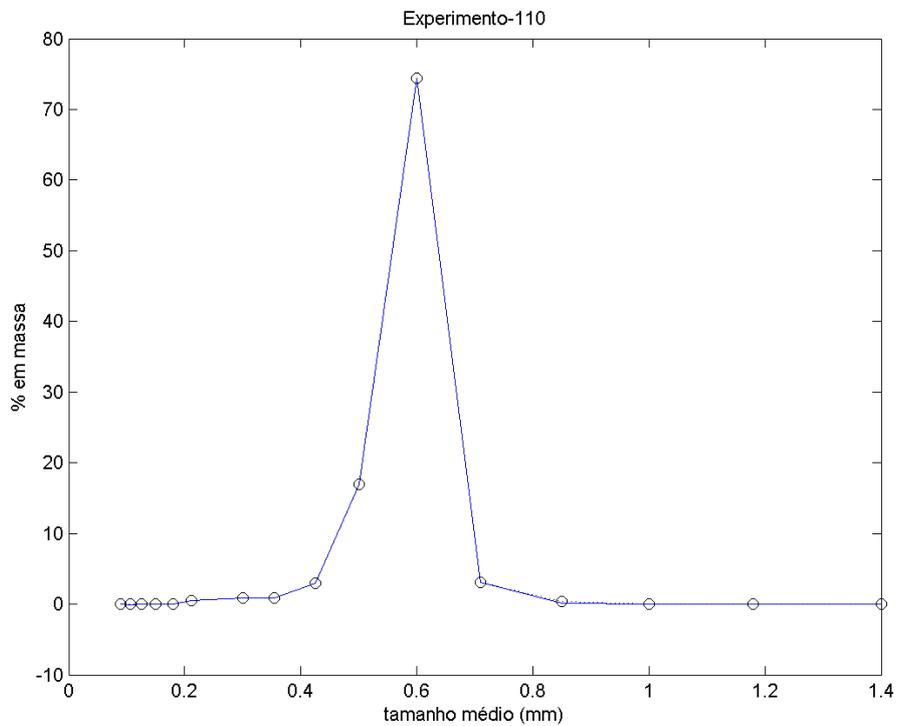
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-109: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 109.



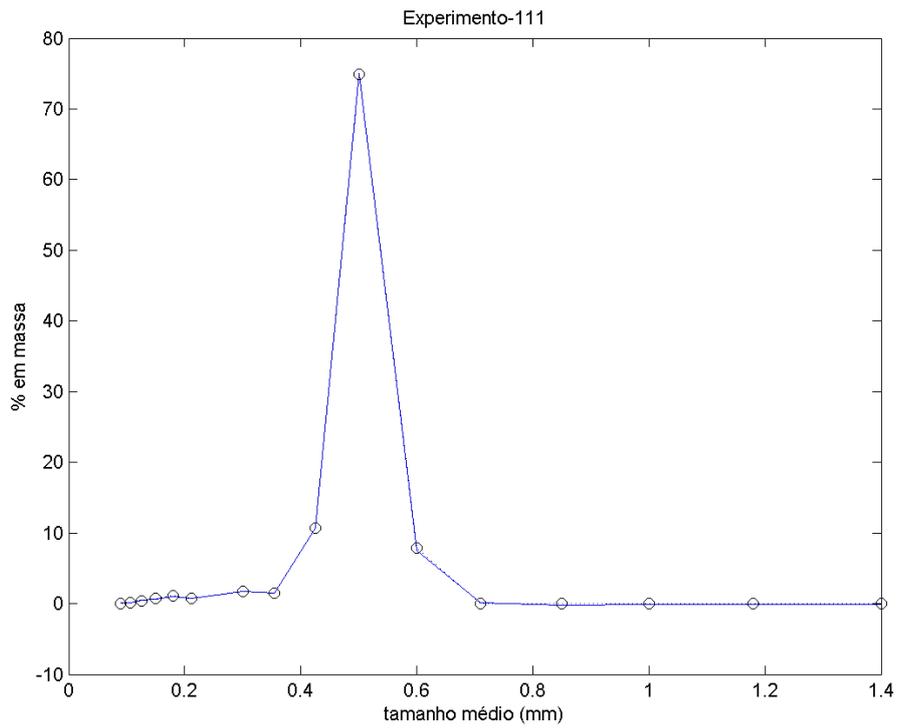
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-110: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 110.



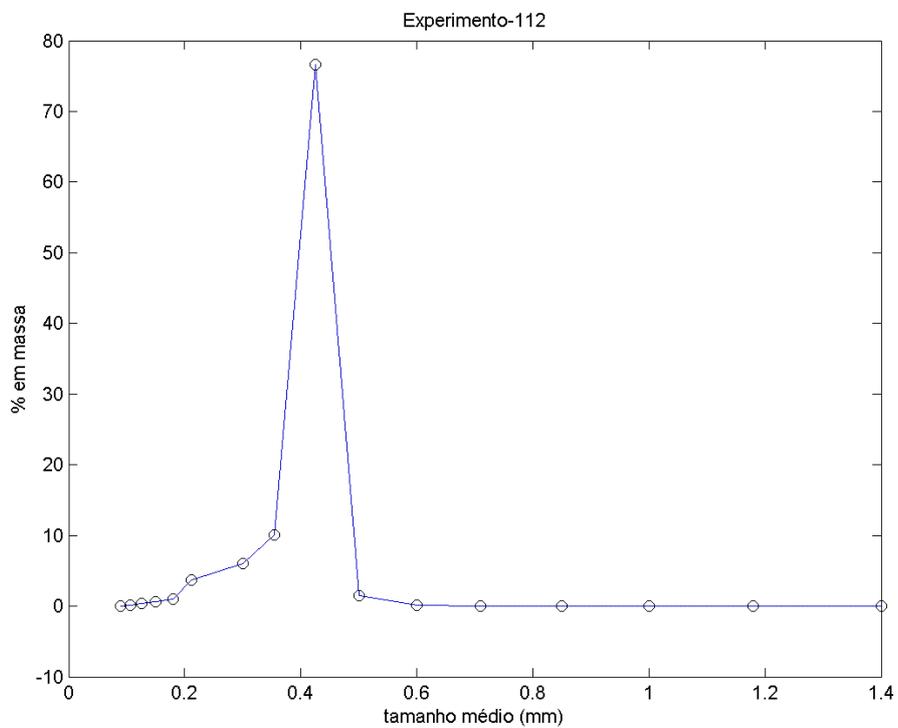
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-111: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 111.



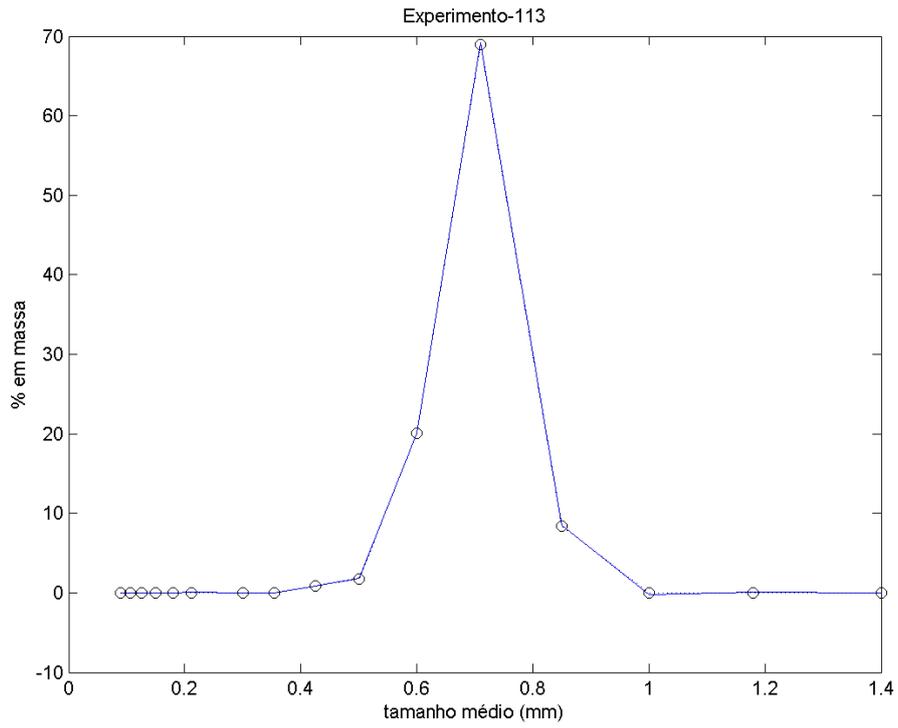
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-112: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 112.



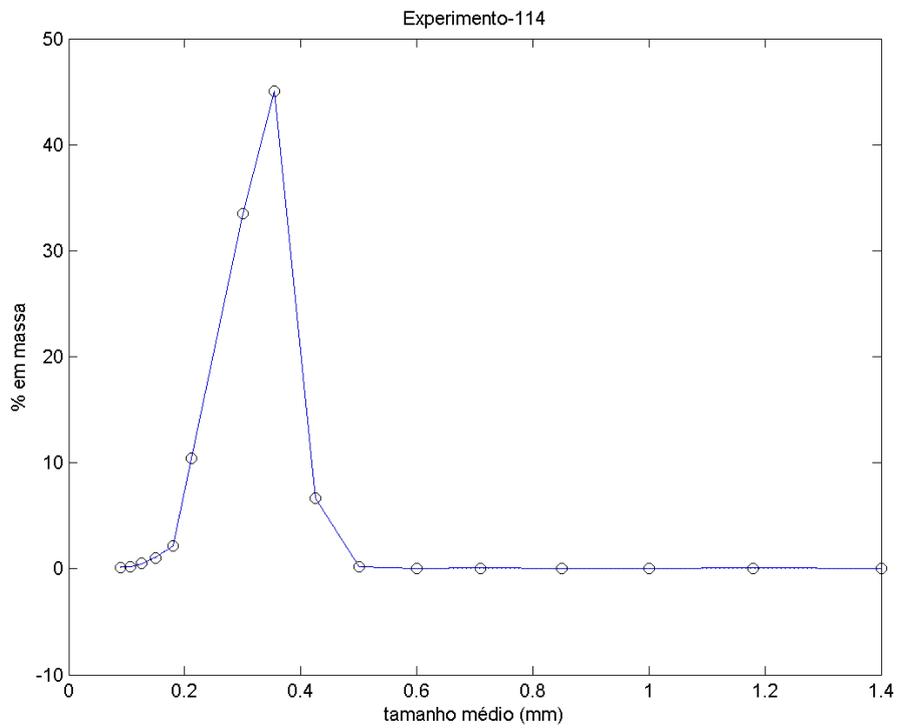
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-113: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 113.



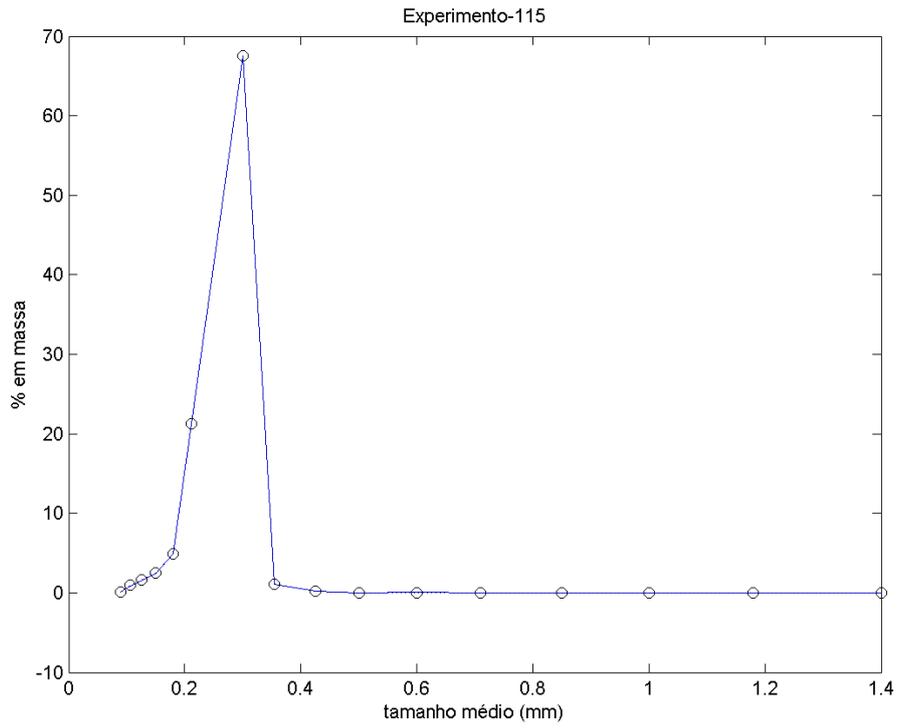
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-114: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 114.



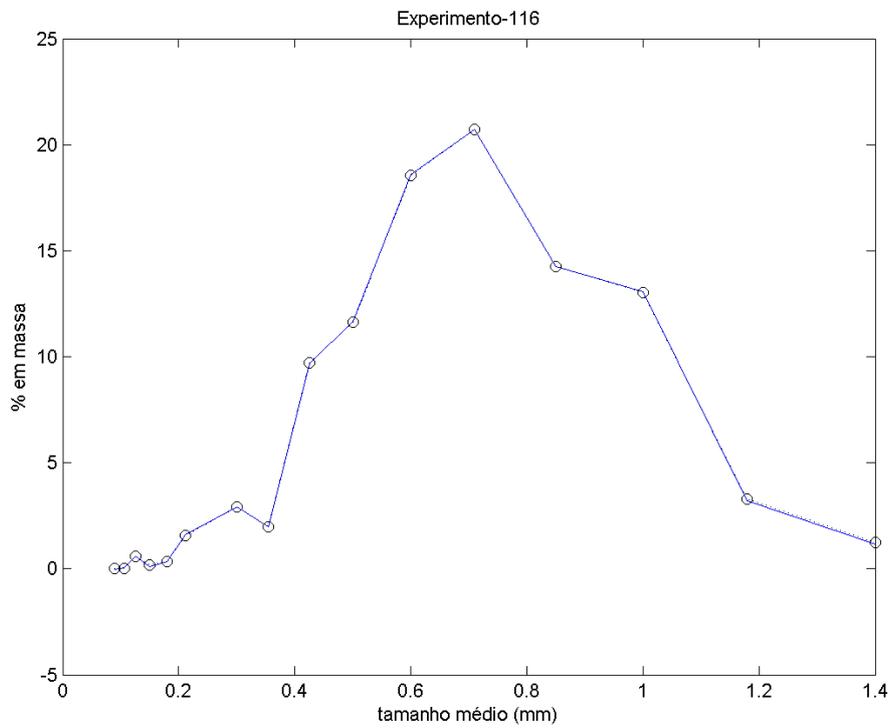
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-115: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 115.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A-116: DTC experimental (o) e calculada (—) do Experimento 116.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B

Dados experimentais de índice de refração e temperatura de soluções aquosas de concentração conhecida de açúcar refinado, mascavo e da mistura em iguais proporções dos dois utilizados para ajustes dos parâmetros das Equações 55-57, apresentados na Tabela 12, no Capítulo 4 e dados calculados pelo modelo matemático.

Tabela B-1: Dados experimentais das medidas de índice de refração e temperatura de soluções aquosas de concentração conhecida de açúcar refinado e concentração calculada.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,850	1,5047	100,1	0,851	0,092	0,850	1,5074	24,5	0,853	0,331
0,850	1,5047	99,8	0,851	0,089	0,850	1,5075	22,7	0,853	0,363
0,850	1,5047	98,4	0,851	0,075	0,850	1,5076	21,9	0,853	0,401
0,850	1,5048	96,9	0,851	0,099	0,850	1,5077	21,2	0,854	0,439
0,850	1,5050	95,8	0,851	0,164	0,850	1,5077	20,2	0,854	0,435
0,850	1,5051	94,7	0,852	0,191	0,800	1,4901	99,8	0,801	0,143
0,850	1,5052	93,5	0,852	0,217	0,800	1,4900	98,5	0,801	0,073
0,850	1,5053	91,5	0,852	0,234	0,800	1,4900	97,8	0,800	0,059
0,850	1,5054	90,7	0,852	0,264	0,800	1,4900	96,5	0,800	0,034
0,850	1,5055	89,6	0,852	0,290	0,800	1,4900	95,3	0,800	0,010
0,850	1,5056	88,3	0,853	0,314	0,800	1,4902	94,5	0,801	0,082
0,850	1,5056	85,3	0,852	0,278	0,800	1,4904	93,5	0,801	0,151
0,850	1,5057	83,2	0,852	0,292	0,800	1,4904	91,0	0,801	0,100
0,850	1,5058	80,0	0,852	0,292	0,800	1,4904	90,2	0,801	0,084
0,850	1,5059	76,8	0,852	0,291	0,800	1,4906	89,9	0,801	0,167
0,850	1,5059	67,1	0,851	0,164	0,800	1,4904	90,6	0,801	0,092
0,850	1,5060	58,4	0,851	0,091	0,800	1,4904	88,4	0,800	0,047
0,850	1,5061	55,4	0,851	0,094	0,800	1,4905	86,3	0,800	0,048
0,850	1,5062	52,2	0,851	0,095	0,800	1,4906	83,1	0,800	0,025
0,850	1,5062	51,5	0,851	0,086	0,800	1,4907	80,5	0,800	0,015
0,850	1,5063	49,1	0,851	0,099	0,800	1,4907	78,8	0,800	0,021
0,850	1,5064	46,9	0,851	0,114	0,800	1,4907	77,7	0,800	0,044
0,850	1,5064	45,8	0,851	0,102	0,800	1,4908	76,7	0,800	0,020
0,850	1,5065	43,7	0,851	0,120	0,800	1,4909	75,6	0,800	0,002
0,850	1,5065	42,6	0,851	0,108	0,800	1,4909	73,9	0,800	0,034
0,850	1,5066	41,6	0,851	0,139	0,800	1,4910	73,2	0,800	0,004
0,850	1,5066	41,6	0,851	0,139	0,800	1,4911	71,3	0,800	0,001
0,850	1,5067	40,4	0,851	0,168	0,800	1,4911	70,7	0,800	0,011
0,850	1,5068	39,3	0,852	0,198	0,800	1,4911	70,2	0,800	0,022
0,850	1,5068	37,2	0,852	0,178	0,800	1,4912	68,5	0,800	0,012
0,850	1,5069	36,1	0,852	0,209	0,800	1,4912	68,1	0,800	0,020
0,850	1,5070	35,0	0,852	0,241	0,800	1,4913	66,0	0,800	0,018
0,850	1,5071	34,2	0,852	0,275	0,800	1,4914	64,9	0,800	0,005
0,850	1,5071	33,1	0,852	0,266	0,800	1,4915	63,8	0,800	0,028
0,850	1,5072	32,0	0,853	0,298	0,800	1,4917	61,7	0,801	0,077
0,850	1,5072	31,0	0,852	0,291	0,800	1,4918	61,7	0,801	0,122
0,850	1,5072	29,9	0,852	0,282	0,800	1,4919	60,6	0,801	0,146
0,850	1,5073	27,8	0,853	0,309	0,800	1,4919	59,5	0,801	0,124
0,850	1,5073	26,7	0,853	0,302	0,800	1,4920	59,5	0,801	0,170
0,850	1,5074	25,6	0,853	0,337	0,800	1,4921	58,5	0,802	0,196

Tabela B-1: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,800	1,4922	57,8	0,802	0,227	0,750	1,4760	97,3	0,749	0,133
0,800	1,4922	57,4	0,802	0,220	0,750	1,4762	96,0	0,749	0,068
0,800	1,4923	56,3	0,802	0,244	0,750	1,4762	94,9	0,749	0,098
0,800	1,4924	56,3	0,802	0,290	0,750	1,4763	93,5	0,749	0,087
0,800	1,4924	55,3	0,802	0,271	0,750	1,4762	91,1	0,748	0,205
0,800	1,4925	55,3	0,803	0,316	0,750	1,4762	90,2	0,748	0,230
0,800	1,4926	54,2	0,803	0,341	0,750	1,4763	90,6	0,749	0,168
0,800	1,4926	54,2	0,803	0,341	0,750	1,4763	87,3	0,748	0,261
0,800	1,4926	53,1	0,803	0,321	0,750	1,4763	85,6	0,748	0,309
0,800	1,4927	53,1	0,803	0,367	0,750	1,4764	83,1	0,748	0,329
0,800	1,4927	52,1	0,803	0,348	0,750	1,4766	79,9	0,748	0,317
0,800	1,4928	52,1	0,803	0,394	0,750	1,4767	77,7	0,748	0,327
0,800	1,4928	51,4	0,803	0,381	0,750	1,4768	76,7	0,748	0,304
0,800	1,4928	51,0	0,803	0,374	0,750	1,4769	75,6	0,748	0,284
0,800	1,4928	50,6	0,803	0,367	0,750	1,4770	74,5	0,748	0,263
0,800	1,4928	49,9	0,803	0,355	0,750	1,4771	73,4	0,748	0,242
0,800	1,4928	49,9	0,803	0,355	0,750	1,4772	72,4	0,748	0,218
0,800	1,4929	48,8	0,803	0,381	0,750	1,4772	71,3	0,748	0,248
0,800	1,4929	48,8	0,803	0,381	0,750	1,4773	70,2	0,748	0,227
0,800	1,4929	48,2	0,803	0,371	0,750	1,4774	69,2	0,748	0,202
0,800	1,4929	47,8	0,803	0,364	0,750	1,4775	68,1	0,749	0,181
0,800	1,4929	47,6	0,803	0,360	0,750	1,4775	67,0	0,748	0,210
0,800	1,4929	46,7	0,803	0,345	0,750	1,4776	66,0	0,749	0,185
0,800	1,4929	46,7	0,803	0,345	0,750	1,4777	64,9	0,749	0,163
0,800	1,4929	46,5	0,803	0,341	0,750	1,4778	64,2	0,749	0,130
0,800	1,4929	45,6	0,803	0,326	0,750	1,4778	63,8	0,749	0,140
0,800	1,4929	45,6	0,803	0,326	0,750	1,4779	62,8	0,749	0,115
0,800	1,4929	45,0	0,803	0,316	0,750	1,4780	61,7	0,749	0,092
0,800	1,4929	44,1	0,802	0,302	0,750	1,4780	60,6	0,749	0,120
0,800	1,4930	42,4	0,803	0,320	0,750	1,4781	60,4	0,749	0,073
0,800	1,4930	41,4	0,802	0,304	0,750	1,4781	59,5	0,749	0,096
0,800	1,4930	40,3	0,802	0,287	0,750	1,4782	58,5	0,749	0,069
0,800	1,4931	39,2	0,803	0,317	0,750	1,4782	57,8	0,749	0,087
0,800	1,4931	37,1	0,802	0,286	0,750	1,4783	57,4	0,750	0,045
0,800	1,4931	33,9	0,802	0,242	0,750	1,4784	55,7	0,750	0,035
0,800	1,4931	31,5	0,802	0,211	0,750	1,4784	54,2	0,749	0,071
0,800	1,4931	29,6	0,802	0,188	0,750	1,4785	53,1	0,750	0,046
0,800	1,4931	28,5	0,801	0,175	0,750	1,4786	52,1	0,750	0,018
0,750	1,4760	100,0	0,750	0,058	0,750	1,4787	51,0	0,750	0,009
0,750	1,4761	99,0	0,750	0,035	0,750	1,4787	49,9	0,750	0,016
0,750	1,4760	98,1	0,749	0,111	0,750	1,4788	49,9	0,750	0,035

Tabela B-1: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,750	1,4788	49,7	0,750	0,031	0,700	1,4639	77,7	0,697	0,441
0,750	1,4788	48,8	0,750	0,011	0,700	1,4640	74,5	0,697	0,489
0,750	1,4789	47,8	0,750	0,040	0,700	1,4641	73,4	0,697	0,466
0,750	1,4789	46,7	0,750	0,016	0,700	1,4643	70,2	0,697	0,453
0,750	1,4790	45,6	0,750	0,044	0,700	1,4646	64,8	0,697	0,446
0,750	1,4790	44,5	0,750	0,021	0,700	1,4648	62,8	0,697	0,391
0,750	1,4791	43,5	0,750	0,052	0,700	1,4651	58,5	0,698	0,342
0,750	1,4792	42,4	0,751	0,081	0,700	1,4653	55,7	0,698	0,305
0,750	1,4793	41,8	0,751	0,121	0,700	1,4654	53,6	0,698	0,305
0,750	1,4793	41,4	0,751	0,113	0,700	1,4656	52,1	0,698	0,229
0,750	1,4794	40,3	0,751	0,143	0,700	1,4658	45,4	0,698	0,281
0,750	1,4794	40,3	0,751	0,143	0,700	1,4662	40,3	0,699	0,164
0,750	1,4795	39,2	0,751	0,174	0,700	1,4663	37,5	0,699	0,165
0,750	1,4796	38,6	0,752	0,214	0,700	1,4664	36,0	0,699	0,136
0,750	1,4796	38,2	0,752	0,207	0,700	1,4665	34,9	0,699	0,099
0,750	1,4797	37,1	0,752	0,238	0,700	1,4665	33,9	0,699	0,118
0,750	1,4797	36,4	0,752	0,226	0,700	1,4666	32,8	0,699	0,080
0,750	1,4797	36,0	0,752	0,219	0,700	1,4667	31,7	0,700	0,041
0,750	1,4798	34,9	0,752	0,251	0,700	1,4667	30,7	0,700	0,057
0,750	1,4798	34,9	0,752	0,251	0,700	1,4667	29,6	0,699	0,075
0,750	1,4799	33,7	0,752	0,283	0,700	1,4668	28,5	0,700	0,034
0,750	1,4799	32,8	0,752	0,268	0,700	1,4668	27,5	0,700	0,049
0,750	1,4799	32,6	0,752	0,265	0,700	1,4668	26,4	0,700	0,065
0,750	1,4799	31,7	0,752	0,251	0,700	1,4669	26,4	0,700	0,007
0,750	1,4799	31,7	0,752	0,251	0,700	1,4669	25,3	0,700	0,022
0,750	1,4799	30,7	0,752	0,235	0,700	1,4669	25,3	0,700	0,022
0,750	1,4799	30,5	0,752	0,232	0,700	1,4669	24,7	0,700	0,030
0,750	1,4800	29,6	0,752	0,271	0,700	1,4669	24,2	0,700	0,036
0,750	1,4800	28,5	0,752	0,255	0,700	1,4670	24,0	0,700	0,019
0,750	1,4800	25,3	0,752	0,212	0,700	1,4670	23,2	0,700	0,009
0,750	1,4800	19,9	0,751	0,152	0,700	1,4670	22,1	0,700	0,004
0,700	1,4636	100,0	0,701	0,142	0,700	1,4670	21,9	0,700	0,006
0,700	1,4634	98,5	0,700	0,024	0,700	1,4671	20,0	0,700	0,032
0,700	1,4634	95,8	0,699	0,117	0,650	1,4515	100,5	0,651	0,109
0,700	1,4636	94,0	0,700	0,063	0,650	1,4515	98,5	0,650	0,030
0,700	1,4634	92,1	0,698	0,244	0,650	1,4518	97,8	0,651	0,201
0,700	1,4636	89,9	0,699	0,203	0,650	1,4518	96,6	0,651	0,153
0,700	1,4636	86,3	0,698	0,326	0,650	1,4518	95,4	0,651	0,106
0,700	1,4637	82,0	0,697	0,414	0,650	1,4522	94,1	0,652	0,319
0,700	1,4637	79,2	0,696	0,508	0,650	1,4522	93,0	0,652	0,276

Tabela B-1: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,650	1,4522	91,8	0,651	0,229	0,650	1,4535	52,1	0,648	0,301
0,650	1,4522	90,5	0,651	0,178	0,650	1,4536	51,0	0,648	0,266
0,650	1,4525	89,5	0,652	0,337	0,650	1,4536	49,9	0,648	0,296
0,650	1,4525	88,4	0,652	0,294	0,650	1,4536	48,8	0,648	0,325
0,650	1,4525	87,3	0,652	0,252	0,650	1,4537	48,2	0,648	0,276
0,650	1,4525	86,3	0,651	0,213	0,650	1,4537	47,8	0,648	0,286
0,650	1,4525	85,2	0,651	0,171	0,650	1,4537	46,7	0,648	0,314
0,650	1,4525	84,1	0,651	0,129	0,650	1,4538	45,6	0,648	0,277
0,650	1,4525	83,1	0,651	0,091	0,650	1,4538	44,6	0,648	0,301
0,650	1,4525	82,0	0,650	0,049	0,650	1,4538	44,1	0,648	0,313
0,650	1,4526	79,9	0,650	0,036	0,650	1,4538	43,5	0,648	0,328
0,650	1,4526	78,8	0,650	0,005	0,650	1,4539	42,4	0,648	0,288
0,650	1,4526	77,7	0,650	0,046	0,650	1,4539	42,4	0,648	0,288
0,650	1,4527	76,7	0,650	0,017	0,650	1,4539	41,4	0,648	0,311
0,650	1,4527	74,9	0,649	0,083	0,650	1,4540	40,3	0,648	0,270
0,650	1,4527	74,1	0,649	0,112	0,650	1,4540	40,3	0,648	0,270
0,650	1,4528	73,4	0,650	0,071	0,650	1,4540	39,2	0,648	0,294
0,650	1,4528	72,4	0,649	0,107	0,650	1,4540	39,2	0,648	0,294
0,650	1,4528	71,3	0,649	0,146	0,650	1,4540	38,2	0,648	0,315
0,650	1,4528	70,2	0,649	0,185	0,650	1,4540	37,7	0,648	0,325
0,650	1,4529	69,2	0,649	0,154	0,650	1,4541	37,1	0,648	0,272
0,650	1,4529	69,2	0,649	0,154	0,650	1,4541	36,7	0,648	0,280
0,650	1,4530	67,0	0,649	0,164	0,650	1,4541	36,0	0,648	0,293
0,650	1,4530	66,4	0,649	0,184	0,650	1,4541	35,8	0,648	0,297
0,650	1,4530	66,0	0,649	0,197	0,650	1,4541	34,9	0,648	0,314
0,650	1,4530	64,9	0,648	0,234	0,650	1,4541	34,9	0,648	0,314
0,650	1,4531	63,8	0,649	0,205	0,650	1,4542	34,3	0,648	0,260
0,650	1,4531	63,6	0,649	0,212	0,650	1,4542	33,9	0,648	0,267
0,650	1,4531	62,8	0,648	0,238	0,650	1,4542	32,2	0,648	0,297
0,650	1,4531	61,7	0,648	0,273	0,650	1,4543	30,5	0,648	0,259
0,650	1,4532	60,6	0,648	0,243	0,650	1,4543	29,6	0,648	0,273
0,650	1,4532	60,0	0,648	0,262	0,650	1,4543	28,5	0,648	0,289
0,650	1,4532	59,5	0,648	0,277	0,400	1,4009	100,2	0,404	1,004
0,650	1,4533	58,5	0,648	0,243	0,400	1,4009	98,1	0,404	0,903
0,650	1,4533	58,5	0,648	0,243	0,400	1,4009	95,9	0,403	0,800
0,650	1,4533	57,4	0,648	0,277	0,400	1,4011	93,8	0,404	0,977
0,650	1,4534	56,3	0,648	0,244	0,400	1,4011	91,0	0,403	0,853
0,650	1,4534	55,3	0,648	0,274	0,400	1,4011	89,9	0,403	0,806
0,650	1,4534	54,2	0,648	0,306	0,400	1,4015	88,4	0,405	1,287
0,650	1,4535	53,1	0,648	0,272	0,400	1,4015	87,3	0,405	1,241

Tabela B-1: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,400	1,4017	80,9	0,405	1,263	0,200	1,3659	100,0	0,195	2,515
0,400	1,4017	79,9	0,405	1,227	0,200	1,3659	98,0	0,195	2,519
0,400	1,4018	78,6	0,405	1,316	0,200	1,3657	97,1	0,194	3,163
0,400	1,4018	77,1	0,405	1,265	0,200	1,3657	95,8	0,194	3,159
0,400	1,4018	75,6	0,405	1,216	0,200	1,3658	94,5	0,194	2,829
0,400	1,4019	74,5	0,405	1,316	0,200	1,3658	93,2	0,194	2,818
0,400	1,4019	73,4	0,405	1,282	0,200	1,3658	91,8	0,194	2,802
0,400	1,4019	72,4	0,405	1,253	0,200	1,3657	90,3	0,194	3,102
0,400	1,4019	71,3	0,405	1,221	0,200	1,3657	89,5	0,194	3,088
0,400	1,4019	70,0	0,405	1,186	0,200	1,3657	89,3	0,194	3,085
0,400	1,4019	69,2	0,405	1,165	0,200	1,3658	87,8	0,195	2,736
0,400	1,4020	68,1	0,405	1,270	0,200	1,3658	86,3	0,195	2,702
0,400	1,4020	67,0	0,405	1,244	0,200	1,3659	85,2	0,195	2,355
0,400	1,4020	64,9	0,405	1,196	0,200	1,3659	84,1	0,195	2,325
0,400	1,4020	63,8	0,405	1,173	0,200	1,3659	82,9	0,195	2,288
0,400	1,4020	62,8	0,405	1,154	0,200	1,3660	80,9	0,196	1,904
0,400	1,4020	61,7	0,405	1,133	0,200	1,3660	79,9	0,196	1,866
0,400	1,4020	60,6	0,404	1,114	0,200	1,3660	78,8	0,196	1,823
0,400	1,4020	60,0	0,404	1,105	0,200	1,3660	77,5	0,196	1,767
0,400	1,4020	58,5	0,404	1,082	0,200	1,3660	74,5	0,197	1,621
0,400	1,4020	56,3	0,404	1,054	0,200	1,3660	72,4	0,197	1,506
0,400	1,4019	53,1	0,404	0,893	0,200	1,3660	69,2	0,197	1,306
0,400	1,4019	49,9	0,404	0,876	0,200	1,3660	66,0	0,198	1,078
0,400	1,4018	45,6	0,403	0,745	0,200	1,3659	56,3	0,199	0,506
0,400	1,4017	42,4	0,403	0,632	0,200	1,3657	47,6	0,200	0,061
0,400	1,4016	41,1	0,402	0,514	0,200	1,3656	44,6	0,200	0,063
0,400	1,4016	40,3	0,402	0,522	0,200	1,3655	41,4	0,201	0,255
0,400	1,4016	38,2	0,402	0,549	0,200	1,3654	40,7	0,200	0,069
0,400	1,4015	37,5	0,402	0,430	0,200	1,3653	38,2	0,200	0,190
0,400	1,4015	37,1	0,402	0,436	0,200	1,3652	36,0	0,201	0,283
0,400	1,4015	36,0	0,402	0,455	0,200	1,3651	34,9	0,200	0,189
0,400	1,4014	35,4	0,401	0,337	0,200	1,3650	32,8	0,201	0,295
0,400	1,4014	34,9	0,401	0,346	0,200	1,3649	31,7	0,200	0,217
0,400	1,4014	33,9	0,401	0,367	0,200	1,3649	30,7	0,201	0,420
0,400	1,4013	33,9	0,401	0,238	0,200	1,3648	30,7	0,200	0,125
0,400	1,4012	31,7	0,401	0,161	0,200	1,3647	29,6	0,200	0,059
0,400	1,4012	30,7	0,401	0,187	0,200	1,3647	28,5	0,201	0,293
0,400	1,4011	29,0	0,400	0,106	0,200	1,3652	26,4	0,204	2,217
0,400	1,4010	27,5	0,400	0,025					
0,400	1,4009	26,8	0,400	0,079					

Tabela B-2: Dados experimentais de índice de refração e temperatura de soluções aquosas de concentração conhecida de açúcar mascavo e concentração calculada.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,846	1,4927	104,5	0,847	0,066	0,846	1,4938	89,5	0,849	0,319
0,846	1,4925	103,4	0,846	0,062	0,846	1,4936	89,5	0,848	0,213
0,846	1,4927	102,3	0,846	0,020	0,846	1,4936	89,5	0,848	0,213
0,846	1,4930	101,3	0,848	0,157	0,846	1,4938	89,5	0,849	0,319
0,846	1,4932	99,1	0,848	0,215	0,846	1,4936	89,5	0,848	0,213
0,846	1,4932	98,0	0,848	0,192	0,846	1,4938	89,5	0,849	0,319
0,846	1,4932	97,0	0,848	0,170	0,846	1,4938	89,9	0,849	0,328
0,846	1,4934	95,9	0,848	0,251	0,846	1,4938	89,9	0,849	0,328
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4938	89,9	0,849	0,328
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4938	89,5	0,849	0,319
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4938	88,4	0,849	0,294
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4938	87,3	0,849	0,268
0,846	1,4936	94,8	0,849	0,333	0,846	1,4938	86,3	0,848	0,245
0,846	1,4932	94,8	0,847	0,121	0,846	1,4943	85,2	0,850	0,486
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4938	85,2	0,848	0,219
0,846	1,4936	94,8	0,849	0,333	0,846	1,4940	85,2	0,849	0,326
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4940	85,0	0,849	0,321
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4943	84,6	0,850	0,472
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4943	84,6	0,850	0,472
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4940	84,6	0,849	0,312
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4940	84,6	0,849	0,312
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4940	84,6	0,849	0,312
0,846	1,4936	94,8	0,849	0,333	0,846	1,4940	84,6	0,849	0,312
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4940	84,6	0,849	0,312
0,846	1,4934	94,8	0,848	0,227	0,846	1,4940	84,6	0,849	0,312
0,846	1,4932	94,8	0,847	0,121	0,846	1,4943	84,6	0,850	0,472
0,846	1,4934	94,2	0,848	0,213	0,846	1,4940	84,1	0,849	0,300
0,846	1,4936	93,8	0,849	0,310	0,846	1,4943	83,5	0,850	0,446
0,846	1,4934	93,1	0,848	0,189	0,846	1,4940	83,1	0,849	0,276
0,846	1,4934	93,1	0,848	0,189	0,846	1,4940	82,9	0,849	0,272
0,846	1,4936	93,1	0,849	0,295	0,846	1,4943	82,4	0,850	0,421
0,846	1,4932	93,1	0,847	0,083	0,846	1,4943	82,4	0,850	0,421
0,846	1,4934	93,1	0,848	0,189	0,846	1,4940	82,4	0,848	0,260
0,846	1,4936	92,7	0,849	0,286	0,846	1,4940	82,4	0,848	0,260
0,846	1,4934	92,1	0,848	0,166	0,846	1,4940	82,4	0,848	0,260
0,846	1,4936	91,0	0,848	0,247	0,846	1,4943	82,0	0,850	0,411
0,846	1,4936	90,6	0,848	0,238	0,846	1,4940	82,0	0,848	0,250
0,846	1,4936	89,5	0,848	0,213	0,846	1,4940	82,0	0,848	0,250
0,846	1,4936	89,5	0,848	0,213	0,846	1,4940	82,0	0,848	0,250
0,846	1,4938	89,5	0,849	0,319	0,846	1,4943	82,4	0,850	0,421

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,846	1,4943	82,4	0,850	0,421	0,846	1,4949	69,6	0,850	0,441
0,846	1,4945	82,4	0,851	0,528	0,846	1,4951	69,6	0,851	0,550
0,846	1,4943	82,0	0,850	0,411	0,846	1,4947	69,6	0,849	0,333
0,846	1,4943	80,9	0,850	0,385	0,846	1,4947	69,8	0,849	0,338
0,846	1,4945	79,9	0,850	0,469	0,846	1,4949	70,2	0,850	0,455
0,846	1,4945	78,8	0,850	0,443	0,846	1,4949	70,7	0,850	0,467
0,846	1,4945	78,2	0,850	0,429	0,846	1,4947	70,2	0,849	0,347
0,846	1,4943	77,7	0,849	0,309	0,846	1,4949	70,2	0,850	0,455
0,846	1,4945	77,7	0,850	0,417	0,846	1,4949	69,2	0,850	0,432
0,846	1,4945	77,7	0,850	0,417	0,846	1,4951	69,0	0,851	0,536
0,846	1,4943	77,9	0,849	0,314	0,846	1,4949	68,1	0,850	0,406
0,846	1,4945	78,2	0,850	0,429	0,846	1,4951	67,0	0,850	0,489
0,846	1,4943	77,7	0,849	0,309	0,846	1,4951	66,0	0,850	0,466
0,846	1,4947	77,7	0,851	0,525	0,846	1,4951	66,0	0,850	0,466
0,846	1,4945	77,7	0,850	0,417	0,846	1,4951	66,0	0,850	0,466
0,846	1,4945	77,3	0,850	0,407	0,846	1,4951	66,0	0,850	0,466
0,846	1,4947	77,1	0,851	0,510	0,846	1,4951	66,4	0,850	0,475
0,846	1,4947	76,7	0,851	0,501	0,846	1,4951	66,4	0,850	0,475
0,846	1,4945	76,4	0,850	0,386	0,846	1,4954	66,4	0,852	0,638
0,846	1,4947	75,6	0,850	0,475	0,846	1,4949	66,0	0,849	0,357
0,846	1,4947	74,5	0,850	0,449	0,846	1,4951	66,0	0,850	0,466
0,846	1,4947	74,5	0,850	0,449	0,846	1,4949	65,7	0,849	0,350
0,846	1,4949	74,5	0,851	0,557	0,846	1,4951	65,5	0,850	0,454
0,846	1,4947	74,5	0,850	0,449	0,846	1,4951	65,5	0,850	0,454
0,846	1,4949	74,5	0,851	0,557	0,846	1,4951	65,5	0,850	0,454
0,846	1,4947	74,5	0,850	0,449	0,846	1,4951	64,9	0,850	0,441
0,846	1,4949	73,4	0,851	0,531	0,846	1,4954	64,7	0,851	0,599
0,846	1,4947	73,4	0,850	0,423	0,846	1,4951	63,8	0,850	0,415
0,846	1,4947	73,2	0,850	0,418	0,846	1,4954	62,8	0,851	0,556
0,846	1,4947	73,0	0,850	0,413	0,846	1,4954	62,5	0,851	0,549
0,846	1,4947	73,0	0,850	0,413	0,846	1,4951	61,7	0,849	0,367
0,846	1,4947	73,7	0,850	0,430	0,846	1,4954	61,7	0,851	0,531
0,846	1,4947	73,9	0,850	0,435	0,846	1,4954	61,7	0,851	0,531
0,846	1,4949	73,9	0,851	0,543	0,846	1,4954	61,7	0,851	0,531
0,846	1,4949	73,4	0,851	0,531	0,846	1,4954	61,7	0,851	0,531
0,846	1,4949	72,4	0,851	0,507	0,846	1,4954	61,7	0,851	0,531
0,846	1,4947	71,3	0,849	0,373	0,846	1,4951	61,7	0,849	0,367
0,846	1,4949	70,2	0,850	0,455	0,846	1,4954	61,7	0,851	0,531
0,846	1,4949	70,2	0,850	0,455	0,846	1,4951	61,7	0,849	0,367
0,846	1,4949	69,6	0,850	0,441	0,846	1,4951	61,7	0,849	0,367
0,846	1,4951	69,6	0,851	0,550	0,846	1,4954	60,6	0,851	0,506

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,846	1,4954	60,6	0,851	0,506	0,846	1,4958	49,9	0,850	0,495
0,846	1,4954	59,5	0,850	0,481	0,846	1,4958	49,9	0,850	0,495
0,846	1,4951	59,1	0,849	0,309	0,846	1,4956	49,9	0,850	0,385
0,846	1,4956	58,5	0,851	0,568	0,846	1,4956	49,9	0,850	0,385
0,846	1,4954	58,3	0,850	0,455	0,846	1,4956	49,9	0,850	0,385
0,846	1,4956	57,8	0,851	0,553	0,846	1,4956	49,9	0,850	0,385
0,846	1,4954	57,8	0,850	0,444	0,846	1,4956	49,9	0,850	0,385
0,846	1,4954	57,8	0,850	0,444	0,846	1,4958	49,9	0,850	0,495
0,846	1,4951	57,8	0,849	0,280	0,846	1,4958	49,9	0,850	0,495
0,846	1,4954	57,8	0,850	0,444	0,846	1,4958	48,8	0,850	0,473
0,846	1,4954	57,8	0,850	0,444	0,846	1,4958	48,8	0,850	0,473
0,846	1,4954	57,8	0,850	0,444	0,846	1,4958	47,8	0,850	0,453
0,846	1,4951	57,8	0,849	0,280	0,846	1,4958	47,8	0,850	0,453
0,846	1,4954	57,8	0,850	0,444	0,846	1,4956	47,6	0,849	0,339
0,846	1,4951	57,8	0,849	0,280	0,846	1,4956	47,1	0,849	0,329
0,846	1,4956	57,8	0,851	0,553	0,846	1,4956	46,7	0,849	0,321
0,846	1,4954	57,4	0,850	0,435	0,846	1,4958	46,7	0,850	0,431
0,846	1,4954	57,4	0,850	0,435	0,846	1,4956	46,1	0,849	0,309
0,846	1,4956	56,3	0,851	0,520	0,846	1,4958	45,6	0,850	0,410
0,846	1,4956	55,5	0,851	0,503	0,846	1,4958	45,6	0,850	0,410
0,846	1,4956	55,3	0,851	0,498	0,846	1,4958	45,6	0,850	0,410
0,846	1,4956	54,2	0,850	0,475	0,846	1,4960	45,6	0,851	0,520
0,846	1,4956	54,2	0,850	0,475	0,846	1,4958	45,6	0,850	0,410
0,846	1,4956	54,0	0,850	0,471	0,846	1,4958	45,0	0,850	0,398
0,846	1,4956	53,1	0,850	0,452	0,846	1,4958	44,6	0,850	0,391
0,846	1,4956	53,1	0,850	0,452	0,846	1,4958	44,6	0,850	0,391
0,846	1,4956	53,1	0,850	0,452	0,846	1,4960	43,9	0,850	0,488
0,846	1,4954	53,1	0,849	0,342	0,846	1,4958	43,5	0,849	0,370
0,846	1,4956	53,1	0,850	0,452	0,846	1,4958	43,5	0,849	0,370
0,846	1,4956	53,1	0,850	0,452	0,846	1,4958	43,5	0,849	0,370
0,846	1,4956	53,1	0,850	0,452	0,846	1,4958	43,5	0,849	0,370
0,846	1,4956	52,5	0,850	0,439	0,846	1,4958	43,5	0,849	0,370
0,846	1,4958	52,1	0,851	0,540	0,846	1,4958	43,5	0,849	0,370
0,846	1,4958	52,1	0,851	0,540	0,846	1,4958	43,3	0,849	0,366
0,846	1,4956	51,0	0,850	0,408	0,846	1,4960	42,4	0,850	0,460
0,846	1,4956	51,0	0,850	0,408	0,846	1,4958	42,4	0,849	0,350
0,846	1,4958	51,0	0,851	0,517	0,846	1,4960	41,8	0,850	0,449
0,846	1,4958	50,8	0,851	0,513	0,846	1,4960	41,4	0,850	0,442
0,846	1,4958	50,8	0,851	0,513	0,846	1,4960	41,4	0,850	0,442
0,846	1,4958	50,3	0,851	0,503	0,846	1,4958	41,4	0,849	0,332

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,846	1,4960	40,7	0,850	0,430	0,846	1,4958	32,8	0,848	0,190
0,846	1,4958	40,3	0,849	0,312	0,846	1,4960	32,2	0,849	0,292
0,846	1,4960	40,3	0,850	0,423	0,846	1,4960	31,7	0,849	0,285
0,846	1,4958	40,1	0,849	0,309	0,846	1,4958	31,7	0,848	0,174
0,846	1,4960	39,2	0,850	0,403	0,846	1,4960	31,7	0,849	0,285
0,846	1,4960	39,2	0,850	0,403	0,846	1,4960	31,7	0,849	0,285
0,846	1,4958	39,2	0,849	0,293	0,846	1,4960	31,5	0,849	0,282
0,846	1,4960	39,2	0,850	0,403	0,846	1,4960	31,1	0,849	0,277
0,846	1,4960	39,2	0,850	0,403	0,846	1,4960	30,7	0,849	0,271
0,846	1,4960	38,6	0,850	0,393	0,846	1,4960	30,7	0,849	0,271
0,846	1,4960	38,2	0,850	0,386	0,846	1,4960	30,7	0,849	0,271
0,846	1,4960	38,2	0,850	0,386	0,846	1,4960	30,7	0,849	0,271
0,846	1,4960	38,2	0,850	0,386	0,846	1,4960	30,5	0,849	0,268
0,846	1,4960	37,5	0,849	0,375	0,846	1,4958	30,0	0,848	0,151
0,846	1,4958	37,1	0,848	0,258	0,846	1,4960	29,6	0,848	0,256
0,846	1,4960	37,1	0,849	0,368	0,846	1,4960	29,6	0,848	0,256
0,846	1,4960	37,1	0,849	0,368	0,846	1,4960	29,6	0,848	0,256
0,846	1,4960	36,7	0,849	0,362	0,846	1,4960	29,6	0,848	0,256
0,846	1,4960	36,0	0,849	0,350	0,846	1,4960	29,6	0,848	0,256
0,846	1,4960	36,0	0,849	0,350	0,846	1,4960	29,6	0,848	0,256
0,846	1,4958	36,0	0,848	0,240	0,846	1,4958	29,0	0,847	0,137
0,846	1,4960	36,0	0,849	0,350	0,846	1,4958	28,7	0,847	0,133
0,846	1,4960	36,4	0,849	0,357	0,846	1,4958	28,5	0,847	0,131
0,846	1,4958	36,4	0,848	0,246	0,846	1,4960	28,5	0,848	0,241
0,846	1,4958	36,4	0,848	0,246	0,846	1,4958	28,5	0,847	0,131
0,846	1,4960	36,0	0,849	0,350	0,846	1,4960	28,5	0,848	0,241
0,846	1,4960	36,0	0,849	0,350	0,846	1,4960	28,5	0,848	0,241
0,846	1,4960	36,0	0,849	0,350	0,846	1,4958	28,5	0,847	0,131
0,846	1,4960	35,4	0,849	0,341	0,846	1,4958	28,5	0,847	0,131
0,846	1,4958	34,9	0,848	0,222	0,846	1,4960	27,9	0,848	0,234
0,846	1,4960	34,9	0,849	0,333	0,846	1,4958	27,9	0,847	0,123
0,846	1,4958	34,9	0,848	0,222	0,846	1,4960	27,5	0,848	0,229
0,846	1,4960	34,3	0,849	0,324	0,846	1,4960	27,5	0,848	0,229
0,846	1,4960	33,9	0,849	0,318	0,846	1,4958	27,5	0,847	0,118
0,846	1,4962	33,9	0,850	0,428	0,846	1,4960	27,5	0,848	0,229
0,846	1,4960	33,9	0,849	0,318	0,846	1,4958	27,5	0,847	0,118
0,846	1,4960	33,2	0,849	0,307	0,846	1,4960	27,5	0,848	0,229
0,846	1,4958	32,8	0,848	0,190	0,846	1,4960	27,5	0,848	0,229
0,846	1,4960	32,8	0,849	0,301	0,846	1,4960	27,5	0,848	0,229
0,846	1,4960	32,8	0,849	0,301	0,846	1,4958	27,2	0,847	0,114

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,846	1,4958	26,8	0,847	0,109	0,795	1,4822	88,4	0,797	0,238
0,846	1,4958	26,4	0,847	0,104	0,795	1,4820	88,4	0,796	0,127
0,846	1,4958	26,4	0,847	0,104	0,795	1,4822	88,4	0,797	0,238
0,846	1,4958	26,4	0,847	0,104	0,795	1,4822	88,4	0,797	0,238
0,846	1,4960	26,4	0,848	0,215	0,795	1,4820	88,4	0,796	0,127
0,795	1,4811	105,5	0,796	0,115	0,795	1,4822	87,8	0,797	0,220
0,795	1,4809	105,3	0,795	0,000	0,795	1,4822	87,3	0,797	0,206
0,795	1,4813	103,6	0,797	0,173	0,795	1,4822	87,3	0,797	0,206
0,795	1,4813	102,3	0,796	0,137	0,795	1,4820	87,3	0,796	0,095
0,795	1,4811	101,3	0,795	0,000	0,795	1,4822	87,3	0,797	0,206
0,795	1,4813	99,1	0,796	0,048	0,795	1,4822	87,3	0,797	0,206
0,795	1,4813	98,0	0,795	0,017	0,795	1,4822	86,9	0,797	0,194
0,795	1,4813	97,0	0,795	0,012	0,795	1,4822	86,7	0,797	0,188
0,795	1,4816	95,9	0,796	0,122	0,795	1,4822	86,7	0,797	0,188
0,795	1,4816	94,8	0,796	0,091	0,795	1,4824	86,7	0,798	0,299
0,795	1,4818	94,2	0,797	0,184	0,795	1,4822	86,7	0,797	0,188
0,795	1,4818	93,8	0,797	0,173	0,795	1,4822	86,3	0,797	0,177
0,795	1,4816	92,7	0,796	0,031	0,795	1,4822	86,7	0,797	0,188
0,795	1,4820	92,7	0,797	0,252	0,795	1,4822	86,3	0,797	0,177
0,795	1,4818	92,7	0,796	0,141	0,795	1,4824	86,3	0,798	0,288
0,795	1,4818	92,7	0,796	0,141	0,795	1,4822	86,3	0,797	0,177
0,795	1,4818	93,1	0,797	0,153	0,795	1,4822	86,3	0,797	0,177
0,795	1,4818	93,1	0,797	0,153	0,795	1,4822	86,3	0,797	0,177
0,795	1,4816	93,1	0,796	0,042	0,795	1,4824	86,3	0,798	0,288
0,795	1,4820	93,1	0,797	0,263	0,795	1,4822	86,1	0,797	0,171
0,795	1,4820	92,7	0,797	0,252	0,795	1,4822	85,2	0,797	0,145
0,795	1,4818	92,7	0,796	0,141	0,795	1,4822	85,2	0,797	0,145
0,795	1,4818	91,6	0,796	0,109	0,795	1,4824	85,2	0,797	0,256
0,795	1,4820	91,6	0,797	0,220	0,795	1,4827	85,2	0,799	0,422
0,795	1,4820	91,6	0,797	0,220	0,795	1,4824	85,2	0,797	0,256
0,795	1,4820	90,6	0,797	0,191	0,795	1,4824	85,2	0,797	0,256
0,795	1,4820	90,6	0,797	0,191	0,795	1,4822	84,8	0,796	0,133
0,795	1,4820	90,6	0,797	0,191	0,795	1,4822	84,1	0,796	0,113
0,795	1,4820	89,9	0,797	0,171	0,795	1,4822	84,1	0,796	0,113
0,795	1,4820	89,5	0,797	0,159	0,795	1,4824	84,1	0,797	0,224
0,795	1,4820	89,5	0,797	0,159	0,795	1,4822	83,5	0,796	0,095
0,795	1,4822	89,5	0,798	0,270	0,795	1,4824	83,1	0,797	0,195
0,795	1,4820	89,3	0,797	0,153	0,795	1,4827	83,1	0,798	0,361
0,795	1,4820	88,8	0,796	0,139	0,795	1,4827	83,1	0,798	0,361
0,795	1,4822	88,4	0,797	0,238	0,795	1,4824	83,1	0,797	0,195

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,795	1,4827	82,0	0,798	0,329	0,795	1,4831	70,2	0,797	0,212
0,795	1,4824	82,0	0,797	0,162	0,795	1,4835	70,2	0,799	0,436
0,795	1,4824	82,0	0,797	0,162	0,795	1,4833	69,2	0,798	0,296
0,795	1,4827	82,0	0,798	0,329	0,795	1,4833	69,2	0,798	0,296
0,795	1,4827	82,0	0,798	0,329	0,795	1,4835	68,5	0,798	0,388
0,795	1,4827	82,0	0,798	0,329	0,795	1,4835	68,1	0,798	0,377
0,795	1,4827	82,0	0,798	0,329	0,795	1,4835	68,1	0,798	0,377
0,795	1,4824	82,0	0,797	0,162	0,795	1,4835	67,7	0,798	0,366
0,795	1,4827	82,0	0,798	0,329	0,795	1,4835	67,0	0,798	0,346
0,795	1,4827	80,9	0,798	0,297	0,795	1,4835	67,0	0,798	0,346
0,795	1,4827	80,9	0,798	0,297	0,795	1,4835	67,0	0,798	0,346
0,795	1,4827	80,9	0,798	0,297	0,795	1,4835	67,0	0,798	0,346
0,795	1,4827	80,9	0,798	0,297	0,795	1,4835	66,4	0,798	0,330
0,795	1,4827	80,3	0,798	0,280	0,795	1,4838	66,0	0,799	0,487
0,795	1,4827	79,9	0,797	0,268	0,795	1,4835	66,0	0,798	0,319
0,795	1,4829	78,8	0,798	0,348	0,795	1,4838	66,0	0,799	0,487
0,795	1,4831	78,6	0,799	0,453	0,795	1,4838	66,0	0,799	0,487
0,795	1,4831	77,7	0,799	0,427	0,795	1,4838	66,0	0,799	0,487
0,795	1,4829	77,1	0,798	0,298	0,795	1,4838	65,5	0,799	0,473
0,795	1,4829	76,7	0,798	0,287	0,795	1,4838	65,3	0,799	0,467
0,795	1,4829	76,7	0,798	0,287	0,795	1,4838	64,9	0,799	0,456
0,795	1,4833	75,6	0,799	0,478	0,795	1,4838	64,9	0,799	0,456
0,795	1,4829	75,6	0,797	0,255	0,795	1,4840	64,9	0,800	0,569
0,795	1,4831	75,6	0,798	0,367	0,795	1,4838	63,8	0,799	0,426
0,795	1,4833	74,5	0,799	0,447	0,795	1,4838	63,8	0,799	0,426
0,795	1,4831	74,5	0,798	0,335	0,795	1,4840	62,8	0,799	0,511
0,795	1,4833	74,5	0,799	0,447	0,795	1,4840	62,8	0,799	0,511
0,795	1,4833	74,5	0,799	0,447	0,795	1,4840	61,7	0,799	0,482
0,795	1,4833	73,9	0,799	0,429	0,795	1,4840	61,7	0,799	0,482
0,795	1,4831	73,4	0,798	0,303	0,795	1,4840	60,6	0,799	0,452
0,795	1,4831	73,4	0,798	0,303	0,795	1,4842	60,6	0,800	0,565
0,795	1,4831	73,4	0,798	0,303	0,795	1,4842	59,5	0,800	0,535
0,795	1,4833	73,4	0,799	0,415	0,795	1,4842	59,5	0,800	0,535
0,795	1,4833	72,8	0,799	0,398	0,795	1,4840	58,9	0,799	0,407
0,795	1,4833	72,4	0,798	0,387	0,795	1,4840	58,5	0,799	0,397
0,795	1,4831	72,4	0,798	0,275	0,795	1,4840	58,5	0,799	0,397
0,795	1,4831	72,4	0,798	0,275	0,795	1,4842	58,3	0,799	0,504
0,795	1,4833	72,4	0,798	0,387	0,795	1,4842	57,4	0,799	0,481
0,795	1,4833	71,3	0,798	0,355	0,795	1,4842	57,4	0,799	0,481
0,795	1,4833	71,3	0,798	0,355	0,795	1,4842	57,4	0,799	0,481

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,795	1,4842	57,4	0,799	0,481	0,795	1,4851	44,6	0,801	0,680
0,795	1,4842	57,4	0,799	0,481	0,795	1,4848	44,6	0,799	0,510
0,795	1,4842	56,8	0,799	0,465	0,795	1,4851	44,6	0,801	0,680
0,795	1,4844	56,3	0,800	0,565	0,795	1,4851	43,9	0,801	0,664
0,795	1,4844	56,3	0,800	0,565	0,795	1,4853	43,5	0,801	0,769
0,795	1,4840	56,3	0,798	0,340	0,795	1,4853	43,5	0,801	0,769
0,795	1,4844	56,3	0,800	0,565	0,795	1,4853	42,9	0,801	0,756
0,795	1,4844	55,3	0,800	0,539	0,795	1,4853	42,4	0,801	0,745
0,795	1,4844	55,3	0,800	0,539	0,795	1,4853	42,4	0,801	0,745
0,795	1,4842	54,6	0,799	0,409	0,795	1,4853	42,0	0,801	0,737
0,795	1,4844	54,2	0,799	0,512	0,795	1,4855	41,4	0,802	0,837
0,795	1,4844	54,2	0,799	0,512	0,795	1,4853	41,4	0,801	0,724
0,795	1,4844	53,1	0,799	0,484	0,795	1,4853	41,1	0,801	0,718
0,795	1,4844	53,1	0,799	0,484	0,795	1,4853	40,3	0,801	0,701
0,795	1,4846	52,1	0,800	0,572	0,795	1,4855	40,3	0,802	0,815
0,795	1,4846	52,1	0,800	0,572	0,795	1,4855	40,3	0,802	0,815
0,795	1,4846	51,4	0,800	0,555	0,795	1,4855	39,2	0,802	0,792
0,795	1,4846	51,0	0,800	0,545	0,795	1,4855	39,2	0,802	0,792
0,795	1,4848	50,3	0,800	0,641	0,795	1,4853	39,2	0,801	0,679
0,795	1,4846	49,9	0,799	0,519	0,795	1,4855	38,6	0,802	0,780
0,795	1,4846	49,9	0,799	0,519	0,795	1,4853	38,2	0,801	0,659
0,795	1,4846	48,8	0,799	0,493	0,795	1,4855	38,2	0,801	0,773
0,795	1,4848	48,8	0,800	0,606	0,795	1,4855	38,2	0,801	0,773
0,795	1,4846	48,8	0,799	0,493	0,795	1,4855	37,1	0,801	0,751
0,795	1,4851	48,2	0,801	0,761	0,795	1,4857	37,1	0,802	0,865
0,795	1,4851	47,8	0,801	0,752	0,795	1,4855	37,1	0,801	0,751
0,795	1,4851	47,8	0,801	0,752	0,795	1,4855	36,7	0,801	0,744
0,795	1,4846	47,8	0,799	0,470	0,795	1,4855	36,0	0,801	0,731
0,795	1,4848	47,8	0,800	0,582	0,795	1,4857	36,0	0,802	0,844
0,795	1,4848	47,8	0,800	0,582	0,795	1,4855	36,0	0,801	0,731
0,795	1,4848	47,1	0,800	0,566	0,795	1,4857	35,6	0,802	0,837
0,795	1,4848	46,7	0,800	0,557	0,795	1,4855	34,9	0,801	0,710
0,795	1,4848	46,7	0,800	0,557	0,795	1,4855	34,9	0,801	0,710
0,795	1,4848	46,7	0,800	0,557	0,795	1,4855	34,9	0,801	0,710
0,795	1,4848	46,7	0,800	0,557	0,795	1,4855	34,9	0,801	0,710
0,795	1,4846	46,7	0,799	0,444	0,795	1,4855	34,3	0,801	0,700
0,795	1,4848	46,7	0,800	0,557	0,795	1,4857	33,9	0,802	0,806
0,795	1,4848	46,1	0,800	0,544	0,795	1,4857	33,9	0,802	0,806
0,795	1,4848	45,6	0,800	0,532	0,795	1,4857	33,9	0,802	0,806
0,795	1,4851	45,6	0,801	0,702	0,795	1,4857	33,9	0,802	0,806

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,795	1,4857	33,0	0,802	0,790	0,745	1,4689	91,0	0,739	0,715
0,795	1,4855	32,8	0,801	0,673	0,745	1,4689	90,6	0,739	0,729
0,795	1,4857	32,8	0,802	0,787	0,745	1,4689	89,5	0,739	0,767
0,795	1,4857	32,8	0,802	0,787	0,745	1,4691	88,4	0,739	0,686
0,795	1,4857	32,2	0,802	0,776	0,745	1,4693	87,3	0,740	0,605
0,795	1,4857	31,7	0,801	0,768	0,745	1,4693	86,3	0,740	0,639
0,795	1,4855	31,7	0,801	0,655	0,745	1,4693	85,2	0,740	0,677
0,795	1,4857	31,7	0,801	0,768	0,745	1,4693	83,9	0,739	0,722
0,795	1,4855	31,7	0,801	0,655	0,745	1,4693	82,9	0,739	0,756
0,795	1,4855	31,1	0,800	0,645	0,745	1,4695	81,1	0,739	0,698
0,795	1,4857	30,7	0,801	0,752	0,745	1,4695	79,9	0,739	0,739
0,795	1,4855	30,7	0,800	0,638	0,745	1,4697	78,8	0,740	0,657
0,795	1,4857	30,7	0,801	0,752	0,745	1,4700	77,7	0,741	0,515
0,795	1,4859	30,7	0,802	0,865	0,745	1,4697	76,7	0,739	0,727
0,795	1,4857	30,5	0,801	0,748	0,745	1,4700	75,6	0,740	0,585
0,795	1,4857	30,0	0,801	0,740	0,745	1,4702	74,5	0,741	0,502
0,795	1,4857	29,6	0,801	0,734	0,745	1,4702	73,9	0,741	0,522
0,795	1,4857	29,6	0,801	0,734	0,745	1,4702	72,8	0,740	0,558
0,795	1,4855	29,6	0,800	0,621	0,745	1,4702	72,4	0,740	0,572
0,795	1,4857	29,6	0,801	0,734	0,745	1,4704	71,3	0,741	0,488
0,795	1,4857	29,4	0,801	0,731	0,745	1,4704	70,2	0,741	0,524
0,795	1,4857	29,0	0,801	0,725	0,745	1,4706	69,2	0,741	0,437
0,795	1,4855	28,5	0,800	0,604	0,745	1,4704	68,1	0,740	0,592
0,795	1,4857	28,5	0,801	0,717	0,745	1,4706	67,0	0,741	0,507
0,795	1,4857	28,5	0,801	0,717	0,745	1,4706	66,8	0,741	0,513
0,795	1,4853	28,5	0,799	0,490	0,745	1,4706	66,0	0,741	0,539
0,795	1,4857	28,5	0,801	0,717	0,745	1,4708	64,9	0,741	0,454
0,795	1,4859	27,9	0,802	0,822	0,745	1,4708	63,8	0,741	0,488
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4708	63,2	0,741	0,507
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4711	62,8	0,742	0,339
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4711	61,7	0,742	0,373
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4711	60,6	0,742	0,406
0,795	1,4859	27,5	0,802	0,816	0,745	1,4713	60,6	0,742	0,287
0,795	1,4859	27,5	0,802	0,816	0,745	1,4713	59,5	0,742	0,320
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4713	58,5	0,742	0,349
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4713	58,5	0,742	0,349
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4713	57,4	0,742	0,382
0,795	1,4857	27,5	0,801	0,702	0,745	1,4713	56,8	0,742	0,399
0,745	1,4689	89,9	0,739	0,753	0,745	1,4715	56,3	0,742	0,294
0,745	1,4689	91,0	0,739	0,715	0,745	1,4715	55,3	0,742	0,323

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,745	1,4717	55,3	0,743	0,203	0,745	1,4726	37,1	0,744	0,119
0,745	1,4715	54,2	0,742	0,354	0,745	1,4726	37,1	0,744	0,119
0,745	1,4717	54,2	0,743	0,234	0,745	1,4728	37,1	0,745	0,001
0,745	1,4717	53,1	0,743	0,265	0,745	1,4726	36,4	0,744	0,133
0,745	1,4717	52,9	0,743	0,270	0,745	1,4730	36,0	0,745	0,098
0,745	1,4717	52,1	0,742	0,292	0,745	1,4728	36,0	0,744	0,022
0,745	1,4719	51,8	0,743	0,181	0,745	1,4728	36,0	0,744	0,022
0,745	1,4717	51,0	0,742	0,322	0,745	1,4728	34,9	0,744	0,044
0,745	1,4719	50,8	0,743	0,208	0,745	1,4728	34,9	0,744	0,044
0,745	1,4719	49,9	0,743	0,232	0,745	1,4728	34,9	0,744	0,044
0,745	1,4719	49,9	0,743	0,232	0,745	1,4728	34,9	0,744	0,044
0,745	1,4719	48,8	0,743	0,261	0,745	1,4728	34,3	0,744	0,056
0,745	1,4722	48,8	0,744	0,081	0,745	1,4728	33,9	0,744	0,064
0,745	1,4724	47,8	0,745	0,012	0,745	1,4726	33,9	0,743	0,183
0,745	1,4722	47,8	0,744	0,107	0,745	1,4732	33,9	0,746	0,176
0,745	1,4724	46,7	0,744	0,016	0,745	1,4730	33,0	0,745	0,039
0,745	1,4722	46,7	0,744	0,136	0,745	1,4730	32,8	0,745	0,035
0,745	1,4724	46,1	0,744	0,031	0,745	1,4730	32,8	0,745	0,035
0,745	1,4722	45,6	0,743	0,163	0,745	1,4730	32,8	0,745	0,035
0,745	1,4724	45,6	0,744	0,043	0,745	1,4730	32,2	0,745	0,024
0,745	1,4724	44,6	0,744	0,068	0,745	1,4730	31,7	0,745	0,015
0,745	1,4724	44,6	0,744	0,068	0,745	1,4730	31,7	0,745	0,015
0,745	1,4724	43,7	0,744	0,090	0,745	1,4730	31,7	0,745	0,015
0,745	1,4724	43,5	0,744	0,095	0,745	1,4728	31,5	0,744	0,108
0,745	1,4726	43,5	0,745	0,025	0,745	1,4730	30,9	0,745	0,001
0,745	1,4724	42,4	0,744	0,121	0,745	1,4730	30,7	0,745	0,003
0,745	1,4724	42,4	0,744	0,121	0,745	1,4730	30,7	0,745	0,003
0,745	1,4726	42,4	0,745	0,001	0,745	1,4730	30,7	0,745	0,003
0,745	1,4724	41,4	0,743	0,144	0,745	1,4730	30,5	0,745	0,006
0,745	1,4724	41,4	0,743	0,144	0,745	1,4730	30,0	0,744	0,015
0,745	1,4724	40,7	0,743	0,160	0,745	1,4732	29,6	0,745	0,098
0,745	1,4726	40,3	0,744	0,049	0,745	1,4730	29,6	0,744	0,022
0,745	1,4726	40,3	0,744	0,049	0,745	1,4732	29,6	0,745	0,098
0,745	1,4726	39,9	0,744	0,058	0,745	1,4730	29,6	0,744	0,022
0,745	1,4726	39,2	0,744	0,074	0,745	1,4728	29,0	0,743	0,152
0,745	1,4726	39,2	0,744	0,074	0,745	1,4732	28,5	0,745	0,080
0,745	1,4728	38,6	0,745	0,033	0,745	1,4730	28,5	0,744	0,040
0,745	1,4728	38,2	0,745	0,024	0,745	1,4730	28,5	0,744	0,040
0,745	1,4726	38,2	0,744	0,096	0,745	1,4730	28,5	0,744	0,040
0,745	1,4728	38,2	0,745	0,024	0,745	1,4732	28,1	0,745	0,073

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,745	1,4730	27,9	0,744	0,050	0,745	1,4732	22,1	0,744	0,012
0,745	1,4730	27,5	0,744	0,056	0,745	1,4732	22,1	0,744	0,012
0,745	1,4730	27,5	0,744	0,056	0,745	1,4730	22,1	0,744	0,132
0,745	1,4730	27,5	0,744	0,056	0,745	1,4732	22,1	0,744	0,012
0,745	1,4732	27,5	0,745	0,064	0,745	1,4732	22,1	0,744	0,012
0,745	1,4732	27,5	0,745	0,064	0,745	1,4732	21,9	0,744	0,015
0,745	1,4730	26,8	0,744	0,067	0,745	1,4732	21,9	0,744	0,015
0,745	1,4730	26,4	0,744	0,073	0,745	1,4732	21,5	0,744	0,020
0,745	1,4732	26,4	0,745	0,047	0,745	1,4730	21,5	0,744	0,139
0,745	1,4732	26,4	0,745	0,047	0,745	1,4735	21,0	0,746	0,154
0,745	1,4732	26,4	0,745	0,047	0,745	1,4730	21,0	0,743	0,145
0,745	1,4730	26,4	0,744	0,073	0,745	1,4730	21,0	0,743	0,145
0,745	1,4730	26,4	0,744	0,073	0,745	1,4730	21,0	0,743	0,145
0,745	1,4730	25,7	0,744	0,083	0,745	1,4732	21,0	0,744	0,026
0,745	1,4732	25,5	0,745	0,033	0,745	1,4732	21,0	0,744	0,026
0,745	1,4732	25,3	0,745	0,030	0,745	1,4732	21,0	0,744	0,026
0,745	1,4730	25,3	0,744	0,089	0,745	1,4732	21,0	0,744	0,026
0,745	1,4732	25,3	0,745	0,030	0,745	1,4732	20,8	0,744	0,028
0,745	1,4730	25,3	0,744	0,089	0,745	1,4732	20,4	0,744	0,032
0,745	1,4730	25,3	0,744	0,089	0,745	1,4732	20,4	0,744	0,032
0,745	1,4732	24,9	0,745	0,025	0,745	1,4732	20,2	0,744	0,035
0,745	1,4732	24,7	0,745	0,022	0,745	1,4732	20,0	0,744	0,037
0,745	1,4732	24,2	0,745	0,015	0,745	1,4732	20,0	0,744	0,037
0,745	1,4732	24,2	0,745	0,015	0,745	1,4732	20,0	0,744	0,037
0,745	1,4732	24,2	0,745	0,015	0,745	1,4730	20,0	0,743	0,156
0,745	1,4730	24,2	0,744	0,105	0,745	1,4730	20,0	0,743	0,156
0,745	1,4732	24,2	0,745	0,015	0,745	1,4732	20,0	0,744	0,037
0,745	1,4732	24,2	0,745	0,015	0,694	1,4575	95,9	0,689	0,646
0,745	1,4735	23,6	0,746	0,186	0,694	1,4575	95,9	0,689	0,646
0,745	1,4735	23,6	0,746	0,186	0,694	1,4575	95,9	0,689	0,646
0,745	1,4730	23,2	0,744	0,118	0,694	1,4575	95,3	0,689	0,670
0,745	1,4732	23,2	0,745	0,002	0,694	1,4575	94,8	0,689	0,689
0,745	1,4732	23,2	0,745	0,002	0,694	1,4577	94,8	0,690	0,558
0,745	1,4732	23,2	0,745	0,002	0,694	1,4577	93,8	0,690	0,597
0,745	1,4732	23,2	0,745	0,002	0,694	1,4575	93,8	0,689	0,728
0,745	1,4732	23,2	0,745	0,002	0,694	1,4575	93,1	0,689	0,756
0,745	1,4732	23,2	0,745	0,002	0,694	1,4575	92,7	0,689	0,771
0,745	1,4732	22,5	0,744	0,007	0,694	1,4577	92,7	0,689	0,640
0,745	1,4730	22,5	0,744	0,127	0,694	1,4575	92,1	0,688	0,795
0,745	1,4732	22,1	0,744	0,012	0,694	1,4575	91,6	0,688	0,814

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,694	1,4575	91,6	0,688	0,814	0,694	1,4579	84,1	0,688	0,842
0,694	1,4575	91,6	0,688	0,814	0,694	1,4581	84,1	0,689	0,711
0,694	1,4577	91,0	0,689	0,707	0,694	1,4579	84,1	0,688	0,842
0,694	1,4577	90,6	0,689	0,722	0,694	1,4579	83,1	0,688	0,880
0,694	1,4575	90,6	0,688	0,853	0,694	1,4581	83,1	0,689	0,750
0,694	1,4577	90,6	0,689	0,722	0,694	1,4579	82,0	0,688	0,922
0,694	1,4575	90,1	0,688	0,873	0,694	1,4579	82,0	0,688	0,922
0,694	1,4579	89,5	0,690	0,634	0,694	1,4581	80,9	0,688	0,833
0,694	1,4577	89,5	0,689	0,765	0,694	1,4579	80,9	0,687	0,964
0,694	1,4577	89,5	0,689	0,765	0,694	1,4584	80,5	0,689	0,652
0,694	1,4577	89,5	0,689	0,765	0,694	1,4581	79,9	0,688	0,871
0,694	1,4577	89,1	0,688	0,780	0,694	1,4581	79,9	0,688	0,871
0,694	1,4577	88,4	0,688	0,808	0,694	1,4581	79,9	0,688	0,871
0,694	1,4577	88,4	0,688	0,808	0,694	1,4584	78,8	0,689	0,716
0,694	1,4577	88,4	0,688	0,808	0,694	1,4584	78,8	0,689	0,716
0,694	1,4579	88,4	0,689	0,677	0,694	1,4584	78,8	0,689	0,716
0,694	1,4577	88,2	0,688	0,815	0,694	1,4584	78,8	0,689	0,716
0,694	1,4579	87,8	0,689	0,700	0,694	1,4584	78,4	0,689	0,731
0,694	1,4577	87,3	0,688	0,850	0,694	1,4584	78,2	0,689	0,738
0,694	1,4577	87,3	0,688	0,850	0,694	1,4584	77,7	0,689	0,757
0,694	1,4575	87,3	0,687	0,981	0,694	1,4586	77,7	0,690	0,626
0,694	1,4577	87,3	0,688	0,850	0,694	1,4584	77,7	0,689	0,757
0,694	1,4579	87,3	0,689	0,719	0,694	1,4586	77,7	0,690	0,626
0,694	1,4579	87,1	0,689	0,727	0,694	1,4584	77,3	0,689	0,772
0,694	1,4579	86,7	0,689	0,742	0,694	1,4584	77,1	0,689	0,779
0,694	1,4579	86,3	0,689	0,758	0,694	1,4584	76,7	0,688	0,794
0,694	1,4579	86,3	0,689	0,758	0,694	1,4581	76,7	0,687	0,990
0,694	1,4577	86,3	0,688	0,889	0,694	1,4586	76,7	0,689	0,663
0,694	1,4577	86,3	0,688	0,889	0,694	1,4586	76,7	0,689	0,663
0,694	1,4579	86,3	0,689	0,758	0,694	1,4588	76,0	0,690	0,558
0,694	1,4579	86,3	0,689	0,758	0,694	1,4586	75,6	0,689	0,704
0,694	1,4579	85,6	0,688	0,785	0,694	1,4584	74,7	0,688	0,868
0,694	1,4579	85,2	0,688	0,800	0,694	1,4588	74,5	0,690	0,613
0,694	1,4579	85,2	0,688	0,800	0,694	1,4586	73,9	0,689	0,766
0,694	1,4579	85,2	0,688	0,800	0,694	1,4586	73,4	0,688	0,784
0,694	1,4579	85,2	0,688	0,800	0,694	1,4586	73,2	0,688	0,791
0,694	1,4579	85,2	0,688	0,800	0,694	1,4586	72,4	0,688	0,820
0,694	1,4579	85,0	0,688	0,808	0,694	1,4588	72,4	0,689	0,690
0,694	1,4579	84,6	0,688	0,823	0,694	1,4588	71,3	0,689	0,729
0,694	1,4581	84,1	0,689	0,711	0,694	1,4588	71,3	0,689	0,729

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,694	1,4590	71,3	0,690	0,598	0,694	1,4597	58,5	0,690	0,575
0,694	1,4590	70,7	0,690	0,620	0,694	1,4595	58,3	0,689	0,712
0,694	1,4590	70,2	0,689	0,638	0,694	1,4597	57,4	0,690	0,610
0,694	1,4592	70,2	0,690	0,507	0,694	1,4599	57,4	0,691	0,480
0,694	1,4588	70,2	0,689	0,768	0,694	1,4597	57,4	0,690	0,610
0,694	1,4590	70,0	0,689	0,645	0,694	1,4597	56,3	0,689	0,644
0,694	1,4588	69,6	0,688	0,790	0,694	1,4599	56,3	0,690	0,514
0,694	1,4590	69,2	0,689	0,673	0,694	1,4599	56,3	0,690	0,514
0,694	1,4590	69,2	0,689	0,673	0,694	1,4599	56,1	0,690	0,520
0,694	1,4588	69,2	0,688	0,804	0,694	1,4599	55,3	0,690	0,544
0,694	1,4590	69,2	0,689	0,673	0,694	1,4599	55,3	0,690	0,544
0,694	1,4590	68,5	0,689	0,698	0,694	1,4599	54,6	0,690	0,566
0,694	1,4590	68,1	0,689	0,712	0,694	1,4601	54,2	0,691	0,447
0,694	1,4590	68,1	0,689	0,712	0,694	1,4599	54,2	0,690	0,578
0,694	1,4592	67,0	0,690	0,619	0,694	1,4599	54,0	0,690	0,584
0,694	1,4590	67,0	0,689	0,750	0,694	1,4599	53,1	0,690	0,610
0,694	1,4590	66,0	0,688	0,784	0,694	1,4601	53,1	0,691	0,480
0,694	1,4592	66,0	0,689	0,654	0,694	1,4599	52,5	0,690	0,628
0,694	1,4592	64,9	0,689	0,691	0,694	1,4599	52,1	0,689	0,640
0,694	1,4595	64,9	0,690	0,495	0,694	1,4599	51,8	0,689	0,648
0,694	1,4595	64,7	0,690	0,502	0,694	1,4601	51,0	0,690	0,541
0,694	1,4592	63,8	0,689	0,728	0,694	1,4601	51,0	0,690	0,541
0,694	1,4592	63,8	0,689	0,728	0,694	1,4603	49,9	0,691	0,442
0,694	1,4595	63,8	0,690	0,532	0,694	1,4601	49,9	0,690	0,572
0,694	1,4595	63,8	0,690	0,532	0,694	1,4601	49,7	0,690	0,578
0,694	1,4595	63,2	0,690	0,553	0,694	1,4603	48,8	0,691	0,473
0,694	1,4595	62,8	0,690	0,566	0,694	1,4603	48,8	0,691	0,473
0,694	1,4592	62,8	0,689	0,762	0,694	1,4603	48,8	0,691	0,473
0,694	1,4595	62,8	0,690	0,566	0,694	1,4601	48,8	0,690	0,603
0,694	1,4595	62,8	0,690	0,566	0,694	1,4603	48,2	0,691	0,489
0,694	1,4595	62,5	0,690	0,576	0,694	1,4605	48,0	0,691	0,365
0,694	1,4595	61,7	0,690	0,602	0,694	1,4603	47,8	0,690	0,500
0,694	1,4595	61,7	0,690	0,602	0,694	1,4601	47,8	0,690	0,630
0,694	1,4597	61,0	0,690	0,495	0,694	1,4601	47,8	0,690	0,630
0,694	1,4595	60,6	0,689	0,638	0,694	1,4601	47,8	0,690	0,630
0,694	1,4597	60,6	0,690	0,508	0,694	1,4603	47,8	0,690	0,500
0,694	1,4595	60,0	0,689	0,658	0,694	1,4603	47,6	0,690	0,506
0,694	1,4595	59,5	0,689	0,674	0,694	1,4603	47,4	0,690	0,511
0,694	1,4597	59,3	0,690	0,550	0,694	1,4603	47,1	0,690	0,519
0,694	1,4597	58,5	0,690	0,575	0,694	1,4605	46,7	0,691	0,400

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,694	1,4603	46,7	0,690	0,530	0,694	1,4610	33,2	0,691	0,385
0,694	1,4603	46,7	0,690	0,530	0,694	1,4608	32,8	0,690	0,522
0,694	1,4603	45,6	0,690	0,559	0,694	1,4610	32,8	0,691	0,393
0,694	1,4605	45,6	0,691	0,429	0,694	1,4610	32,8	0,691	0,393
0,694	1,4605	45,6	0,691	0,429	0,694	1,4612	32,2	0,692	0,275
0,694	1,4603	44,6	0,690	0,584	0,694	1,4612	31,7	0,692	0,284
0,694	1,4603	44,6	0,690	0,584	0,694	1,4612	31,7	0,692	0,284
0,694	1,4603	43,9	0,690	0,602	0,694	1,4610	31,7	0,691	0,413
0,694	1,4605	43,5	0,691	0,482	0,694	1,4612	31,5	0,692	0,287
0,694	1,4605	43,5	0,691	0,482	0,694	1,4610	30,7	0,691	0,431
0,694	1,4603	42,9	0,690	0,627	0,694	1,4612	30,7	0,692	0,301
0,694	1,4603	42,4	0,689	0,639	0,694	1,4612	30,7	0,692	0,301
0,694	1,4608	42,4	0,692	0,315	0,694	1,4610	30,7	0,691	0,431
0,694	1,4605	41,8	0,690	0,524	0,694	1,4610	30,5	0,691	0,434
0,694	1,4605	41,4	0,690	0,533	0,694	1,4612	29,6	0,692	0,320
0,694	1,4605	41,4	0,690	0,533	0,694	1,4612	29,6	0,692	0,320
0,694	1,4605	40,7	0,690	0,550	0,694	1,4612	29,6	0,692	0,320
0,694	1,4605	40,3	0,690	0,559	0,694	1,4612	29,6	0,692	0,320
0,694	1,4605	40,3	0,690	0,559	0,694	1,4612	29,2	0,692	0,327
0,694	1,4608	39,9	0,691	0,374	0,694	1,4610	28,5	0,691	0,468
0,694	1,4608	39,2	0,691	0,390	0,694	1,4612	28,5	0,692	0,338
0,694	1,4605	39,2	0,690	0,585	0,694	1,4612	28,5	0,692	0,338
0,694	1,4605	39,2	0,690	0,585	0,694	1,4612	28,5	0,692	0,338
0,694	1,4608	38,2	0,691	0,412	0,694	1,4612	28,5	0,692	0,338
0,694	1,4608	38,2	0,691	0,412	0,694	1,4614	27,9	0,692	0,218
0,694	1,4608	38,2	0,691	0,412	0,694	1,4612	27,5	0,691	0,354
0,694	1,4608	37,5	0,691	0,427	0,694	1,4612	27,5	0,691	0,354
0,694	1,4608	37,1	0,691	0,436	0,694	1,4610	27,5	0,691	0,483
0,694	1,4608	37,1	0,691	0,436	0,694	1,4612	27,5	0,691	0,354
0,694	1,4608	36,9	0,691	0,440	0,694	1,4612	27,5	0,691	0,354
0,694	1,4610	36,0	0,692	0,330	0,694	1,4612	26,8	0,691	0,364
0,694	1,4610	36,0	0,692	0,330	0,694	1,4612	26,4	0,691	0,370
0,694	1,4610	36,0	0,692	0,330	0,694	1,4612	26,4	0,691	0,370
0,694	1,4608	35,4	0,691	0,472	0,694	1,4610	26,4	0,690	0,500
0,694	1,4608	34,9	0,691	0,482	0,694	1,4612	26,4	0,691	0,370
0,694	1,4610	34,9	0,691	0,352	0,694	1,4614	26,4	0,692	0,241
0,694	1,4610	34,9	0,691	0,352	0,694	1,4612	25,7	0,691	0,380
0,694	1,4608	34,7	0,691	0,486	0,694	1,4612	25,3	0,691	0,386
0,694	1,4610	33,9	0,691	0,372	0,694	1,4612	25,3	0,691	0,386
0,694	1,4610	33,9	0,691	0,372	0,694	1,4612	25,3	0,691	0,386

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,694	1,4614	25,3	0,692	0,257	0,643	1,4485	84,1	0,645	0,229
0,694	1,4612	25,3	0,691	0,386	0,643	1,4485	84,1	0,645	0,229
0,694	1,4612	25,3	0,691	0,386	0,643	1,4487	84,1	0,646	0,373
0,694	1,4612	24,7	0,691	0,394	0,643	1,4487	83,5	0,646	0,349
0,694	1,4614	24,7	0,692	0,265	0,643	1,4489	83,1	0,646	0,477
0,694	1,4612	24,2	0,691	0,401	0,643	1,4487	83,1	0,646	0,332
0,694	1,4612	24,2	0,691	0,401	0,643	1,4487	83,1	0,646	0,332
0,694	1,4614	24,2	0,692	0,271	0,643	1,4487	83,1	0,646	0,332
0,643	1,4485	91,2	0,647	0,527	0,643	1,4487	83,1	0,646	0,332
0,643	1,4487	91,2	0,648	0,671	0,643	1,4487	83,1	0,646	0,332
0,643	1,4483	91,2	0,646	0,382	0,643	1,4487	82,6	0,645	0,312
0,643	1,4485	91,0	0,647	0,518	0,643	1,4487	82,4	0,645	0,303
0,643	1,4487	90,6	0,648	0,646	0,643	1,4487	82,0	0,645	0,287
0,643	1,4487	90,6	0,648	0,646	0,643	1,4487	82,0	0,645	0,287
0,643	1,4485	89,5	0,646	0,454	0,643	1,4489	82,0	0,646	0,432
0,643	1,4485	89,5	0,646	0,454	0,643	1,4487	82,0	0,645	0,287
0,643	1,4485	89,5	0,646	0,454	0,643	1,4489	82,0	0,646	0,432
0,643	1,4487	88,8	0,647	0,570	0,643	1,4489	81,8	0,646	0,423
0,643	1,4485	88,4	0,646	0,408	0,643	1,4487	81,4	0,645	0,262
0,643	1,4485	88,4	0,646	0,408	0,643	1,4487	80,9	0,645	0,242
0,643	1,4485	88,4	0,646	0,408	0,643	1,4487	80,9	0,645	0,242
0,643	1,4485	87,8	0,646	0,383	0,643	1,4487	80,9	0,645	0,242
0,643	1,4487	87,3	0,647	0,507	0,643	1,4489	80,9	0,646	0,387
0,643	1,4487	87,3	0,647	0,507	0,643	1,4489	80,9	0,646	0,387
0,643	1,4485	87,3	0,646	0,362	0,643	1,4487	80,7	0,645	0,234
0,643	1,4487	86,7	0,646	0,481	0,643	1,4487	80,3	0,645	0,218
0,643	1,4487	86,3	0,646	0,465	0,643	1,4489	80,3	0,646	0,362
0,643	1,4487	86,3	0,646	0,465	0,643	1,4489	79,9	0,646	0,346
0,643	1,4485	86,3	0,645	0,320	0,643	1,4487	79,9	0,645	0,201
0,643	1,4487	86,3	0,646	0,465	0,643	1,4489	79,9	0,646	0,346
0,643	1,4485	86,3	0,645	0,320	0,643	1,4487	79,9	0,645	0,201
0,643	1,4487	85,6	0,646	0,436	0,643	1,4487	79,9	0,645	0,201
0,643	1,4487	85,2	0,646	0,419	0,643	1,4487	79,4	0,645	0,181
0,643	1,4487	85,2	0,646	0,419	0,643	1,4489	79,2	0,645	0,318
0,643	1,4485	85,2	0,645	0,274	0,643	1,4487	78,8	0,644	0,157
0,643	1,4485	85,2	0,645	0,274	0,643	1,4487	78,8	0,644	0,157
0,643	1,4487	85,0	0,646	0,411	0,643	1,4487	78,8	0,644	0,157
0,643	1,4487	84,6	0,646	0,394	0,643	1,4489	78,8	0,645	0,302
0,643	1,4485	84,1	0,645	0,229	0,643	1,4487	78,8	0,644	0,157
0,643	1,4487	84,1	0,646	0,373	0,643	1,4487	78,8	0,644	0,157

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,643	1,4489	78,6	0,645	0,294	0,643	1,4492	71,3	0,645	0,225
0,643	1,4489	78,2	0,645	0,278	0,643	1,4489	71,3	0,643	0,008
0,643	1,4489	78,2	0,645	0,278	0,643	1,4489	70,2	0,643	0,033
0,643	1,4489	77,7	0,645	0,258	0,643	1,4492	70,2	0,645	0,183
0,643	1,4489	77,7	0,645	0,258	0,643	1,4489	70,2	0,643	0,033
0,643	1,4489	77,7	0,645	0,258	0,643	1,4492	70,2	0,645	0,183
0,643	1,4489	77,7	0,645	0,258	0,643	1,4492	69,6	0,644	0,161
0,643	1,4489	77,7	0,645	0,258	0,643	1,4489	69,2	0,643	0,071
0,643	1,4489	77,7	0,645	0,258	0,643	1,4492	69,2	0,644	0,146
0,643	1,4489	77,5	0,645	0,250	0,643	1,4489	69,2	0,643	0,071
0,643	1,4489	77,1	0,645	0,234	0,643	1,4489	69,2	0,643	0,071
0,643	1,4487	76,7	0,644	0,073	0,643	1,4492	69,2	0,644	0,146
0,643	1,4487	76,7	0,644	0,073	0,643	1,4492	69,2	0,644	0,146
0,643	1,4487	76,7	0,644	0,073	0,643	1,4492	68,5	0,644	0,120
0,643	1,4489	76,7	0,645	0,218	0,643	1,4492	68,5	0,644	0,120
0,643	1,4489	76,7	0,645	0,218	0,643	1,4492	68,1	0,644	0,105
0,643	1,4489	76,7	0,645	0,218	0,643	1,4492	68,1	0,644	0,105
0,643	1,4489	76,7	0,645	0,218	0,643	1,4492	68,1	0,644	0,105
0,643	1,4489	76,0	0,645	0,190	0,643	1,4492	68,1	0,644	0,105
0,643	1,4487	75,8	0,644	0,038	0,643	1,4492	67,0	0,644	0,065
0,643	1,4489	75,6	0,645	0,175	0,643	1,4492	67,0	0,644	0,065
0,643	1,4487	75,6	0,644	0,030	0,643	1,4494	66,0	0,644	0,172
0,643	1,4489	75,6	0,645	0,175	0,643	1,4494	66,0	0,644	0,172
0,643	1,4489	75,6	0,645	0,175	0,643	1,4492	65,5	0,643	0,010
0,643	1,4489	75,6	0,645	0,175	0,643	1,4492	64,9	0,643	0,011
0,643	1,4489	75,6	0,645	0,175	0,643	1,4492	64,9	0,643	0,011
0,643	1,4489	75,4	0,644	0,167	0,643	1,4494	64,9	0,644	0,133
0,643	1,4489	74,9	0,644	0,147	0,643	1,4494	64,2	0,644	0,108
0,643	1,4489	74,5	0,644	0,131	0,643	1,4492	63,8	0,643	0,050
0,643	1,4487	74,5	0,643	0,013	0,643	1,4492	63,8	0,643	0,050
0,643	1,4489	74,5	0,644	0,131	0,643	1,4492	63,8	0,643	0,050
0,643	1,4492	74,5	0,646	0,348	0,643	1,4494	63,8	0,644	0,094
0,643	1,4489	74,5	0,644	0,131	0,643	1,4494	63,6	0,644	0,087
0,643	1,4489	74,5	0,644	0,131	0,643	1,4494	63,2	0,644	0,073
0,643	1,4489	73,4	0,644	0,089	0,643	1,4492	62,8	0,643	0,085
0,643	1,4489	73,4	0,644	0,089	0,643	1,4492	62,8	0,643	0,085
0,643	1,4489	72,4	0,644	0,050	0,643	1,4492	62,8	0,643	0,085
0,643	1,4492	72,4	0,645	0,267	0,643	1,4494	62,8	0,644	0,059
0,643	1,4492	71,9	0,645	0,248	0,643	1,4492	62,8	0,643	0,085
0,643	1,4489	71,3	0,643	0,008	0,643	1,4494	62,8	0,644	0,059

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,643	1,4494	62,1	0,644	0,035	0,643	1,4498	51,0	0,643	0,032
0,643	1,4494	61,7	0,644	0,021	0,643	1,4498	50,8	0,643	0,038
0,643	1,4492	61,7	0,643	0,123	0,643	1,4498	49,9	0,643	0,064
0,643	1,4492	61,7	0,643	0,123	0,643	1,4496	49,9	0,642	0,207
0,643	1,4494	61,0	0,643	0,003	0,643	1,4496	49,3	0,642	0,224
0,643	1,4494	60,6	0,643	0,017	0,643	1,4498	48,8	0,643	0,095
0,643	1,4492	60,6	0,642	0,160	0,643	1,4498	48,8	0,643	0,095
0,643	1,4494	60,6	0,643	0,017	0,643	1,4498	48,8	0,643	0,095
0,643	1,4494	60,0	0,643	0,037	0,643	1,4500	48,2	0,644	0,031
0,643	1,4494	59,5	0,643	0,054	0,643	1,4498	47,8	0,643	0,123
0,643	1,4496	59,5	0,644	0,090	0,643	1,4500	47,8	0,644	0,020
0,643	1,4494	59,5	0,643	0,054	0,643	1,4498	47,8	0,643	0,123
0,643	1,4494	59,3	0,643	0,060	0,643	1,4498	47,8	0,643	0,123
0,643	1,4496	58,7	0,644	0,064	0,643	1,4496	47,8	0,642	0,266
0,643	1,4496	58,5	0,644	0,057	0,643	1,4498	47,8	0,643	0,123
0,643	1,4494	58,5	0,643	0,087	0,643	1,4498	47,6	0,643	0,128
0,643	1,4494	58,5	0,643	0,087	0,643	1,4500	47,1	0,643	0,001
0,643	1,4496	58,3	0,644	0,051	0,643	1,4498	47,1	0,642	0,142
0,643	1,4496	57,6	0,644	0,028	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4494	57,4	0,643	0,123	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4496	57,4	0,644	0,021	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4494	56,3	0,642	0,158	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4496	56,3	0,643	0,014	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4496	56,3	0,643	0,014	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4496	55,7	0,643	0,033	0,643	1,4500	46,7	0,643	0,009
0,643	1,4496	55,3	0,643	0,046	0,643	1,4498	46,7	0,642	0,152
0,643	1,4496	55,3	0,643	0,046	0,643	1,4500	46,5	0,643	0,015
0,643	1,4498	55,3	0,644	0,098	0,643	1,4498	45,6	0,642	0,181
0,643	1,4496	55,1	0,643	0,052	0,643	1,4500	45,6	0,643	0,038
0,643	1,4494	54,6	0,642	0,211	0,643	1,4498	45,6	0,642	0,181
0,643	1,4498	54,2	0,644	0,064	0,643	1,4498	45,0	0,642	0,197
0,643	1,4496	54,2	0,643	0,080	0,643	1,4500	44,6	0,643	0,064
0,643	1,4496	54,2	0,643	0,080	0,643	1,4500	44,6	0,643	0,064
0,643	1,4496	54,2	0,643	0,080	0,643	1,4498	44,6	0,642	0,207
0,643	1,4496	53,6	0,643	0,098	0,643	1,4498	44,4	0,642	0,212
0,643	1,4496	53,1	0,643	0,114	0,643	1,4500	43,5	0,643	0,092
0,643	1,4496	53,1	0,643	0,114	0,643	1,4500	43,5	0,643	0,092
0,643	1,4496	52,1	0,642	0,143	0,643	1,4500	43,5	0,643	0,092
0,643	1,4498	52,1	0,643	0,000	0,643	1,4500	42,9	0,643	0,107
0,643	1,4498	51,6	0,643	0,015					

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,643	1,4500	42,4	0,643	0,119	0,643	1,4503	33,9	0,643	0,085
0,643	1,4500	42,4	0,643	0,119	0,643	1,4503	33,2	0,643	0,098
0,643	1,4500	42,2	0,643	0,123	0,643	1,4505	32,8	0,644	0,037
0,643	1,4500	41,8	0,643	0,133	0,643	1,4503	32,8	0,643	0,105
0,643	1,4500	41,4	0,642	0,142	0,643	1,4503	32,8	0,643	0,105
0,643	1,4500	41,4	0,642	0,142	0,643	1,4503	32,6	0,643	0,109
0,643	1,4500	41,1	0,642	0,149	0,643	1,4500	32,2	0,641	0,329
0,643	1,4500	40,5	0,642	0,163	0,643	1,4505	31,7	0,644	0,018
0,643	1,4503	40,3	0,644	0,046	0,643	1,4503	31,7	0,643	0,124
0,643	1,4500	40,3	0,642	0,168	0,643	1,4503	31,7	0,643	0,124
0,643	1,4500	40,3	0,642	0,168	0,643	1,4503	31,1	0,643	0,134
0,643	1,4503	39,7	0,644	0,033	0,643	1,4503	30,7	0,642	0,140
0,643	1,4503	39,2	0,644	0,022	0,643	1,4503	30,7	0,642	0,140
0,643	1,4503	39,2	0,644	0,022	0,643	1,4505	30,7	0,643	0,002
0,643	1,4500	39,2	0,642	0,192	0,643	1,4505	30,7	0,643	0,002
0,643	1,4500	38,6	0,642	0,205	0,643	1,4505	30,0	0,643	0,009
0,643	1,4500	38,2	0,642	0,214	0,643	1,4503	29,6	0,642	0,157
0,643	1,4500	38,2	0,642	0,214	0,643	1,4505	29,6	0,643	0,015
0,643	1,4498	38,2	0,641	0,356	0,643	1,4505	29,6	0,643	0,015
0,643	1,4500	38,2	0,642	0,214	0,643	1,4503	29,6	0,642	0,157
0,643	1,4500	37,3	0,642	0,233	0,643	1,4503	29,0	0,642	0,166
0,643	1,4503	37,1	0,643	0,023	0,643	1,4505	28,5	0,643	0,031
0,643	1,4503	37,1	0,643	0,023	0,643	1,4507	28,5	0,644	0,110
0,643	1,4503	37,1	0,643	0,023	0,643	1,4503	28,5	0,642	0,173
0,643	1,4503	36,4	0,643	0,037	0,643	1,4505	28,5	0,643	0,031
0,643	1,4503	36,0	0,643	0,045	0,643	1,4503	28,3	0,642	0,176
0,643	1,4500	36,0	0,642	0,259	0,643	1,4503	27,5	0,642	0,187
0,643	1,4500	36,0	0,642	0,259	0,643	1,4505	27,5	0,643	0,045
0,643	1,4503	36,0	0,643	0,045	0,643	1,4503	27,5	0,642	0,187
0,643	1,4503	35,4	0,643	0,057	0,643	1,4503	27,5	0,642	0,187
0,643	1,4503	35,4	0,643	0,057	0,643	1,4505	27,5	0,643	0,045
0,643	1,4503	34,9	0,643	0,067	0,643	1,4505	26,8	0,643	0,054
0,643	1,4503	34,9	0,643	0,067	0,643	1,4505	26,4	0,643	0,060
0,643	1,4503	34,9	0,643	0,067	0,643	1,4505	26,4	0,643	0,060
0,643	1,4503	34,9	0,643	0,067	0,643	1,4503	26,4	0,642	0,201
0,643	1,4503	34,9	0,643	0,067	0,643	1,4505	26,4	0,643	0,060
0,643	1,4503	34,7	0,643	0,071	0,643	1,4503	26,4	0,642	0,201
0,643	1,4503	34,3	0,643	0,078	0,643	1,4507	26,2	0,644	0,080
0,643	1,4505	33,9	0,644	0,057	0,643	1,4505	25,7	0,643	0,068

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,643	1,4505	25,3	0,643	0,073	0,643	1,4507	20,4	0,644	0,021
0,643	1,4507	25,3	0,644	0,069	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	25,3	0,643	0,073	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	25,3	0,643	0,073	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	25,1	0,643	0,075	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4507	24,7	0,644	0,062	0,643	1,4507	20,0	0,644	0,018
0,643	1,4507	24,2	0,644	0,056	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	24,2	0,643	0,085	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	24,2	0,643	0,085	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	24,2	0,643	0,085	0,643	1,4505	20,0	0,643	0,123
0,643	1,4505	24,2	0,643	0,085	0,643	1,4505	19,8	0,643	0,124
0,643	1,4505	23,8	0,643	0,089	0,643	1,4507	19,3	0,643	0,013
0,643	1,4505	23,6	0,643	0,092	0,643	1,4507	19,3	0,643	0,013
0,643	1,4505	23,2	0,643	0,096	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4505	23,2	0,643	0,096	0,643	1,4505	18,9	0,643	0,130
0,643	1,4505	23,2	0,643	0,096	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4507	23,2	0,644	0,046	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4507	23,2	0,644	0,046	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4505	23,2	0,643	0,096	0,643	1,4505	18,9	0,643	0,130
0,643	1,4507	23,0	0,644	0,044	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4505	22,5	0,643	0,102	0,643	1,4505	18,9	0,643	0,130
0,643	1,4507	22,1	0,644	0,035	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4507	22,1	0,644	0,035	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4507	22,1	0,644	0,035	0,643	1,4507	18,9	0,643	0,011
0,643	1,4505	22,1	0,643	0,106	0,643	1,4505	18,7	0,643	0,131
0,643	1,4505	22,1	0,643	0,106	0,643	1,4507	18,3	0,643	0,007
0,643	1,4507	22,1	0,644	0,035	0,643	1,4505	18,3	0,643	0,134
0,643	1,4505	22,1	0,643	0,106	0,643	1,4505	18,3	0,643	0,134
0,643	1,4507	21,9	0,644	0,034	0,643	1,4507	17,8	0,643	0,004
0,643	1,4507	21,5	0,644	0,030	0,643	1,4507	17,8	0,643	0,004
0,643	1,4507	21,5	0,644	0,030	0,643	1,4507	17,8	0,643	0,004
0,643	1,4505	21,0	0,643	0,115	0,643	1,4503	17,8	0,642	0,278
0,643	1,4505	21,0	0,643	0,115	0,643	1,4505	17,8	0,643	0,136
0,643	1,4505	21,0	0,643	0,115	0,643	1,4507	17,8	0,643	0,004
0,643	1,4505	21,0	0,643	0,115	0,643	1,4505	17,8	0,643	0,136
0,643	1,4505	21,0	0,643	0,115	0,643	1,4505	17,8	0,643	0,136
0,643	1,4507	21,0	0,644	0,026	0,643	1,4505	17,8	0,643	0,136
0,643	1,4507	21,0	0,644	0,026	0,643	1,4507	17,8	0,643	0,004
0,643	1,4505	20,8	0,643	0,117	0,643	1,4505	17,8	0,643	0,136

Tabela B-2: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,643	1,4507	17,8	0,643	0,004
0,643	1,4505	17,6	0,642	0,138
0,643	1,4507	17,6	0,643	0,003

Tabela B-3: Dados experimentais de índice de refração e temperatura de soluções aquosas de açúcar refinado e mascavo em iguais proporções e concentração calculada.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,848	1,4975	111,9	0,849	0,066	0,848	1,4975	92,7	0,846	0,237
0,848	1,4978	111,9	0,850	0,204	0,848	1,4975	91,8	0,846	0,253
0,848	1,4978	110,9	0,850	0,191	0,848	1,4975	91,6	0,846	0,257
0,848	1,4975	110,2	0,848	0,043	0,848	1,4975	90,6	0,846	0,275
0,848	1,4975	109,2	0,848	0,030	0,848	1,4975	89,9	0,846	0,288
0,848	1,4978	108,3	0,849	0,156	0,848	1,4978	89,5	0,847	0,154
0,848	1,4975	107,7	0,848	0,009	0,848	1,4975	88,4	0,845	0,316
0,848	1,4975	106,6	0,848	0,007	0,848	1,4978	87,3	0,846	0,195
0,848	1,4975	105,5	0,848	0,024	0,848	1,4978	87,3	0,846	0,195
0,848	1,4975	104,5	0,848	0,039	0,848	1,4975	86,3	0,845	0,356
0,848	1,4975	104,5	0,848	0,039	0,848	1,4978	86,3	0,846	0,213
0,848	1,4975	103,4	0,848	0,056	0,848	1,4978	85,2	0,846	0,234
0,848	1,4975	103,4	0,848	0,056	0,848	1,4978	85,2	0,846	0,234
0,848	1,4973	102,3	0,847	0,166	0,848	1,4980	84,6	0,847	0,151
0,848	1,4978	102,3	0,849	0,067	0,848	1,4978	84,1	0,846	0,255
0,848	1,4973	101,3	0,847	0,182	0,848	1,4980	83,9	0,847	0,164
0,848	1,4975	101,3	0,847	0,089	0,848	1,4978	83,1	0,846	0,274
0,848	1,4975	100,6	0,847	0,100	0,848	1,4980	83,1	0,847	0,179
0,848	1,4975	100,2	0,847	0,107	0,848	1,4980	83,1	0,847	0,179
0,848	1,4975	100,2	0,847	0,107	0,848	1,4982	82,4	0,847	0,097
0,848	1,4975	99,5	0,847	0,119	0,848	1,4978	82,0	0,846	0,296
0,848	1,4973	99,1	0,846	0,219	0,848	1,4980	82,0	0,846	0,200
0,848	1,4975	99,1	0,847	0,125	0,848	1,4982	82,0	0,847	0,105
0,848	1,4978	98,9	0,848	0,012	0,848	1,4980	81,4	0,846	0,212
0,848	1,4975	98,0	0,847	0,144	0,848	1,4982	80,9	0,847	0,126
0,848	1,4973	98,0	0,846	0,237	0,848	1,4980	80,9	0,846	0,222
0,848	1,4975	98,0	0,847	0,144	0,848	1,4980	80,7	0,846	0,225
0,848	1,4978	97,0	0,848	0,020	0,848	1,4980	79,9	0,846	0,241
0,848	1,4973	97,0	0,846	0,255	0,848	1,4978	78,8	0,845	0,358
0,848	1,4975	95,9	0,847	0,180	0,848	1,4980	78,6	0,846	0,266
0,848	1,4973	95,9	0,846	0,274	0,848	1,4982	77,7	0,847	0,188
0,848	1,4973	95,5	0,846	0,281	0,848	1,4980	76,7	0,846	0,303
0,848	1,4973	94,8	0,846	0,293	0,848	1,4980	75,6	0,845	0,325
0,848	1,4975	94,8	0,846	0,199	0,848	1,4978	75,6	0,845	0,421
0,848	1,4973	94,8	0,846	0,293	0,848	1,4978	74,5	0,844	0,443
0,848	1,4978	93,8	0,847	0,076	0,848	1,4978	73,7	0,844	0,458
0,848	1,4975	93,8	0,846	0,217	0,848	1,4980	73,4	0,845	0,368
0,848	1,4978	93,8	0,847	0,076	0,848	1,4978	72,4	0,844	0,484
0,848	1,4978	92,7	0,847	0,095	0,848	1,4978	72,4	0,844	0,484
0,848	1,4975	92,7	0,846	0,237	0,848	1,4978	71,7	0,844	0,498

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,848	1,4978	71,3	0,844	0,506	0,848	1,4971	52,9	0,838	1,199
0,848	1,4980	71,3	0,845	0,410	0,848	1,4973	52,1	0,839	1,116
0,848	1,4978	71,1	0,844	0,510	0,848	1,4973	52,1	0,839	1,116
0,848	1,4975	70,2	0,842	0,672	0,848	1,4971	51,4	0,838	1,227
0,848	1,4978	70,2	0,844	0,528	0,848	1,4973	51,0	0,838	1,136
0,848	1,4973	70,2	0,842	0,768	0,848	1,4973	51,0	0,838	1,136
0,848	1,4973	69,6	0,841	0,780	0,848	1,4971	49,9	0,837	1,253
0,848	1,4971	69,2	0,841	0,885	0,848	1,4971	49,9	0,837	1,253
0,848	1,4971	68,7	0,841	0,895	0,848	1,4973	49,3	0,838	1,166
0,848	1,4973	68,1	0,841	0,810	0,848	1,4971	48,8	0,837	1,273
0,848	1,4973	67,5	0,841	0,822	0,848	1,4971	48,8	0,837	1,273
0,848	1,4973	67,0	0,841	0,832	0,848	1,4973	47,8	0,838	1,192
0,848	1,4973	66,0	0,841	0,852	0,848	1,4969	47,8	0,836	1,388
0,848	1,4973	66,0	0,841	0,852	0,848	1,4971	47,1	0,837	1,302
0,848	1,4973	64,9	0,841	0,873	0,848	1,4969	46,7	0,836	1,407
0,848	1,4971	64,9	0,840	0,970	0,848	1,4971	46,7	0,837	1,309
0,848	1,4971	63,8	0,840	0,992	0,848	1,4969	45,6	0,836	1,425
0,848	1,4971	63,8	0,840	0,992	0,848	1,4973	45,6	0,838	1,229
0,848	1,4971	62,8	0,840	1,011	0,848	1,4969	45,6	0,836	1,425
0,848	1,4973	62,8	0,840	0,915	0,848	1,4971	44,6	0,837	1,344
0,848	1,4971	62,8	0,840	1,011	0,848	1,4969	44,6	0,836	1,442
0,848	1,4971	61,7	0,839	1,033	0,848	1,4969	44,6	0,836	1,442
0,848	1,4973	61,7	0,840	0,936	0,848	1,4969	43,5	0,836	1,460
0,848	1,4975	61,7	0,841	0,839	0,848	1,4967	43,5	0,835	1,558
0,848	1,4975	60,6	0,841	0,860	0,848	1,4967	43,5	0,835	1,558
0,848	1,4975	60,6	0,841	0,860	0,848	1,4967	42,9	0,835	1,567
0,848	1,4975	60,0	0,841	0,872	0,848	1,4967	42,4	0,835	1,575
0,848	1,4973	59,5	0,840	0,978	0,848	1,4967	42,4	0,835	1,575
0,848	1,4975	58,9	0,841	0,893	0,848	1,4965	42,4	0,834	1,673
0,848	1,4973	58,5	0,840	0,998	0,848	1,4962	42,4	0,833	1,820
0,848	1,4975	58,3	0,840	0,904	0,848	1,4965	41,8	0,834	1,683
0,848	1,4973	57,4	0,839	1,018	0,848	1,4965	41,4	0,834	1,689
0,848	1,4975	57,2	0,840	0,925	0,848	1,4960	41,4	0,832	1,934
0,848	1,4973	56,3	0,839	1,039	0,848	1,4960	41,4	0,832	1,934
0,848	1,4973	56,3	0,839	1,039	0,848	1,4960	41,4	0,832	1,934
0,848	1,4975	55,3	0,840	0,960	0,848	1,4958	41,4	0,831	2,032
0,848	1,4975	55,3	0,840	0,960	0,848	1,4956	41,4	0,830	2,130
0,848	1,4975	54,2	0,840	0,981	0,848	1,4956	41,4	0,830	2,130
0,848	1,4973	54,2	0,839	1,078	0,848	1,4949	41,4	0,827	2,472
0,848	1,4973	53,6	0,839	1,089	0,848	1,4947	41,1	0,826	2,575
0,848	1,4973	53,1	0,839	1,098	0,848	1,4940	40,7	0,823	2,923

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,848	1,4934	40,3	0,821	3,223	0,848	1,4759	31,1	0,747	11,937
0,848	1,4927	40,3	0,818	3,565	0,848	1,4759	30,7	0,747	11,943
0,848	1,4916	40,3	0,813	4,102	0,848	1,4759	30,7	0,747	11,943
0,848	1,4901	40,3	0,807	4,833	0,848	1,4759	30,7	0,747	11,943
0,848	1,4884	40,1	0,800	5,666	0,848	1,4759	30,7	0,747	11,943
0,848	1,4862	39,7	0,791	6,745	0,848	1,4759	30,0	0,747	11,953
0,848	1,4844	39,2	0,783	7,633	0,848	1,4754	29,6	0,745	12,205
0,848	1,4829	39,2	0,777	8,366	0,848	1,4754	29,6	0,745	12,205
0,848	1,4820	39,2	0,773	8,807	0,848	1,4757	29,6	0,746	12,057
0,848	1,4813	39,0	0,770	9,153	0,848	1,4757	29,6	0,746	12,057
0,848	1,4811	38,2	0,770	9,265	0,848	1,4754	29,0	0,745	12,214
0,848	1,4807	38,2	0,768	9,461	0,848	1,4752	28,5	0,744	12,319
0,848	1,4803	38,2	0,766	9,657	0,848	1,4752	28,5	0,744	12,319
0,848	1,4800	38,2	0,765	9,804	0,848	1,4750	28,5	0,743	12,418
0,848	1,4794	37,3	0,762	10,114	0,848	1,4750	28,5	0,743	12,418
0,848	1,4794	37,1	0,762	10,118	0,848	1,4750	28,5	0,743	12,418
0,848	1,4792	37,1	0,761	10,216	0,848	1,4746	27,9	0,741	12,624
0,848	1,4787	37,1	0,759	10,462	0,848	1,4748	27,5	0,742	12,530
0,848	1,4787	36,4	0,759	10,474	0,848	1,4743	27,5	0,740	12,778
0,848	1,4785	36,0	0,758	10,579	0,848	1,4743	27,5	0,740	12,778
0,848	1,4783	36,0	0,758	10,677	0,848	1,4743	27,5	0,740	12,778
0,848	1,4783	36,0	0,758	10,677	0,848	1,4741	27,5	0,739	12,877
0,848	1,4783	35,4	0,757	10,687	0,848	1,4743	27,2	0,740	12,782
0,848	1,4778	34,9	0,755	10,941	0,848	1,4739	26,8	0,738	12,985
0,848	1,4776	34,9	0,754	11,040	0,848	1,4739	26,4	0,738	12,990
0,848	1,4776	34,9	0,754	11,040	0,848	1,4739	26,4	0,738	12,990
0,848	1,4776	34,9	0,754	11,040	0,848	1,4739	26,4	0,738	12,990
0,848	1,4774	33,9	0,754	11,154	0,848	1,4739	26,4	0,738	12,990
0,848	1,4774	33,9	0,754	11,154	0,848	1,4739	26,4	0,738	12,990
0,848	1,4772	33,9	0,753	11,253	0,848	1,4737	26,4	0,737	13,089
0,848	1,4770	33,9	0,752	11,351	0,848	1,4739	26,4	0,738	12,990
0,848	1,4770	33,2	0,752	11,362	0,848	1,4737	25,7	0,737	13,097
0,848	1,4770	32,8	0,752	11,369	0,848	1,4737	25,7	0,737	13,097
0,848	1,4767	32,8	0,750	11,517	0,848	1,4735	25,3	0,736	13,201
0,848	1,4767	32,8	0,750	11,517	0,848	1,4737	25,3	0,737	13,102
0,848	1,4765	32,4	0,750	11,621	0,848	1,4737	25,3	0,737	13,102
0,848	1,4765	31,7	0,749	11,632	0,848	1,4735	25,3	0,736	13,201
0,848	1,4763	31,7	0,749	11,731	0,848	1,4735	25,3	0,736	13,201
0,848	1,4761	31,7	0,748	11,829	0,848	1,4735	25,3	0,736	13,201
0,848	1,4761	31,7	0,748	11,829	0,848	1,4732	25,1	0,735	13,352

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,848	1,4732	24,7	0,735	13,357	0,848	1,4717	21,0	0,728	14,140
0,848	1,4732	24,2	0,735	13,363	0,848	1,4719	21,0	0,729	14,041
0,848	1,4732	24,2	0,735	13,363	0,848	1,4719	21,0	0,729	14,041
0,848	1,4730	24,2	0,734	13,462	0,848	1,4722	21,0	0,730	13,892
0,848	1,4730	24,2	0,734	13,462	0,848	1,4722	21,0	0,730	13,892
0,848	1,4732	24,2	0,735	13,363	0,848	1,4717	21,0	0,728	14,140
0,848	1,4730	24,2	0,734	13,462	0,848	1,4717	21,0	0,728	14,140
0,848	1,4730	24,2	0,734	13,462	0,848	1,4717	21,0	0,728	14,140
0,848	1,4726	24,0	0,732	13,662	0,848	1,4717	20,8	0,728	14,142
0,848	1,4726	23,8	0,732	13,664	0,848	1,4715	20,8	0,727	14,241
0,848	1,4726	23,6	0,732	13,667	0,848	1,4715	20,4	0,727	14,245
0,848	1,4724	23,4	0,731	13,768	0,848	1,4715	20,4	0,727	14,245
0,848	1,4724	23,2	0,731	13,770	0,848	1,4715	20,4	0,727	14,245
0,848	1,4724	23,2	0,731	13,770	0,848	1,4715	20,4	0,727	14,245
0,848	1,4722	23,2	0,730	13,869	0,848	1,4715	20,0	0,727	14,249
0,848	1,4722	23,2	0,730	13,869	0,848	1,4715	20,0	0,727	14,249
0,848	1,4724	23,2	0,731	13,770	0,848	1,4715	20,0	0,727	14,249
0,848	1,4724	23,2	0,731	13,770	0,848	1,4715	20,0	0,727	14,249
0,848	1,4724	23,2	0,731	13,770	0,848	1,4713	20,0	0,726	14,348
0,848	1,4724	23,2	0,731	13,770	0,848	1,4713	20,0	0,726	14,348
0,848	1,4724	23,0	0,731	13,772	0,848	1,4715	20,0	0,727	14,249
0,848	1,4724	22,5	0,731	13,778	0,848	1,4713	20,0	0,726	14,348
0,848	1,4724	22,5	0,731	13,778	0,848	1,4711	20,0	0,726	14,447
0,848	1,4722	22,3	0,730	13,879	0,848	1,4711	20,0	0,726	14,447
0,848	1,4722	22,1	0,730	13,881	0,848	1,4713	20,0	0,726	14,348
0,848	1,4724	22,1	0,731	13,782	0,848	1,4713	20,0	0,726	14,348
0,848	1,4724	22,1	0,731	13,782	0,848	1,4711	20,0	0,726	14,447
0,848	1,4724	22,1	0,731	13,782	0,848	1,4711	20,0	0,726	14,447
0,848	1,4724	22,1	0,731	13,782	0,798	1,4844	108,1	0,797	0,124
0,848	1,4722	22,1	0,730	13,881	0,798	1,4842	108,1	0,796	0,223
0,848	1,4724	22,1	0,731	13,782	0,798	1,4846	108,1	0,797	0,024
0,848	1,4722	22,1	0,730	13,881	0,798	1,4844	108,1	0,797	0,124
0,848	1,4724	22,1	0,731	13,782	0,798	1,4844	108,3	0,797	0,119
0,848	1,4722	21,7	0,730	13,885	0,798	1,4844	108,7	0,797	0,110
0,848	1,4724	21,5	0,731	13,788	0,798	1,4844	108,7	0,797	0,110
0,848	1,4719	21,5	0,729	14,036	0,798	1,4842	108,7	0,796	0,210
0,848	1,4722	21,5	0,730	13,887	0,798	1,4842	107,7	0,796	0,233
0,848	1,4719	21,0	0,729	14,041	0,798	1,4842	107,2	0,796	0,244
0,848	1,4722	21,0	0,730	13,892	0,798	1,4846	106,6	0,797	0,058
0,848	1,4722	21,0	0,730	13,892	0,798	1,4844	105,5	0,796	0,184

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,798	1,4842	104,9	0,795	0,298	0,798	1,4855	85,2	0,797	0,132
0,798	1,4844	104,5	0,796	0,207	0,798	1,4855	85,2	0,797	0,132
0,798	1,4844	104,5	0,796	0,207	0,798	1,4855	84,1	0,796	0,161
0,798	1,4842	104,5	0,795	0,307	0,798	1,4855	83,9	0,796	0,166
0,798	1,4842	103,8	0,795	0,324	0,798	1,4853	83,1	0,795	0,288
0,798	1,4842	103,4	0,795	0,333	0,798	1,4855	83,1	0,796	0,186
0,798	1,4846	102,7	0,796	0,149	0,798	1,4855	83,1	0,796	0,186
0,798	1,4842	102,3	0,795	0,359	0,798	1,4855	83,1	0,796	0,186
0,798	1,4842	101,7	0,795	0,374	0,798	1,4857	83,1	0,797	0,085
0,798	1,4842	101,3	0,795	0,384	0,798	1,4857	82,9	0,797	0,090
0,798	1,4842	100,6	0,794	0,401	0,798	1,4857	82,0	0,797	0,113
0,798	1,4842	100,2	0,794	0,410	0,798	1,4859	80,9	0,797	0,039
0,798	1,4842	99,5	0,794	0,428	0,798	1,4859	80,9	0,797	0,039
0,798	1,4846	99,1	0,796	0,236	0,798	1,4859	79,9	0,797	0,065
0,798	1,4844	99,1	0,795	0,337	0,798	1,4862	78,8	0,798	0,060
0,798	1,4844	98,0	0,795	0,364	0,798	1,4859	78,6	0,797	0,098
0,798	1,4844	98,0	0,795	0,364	0,798	1,4859	77,7	0,797	0,121
0,798	1,4844	98,0	0,795	0,364	0,798	1,4862	77,5	0,798	0,026
0,798	1,4844	98,0	0,795	0,364	0,798	1,4862	77,1	0,798	0,016
0,798	1,4846	98,0	0,796	0,263	0,798	1,4862	76,7	0,798	0,006
0,798	1,4846	98,0	0,796	0,263	0,798	1,4859	76,7	0,796	0,147
0,798	1,4846	97,0	0,795	0,288	0,798	1,4862	76,0	0,798	0,012
0,798	1,4846	97,0	0,795	0,288	0,798	1,4864	75,6	0,798	0,080
0,798	1,4848	95,9	0,796	0,215	0,798	1,4862	74,5	0,797	0,050
0,798	1,4851	94,8	0,797	0,091	0,798	1,4862	74,5	0,797	0,050
0,798	1,4851	93,8	0,797	0,116	0,798	1,4864	73,4	0,798	0,024
0,798	1,4848	92,7	0,795	0,295	0,798	1,4862	73,2	0,797	0,083
0,798	1,4851	91,6	0,796	0,172	0,798	1,4864	72,4	0,798	0,001
0,798	1,4851	90,6	0,796	0,197	0,798	1,4864	71,3	0,797	0,029
0,798	1,4851	90,6	0,796	0,197	0,798	1,4862	71,3	0,797	0,131
0,798	1,4851	90,6	0,796	0,197	0,798	1,4864	71,3	0,797	0,029
0,798	1,4853	90,3	0,797	0,103	0,798	1,4864	70,2	0,797	0,057
0,798	1,4853	89,5	0,797	0,124	0,798	1,4864	70,2	0,797	0,057
0,798	1,4851	89,5	0,796	0,225	0,798	1,4864	69,6	0,797	0,072
0,798	1,4855	89,5	0,797	0,023	0,798	1,4866	69,2	0,798	0,021
0,798	1,4851	88,4	0,796	0,253	0,798	1,4864	69,2	0,797	0,082
0,798	1,4853	88,4	0,796	0,152	0,798	1,4866	68,1	0,798	0,007
0,798	1,4853	87,8	0,796	0,167	0,798	1,4866	68,1	0,798	0,007
0,798	1,4855	87,3	0,797	0,079	0,798	1,4866	67,0	0,797	0,034
0,798	1,4855	86,3	0,797	0,104	0,798	1,4868	67,0	0,798	0,069

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,798	1,4868	66,0	0,798	0,044	0,798	1,4879	46,7	0,799	0,173
0,798	1,4866	64,9	0,797	0,085	0,798	1,4877	46,7	0,798	0,069
0,798	1,4866	64,9	0,797	0,085	0,798	1,4877	45,6	0,798	0,047
0,798	1,4866	64,7	0,797	0,090	0,798	1,4879	45,6	0,799	0,150
0,798	1,4866	63,8	0,797	0,112	0,798	1,4881	45,4	0,800	0,250
0,798	1,4868	63,8	0,798	0,010	0,798	1,4881	44,6	0,800	0,234
0,798	1,4866	63,2	0,797	0,127	0,798	1,4881	44,6	0,800	0,234
0,798	1,4868	62,8	0,797	0,034	0,798	1,4881	43,9	0,799	0,220
0,798	1,4868	62,8	0,797	0,034	0,798	1,4877	43,5	0,798	0,005
0,798	1,4868	61,7	0,797	0,060	0,798	1,4881	43,5	0,799	0,213
0,798	1,4870	60,6	0,798	0,016	0,798	1,4881	42,9	0,799	0,201
0,798	1,4870	60,6	0,798	0,016	0,798	1,4881	42,4	0,799	0,191
0,798	1,4870	59,5	0,798	0,010	0,798	1,4881	42,4	0,799	0,191
0,798	1,4873	59,5	0,799	0,145	0,798	1,4879	41,8	0,798	0,077
0,798	1,4873	58,5	0,799	0,121	0,798	1,4881	41,4	0,799	0,173
0,798	1,4870	58,5	0,797	0,033	0,798	1,4881	41,4	0,799	0,173
0,798	1,4873	57,4	0,798	0,096	0,798	1,4884	40,7	0,800	0,315
0,798	1,4870	57,4	0,797	0,059	0,798	1,4881	40,3	0,799	0,152
0,798	1,4873	56,3	0,798	0,071	0,798	1,4881	40,3	0,799	0,152
0,798	1,4873	56,3	0,798	0,071	0,798	1,4884	39,7	0,800	0,297
0,798	1,4873	55,7	0,798	0,057	0,798	1,4881	39,2	0,799	0,132
0,798	1,4873	55,3	0,798	0,048	0,798	1,4884	39,2	0,800	0,288
0,798	1,4875	54,6	0,799	0,135	0,798	1,4884	39,0	0,800	0,285
0,798	1,4873	54,2	0,798	0,023	0,798	1,4884	38,2	0,800	0,270
0,798	1,4875	54,0	0,799	0,122	0,798	1,4881	38,2	0,799	0,115
0,798	1,4877	53,1	0,799	0,205	0,798	1,4881	38,2	0,799	0,115
0,798	1,4877	53,1	0,799	0,205	0,798	1,4881	37,3	0,798	0,099
0,798	1,4875	52,1	0,798	0,080	0,798	1,4881	37,1	0,798	0,096
0,798	1,4877	52,1	0,799	0,183	0,798	1,4881	37,1	0,798	0,096
0,798	1,4875	51,4	0,798	0,065	0,798	1,4881	37,1	0,798	0,096
0,798	1,4877	51,0	0,799	0,159	0,798	1,4884	36,4	0,800	0,240
0,798	1,4875	51,0	0,798	0,056	0,798	1,4884	36,0	0,799	0,233
0,798	1,4877	49,9	0,799	0,136	0,798	1,4884	36,0	0,799	0,233
0,798	1,4877	49,9	0,799	0,136	0,798	1,4884	36,0	0,799	0,233
0,798	1,4877	48,8	0,799	0,113	0,798	1,4881	35,4	0,798	0,067
0,798	1,4877	48,8	0,799	0,113	0,798	1,4884	34,9	0,799	0,215
0,798	1,4877	48,8	0,799	0,113	0,798	1,4881	34,9	0,798	0,059
0,798	1,4877	47,8	0,798	0,092	0,798	1,4881	34,9	0,798	0,059
0,798	1,4879	47,8	0,799	0,195	0,798	1,4881	34,9	0,798	0,059
0,798	1,4879	47,1	0,799	0,181	0,798	1,4881	34,3	0,798	0,049

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,798	1,4884	33,9	0,799	0,199	0,798	1,4879	27,5	0,796	0,154
0,798	1,4884	33,9	0,799	0,199	0,798	1,4884	27,2	0,798	0,102
0,798	1,4881	33,9	0,798	0,043	0,798	1,4879	26,8	0,796	0,163
0,798	1,4884	33,9	0,799	0,199	0,798	1,4884	26,6	0,798	0,095
0,798	1,4884	33,2	0,799	0,188	0,798	1,4881	26,4	0,797	0,064
0,798	1,4884	32,8	0,799	0,182	0,798	1,4879	26,4	0,796	0,168
0,798	1,4884	32,8	0,799	0,182	0,798	1,4879	26,4	0,796	0,168
0,798	1,4881	32,8	0,798	0,026	0,798	1,4881	26,4	0,797	0,064
0,798	1,4884	32,8	0,799	0,182	0,798	1,4881	26,4	0,797	0,064
0,798	1,4884	32,2	0,799	0,172	0,798	1,4881	26,4	0,797	0,064
0,798	1,4884	31,7	0,799	0,165	0,798	1,4879	26,2	0,796	0,171
0,798	1,4879	31,7	0,797	0,095	0,798	1,4879	25,7	0,796	0,177
0,798	1,4881	31,7	0,798	0,009	0,798	1,4881	25,3	0,797	0,078
0,798	1,4884	31,5	0,799	0,162	0,798	1,4881	25,3	0,797	0,078
0,798	1,4881	31,1	0,798	0,000	0,798	1,4879	25,3	0,796	0,182
0,798	1,4881	30,7	0,798	0,006	0,798	1,4879	25,3	0,796	0,182
0,798	1,4884	30,7	0,799	0,150	0,798	1,4881	25,3	0,797	0,078
0,798	1,4881	30,7	0,798	0,006	0,798	1,4881	25,3	0,797	0,078
0,798	1,4884	30,7	0,799	0,150	0,798	1,4879	25,3	0,796	0,182
0,798	1,4879	30,7	0,797	0,110	0,798	1,4879	25,3	0,796	0,182
0,798	1,4884	30,0	0,799	0,140	0,798	1,4879	24,7	0,796	0,189
0,798	1,4881	29,8	0,797	0,019	0,798	1,4879	24,7	0,796	0,189
0,798	1,4881	29,6	0,797	0,021	0,798	1,4879	24,2	0,796	0,195
0,798	1,4881	29,6	0,797	0,021	0,798	1,4879	24,2	0,796	0,195
0,798	1,4881	29,6	0,797	0,021	0,798	1,4881	24,2	0,797	0,091
0,798	1,4884	29,6	0,799	0,135	0,798	1,4881	24,2	0,797	0,091
0,798	1,4881	29,4	0,797	0,024	0,798	1,4881	24,2	0,797	0,091
0,798	1,4881	29,0	0,797	0,030	0,798	1,4879	24,2	0,796	0,195
0,798	1,4881	28,5	0,797	0,037	0,798	1,4881	24,2	0,797	0,091
0,798	1,4881	28,5	0,797	0,037	0,798	1,4879	24,2	0,796	0,195
0,798	1,4881	28,5	0,797	0,037	0,798	1,4881	24,2	0,797	0,091
0,798	1,4877	28,5	0,796	0,245	0,798	1,4879	23,6	0,796	0,202
0,798	1,4881	28,5	0,797	0,037	0,798	1,4879	23,6	0,796	0,202
0,798	1,4881	28,5	0,797	0,037	0,798	1,4881	23,6	0,797	0,097
0,798	1,4881	28,3	0,797	0,039	0,798	1,4881	23,2	0,797	0,102
0,798	1,4879	27,9	0,796	0,149	0,798	1,4881	23,2	0,797	0,102
0,798	1,4884	27,5	0,798	0,106	0,798	1,4879	23,2	0,796	0,206
0,798	1,4881	27,5	0,797	0,050	0,798	1,4879	23,2	0,796	0,206
0,798	1,4881	27,5	0,797	0,050	0,798	1,4877	23,2	0,795	0,310
0,798	1,4884	27,5	0,798	0,106	0,798	1,4879	23,2	0,796	0,206

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,798	1,4881	23,2	0,797	0,102	0,747	1,4717	102,7	0,744	0,420
0,798	1,4877	23,2	0,795	0,310	0,747	1,4717	102,3	0,744	0,433
0,798	1,4879	23,0	0,796	0,208	0,747	1,4717	102,3	0,744	0,433
0,798	1,4879	22,8	0,796	0,210	0,747	1,4715	102,7	0,743	0,531
0,798	1,4879	22,5	0,796	0,214	0,747	1,4715	103,8	0,744	0,497
0,798	1,4881	22,5	0,797	0,110	0,747	1,4717	104,9	0,745	0,353
0,798	1,4877	22,1	0,795	0,322	0,747	1,4717	104,9	0,745	0,353
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4717	104,9	0,745	0,353
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4717	104,5	0,745	0,365
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4717	104,5	0,745	0,365
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4719	103,8	0,745	0,276
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4715	103,4	0,743	0,509
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4717	103,4	0,744	0,399
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4717	102,7	0,744	0,420
0,798	1,4879	22,1	0,796	0,218	0,747	1,4715	102,3	0,743	0,543
0,747	1,4715	106,6	0,744	0,411	0,747	1,4719	102,3	0,745	0,322
0,747	1,4715	107,0	0,744	0,399	0,747	1,4717	102,7	0,744	0,420
0,747	1,4715	106,6	0,744	0,411	0,747	1,4717	102,7	0,744	0,420
0,747	1,4715	106,6	0,744	0,411	0,747	1,4717	102,7	0,744	0,420
0,747	1,4717	106,6	0,745	0,301	0,747	1,4719	102,3	0,745	0,322
0,747	1,4715	105,5	0,744	0,445	0,747	1,4719	102,3	0,745	0,322
0,747	1,4715	105,5	0,744	0,445	0,747	1,4719	101,7	0,745	0,340
0,747	1,4717	104,5	0,745	0,365	0,747	1,4717	101,3	0,744	0,464
0,747	1,4715	104,5	0,744	0,475	0,747	1,4719	101,3	0,745	0,353
0,747	1,4715	104,5	0,744	0,475	0,747	1,4717	100,6	0,744	0,485
0,747	1,4715	104,9	0,744	0,463	0,747	1,4719	100,2	0,744	0,387
0,747	1,4715	106,0	0,744	0,430	0,747	1,4719	100,6	0,744	0,375
0,747	1,4717	107,0	0,745	0,289	0,747	1,4717	101,5	0,744	0,457
0,747	1,4715	107,0	0,744	0,399	0,747	1,4719	102,7	0,745	0,310
0,747	1,4715	106,6	0,744	0,411	0,747	1,4717	103,8	0,744	0,386
0,747	1,4715	106,6	0,744	0,411	0,747	1,4719	103,8	0,745	0,276
0,747	1,4715	106,2	0,744	0,423	0,747	1,4717	103,8	0,744	0,386
0,747	1,4717	105,5	0,745	0,334	0,747	1,4719	103,8	0,745	0,276
0,747	1,4715	105,5	0,744	0,445	0,747	1,4719	103,4	0,745	0,288
0,747	1,4717	104,9	0,745	0,353	0,747	1,4717	103,4	0,744	0,399
0,747	1,4715	104,5	0,744	0,475	0,747	1,4719	102,7	0,745	0,310
0,747	1,4715	104,5	0,744	0,475	0,747	1,4719	102,3	0,745	0,322
0,747	1,4717	103,6	0,744	0,392	0,747	1,4717	102,1	0,744	0,439
0,747	1,4717	103,4	0,744	0,399	0,747	1,4717	101,3	0,744	0,464
0,747	1,4717	103,4	0,744	0,399	0,747	1,4719	101,3	0,745	0,353

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4719	101,0	0,745	0,362	0,747	1,4724	98,5	0,746	0,163
0,747	1,4719	100,2	0,744	0,387	0,747	1,4722	98,0	0,745	0,289
0,747	1,4717	100,2	0,744	0,498	0,747	1,4724	98,0	0,746	0,179
0,747	1,4719	100,2	0,744	0,387	0,747	1,4722	97,2	0,745	0,315
0,747	1,4722	99,1	0,745	0,255	0,747	1,4722	97,0	0,745	0,321
0,747	1,4717	99,1	0,743	0,532	0,747	1,4724	97,0	0,746	0,210
0,747	1,4719	99,1	0,744	0,421	0,747	1,4722	95,9	0,745	0,355
0,747	1,4719	98,5	0,744	0,440	0,747	1,4726	95,9	0,746	0,134
0,747	1,4719	98,0	0,744	0,456	0,747	1,4724	95,3	0,745	0,263
0,747	1,4719	98,5	0,744	0,440	0,747	1,4726	94,8	0,746	0,168
0,747	1,4719	99,5	0,744	0,409	0,747	1,4724	94,8	0,745	0,279
0,747	1,4722	100,6	0,746	0,209	0,747	1,4724	95,3	0,745	0,263
0,747	1,4722	101,7	0,746	0,175	0,747	1,4726	96,3	0,746	0,121
0,747	1,4722	102,1	0,746	0,162	0,747	1,4726	97,4	0,747	0,087
0,747	1,4719	102,3	0,745	0,322	0,747	1,4724	97,4	0,746	0,197
0,747	1,4719	102,3	0,745	0,322	0,747	1,4724	97,4	0,746	0,197
0,747	1,4722	101,7	0,746	0,175	0,747	1,4726	97,4	0,747	0,087
0,747	1,4719	101,3	0,745	0,353	0,747	1,4724	97,0	0,746	0,210
0,747	1,4722	101,0	0,746	0,196	0,747	1,4724	97,0	0,746	0,210
0,747	1,4719	100,2	0,744	0,387	0,747	1,4726	96,3	0,746	0,121
0,747	1,4722	100,2	0,746	0,221	0,747	1,4724	95,9	0,745	0,244
0,747	1,4722	99,1	0,745	0,255	0,747	1,4726	95,9	0,746	0,134
0,747	1,4722	99,1	0,745	0,255	0,747	1,4726	94,8	0,746	0,168
0,747	1,4719	99,1	0,744	0,421	0,747	1,4726	94,8	0,746	0,168
0,747	1,4722	98,0	0,745	0,289	0,747	1,4726	94,8	0,746	0,168
0,747	1,4719	98,0	0,744	0,456	0,747	1,4726	94,2	0,746	0,187
0,747	1,4722	97,4	0,745	0,308	0,747	1,4726	93,8	0,746	0,200
0,747	1,4724	97,0	0,746	0,210	0,747	1,4726	93,8	0,746	0,200
0,747	1,4724	97,0	0,746	0,210	0,747	1,4726	93,6	0,746	0,206
0,747	1,4722	96,3	0,745	0,343	0,747	1,4726	92,7	0,745	0,234
0,747	1,4722	95,9	0,745	0,355	0,747	1,4728	93,1	0,746	0,111
0,747	1,4722	96,3	0,745	0,343	0,747	1,4726	94,2	0,746	0,187
0,747	1,4724	97,4	0,746	0,197	0,747	1,4726	95,3	0,746	0,152
0,747	1,4724	98,5	0,746	0,163	0,747	1,4728	96,3	0,747	0,010
0,747	1,4722	99,5	0,745	0,243	0,747	1,4726	96,3	0,746	0,121
0,747	1,4724	100,0	0,746	0,117	0,747	1,4728	96,8	0,747	0,005
0,747	1,4724	100,2	0,746	0,110	0,747	1,4726	96,8	0,746	0,105
0,747	1,4724	100,2	0,746	0,110	0,747	1,4726	95,9	0,746	0,134
0,747	1,4724	99,1	0,746	0,145	0,747	1,4728	95,9	0,747	0,023
0,747	1,4724	99,1	0,746	0,145	0,747	1,4728	94,8	0,747	0,057

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4728	94,8	0,747	0,057	0,747	1,4732	91,6	0,748	0,064
0,747	1,4726	94,8	0,746	0,168	0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158
0,747	1,4726	93,8	0,746	0,200	0,747	1,4732	90,6	0,747	0,033
0,747	1,4726	93,8	0,746	0,200	0,747	1,4732	90,6	0,747	0,033
0,747	1,4726	93,8	0,746	0,200	0,747	1,4730	90,6	0,747	0,078
0,747	1,4726	92,7	0,745	0,234	0,747	1,4730	89,9	0,746	0,100
0,747	1,4728	92,7	0,746	0,123	0,747	1,4730	89,5	0,746	0,113
0,747	1,4728	92,7	0,746	0,123	0,747	1,4732	89,5	0,747	0,002
0,747	1,4728	92,5	0,746	0,130	0,747	1,4732	89,5	0,747	0,002
0,747	1,4728	92,1	0,746	0,142	0,747	1,4732	88,8	0,747	0,024
0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158	0,747	1,4732	88,4	0,747	0,037
0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158	0,747	1,4732	88,4	0,747	0,037
0,747	1,4726	91,6	0,745	0,269	0,747	1,4732	88,4	0,747	0,037
0,747	1,4726	91,2	0,745	0,281	0,747	1,4730	88,4	0,746	0,148
0,747	1,4730	91,0	0,747	0,066	0,747	1,4730	87,8	0,746	0,167
0,747	1,4728	91,0	0,746	0,177	0,747	1,4730	87,3	0,746	0,182
0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158	0,747	1,4732	87,3	0,747	0,071
0,747	1,4730	92,1	0,747	0,031	0,747	1,4732	87,3	0,747	0,071
0,747	1,4728	92,1	0,746	0,142	0,747	1,4732	87,3	0,747	0,071
0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158	0,747	1,4730	87,3	0,746	0,182
0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158	0,747	1,4735	87,3	0,748	0,095
0,747	1,4730	91,6	0,747	0,047	0,747	1,4735	86,7	0,748	0,076
0,747	1,4730	91,4	0,747	0,053	0,747	1,4735	86,3	0,748	0,064
0,747	1,4728	91,0	0,746	0,177	0,747	1,4732	86,3	0,746	0,103
0,747	1,4728	90,6	0,746	0,189	0,747	1,4732	86,3	0,746	0,103
0,747	1,4728	90,6	0,746	0,189	0,747	1,4732	86,3	0,746	0,103
0,747	1,4730	90,6	0,747	0,078	0,747	1,4735	86,3	0,748	0,064
0,747	1,4730	89,9	0,746	0,100	0,747	1,4732	86,1	0,746	0,109
0,747	1,4728	89,5	0,746	0,224	0,747	1,4735	85,6	0,748	0,042
0,747	1,4730	89,5	0,746	0,113	0,747	1,4735	85,4	0,748	0,036
0,747	1,4732	89,5	0,747	0,002	0,747	1,4735	85,2	0,747	0,029
0,747	1,4730	89,5	0,746	0,113	0,747	1,4732	85,6	0,746	0,125
0,747	1,4732	89,3	0,747	0,008	0,747	1,4735	86,7	0,748	0,076
0,747	1,4728	88,8	0,745	0,246	0,747	1,4732	87,3	0,747	0,071
0,747	1,4728	88,8	0,745	0,246	0,747	1,4735	87,8	0,748	0,111
0,747	1,4728	89,9	0,746	0,211	0,747	1,4732	87,8	0,747	0,055
0,747	1,4732	91,0	0,748	0,045	0,747	1,4735	87,3	0,748	0,095
0,747	1,4728	92,1	0,746	0,142	0,747	1,4735	87,3	0,748	0,095
0,747	1,4732	92,1	0,748	0,080	0,747	1,4735	87,3	0,748	0,095
0,747	1,4728	91,6	0,746	0,158	0,747	1,4735	86,7	0,748	0,076

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4735	86,3	0,748	0,064	0,747	1,4737	84,1	0,748	0,106
0,747	1,4737	86,3	0,749	0,175	0,747	1,4739	83,1	0,749	0,186
0,747	1,4735	86,3	0,748	0,064	0,747	1,4739	83,1	0,749	0,186
0,747	1,4735	86,1	0,748	0,058	0,747	1,4739	83,1	0,749	0,186
0,747	1,4735	85,2	0,747	0,029	0,747	1,4737	82,4	0,748	0,053
0,747	1,4735	85,2	0,747	0,029	0,747	1,4737	82,0	0,748	0,040
0,747	1,4737	85,2	0,748	0,141	0,747	1,4739	82,0	0,748	0,152
0,747	1,4737	85,2	0,748	0,141	0,747	1,4737	82,0	0,748	0,040
0,747	1,4735	84,1	0,747	0,005	0,747	1,4739	82,0	0,748	0,152
0,747	1,4735	84,1	0,747	0,005	0,747	1,4737	82,0	0,748	0,040
0,747	1,4737	84,1	0,748	0,106	0,747	1,4737	81,4	0,747	0,022
0,747	1,4737	84,1	0,748	0,106	0,747	1,4739	80,9	0,748	0,117
0,747	1,4735	84,1	0,747	0,005	0,747	1,4739	80,9	0,748	0,117
0,747	1,4737	83,9	0,748	0,100	0,747	1,4739	80,9	0,748	0,117
0,747	1,4737	83,5	0,748	0,087	0,747	1,4737	80,9	0,747	0,006
0,747	1,4737	83,1	0,748	0,075	0,747	1,4739	80,9	0,748	0,117
0,747	1,4735	83,1	0,747	0,036	0,747	1,4741	80,9	0,749	0,229
0,747	1,4737	83,1	0,748	0,075	0,747	1,4737	80,3	0,747	0,013
0,747	1,4735	83,1	0,747	0,036	0,747	1,4737	80,1	0,747	0,019
0,747	1,4735	83,1	0,747	0,036	0,747	1,4737	79,9	0,747	0,025
0,747	1,4737	83,1	0,748	0,075	0,747	1,4739	79,9	0,748	0,086
0,747	1,4737	82,6	0,748	0,059	0,747	1,4739	79,9	0,748	0,086
0,747	1,4737	82,4	0,748	0,053	0,747	1,4739	79,9	0,748	0,086
0,747	1,4739	82,0	0,748	0,152	0,747	1,4739	79,9	0,748	0,086
0,747	1,4737	82,0	0,748	0,040	0,747	1,4737	79,9	0,747	0,025
0,747	1,4735	82,0	0,747	0,071	0,747	1,4739	79,2	0,748	0,065
0,747	1,4739	82,0	0,748	0,152	0,747	1,4739	79,2	0,748	0,065
0,747	1,4737	82,0	0,748	0,040	0,747	1,4739	78,8	0,748	0,052
0,747	1,4737	82,0	0,748	0,040	0,747	1,4739	78,8	0,748	0,052
0,747	1,4737	81,4	0,747	0,022	0,747	1,4737	78,8	0,747	0,059
0,747	1,4739	81,4	0,748	0,133	0,747	1,4739	78,8	0,748	0,052
0,747	1,4739	81,4	0,748	0,133	0,747	1,4739	78,8	0,748	0,052
0,747	1,4737	82,6	0,748	0,059	0,747	1,4743	78,8	0,749	0,275
0,747	1,4739	84,6	0,749	0,233	0,747	1,4739	78,2	0,747	0,034
0,747	1,4737	85,2	0,748	0,141	0,747	1,4741	78,2	0,748	0,145
0,747	1,4737	85,6	0,748	0,153	0,747	1,4739	77,7	0,747	0,018
0,747	1,4737	85,2	0,748	0,141	0,747	1,4739	77,7	0,747	0,018
0,747	1,4737	85,2	0,748	0,141	0,747	1,4741	77,7	0,748	0,129
0,747	1,4739	85,0	0,749	0,245	0,747	1,4743	77,7	0,749	0,241
0,747	1,4735	84,1	0,747	0,005	0,747	1,4743	77,7	0,749	0,241

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4741	77,7	0,748	0,129	0,747	1,4746	73,4	0,749	0,276
0,747	1,4743	77,7	0,749	0,241	0,747	1,4743	73,4	0,748	0,109
0,747	1,4741	77,7	0,748	0,129	0,747	1,4746	73,4	0,749	0,276
0,747	1,4741	77,1	0,748	0,111	0,747	1,4743	73,4	0,748	0,109
0,747	1,4741	77,1	0,748	0,111	0,747	1,4746	73,4	0,749	0,276
0,747	1,4743	76,7	0,749	0,210	0,747	1,4746	72,8	0,749	0,258
0,747	1,4741	76,7	0,748	0,099	0,747	1,4746	72,8	0,749	0,258
0,747	1,4741	76,7	0,748	0,099	0,747	1,4746	72,4	0,749	0,246
0,747	1,4741	76,7	0,748	0,099	0,747	1,4743	72,4	0,748	0,079
0,747	1,4741	76,7	0,748	0,099	0,747	1,4743	72,4	0,748	0,079
0,747	1,4743	76,7	0,749	0,210	0,747	1,4743	72,4	0,748	0,079
0,747	1,4743	76,7	0,749	0,210	0,747	1,4746	72,4	0,749	0,246
0,747	1,4743	76,7	0,749	0,210	0,747	1,4746	72,4	0,749	0,246
0,747	1,4743	76,7	0,749	0,210	0,747	1,4743	72,4	0,748	0,079
0,747	1,4743	76,0	0,749	0,189	0,747	1,4746	72,4	0,749	0,246
0,747	1,4741	75,6	0,748	0,065	0,747	1,4743	72,4	0,748	0,079
0,747	1,4743	75,6	0,749	0,176	0,747	1,4743	72,2	0,748	0,073
0,747	1,4741	75,6	0,748	0,065	0,747	1,4746	71,7	0,749	0,225
0,747	1,4741	75,6	0,748	0,065	0,747	1,4748	71,7	0,750	0,336
0,747	1,4741	75,6	0,748	0,065	0,747	1,4746	71,3	0,749	0,213
0,747	1,4743	75,6	0,749	0,176	0,747	1,4748	71,3	0,750	0,324
0,747	1,4741	75,6	0,748	0,065	0,747	1,4746	71,3	0,749	0,213
0,747	1,4741	75,6	0,748	0,065	0,747	1,4746	71,3	0,749	0,213
0,747	1,4743	75,4	0,749	0,170	0,747	1,4746	71,3	0,749	0,213
0,747	1,4743	74,9	0,748	0,155	0,747	1,4743	71,3	0,748	0,046
0,747	1,4743	74,5	0,748	0,143	0,747	1,4748	71,3	0,750	0,324
0,747	1,4741	74,5	0,747	0,031	0,747	1,4748	71,3	0,750	0,324
0,747	1,4741	74,5	0,747	0,031	0,747	1,4746	71,1	0,749	0,207
0,747	1,4743	74,5	0,748	0,143	0,747	1,4746	71,1	0,749	0,207
0,747	1,4741	74,5	0,747	0,031	0,747	1,4746	70,7	0,749	0,195
0,747	1,4743	74,5	0,748	0,143	0,747	1,4746	70,7	0,749	0,195
0,747	1,4743	74,3	0,748	0,137	0,747	1,4746	70,7	0,749	0,195
0,747	1,4741	74,3	0,747	0,025	0,747	1,4746	70,2	0,749	0,180
0,747	1,4743	73,9	0,748	0,124	0,747	1,4748	70,7	0,750	0,307
0,747	1,4741	73,9	0,747	0,013	0,747	1,4746	71,7	0,749	0,225
0,747	1,4743	73,4	0,748	0,109	0,747	1,4748	71,7	0,750	0,336
0,747	1,4741	73,4	0,747	0,002	0,747	1,4746	71,7	0,749	0,225
0,747	1,4746	73,4	0,749	0,276	0,747	1,4748	71,7	0,750	0,336
0,747	1,4743	73,4	0,748	0,109	0,747	1,4746	71,7	0,749	0,225
0,747	1,4743	73,4	0,748	0,109	0,747	1,4746	71,7	0,749	0,225

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4746	71,7	0,749	0,225	0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197
0,747	1,4748	71,3	0,750	0,324	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4746	71,3	0,749	0,213	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4748	71,3	0,750	0,324	0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197
0,747	1,4746	71,3	0,749	0,213	0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197
0,747	1,4746	71,1	0,749	0,207	0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197
0,747	1,4748	70,7	0,750	0,307	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4748	70,2	0,749	0,292	0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197
0,747	1,4748	70,2	0,749	0,292	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4748	70,2	0,749	0,292	0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197
0,747	1,4746	70,2	0,749	0,180	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4748	70,2	0,749	0,292	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4746	70,2	0,749	0,180	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4748	70,0	0,749	0,286	0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309
0,747	1,4748	69,6	0,749	0,274	0,747	1,4752	67,0	0,750	0,420
0,747	1,4748	69,2	0,749	0,262	0,747	1,4750	66,8	0,749	0,303
0,747	1,4748	69,2	0,749	0,262	0,747	1,4750	66,0	0,749	0,279
0,747	1,4746	69,2	0,748	0,150	0,747	1,4750	66,0	0,749	0,279
0,747	1,4748	69,2	0,749	0,262	0,747	1,4750	66,0	0,749	0,279
0,747	1,4750	69,2	0,750	0,373	0,747	1,4750	66,0	0,749	0,279
0,747	1,4746	69,2	0,748	0,150	0,747	1,4752	66,0	0,750	0,391
0,747	1,4746	69,2	0,748	0,150	0,747	1,4752	65,7	0,750	0,382
0,747	1,4746	69,0	0,748	0,144	0,747	1,4750	65,3	0,749	0,259
0,747	1,4746	68,7	0,748	0,136	0,747	1,4750	65,1	0,749	0,253
0,747	1,4750	68,5	0,750	0,353	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4748	68,5	0,749	0,241	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4746	68,1	0,748	0,118	0,747	1,4748	64,9	0,748	0,136
0,747	1,4748	68,1	0,749	0,229	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4748	68,1	0,749	0,229	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4748	68,1	0,749	0,229	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4748	68,1	0,749	0,229	0,747	1,4752	64,9	0,750	0,359
0,747	1,4748	68,1	0,749	0,229	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4750	68,1	0,750	0,341	0,747	1,4752	64,9	0,750	0,359
0,747	1,4750	68,1	0,750	0,341	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4750	68,1	0,750	0,341	0,747	1,4750	64,9	0,749	0,248
0,747	1,4750	68,1	0,750	0,341	0,747	1,4750	64,2	0,749	0,227
0,747	1,4748	67,9	0,749	0,223	0,747	1,4752	63,8	0,750	0,328
0,747	1,4748	67,2	0,749	0,203	0,747	1,4752	63,8	0,750	0,328
0,747	1,4748	67,0	0,749	0,197	0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216
0,747	1,4750	67,0	0,750	0,309	0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4754	60,6	0,750	0,349
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4754	60,6	0,750	0,349
0,747	1,4752	63,8	0,750	0,328	0,747	1,4754	60,6	0,750	0,349
0,747	1,4752	63,8	0,750	0,328	0,747	1,4754	60,6	0,750	0,349
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4754	60,6	0,750	0,349
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4752	60,0	0,749	0,221
0,747	1,4752	63,8	0,750	0,328	0,747	1,4750	60,0	0,748	0,109
0,747	1,4754	63,8	0,751	0,439	0,747	1,4754	59,8	0,750	0,327
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4750	59,5	0,748	0,095
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4752	59,5	0,749	0,207
0,747	1,4752	63,8	0,750	0,328	0,747	1,4754	59,5	0,750	0,318
0,747	1,4750	63,8	0,749	0,216	0,747	1,4754	59,5	0,750	0,318
0,747	1,4752	63,6	0,750	0,322	0,747	1,4754	59,8	0,750	0,327
0,747	1,4754	63,2	0,750	0,422	0,747	1,4752	59,5	0,749	0,207
0,747	1,4750	63,2	0,749	0,199	0,747	1,4754	59,5	0,750	0,318
0,747	1,4752	62,8	0,749	0,299	0,747	1,4752	59,5	0,749	0,207
0,747	1,4750	62,8	0,749	0,187	0,747	1,4752	59,5	0,749	0,207
0,747	1,4754	62,8	0,750	0,411	0,747	1,4757	59,5	0,751	0,486
0,747	1,4754	62,8	0,750	0,411	0,747	1,4754	59,5	0,750	0,318
0,747	1,4754	62,5	0,750	0,402	0,747	1,4752	59,5	0,749	0,207
0,747	1,4752	62,1	0,749	0,279	0,747	1,4754	58,9	0,749	0,302
0,747	1,4750	61,9	0,748	0,162	0,747	1,4754	58,9	0,749	0,302
0,747	1,4750	61,7	0,748	0,156	0,747	1,4757	58,5	0,751	0,459
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4754	58,5	0,749	0,291
0,747	1,4754	61,7	0,750	0,380	0,747	1,4752	58,5	0,749	0,179
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4754	58,5	0,749	0,291
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4754	58,5	0,749	0,291
0,747	1,4750	61,7	0,748	0,156	0,747	1,4754	58,5	0,749	0,291
0,747	1,4754	61,7	0,750	0,380	0,747	1,4757	58,5	0,751	0,459
0,747	1,4750	61,7	0,748	0,156	0,747	1,4757	58,0	0,751	0,445
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4757	57,8	0,751	0,440
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4757	57,8	0,751	0,440
0,747	1,4754	61,7	0,750	0,380	0,747	1,4754	57,8	0,749	0,272
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4754	57,6	0,749	0,267
0,747	1,4754	61,7	0,750	0,380	0,747	1,4754	57,4	0,749	0,261
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4754	57,4	0,749	0,261
0,747	1,4752	61,7	0,749	0,268	0,747	1,4754	57,4	0,749	0,261
0,747	1,4752	61,0	0,749	0,248	0,747	1,4757	57,4	0,750	0,429
0,747	1,4754	60,6	0,750	0,349	0,747	1,4757	57,4	0,750	0,429
0,747	1,4752	60,6	0,749	0,237	0,747	1,4754	57,4	0,749	0,261

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4757	57,4	0,750	0,429	0,747	1,4761	52,1	0,751	0,513
0,747	1,4757	57,4	0,750	0,429	0,747	1,4759	52,1	0,750	0,402
0,747	1,4754	57,2	0,749	0,256	0,747	1,4757	51,8	0,749	0,282
0,747	1,4754	56,8	0,749	0,245	0,747	1,4759	51,4	0,750	0,384
0,747	1,4754	56,8	0,749	0,245	0,747	1,4761	51,4	0,751	0,496
0,747	1,4754	56,3	0,749	0,232	0,747	1,4757	51,0	0,749	0,262
0,747	1,4757	56,3	0,750	0,399	0,747	1,4757	51,0	0,749	0,262
0,747	1,4757	56,3	0,750	0,399	0,747	1,4757	51,0	0,749	0,262
0,747	1,4754	56,3	0,749	0,232	0,747	1,4759	51,0	0,750	0,374
0,747	1,4754	56,3	0,749	0,232	0,747	1,4757	51,4	0,749	0,272
0,747	1,4757	56,3	0,750	0,399	0,747	1,4757	51,4	0,749	0,272
0,747	1,4754	56,3	0,749	0,232	0,747	1,4761	51,4	0,751	0,496
0,747	1,4757	56,3	0,750	0,399	0,747	1,4761	51,4	0,751	0,496
0,747	1,4757	56,1	0,750	0,394	0,747	1,4761	51,4	0,751	0,496
0,747	1,4754	55,3	0,749	0,205	0,747	1,4759	51,4	0,750	0,384
0,747	1,4759	55,3	0,751	0,484	0,747	1,4761	51,0	0,751	0,486
0,747	1,4757	54,6	0,750	0,354	0,747	1,4757	51,0	0,749	0,262
0,747	1,4757	54,2	0,750	0,344	0,747	1,4759	51,0	0,750	0,374
0,747	1,4754	54,2	0,749	0,176	0,747	1,4759	51,0	0,750	0,374
0,747	1,4759	53,6	0,751	0,440	0,747	1,4757	51,0	0,749	0,262
0,747	1,4757	53,1	0,750	0,315	0,747	1,4759	51,0	0,750	0,374
0,747	1,4757	53,1	0,750	0,315	0,747	1,4761	51,0	0,751	0,486
0,747	1,4757	53,1	0,750	0,315	0,747	1,4761	50,6	0,751	0,476
0,747	1,4759	53,1	0,750	0,427	0,747	1,4757	50,3	0,749	0,245
0,747	1,4759	53,1	0,750	0,427	0,747	1,4759	50,3	0,750	0,356
0,747	1,4757	53,1	0,750	0,315	0,747	1,4761	49,9	0,751	0,458
0,747	1,4759	53,1	0,750	0,427	0,747	1,4759	49,9	0,750	0,346
0,747	1,4757	53,1	0,750	0,315	0,747	1,4757	49,9	0,749	0,235
0,747	1,4757	53,1	0,750	0,315	0,747	1,4759	49,9	0,750	0,346
0,747	1,4759	52,9	0,750	0,422	0,747	1,4759	49,9	0,750	0,346
0,747	1,4759	52,9	0,750	0,422	0,747	1,4759	50,3	0,750	0,356
0,747	1,4761	52,9	0,751	0,534	0,747	1,4759	50,3	0,750	0,356
0,747	1,4759	52,9	0,750	0,422	0,747	1,4759	50,3	0,750	0,356
0,747	1,4761	52,9	0,751	0,534	0,747	1,4759	50,3	0,750	0,356
0,747	1,4757	52,9	0,750	0,310	0,747	1,4761	49,9	0,751	0,458
0,747	1,4759	52,5	0,750	0,412	0,747	1,4761	49,9	0,751	0,458
0,747	1,4757	52,1	0,749	0,290	0,747	1,4763	49,3	0,751	0,555
0,747	1,4757	52,1	0,749	0,290	0,747	1,4759	48,8	0,750	0,319
0,747	1,4759	52,1	0,750	0,402	0,747	1,4763	48,8	0,751	0,543
0,747	1,4757	52,1	0,749	0,290	0,747	1,4759	47,8	0,749	0,295

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4761	47,8	0,750	0,407	0,747	1,4761	45,4	0,750	0,351
0,747	1,4761	47,8	0,750	0,407	0,747	1,4761	45,0	0,750	0,342
0,747	1,4763	47,8	0,751	0,519	0,747	1,4759	45,0	0,749	0,230
0,747	1,4763	47,8	0,751	0,519	0,747	1,4761	45,0	0,750	0,342
0,747	1,4763	47,1	0,751	0,502	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4761	47,1	0,750	0,391	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4761	47,1	0,750	0,391	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4759	46,7	0,749	0,269	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4759	46,9	0,749	0,274	0,747	1,4763	44,6	0,751	0,444
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4763	44,6	0,751	0,444
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4763	44,6	0,751	0,444
0,747	1,4763	46,7	0,751	0,493	0,747	1,4763	44,6	0,751	0,444
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4761	44,6	0,750	0,332
0,747	1,4763	46,7	0,751	0,493	0,747	1,4763	43,5	0,750	0,420
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4763	43,5	0,750	0,420
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4763	43,3	0,750	0,415
0,747	1,4761	46,7	0,750	0,381	0,747	1,4761	42,6	0,749	0,288
0,747	1,4759	46,1	0,749	0,255	0,747	1,4763	42,4	0,750	0,395
0,747	1,4763	46,1	0,751	0,479	0,747	1,4763	42,4	0,750	0,395
0,747	1,4761	45,6	0,750	0,355	0,747	1,4761	42,4	0,749	0,283
0,747	1,4759	45,6	0,749	0,244	0,747	1,4761	42,0	0,749	0,275
0,747	1,4759	45,6	0,749	0,244	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4761	46,1	0,750	0,367	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4761	46,1	0,750	0,367	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4761	46,1	0,750	0,367	0,747	1,4761	41,4	0,749	0,262
0,747	1,4763	46,1	0,751	0,479	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4761	45,6	0,750	0,355	0,747	1,4765	41,4	0,751	0,485
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747	1,4761	41,4	0,749	0,262
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747	1,4761	41,4	0,749	0,262
0,747	1,4761	45,6	0,750	0,355	0,747	1,4765	41,4	0,751	0,485
0,747	1,4759	45,6	0,749	0,244	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4761	45,6	0,750	0,355	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4761	45,6	0,750	0,355	0,747	1,4763	41,4	0,750	0,374
0,747	1,4763	45,6	0,751	0,467	0,747				

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4763	41,1	0,750	0,367	0,747	1,4765	37,1	0,750	0,397
0,747	1,4761	40,7	0,749	0,247	0,747	1,4763	37,1	0,749	0,285
0,747	1,4763	40,7	0,750	0,359	0,747	1,4765	37,1	0,750	0,397
0,747	1,4763	40,7	0,750	0,359	0,747	1,4763	37,1	0,749	0,285
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4767	37,1	0,751	0,509
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4763	37,1	0,749	0,285
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4763	37,1	0,749	0,285
0,747	1,4761	40,3	0,749	0,238	0,747	1,4765	37,1	0,750	0,397
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4765	37,1	0,750	0,397
0,747	1,4761	40,3	0,749	0,238	0,747	1,4765	37,1	0,750	0,397
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4765	37,1	0,750	0,397
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4765	36,9	0,750	0,393
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4765	36,9	0,750	0,393
0,747	1,4763	40,3	0,750	0,350	0,747	1,4765	36,4	0,750	0,384
0,747	1,4765	40,3	0,751	0,462	0,747	1,4763	36,4	0,749	0,272
0,747	1,4765	39,7	0,751	0,450	0,747	1,4763	36,0	0,749	0,264
0,747	1,4765	39,2	0,751	0,439	0,747	1,4765	36,0	0,750	0,376
0,747	1,4763	39,2	0,750	0,327	0,747	1,4767	36,0	0,751	0,488
0,747	1,4765	39,0	0,750	0,435	0,747	1,4765	35,4	0,750	0,364
0,747	1,4763	38,2	0,750	0,307	0,747	1,4765	34,9	0,750	0,355
0,747	1,4767	38,2	0,751	0,531	0,747	1,4767	34,9	0,751	0,467
0,747	1,4765	38,2	0,750	0,419	0,747	1,4767	34,9	0,751	0,467
0,747	1,4765	38,2	0,750	0,419	0,747	1,4765	34,9	0,750	0,355
0,747	1,4765	38,2	0,750	0,419	0,747	1,4765	34,9	0,750	0,355
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4767	34,9	0,751	0,467
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4767	34,9	0,751	0,467
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4765	34,7	0,750	0,351
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4765	34,3	0,750	0,344
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4765	34,3	0,750	0,344
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4767	34,3	0,751	0,456
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4767	33,9	0,751	0,449
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4767	33,9	0,751	0,449
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4765	33,9	0,750	0,337
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4763	34,3	0,749	0,232
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4767	34,3	0,751	0,456
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4767	33,9	0,751	0,449
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4767	33,9	0,751	0,449
0,747	1,4765	37,5	0,750	0,405	0,747	1,4767	33,9	0,751	0,449
0,747	1,4763	37,5	0,749	0,293	0,747	1,4765	33,9	0,750	0,337

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4765	33,2	0,750	0,324	0,747	1,4765	29,6	0,749	0,264
0,747	1,4767	32,8	0,750	0,429	0,747	1,4765	29,6	0,749	0,264
0,747	1,4765	32,8	0,750	0,317	0,747	1,4770	29,6	0,751	0,543
0,747	1,4767	32,8	0,750	0,429	0,747	1,4767	29,4	0,750	0,372
0,747	1,4765	32,8	0,750	0,317	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4767	32,8	0,750	0,429	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4767	32,8	0,750	0,429	0,747	1,4765	29,0	0,749	0,254
0,747	1,4767	32,8	0,750	0,429	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4765	32,8	0,750	0,317	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4767	32,6	0,750	0,426	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4763	32,4	0,749	0,198	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4767	32,2	0,750	0,419	0,747	1,4767	29,0	0,750	0,366
0,747	1,4765	32,2	0,750	0,307	0,747	1,4767	28,5	0,750	0,358
0,747	1,4763	32,2	0,749	0,195	0,747	1,4770	28,5	0,751	0,526
0,747	1,4767	32,2	0,750	0,419	0,747	1,4770	28,5	0,751	0,526
0,747	1,4770	32,2	0,752	0,587	0,747	1,4770	28,5	0,751	0,526
0,747	1,4767	31,7	0,750	0,410	0,747	1,4767	28,5	0,750	0,358
0,747	1,4767	31,7	0,750	0,410	0,747	1,4770	28,5	0,751	0,526
0,747	1,4765	31,7	0,749	0,298	0,747	1,4767	28,5	0,750	0,358
0,747	1,4767	31,7	0,750	0,410	0,747	1,4770	27,9	0,751	0,517
0,747	1,4765	31,1	0,749	0,288	0,747	1,4765	27,5	0,749	0,231
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4770	27,5	0,751	0,511
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4767	27,5	0,750	0,343
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4765	27,5	0,749	0,231
0,747	1,4765	30,7	0,749	0,281	0,747	1,4770	27,5	0,751	0,511
0,747	1,4765	30,7	0,749	0,281	0,747	1,4767	27,5	0,750	0,343
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4770	27,5	0,751	0,511
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4767	27,0	0,750	0,336
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4767	26,8	0,750	0,333
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4765	26,8	0,749	0,221
0,747	1,4767	30,7	0,750	0,393	0,747	1,4770	26,4	0,751	0,495
0,747	1,4767	30,5	0,750	0,390	0,747	1,4770	26,4	0,751	0,495
0,747	1,4765	30,5	0,749	0,278	0,747	1,4765	26,4	0,749	0,215
0,747	1,4767	30,5	0,750	0,390	0,747	1,4770	26,4	0,751	0,495
0,747	1,4767	30,0	0,750	0,382	0,747	1,4770	26,4	0,751	0,495
0,747	1,4767	29,6	0,750	0,376	0,747	1,4767	26,4	0,750	0,327
0,747	1,4767	29,6	0,750	0,376	0,747	1,4767	26,4	0,750	0,327
0,747	1,4770	29,6	0,751	0,543	0,747	1,4770	26,4	0,751	0,495
0,747	1,4770	29,6	0,751	0,543	0,747	1,4765	26,4	0,749	0,215

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4770	25,7	0,751	0,485	0,747	1,4767	22,5	0,749	0,276
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4770	22,5	0,751	0,444
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4770	22,1	0,751	0,439
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4770	22,1	0,751	0,439
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4767	22,1	0,749	0,271
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4770	22,1	0,751	0,439
0,747	1,4765	25,3	0,749	0,200	0,747	1,4767	22,1	0,749	0,271
0,747	1,4770	25,3	0,751	0,480	0,747	1,4770	22,1	0,751	0,439
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4767	22,1	0,749	0,271
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4770	22,1	0,751	0,439
0,747	1,4767	25,3	0,750	0,312	0,747	1,4770	21,7	0,750	0,435
0,747	1,4765	25,3	0,749	0,200	0,747	1,4770	21,5	0,750	0,432
0,747	1,4770	25,1	0,751	0,477	0,747	1,4765	21,0	0,748	0,147
0,747	1,4770	24,9	0,751	0,475	0,747	1,4767	21,0	0,749	0,259
0,747	1,4770	24,7	0,751	0,472	0,747	1,4767	21,0	0,749	0,259
0,747	1,4765	24,7	0,749	0,192	0,747	1,4767	21,0	0,749	0,259
0,747	1,4770	24,2	0,751	0,465	0,747	1,4767	21,0	0,749	0,259
0,747	1,4767	24,2	0,749	0,297	0,747	1,4770	21,0	0,750	0,427
0,747	1,4770	24,2	0,751	0,465	0,747	1,4767	21,0	0,749	0,259
0,747	1,4767	24,2	0,749	0,297	0,747	1,4770	21,0	0,750	0,427
0,747	1,4772	24,2	0,752	0,577	0,747	1,4772	21,0	0,751	0,539
0,747	1,4767	24,0	0,749	0,295	0,747	1,4770	21,0	0,750	0,427
0,747	1,4770	24,0	0,751	0,463	0,747	1,4770	21,0	0,750	0,427
0,747	1,4770	23,6	0,751	0,458	0,747	1,4770	21,0	0,750	0,427
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4765	20,6	0,748	0,143
0,747	1,4770	23,2	0,751	0,453	0,747	1,4770	20,4	0,750	0,420
0,747	1,4765	23,2	0,749	0,173	0,747	1,4767	20,4	0,749	0,252
0,747	1,4770	23,2	0,751	0,453	0,747	1,4772	20,4	0,751	0,532
0,747	1,4770	23,2	0,751	0,453	0,747	1,4770	20,4	0,750	0,420
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4767	20,4	0,749	0,252
0,747	1,4770	23,2	0,751	0,453	0,747	1,4770	20,0	0,750	0,416
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4770	20,0	0,750	0,416
0,747	1,4765	23,2	0,749	0,173	0,747	1,4767	20,0	0,749	0,248
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4767	20,0	0,749	0,248
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4767	20,0	0,749	0,248
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4767	20,0	0,749	0,248
0,747	1,4770	23,2	0,751	0,453	0,747	1,4770	19,8	0,750	0,414
0,747	1,4770	23,2	0,751	0,453	0,747	1,4767	19,3	0,749	0,241
0,747	1,4767	23,2	0,749	0,285	0,747	1,4767	19,3	0,749	0,241

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4767	19,3	0,749	0,241	0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227
0,747	1,4767	18,9	0,749	0,237	0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227
0,747	1,4772	18,9	0,751	0,517	0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394
0,747	1,4767	18,9	0,749	0,237	0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4767	17,6	0,749	0,225
0,747	1,4767	18,9	0,749	0,237	0,747	1,4770	17,4	0,750	0,391
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221
0,747	1,4767	18,9	0,749	0,237	0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221
0,747	1,4770	18,9	0,750	0,405	0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221
0,747	1,4767	18,9	0,749	0,237	0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221
0,747	1,4772	18,9	0,751	0,517	0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221
0,747	1,4770	18,7	0,750	0,403	0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221
0,747	1,4767	18,7	0,749	0,235	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4767	18,5	0,749	0,233	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4770	18,3	0,750	0,399	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4770	18,3	0,750	0,399	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	18,3	0,750	0,399	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4767	18,3	0,749	0,231	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4770	18,0	0,750	0,396	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4772	17,8	0,751	0,506	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4765	17,8	0,748	0,115	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4772	17,8	0,751	0,506	0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386
0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4770	17,8	0,750	0,394	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218
0,747	1,4767	17,8	0,749	0,227	0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386	0,697	1,4601	100,2	0,695	0,337
0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218	0,697	1,4601	100,2	0,695	0,337
0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218	0,697	1,4603	100,0	0,695	0,221
0,747	1,4767	16,8	0,749	0,218	0,697	1,4603	99,1	0,695	0,254
0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386	0,697	1,4601	99,1	0,694	0,378
0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386	0,697	1,4603	99,1	0,695	0,254
0,747	1,4770	16,8	0,750	0,386	0,697	1,4601	99,1	0,694	0,378
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4603	98,9	0,695	0,262
0,747	1,4770	17,2	0,750	0,389	0,697	1,4603	98,0	0,695	0,295
0,747	1,4772	17,2	0,751	0,501	0,697	1,4601	98,0	0,694	0,418
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4603	97,0	0,695	0,332
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4601	97,0	0,694	0,455
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4603	96,8	0,695	0,339
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4603	95,9	0,694	0,372
0,747	1,4772	17,2	0,751	0,501	0,697	1,4605	95,9	0,695	0,248
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4601	95,9	0,693	0,496
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4603	95,3	0,694	0,394
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4603	94,8	0,694	0,413
0,747	1,4770	17,2	0,750	0,389	0,697	1,4605	94,8	0,695	0,289
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4605	94,8	0,695	0,289
0,747	1,4772	17,2	0,751	0,501	0,697	1,4605	93,6	0,695	0,333
0,747	1,4767	17,2	0,749	0,221	0,697	1,4605	92,7	0,694	0,366
0,747	1,4770	17,2	0,750	0,389	0,697	1,4605	91,6	0,694	0,407
0,697	1,4601	106,0	0,696	0,125	0,697	1,4605	91,6	0,694	0,407
0,697	1,4599	106,6	0,695	0,227	0,697	1,4605	90,6	0,694	0,444
0,697	1,4601	106,6	0,696	0,103	0,697	1,4608	90,6	0,695	0,258
0,697	1,4601	106,6	0,696	0,103	0,697	1,4605	89,9	0,694	0,469
0,697	1,4599	105,5	0,695	0,267	0,697	1,4608	89,5	0,695	0,298
0,697	1,4601	105,3	0,696	0,151	0,697	1,4610	89,5	0,696	0,175
0,697	1,4599	104,5	0,695	0,303	0,697	1,4610	89,5	0,696	0,175
0,697	1,4599	104,5	0,695	0,303	0,697	1,4610	88,4	0,695	0,215
0,697	1,4601	103,4	0,695	0,220	0,697	1,4608	88,4	0,695	0,339
0,697	1,4599	103,4	0,695	0,343	0,697	1,4610	88,4	0,695	0,215
0,697	1,4601	102,3	0,695	0,260	0,697	1,4612	87,3	0,696	0,131
0,697	1,4597	102,3	0,693	0,508	0,697	1,4612	86,5	0,696	0,161
0,697	1,4601	102,1	0,695	0,268	0,697	1,4612	86,3	0,696	0,168
0,697	1,4601	101,3	0,695	0,297	0,697	1,4612	85,2	0,695	0,208
0,697	1,4599	101,3	0,694	0,421	0,697	1,4612	84,8	0,695	0,222
0,697	1,4601	101,3	0,695	0,297	0,697	1,4614	84,4	0,696	0,113

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,697	1,4612	83,1	0,695	0,284	0,697	1,4625	63,8	0,696	0,143
0,697	1,4616	82,0	0,696	0,076	0,697	1,4625	62,8	0,696	0,175
0,697	1,4612	80,9	0,694	0,363	0,697	1,4625	62,8	0,696	0,175
0,697	1,4614	80,9	0,695	0,239	0,697	1,4627	62,1	0,696	0,073
0,697	1,4614	79,9	0,695	0,275	0,697	1,4630	61,7	0,698	0,099
0,697	1,4616	79,9	0,696	0,151	0,697	1,4630	61,7	0,698	0,099
0,697	1,4614	79,4	0,695	0,293	0,697	1,4627	60,6	0,696	0,120
0,697	1,4619	79,4	0,697	0,016	0,697	1,4630	60,6	0,697	0,065
0,697	1,4616	79,0	0,696	0,183	0,697	1,4627	60,0	0,696	0,139
0,697	1,4616	78,8	0,696	0,190	0,697	1,4627	59,5	0,696	0,154
0,697	1,4616	78,8	0,696	0,190	0,697	1,4627	59,5	0,696	0,154
0,697	1,4614	78,6	0,695	0,321	0,697	1,4627	58,5	0,696	0,184
0,697	1,4616	78,2	0,695	0,211	0,697	1,4627	58,5	0,696	0,184
0,697	1,4614	77,7	0,694	0,353	0,697	1,4627	57,4	0,695	0,218
0,697	1,4619	76,7	0,696	0,079	0,697	1,4627	57,4	0,695	0,218
0,697	1,4616	76,0	0,695	0,289	0,697	1,4632	56,3	0,697	0,058
0,697	1,4621	75,6	0,697	0,006	0,697	1,4632	56,3	0,697	0,058
0,697	1,4619	74,5	0,696	0,156	0,697	1,4632	55,3	0,697	0,029
0,697	1,4619	73,7	0,696	0,183	0,697	1,4632	55,3	0,697	0,029
0,697	1,4621	73,4	0,696	0,070	0,697	1,4632	54,6	0,697	0,009
0,697	1,4619	73,0	0,695	0,207	0,697	1,4630	54,2	0,696	0,126
0,697	1,4619	72,4	0,695	0,228	0,697	1,4630	54,2	0,696	0,126
0,697	1,4621	72,4	0,696	0,104	0,697	1,4634	53,1	0,698	0,089
0,697	1,4623	71,7	0,697	0,005	0,697	1,4632	53,1	0,697	0,034
0,697	1,4623	71,3	0,697	0,018	0,697	1,4632	52,3	0,697	0,057
0,697	1,4621	71,3	0,696	0,142	0,697	1,4632	52,1	0,696	0,062
0,697	1,4623	70,2	0,697	0,056	0,697	1,4634	52,1	0,697	0,061
0,697	1,4621	70,2	0,696	0,179	0,697	1,4632	51,0	0,696	0,093
0,697	1,4623	69,2	0,696	0,089	0,697	1,4632	51,0	0,696	0,093
0,697	1,4621	69,2	0,695	0,213	0,697	1,4632	49,9	0,696	0,123
0,697	1,4621	68,5	0,695	0,236	0,697	1,4634	49,9	0,697	0,000
0,697	1,4621	68,1	0,695	0,249	0,697	1,4632	48,8	0,696	0,152
0,697	1,4625	67,9	0,697	0,009	0,697	1,4636	48,8	0,698	0,094
0,697	1,4625	67,5	0,697	0,022	0,697	1,4632	48,2	0,696	0,168
0,697	1,4625	67,0	0,697	0,039	0,697	1,4636	47,8	0,697	0,068
0,697	1,4623	66,0	0,696	0,195	0,697	1,4636	47,8	0,697	0,068
0,697	1,4625	66,0	0,696	0,071	0,697	1,4636	46,7	0,697	0,039
0,697	1,4623	64,9	0,695	0,231	0,697	1,4634	46,7	0,696	0,084
0,697	1,4623	64,9	0,695	0,231	0,697	1,4634	46,1	0,696	0,099

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,697	1,4636	44,6	0,697	0,013	0,697	1,4641	32,2	0,697	0,029
0,697	1,4634	44,6	0,696	0,137	0,697	1,4641	31,7	0,697	0,020
0,697	1,4634	44,6	0,696	0,137	0,697	1,4641	31,7	0,697	0,020
0,697	1,4636	43,5	0,697	0,040	0,697	1,4641	31,7	0,697	0,020
0,697	1,4638	43,5	0,697	0,083	0,697	1,4641	31,7	0,697	0,020
0,697	1,4636	43,1	0,697	0,050	0,697	1,4643	30,9	0,698	0,128
0,697	1,4638	42,4	0,697	0,057	0,697	1,4645	30,7	0,699	0,248
0,697	1,4636	42,4	0,696	0,066	0,697	1,4641	30,7	0,697	0,002
0,697	1,4641	41,8	0,698	0,227	0,697	1,4645	30,7	0,699	0,248
0,697	1,4638	41,4	0,697	0,034	0,697	1,4641	30,5	0,697	0,001
0,697	1,4641	41,4	0,698	0,218	0,697	1,4643	30,0	0,698	0,113
0,697	1,4634	40,7	0,695	0,229	0,697	1,4643	29,6	0,698	0,107
0,697	1,4638	40,3	0,697	0,008	0,697	1,4643	29,6	0,698	0,107
0,697	1,4636	40,3	0,696	0,115	0,697	1,4641	29,6	0,697	0,016
0,697	1,4636	39,4	0,696	0,135	0,697	1,4638	29,6	0,696	0,200
0,697	1,4638	39,2	0,697	0,016	0,697	1,4643	29,0	0,698	0,097
0,697	1,4641	39,2	0,698	0,169	0,697	1,4643	28,5	0,698	0,089
0,697	1,4641	38,6	0,698	0,155	0,697	1,4641	28,5	0,697	0,034
0,697	1,4638	38,2	0,697	0,038	0,697	1,4641	28,5	0,697	0,034
0,697	1,4641	38,2	0,698	0,147	0,697	1,4641	28,5	0,697	0,034
0,697	1,4636	37,7	0,696	0,171	0,697	1,4643	28,3	0,698	0,086
0,697	1,4641	37,1	0,698	0,124	0,697	1,4643	27,9	0,697	0,080
0,697	1,4643	37,1	0,699	0,247	0,697	1,4641	27,5	0,697	0,049
0,697	1,4641	37,1	0,698	0,124	0,697	1,4643	27,5	0,697	0,073
0,697	1,4643	36,0	0,698	0,224	0,697	1,4643	27,5	0,697	0,073
0,697	1,4643	36,0	0,698	0,224	0,697	1,4645	27,5	0,698	0,196
0,697	1,4641	36,0	0,698	0,101	0,697	1,4645	27,5	0,698	0,196
0,697	1,4641	35,6	0,698	0,093	0,697	1,4643	26,8	0,697	0,063
0,697	1,4641	34,9	0,697	0,079	0,697	1,4643	26,4	0,697	0,057
0,697	1,4643	34,9	0,698	0,202	0,697	1,4643	26,4	0,697	0,057
0,697	1,4641	34,9	0,697	0,079	0,697	1,4643	26,4	0,697	0,057
0,697	1,4641	34,7	0,697	0,075	0,697	1,4643	26,4	0,697	0,057
0,697	1,4641	33,9	0,697	0,060	0,697	1,4643	26,4	0,697	0,057
0,697	1,4641	33,9	0,697	0,060	0,697	1,4641	26,4	0,696	0,065
0,697	1,4643	33,9	0,698	0,183	0,697	1,4645	26,2	0,698	0,177
0,697	1,4641	33,9	0,697	0,060	0,697	1,4643	25,7	0,697	0,047
0,697	1,4643	32,8	0,698	0,162	0,697	1,4645	25,3	0,698	0,164
0,697	1,4643	32,8	0,698	0,162	0,697	1,4645	25,3	0,698	0,164
0,697	1,4643	32,8	0,698	0,162	0,697	1,4645	25,3	0,698	0,164

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,697	1,4645	25,3	0,698	0,164	0,697	1,4645	21,0	0,698	0,112
0,697	1,4645	25,3	0,698	0,164	0,697	1,4641	21,0	0,696	0,133
0,697	1,4645	25,1	0,698	0,162	0,697	1,4645	21,0	0,698	0,112
0,697	1,4645	24,7	0,698	0,156	0,697	1,4643	21,0	0,697	0,011
0,697	1,4645	24,2	0,698	0,150	0,697	1,4643	20,4	0,697	0,017
0,697	1,4641	24,2	0,696	0,095	0,697	1,4645	20,4	0,698	0,106
0,697	1,4643	24,2	0,697	0,027	0,697	1,4643	20,4	0,697	0,017
0,697	1,4643	24,2	0,697	0,027	0,697	1,4647	20,0	0,698	0,224
0,697	1,4641	24,2	0,696	0,095	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4645	24,2	0,698	0,150	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4645	24,2	0,698	0,150	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4645	23,6	0,698	0,142	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4643	23,6	0,697	0,020	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4645	23,2	0,698	0,137	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4645	23,2	0,698	0,137	0,697	1,4643	20,0	0,697	0,021
0,697	1,4641	23,2	0,696	0,108	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4643	23,2	0,697	0,015	0,697	1,4645	20,0	0,698	0,101
0,697	1,4643	23,2	0,697	0,015	0,697	1,4643	20,0	0,697	0,021
0,697	1,4645	23,2	0,698	0,137	0,697	1,4643	19,8	0,697	0,023
0,697	1,4645	23,2	0,698	0,137	0,697	1,4645	19,3	0,698	0,095
0,697	1,4643	23,0	0,697	0,012	0,647	1,4503	106,0	0,653	0,994
0,697	1,4645	22,5	0,698	0,129	0,647	1,4505	107,0	0,654	1,174
0,697	1,4645	22,5	0,698	0,129	0,647	1,4503	107,0	0,653	1,036
0,697	1,4645	22,1	0,698	0,124	0,647	1,4507	106,6	0,655	1,295
0,697	1,4645	22,1	0,698	0,124	0,647	1,4503	106,6	0,653	1,019
0,697	1,4641	22,1	0,696	0,121	0,647	1,4505	105,5	0,654	1,112
0,697	1,4643	22,1	0,697	0,002	0,647	1,4505	105,5	0,654	1,112
0,697	1,4645	22,1	0,698	0,124	0,647	1,4505	104,5	0,654	1,071
0,697	1,4641	22,1	0,696	0,121	0,647	1,4505	104,5	0,654	1,071
0,697	1,4645	22,1	0,698	0,124	0,647	1,4505	103,6	0,653	1,034
0,697	1,4645	22,1	0,698	0,124	0,647	1,4505	103,4	0,653	1,025
0,697	1,4645	21,9	0,698	0,122	0,647	1,4507	103,4	0,654	1,163
0,697	1,4643	21,5	0,697	0,005	0,647	1,4505	103,4	0,653	1,025
0,697	1,4645	21,5	0,698	0,117	0,647	1,4503	102,3	0,652	0,842
0,697	1,4645	21,0	0,698	0,112	0,647	1,4507	102,3	0,654	1,118
0,697	1,4643	21,0	0,697	0,011	0,647	1,4507	102,3	0,654	1,118
0,697	1,4645	21,0	0,698	0,112	0,647	1,4507	101,7	0,654	1,093
0,697	1,4643	21,0	0,697	0,011	0,647	1,4507	101,3	0,654	1,077
0,697	1,4645	21,0	0,698	0,112	0,647	1,4507	101,3	0,654	1,077

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,647	1,4505	100,6	0,653	0,910	0,647	1,4514	82,0	0,652	0,775
0,647	1,4507	100,2	0,653	1,031	0,647	1,4511	81,4	0,650	0,544
0,647	1,4505	100,2	0,652	0,893	0,647	1,4514	81,4	0,652	0,751
0,647	1,4507	100,2	0,653	1,031	0,647	1,4511	81,4	0,650	0,544
0,647	1,4507	99,1	0,653	0,986	0,647	1,4514	80,9	0,651	0,731
0,647	1,4507	99,1	0,653	0,986	0,647	1,4511	80,9	0,650	0,524
0,647	1,4507	99,1	0,653	0,986	0,647	1,4514	80,3	0,651	0,708
0,647	1,4507	98,5	0,653	0,961	0,647	1,4511	79,2	0,650	0,458
0,647	1,4505	98,0	0,652	0,802	0,647	1,4514	78,8	0,651	0,649
0,647	1,4505	98,0	0,652	0,802	0,647	1,4511	77,7	0,649	0,400
0,647	1,4507	97,6	0,653	0,924	0,647	1,4514	77,7	0,651	0,607
0,647	1,4507	97,0	0,652	0,899	0,647	1,4514	76,7	0,650	0,569
0,647	1,4507	97,0	0,652	0,899	0,647	1,4514	75,6	0,650	0,527
0,647	1,4507	96,3	0,652	0,870	0,647	1,4514	75,6	0,650	0,527
0,647	1,4509	95,9	0,653	0,992	0,647	1,4516	74,5	0,651	0,623
0,647	1,4507	94,8	0,652	0,809	0,647	1,4516	74,5	0,651	0,623
0,647	1,4507	94,2	0,652	0,784	0,647	1,4516	73,9	0,651	0,600
0,647	1,4505	93,8	0,651	0,629	0,647	1,4516	73,4	0,650	0,582
0,647	1,4509	92,7	0,652	0,861	0,647	1,4516	73,4	0,650	0,582
0,647	1,4509	92,1	0,652	0,836	0,647	1,4514	72,4	0,649	0,406
0,647	1,4509	91,6	0,652	0,816	0,647	1,4516	72,4	0,650	0,544
0,647	1,4507	91,0	0,651	0,653	0,647	1,4518	71,3	0,651	0,642
0,647	1,4507	90,6	0,651	0,636	0,647	1,4516	71,3	0,650	0,504
0,647	1,4507	89,5	0,650	0,592	0,647	1,4516	70,2	0,650	0,463
0,647	1,4509	89,5	0,651	0,730	0,647	1,4514	70,2	0,649	0,325
0,647	1,4509	89,5	0,651	0,730	0,647	1,4516	69,2	0,649	0,427
0,647	1,4509	88,8	0,651	0,702	0,647	1,4516	69,2	0,649	0,427
0,647	1,4509	88,4	0,651	0,685	0,647	1,4518	68,1	0,650	0,525
0,647	1,4507	88,4	0,650	0,547	0,647	1,4518	68,1	0,650	0,525
0,647	1,4511	88,0	0,652	0,807	0,647	1,4520	67,9	0,651	0,656
0,647	1,4509	87,3	0,651	0,641	0,647	1,4516	67,0	0,649	0,348
0,647	1,4511	86,3	0,651	0,739	0,647	1,4520	66,8	0,651	0,617
0,647	1,4509	86,3	0,651	0,601	0,647	1,4520	66,0	0,650	0,589
0,647	1,4511	85,2	0,651	0,695	0,647	1,4518	66,0	0,650	0,451
0,647	1,4511	84,6	0,651	0,671	0,647	1,4518	64,9	0,649	0,413
0,647	1,4511	84,1	0,651	0,651	0,647	1,4518	64,9	0,649	0,413
0,647	1,4511	83,1	0,651	0,611	0,647	1,4520	64,9	0,650	0,550
0,647	1,4511	83,1	0,651	0,611	0,647	1,4518	64,2	0,649	0,389
0,647	1,4514	82,0	0,652	0,775	0,647	1,4520	63,8	0,650	0,512

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,647	1,4522	62,8	0,651	0,616	0,647	1,4527	44,6	0,649	0,417
0,647	1,4518	62,8	0,649	0,341	0,647	1,4529	44,6	0,650	0,553
0,647	1,4518	61,7	0,649	0,304	0,647	1,4527	43,5	0,649	0,389
0,647	1,4520	61,0	0,649	0,418	0,647	1,4527	43,5	0,649	0,389
0,647	1,4520	60,6	0,649	0,405	0,647	1,4529	43,5	0,650	0,526
0,647	1,4520	60,6	0,649	0,405	0,647	1,4529	42,9	0,650	0,512
0,647	1,4520	60,6	0,649	0,405	0,647	1,4529	42,4	0,650	0,499
0,647	1,4520	59,5	0,649	0,369	0,647	1,4527	42,2	0,649	0,358
0,647	1,4522	58,5	0,650	0,474	0,647	1,4527	41,4	0,649	0,339
0,647	1,4520	58,5	0,649	0,337	0,647	1,4529	41,4	0,650	0,476
0,647	1,4522	57,8	0,650	0,452	0,647	1,4529	41,4	0,650	0,476
0,647	1,4522	57,4	0,649	0,439	0,647	1,4527	40,5	0,649	0,319
0,647	1,4522	56,3	0,649	0,404	0,647	1,4529	40,3	0,650	0,451
0,647	1,4520	56,3	0,648	0,267	0,647	1,4527	40,3	0,649	0,314
0,647	1,4522	55,3	0,649	0,374	0,647	1,4529	40,3	0,650	0,451
0,647	1,4524	55,3	0,650	0,511	0,647	1,4529	39,2	0,649	0,426
0,647	1,4522	54,6	0,649	0,352	0,647	1,4529	39,2	0,649	0,426
0,647	1,4524	54,2	0,650	0,477	0,647	1,4527	39,2	0,649	0,290
0,647	1,4524	54,0	0,650	0,471	0,647	1,4527	38,6	0,648	0,277
0,647	1,4522	53,1	0,649	0,307	0,647	1,4527	38,2	0,648	0,268
0,647	1,4522	53,1	0,649	0,307	0,647	1,4529	38,2	0,649	0,405
0,647	1,4524	52,1	0,649	0,415	0,647	1,4527	37,9	0,648	0,262
0,647	1,4524	52,1	0,649	0,415	0,647	1,4529	37,1	0,649	0,382
0,647	1,4524	51,8	0,649	0,406	0,647	1,4531	37,1	0,650	0,518
0,647	1,4522	51,0	0,648	0,246	0,647	1,4529	37,1	0,649	0,382
0,647	1,4522	51,0	0,648	0,246	0,647	1,4531	36,9	0,650	0,514
0,647	1,4522	49,9	0,648	0,215	0,647	1,4529	36,0	0,649	0,360
0,647	1,4524	49,9	0,649	0,352	0,647	1,4531	36,0	0,650	0,496
0,647	1,4524	49,3	0,649	0,336	0,647	1,4527	36,0	0,648	0,223
0,647	1,4524	48,8	0,649	0,322	0,647	1,4529	35,6	0,649	0,352
0,647	1,4524	48,8	0,649	0,322	0,647	1,4529	34,9	0,649	0,338
0,647	1,4522	48,0	0,648	0,163	0,647	1,4529	34,9	0,649	0,338
0,647	1,4524	47,8	0,649	0,295	0,647	1,4529	34,9	0,649	0,338
0,647	1,4524	47,6	0,649	0,289	0,647	1,4531	34,9	0,650	0,474
0,647	1,4524	46,7	0,648	0,265	0,647	1,4529	34,3	0,649	0,327
0,647	1,4522	46,7	0,647	0,128	0,647	1,4529	33,9	0,649	0,319
0,647	1,4524	45,6	0,648	0,237	0,647	1,4529	33,9	0,649	0,319
0,647	1,4524	45,6	0,648	0,237	0,647	1,4531	33,9	0,650	0,456
0,647	1,4524	45,6	0,648	0,237	0,647	1,4531	33,7	0,650	0,452

Tabela: B-3: Continuação.

Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)	Fração mássica	Índice de refração	Temperatura (°C)	Fração mássica calculada	Desvio (%)
0,647	1,4529	32,8	0,649	0,300	0,647	1,4531	26,2	0,649	0,335
0,647	1,4529	32,8	0,649	0,300	0,647	1,4531	25,7	0,649	0,329
0,647	1,4531	32,8	0,649	0,436	0,647	1,4531	25,7	0,649	0,329
0,647	1,4531	32,4	0,649	0,429	0,647	1,4531	25,3	0,649	0,324
0,647	1,4529	31,7	0,648	0,281	0,647	1,4529	25,3	0,648	0,188
0,647	1,4531	31,7	0,649	0,417	0,647	1,4531	25,3	0,649	0,324
0,647	1,4531	31,7	0,649	0,417	0,647	1,4531	25,3	0,649	0,324
0,647	1,4531	31,7	0,649	0,417	0,647	1,4531	25,3	0,649	0,324
0,647	1,4531	31,3	0,649	0,410	0,647	1,4533	25,3	0,650	0,459
0,647	1,4531	30,7	0,649	0,400	0,647	1,4531	24,9	0,649	0,319
0,647	1,4531	30,7	0,649	0,400	0,647	1,4531	24,7	0,649	0,317
0,647	1,4531	30,7	0,649	0,400	0,647	1,4529	24,2	0,648	0,175
0,647	1,4529	30,7	0,648	0,264	0,647	1,4533	24,2	0,650	0,446
0,647	1,4529	30,7	0,648	0,264	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4529	30,0	0,648	0,253	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4529	29,6	0,648	0,247	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4529	29,6	0,648	0,247	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4529	29,6	0,648	0,247	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4531	29,6	0,649	0,383	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4529	29,4	0,648	0,244	0,647	1,4533	24,2	0,650	0,446
0,647	1,4531	29,0	0,649	0,374	0,647	1,4531	24,2	0,649	0,311
0,647	1,4529	28,5	0,648	0,231	0,647	1,4531	24,0	0,649	0,309
0,647	1,4531	28,5	0,649	0,366	0,647	1,4531	23,6	0,649	0,304
0,647	1,4529	28,5	0,648	0,231	0,647	1,4533	23,6	0,650	0,440
0,647	1,4531	28,5	0,649	0,366	0,647	1,4531	23,2	0,649	0,300
0,647	1,4529	28,5	0,648	0,231	0,647	1,4531	23,2	0,649	0,300
0,647	1,4531	27,9	0,649	0,358	0,647	1,4529	23,2	0,648	0,165
0,647	1,4531	27,5	0,649	0,352	0,647	1,4529	23,2	0,648	0,165
0,647	1,4531	27,5	0,649	0,352	0,647	1,4531	23,2	0,649	0,300
0,647	1,4529	27,5	0,648	0,217	0,647	1,4531	23,2	0,649	0,300
0,647	1,4529	27,5	0,648	0,217	0,647	1,4529	23,2	0,648	0,165
0,647	1,4531	27,5	0,649	0,352	0,647	1,4529	23,0	0,648	0,163
0,647	1,4531	27,2	0,649	0,348	0,647	1,4531	22,5	0,649	0,293
0,647	1,4531	26,8	0,649	0,343	0,647	1,4531	22,5	0,649	0,293
0,647	1,4529	26,4	0,648	0,202	0,647	1,4529	22,1	0,648	0,154
0,647	1,4531	26,4	0,649	0,338	0,647	1,4531	22,1	0,649	0,289
0,647	1,4531	26,4	0,649	0,338	0,647	1,4531	22,1	0,649	0,289
0,647	1,4529	26,4	0,648	0,202	0,647	1,4529	22,1	0,648	0,154
0,647	1,4529	26,4	0,468	0,202					