

Caracterização fenomenológica dos processos de transferência de impurezas para os cristais

António Manuel Azevedo Ferreira

Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Esta tese foi elaborada sob orientação

Doutor Fernando Alberto Nogueira da Rocha, Departamento de Engenharia Química,
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

e co-orientação

Doutor Nuno Costa Martins de Faria, BIOTEMPO – Consultoria em biotecnologia, Lda,
Braga

PSE-ISR e LEPAE - Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dezembro, 2007



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



Resumo

A compreensão dos mecanismos que regem a integração das impurezas na malha cristalina de um cristal, assim como a influência destas nas cinéticas de crescimento e dissolução são dois dos principais objectivos deste trabalho de investigação. Para isso foram realizadas experiências de cristalização e dissolução à escala laboratorial e piloto. O sistema em estudo foi a sacarose/H₂O/impureza, tendo como impurezas CaCl₂, D-glucose, D-frutose, amido, dextrano ,e corantes.

As velocidades de crescimento e dissolução, obtidas nos cristalizadores à escala laboratorial (cristalizador de leito fluidizado e de tipo “batch”), a temperaturas compreendidas entre 25 e 50 °C foram analisadas em termos da força motriz termodinâmica. A quantificação desta força motriz requereu a determinação experimental da solubilidade da sacarose nos sistemas, contendo as três primeiras impurezas referidas anteriormente, utilizando para isso uma nova célula de equilíbrio. Esta célula foi desenvolvida no âmbito deste estudo, e permitiu a redução substancial do tempo de obtenção das solubilidades. A partir destes valores e dos modelos UNIQUAC e UNIFAC foi possível determinar os coeficientes de actividade, e, assim definir a força motriz termodinâmica.

O cruzamento dos resultados obtidos em ambos os cristalizadores, referentes ao crescimento cristalino, conduziu, pela primeira vez, à quantificação do efeito da rugosidade superficial do cristal nas velocidades de crescimento e na adsorção de impurezas. De acordo com as imagens dos cristais obtidas no microscópio electrónico, a rugosidade parece ser o resultado da integração imperfeita de “clusters” na superfície do cristal durante o seu período inicial de crescimento. Os resultados mostram ainda que a rugosidade actua como uma forte impureza na cristalização. Quanto maior é a rugosidade menor é a velocidade de crescimento. Estes resultados foram interpretados à luz do modelo de Kubota & Mullin.

A adsorção de impureza é também fortemente afectada pelas propriedades da superfície do cristal, assim como pela velocidade de crescimento. Estes resultados foram interpretados de acordo com a teoria de Hall e recentes publicações na área da superfície dos cristais.

Grosso modo, as impurezas CaCl_2 , D-glucose e D-frutose diminuem as velocidades de crescimento e dissolução. A influência da temperatura na cinética de crescimento é bem representada pela equação de Arrhenius.

Neste trabalho foi também estudada a existência de precursores ou inibidores da integração de corantes na malha cristalina do cristal de sacarose. Nesse sentido foram realizadas experiências à escala piloto, utilizando xaropes industriais aos quais eram adicionadas diferentes quantidades de D-frutose, amido e dextrano. Os resultados sugerem o funcionamento do dextrano como um precursor na incorporação dos corantes na malha cristalina, ao contrário da D-frutose que parece funcionar como um inibidor. Não se verificou nenhuma influência do amido neste processo de inclusão dos corantes na malha cristalina.

Nesta tese apresenta-se ainda um estudo referente à quantificação online da complexidade dos cristais de sacarose, durante o processo de cristalização nos sistemas puro e impuro. Para este estudo foi necessário desenvolver uma célula para aquisição de imagens online. Combinando esta informação com a técnica de análise de imagem e a Análise Factorial Discriminante (AFD) foi possível determinar online, pela primeira vez, o grau de complexidade da população cristalina e analisar a influência das diferentes variáveis do sistema nesta complexidade.

Palavras chave: Cristalização, Dissolução, Impurezas, Adsorção, Rugosidade superficial, Análise de imagem.

Abstract

The understanding of the mechanisms of impurity integration into the crystal, and the influence of impurities influence on crystal growth and dissolution rates were the main goals of the present thesis. Several experiments at laboratory and pilot scale were performed with this purpose. The studied system was sucrose/H₂O/impurity, using calcium chloride, D-glucose, D-fructose, starch, dextran and colourants as impurities.

The growth and dissolution rates obtained in laboratory scale crystallizers (fluidized bed crystallizer and batch crystallizer) in a temperature range of 25-50 °C were analyzed in terms of thermodynamic driving force. The sucrose solubility in the presence of calcium chloride, D-glucose and D-fructose was experimentally determined for the driving force quantification. With that purpose, a new equilibrium cell was developed that allowed the saturation equilibrium to be attained in 5 hours. From the solubility values obtained and the thermodynamic models, UNIQUAC and UNIFAC, it was possible to determine the activity coefficients and, consequently, the thermodynamic driving force.

From the combination of the results obtained in both crystallizers it was possible to quantify, for the first time, the effect of surface roughness on crystal growth rate and on impurity adsorption. According to scanning electron microscopy (SEM) the surface roughness appears to be the result of imperfect integration of growth clusters into the crystal surface during the initial period of growth. Furthermore, the results suggest that the surface roughness acts as a strong impurity. Crystals with high level of surface roughness grow slowly when compared with crystals with smooth surfaces. In this way, the experimental data are well interpreted by the Kubota-Mullin model.

The effect of surface roughness on impurity adsorption was also investigated. The results show that the impurity adsorption is growth rate dependent and is strongly influenced

by the crystal surface properties. Crystals with high surface roughness have lower impurity adsorption. The results were interpreted according to the Hall theory and using recent publications in the surface science field.

In general, the impurities calcium chloride, D-glucose and D-fructose decrease the growth and dissolution rates. The influence of temperature on the crystal growth kinetics was well interpreted by the Arrhenius equation.

In this work, the existence of precursors or inhibitors of colourant integration into the sucrose lattice was also studied. For that purpose, several pilot-scale experiments were performed using industrial syrups with different levels of D-fructose, starch and dextran. The results suggest that dextran works as a precursor for the colourants integration into the lattice, contrarily to the impurity D-fructose that seems to work as an inhibitor. Starch does not seem to have any influence in the colourant inclusion in the lattice.

In this thesis, a study is also presented concerning the on-line quantification of the sucrose crystal complexity during crystallization processes in pure and impure systems. For this study, a cell equipped with on-line image acquisition was developed. By combining image analysis techniques and the discriminant factorial analysis, the on line determination of the complexity degree of a crystal population was possible to be determined for the first time. The influence of different variables in that complexity was also investigated.

Keywords: Crystallization, Dissolution, Impurities, Adsorption, Surface roughness, Image analysis.

Résumé

La compréhension des mécanismes qui régissent l'intégration des impuretés dans le réseau cristallin d'un cristal, ainsi que l'influence de celles-ci dans les cinétiques de croissance et de dissolution, sont deux objectifs principaux de ce travail de recherche. Pour cela, des expériences de cristallisation et de dissolution à l'échelle pilote et de laboratoire ont été réalisées. Le système en étude était la saccharose/H₂O/impureté. Comme impuretés on a eu : le CaCl₂, le D-glucose, le D-fructose, l'amidon, le dextrane et des colorants.

Les vitesses de croissance et de dissolution obtenues dans les cristallisateurs à l'échelle de laboratoire (cristallisateur de lit fluidifié et de type 'batch') et à des températures comprises entre 25-50 °C ont été analysées en fonction de la force motrice thermodynamique. La quantification de cette force motrice a conduit à la détermination expérimentale de la solubilité de la saccharose dans les systèmes contenant les trois premières impuretés déjà mentionnées. Pour cela une nouvelle cellule d'équilibre a été utilisée. Cette cellule a été développée dans le cadre de cet étude et a permis la réduction de temps pour l'obtention des solubilités. A partir de ces valeurs et des modèles UNIQUAC et UNIFAC il a été possible de déterminer les coefficients d'activité et ainsi de définir la force motrice thermodynamique.

Le croisement des résultats référents à la croissance cristalline et obtenus dans les deux cristallisateurs a conduit, pour la première fois, à la quantification de l'effet de la rugosité superficielle du cristal dans la vitesse de croissance et dans l'adsorption des impuretés. La rugosité, selon les images des cristaux obtenues à l'aide du microscope électronique, semble être le résultat de l'intégration imparfaite de 'clusters' dans la surface du cristal durant sa période initiale de croissance. Les résultats montrent encore que la rugosité agit comme une forte impureté dans la cristallisation. Plus la rugosité grande et plus la vitesse de croissance est basse. Ces résultats ont été interprétés avec le modèle de Kubota & Mullin.

L'adsorption de l'impureté est fortement affectée non seulement par les propriétés de la surface du cristal mais aussi par la vitesse de croissance. Ces résultats ont été interprétés en accord avec la théorie de Hall et avec des publications récentes dans le domaine de la surface des cristaux.

Grosso modo, les impuretés CaCl_2 , D-glucose et D-fructose diminuent les vitesses de croissance et de dissolution. L'influence de la température dans la cinétique de croissance est bien représentée par l'équation d'Arrhenius.

Dans ce travail il a été aussi étudié l'existence de précurseurs ou d'inhibiteurs de l'intégration de colorants dans le réseau cristallin du cristal de saccharose. Pour cela des expériences à l'échelle pilote ont été réalisées avec l'utilisation de sirops industriels dans lesquels étaient ajoutées différentes quantités de D-fructose, d'amidon et de dextrane. Les résultats suggèrent le fonctionnement du dextrane comme un précurseur dans l'incorporation des colorants dans le réseau cristallin. Au contraire, la D-fructose semble fonctionner comme un inhibiteur. On n'a pas vérifié d'influence de l'amidon dans ce processus d'inclusion des colorants dans le réseau cristallin.

Dans cette thèse on présente aussi une étude référente à la quantification online de la complexité des cristaux de saccharose durant le processus de cristallisation dans les systèmes purs et impurs. Cette étude a demandé le développement d'une cellule pour l'acquisition d'images online. Combinant cette information avec l'outil d'analyse d'image et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) il a été possible de déterminer online, et pour la première fois, le degré de complexité de la population cristalline et d'analyser l'influence des différentes variables du système dans cette complexité.

Mots clés : Cristallisation, Dissolution, Impuretés, Adsorption, Rugosité superficielle, Analyse d'image.

à Marisa
aos meus Pais
às minhas Irmãs

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Fernando Rocha, pela sua orientação, disponibilidade, dedicação, empenho e acima de tudo pela sua amizade. Agradeço também a liberdade que me deu para explorar os caminhos tortuosos da cristalização.

Ao meu co-orientador Doutor Nuno Faria gostaria de agradecer a sua disponibilidade, frontalidade e preciosa ajuda com a técnica de análise de imagem.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a Bolsa de Doutoramento que me foi concedida (contrato número: SFRH/BD/11315/2002), sem a qual este estudo não seria possível. Agradeço também ao Process Systems Engineering Group por me ter proporcionado excelentes condições de trabalho no Departamento de Engenharia Química da FEUP.

Ao Doutor Peter Rein agradeço o seu apoio e as condições de trabalho que me ofereceu no Audubon Sugar Institute (ASI). Os meus agradecimentos também a todo o “staff” do ASI, em especial à Stella pela sua amizade.

Um particular agradecimento ao Doutor Luís Bento pela sua amizade e preciosa ajuda durante o tempo que passei em Louisiana.

Ao Pedro Martins o meu sincero agradecimento pelas várias tertúlias científicas, pelo seu apoio e amizade.

Agradeço também a todos os meus amigos “Feupianos” que de uma ou outra forma contribuíram não só para o enriquecimento desta tese mas também para o engrandecimento da minha vida. Obrigado Vânia, Renato, Carina, Pedro Mena, Elsa, Zé Luís, Lúcia, Sarah,

Rui, Rosa, Tiago, Berta, Isabel, Ricardo, Cristina, Hélder.

Agradeço o apoio indispensável da minha família e dos meus amigos.

Um especial agradecimento à Marisa por todo o seu amor e compreensão.

Conteúdo

Nomenclatura	xvii
Lista de Figuras	xxv
Lista de Tabelas	xxxiii
Motivação e organização da tese	1
1 Teoria da cristalização	5
1.1 Força motriz da cristalização	5
1.2 Nucleação	7
1.2.1 Nucleação primária	7
1.2.2 Nucleação secundária	9
1.3 Crescimento cristalino	10
1.3.1 Processos de transporte	15
1.3.2 Integração superficial	15
1.3.3 Combinação de mecanismos	18
1.4 Efeito da Temperatura	20
1.5 Acção das impurezas	21
1.6 Modelos de integração de impureza	23
1.6.1 Modelo de Kubota e Mullin	24
1.6.2 Modelo de adsorção competitiva	26
2 Modelos termodinâmicos	29
2.1 Potencial químico, actividade e coeficiente de actividade	29
2.2 Equilíbrio sólido-líquido	30
2.3 Modelo UNIQUAC	32

2.4	Modelo UNIFAC	34
2.5	Parâmetros utilizados	35
2.5.1	Modelo UNIQUAC	36
2.5.2	Modelo UNIFAC	38
3	Solubilidade nos sistemas binários e ternários	41
3.1	Métodos para a determinação de solubilidades	41
3.2	Determinação experimental das solubilidades	43
3.2.1	Calibração do refractómetro	46
3.3	Resultados obtidos	48
3.4	Conclusões	51
4	Técnicas e instalações experimentais	59
4.1	As instalações experimentais	59
4.1.1	Cristalizador de leito Fluidizado	60
4.1.2	Cristalizador tipo “batch”	64
4.2	Técnicas experimentais para quantificação da impureza adsorvida	72
4.2.1	O processo de afinação	72
4.2.2	Técnicas analíticas	73
5	O passo difusivo no crescimento	75
5.1	Introdução	75
5.2	Experiências e resultados	78
5.3	Conclusão	85
6	Efeito da rugosidade superficial do cristal na velocidade de crescimento	87
6.1	Introdução	88
6.2	Procedimento experimental	90
6.2.1	Leito fluidizado	90
6.2.2	Batch	91
6.3	Resultados obtidos	91
6.3.1	Cristalizador de leito fluidizado	93
6.3.2	Cristalizador tipo “batch”	94
6.4	Conclusão	103

7	Efeito da rugosidade na adsorção de impurezas	105
7.1	Mecanismos de adsorção de impurezas	105
7.2	Procedimento experimental	108
7.2.1	Experiências de cristalização e dissolução	109
7.2.2	Quantificação da impureza	110
7.3	Resultados obtidos	111
7.3.1	Cristalização e dissolução	111
7.3.2	Impureza nos cristais	114
7.3.3	Impureza em solução	118
7.4	Conclusão	122
8	O efeito das impurezas no processo de crescimento e dissolução	125
8.1	Introdução	125
8.2	Procedimento experimental	126
8.3	Resultados obtidos	127
8.3.1	Sacarose/H ₂ O	128
8.3.2	Sacarose/H ₂ O/CaCl ₂	130
8.3.3	Sacarose/H ₂ O/D-Fructose	133
8.3.4	Sacarose/H ₂ O/D-Glucose	138
8.3.5	Efeito da temperatura	140
8.4	Conclusão	143
9	Medição online da complexidade dos cristais	145
9.1	Introdução	145
9.1.1	Análise de imagem	147
9.2	Procedimento experimental	147
9.2.1	Instalação experimental	148
9.3	Tratamento das imagens	150
9.3.1	Os parâmetros	152
9.3.2	A classificação dos cristais	153
9.4	Resultados obtidos	155
9.5	Conclusão	165
10	Ensaaios à escala piloto	167

10.1	Introdução	167
10.2	Instalação e procedimento experimental	169
10.3	Determinação das velocidades de crescimento	173
10.4	Resultados obtidos	176
10.4.1	Cristalizador evaporativo vs tipo “batch”	177
10.4.2	Efeito das impurezas nas velocidades de crescimento	178
10.4.3	Adsorção da impureza e sua relação com a cor do cristal	180
10.5	Conclusão	186
11	Conclusões	189
11.1	Apreciação geral do trabalho	189
11.2	Perspectivas para trabalho futuro	192
	Bibliografia	195

Nomenclatura

Caracteres Romanos

A	Área do cristal
A'	Constante dependente da temperatura (equação 1.21)
Ag	Grau de aglomeração médio da população
Ag_i	Grau de aglomeração do cristal i
Ag_s	Grau de aglomeração médio das sementes
Al	Alongamento médio dos cristais simples
a_i	Actividade da espécie química i
a_i^*	Actividade da espécie i na solução saturada
a_i^s	Actividade da espécie i na solução sobressaturada
$a_i^{s'}$	Actividade da espécie i na solução subsaturada
a_{ij}	Parâmetro de interacção energética (equação 2.16)
a_{ij}^0	Parâmetro de interacção (equação 2.16)
a_{ij}^t	Parâmetro de interacção (equação 2.16)
B'	Constante dependente da temperatura (equação 1.21)
Box_{ratio}	Razão de áreas do envelope rectangular e do objecto, numa imagem de um cristal
$brix$	Concentração de sólidos dissolvidos, kg sólidos dissolvidos/kg solução
$brix_e$	Valor do brix esperado
$brix_l$	Valor do brix lido no refractómetro
C	Concentração de soluto na solução
CA	Coefficiente de afinidade
$Circ$	Parâmetro circularidade, obtido por análise de imagem

C_0	Concentração de equilíbrio da impureza com a solução
$C_{Clusters}^S$	Concentração de “clusters” na superfície do cristal
C_i	Concentração de soluto na interface cristal-solução
C_{imp}	Concentração de impureza em solução
C_L	Concentração de impureza na solução
C_s	Concentração de sacarose em solução
C_S^0	Concentração de equilíbrio da impureza na superfície
C'_s	Concentração média de sacarose
C^*	Concentração de soluto no equilíbrio
c_i	Concentração de impureza
DAM	Desvio absoluto médio
D	Coeficiente de difusão da impureza no líquido
Da	“Damköhler number”
D_{eq}	Diâmetro equivalente
D_i	Coeficiente de difusão da impureza no cristal
D_r	Desvio relativo
D_s	Coeficiente de difusão superficial
D_v	Erro na leitura do brix
d	Ordem global da dissolução (modelo TSM)
d'	Ordem global da dissolução
E_a	Energia global de activação
E_d	Energia de activação do passo de transferência de massa
E_r	Energia de activação do passo de integração
e_{ki}	Parâmetro da equação 2.18
F_{max}	Diâmetro de Féret máximo
F_{min}	Diâmetro de Féret mínimo
F_{obj}	Função objectiva (equação 2.25)
g	Ordem global do crescimento (modelo TSM)
g'	Ordem global do crescimento
h	Altura elementar
h	Espessura da camada depositada
L	Tamanho médio dos cristais
L_0	Tamanho médio das sementes

L_a	Distância entre centros activos
l_i	Distância entre as moléculas de impureza adsorvida
K	Condutividade
K_a	Constante de Langmuir
K_D	Coefficiente de transferência de massa no processo de dissolução
K'_D	Coefficiente de transferência de massa no processo de dissolução
K_G	Coefficiente global de crescimento
K'_G	Coefficiente global de crescimento
K_{G^0}	Constante relacionada com o factor pré-exponencial
K_i	Constante de Langmuir
K_p	Constante de Langmuir
k	Constante de Boltzman
k	Coefficiente de distribuição
k_0	Coefficiente de distribuição de equilíbrio
k'_0	Constante de proporcionalidade
k_d	Coefficiente de transferência de massa no TSM
k_{d0}	Factor pré-exponencial do passo de transferência de massa
k'_d	Coefficiente de transferência de massa no CSM
k_i	Parâmetro da equação 1.34 ($k_i = K_i/(1 + K_P C^*)$)
k_p	Parâmetro da equação 1.34 ($k_p = K_p C^*/(1 + K_P C^*)$)
k_r	Constante cinética no TSM
k_{r0}	Factor pré-exponencial do passo de integração
k_{re}	Constante cinética no CSM
k_s	Coefficiente de distribuição de equilíbrio na superfície
k_V	Constante cinética
m	Massa de sólido depositado
N	Número de cristais
N_{cplx}	Número de zonas distintas com o mesmo nível de cinzentos
n_V	Ordem cinética
P	Perímetro
$Pb_{i,j}$	Probabilidade do cristal i pertencer ao grupo j
P_{abs}	Pressão absoluta
Q	Pureza

Q_k	Área superficial de grupo
q	Área superficial do componente
R	Constante dos gases ideais
R	Velocidade de crescimento
R'	Constante de crescimento
R_i	Velocidade de crescimento
R_l	Velocidade linear de crescimento no sistema impuro
R_l^0	Velocidade linear de crescimento no sistema puro
R_G	Velocidade global de crescimento
R_{G_i}	Velocidade global de crescimento para a solução impura
R_{G^0}	Velocidade global de crescimento para a solução pura
$R_G _{quimico}$	Velocidade global de crescimento na ausência de resistência difusional
R_D	Velocidade global de dissolução
R_d	Velocidade puramente difusional
R_k	Volume de grupo
R_V	Velocidade de crescimento volumétrica
R_{V^0}	Velocidade de crescimento volumétrica de referência, $0.0322 \pm 0.0086 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
r	Volume molecular do componente i
r	Ordem cinética na equação 1.8
r'	Ordem cinética no CSM
r_c	Raio crítico
r_d	Raio curvatura de um degrau
s_k	Parâmetro da equação 2.18
S	Solubilidade
S	Superfície projectada
S_{box}	Área de superfície do rectângulo que envolve a imagem de um cristal
S_{env}	Área de superfície do envelope convexo da imagem de um objecto
S_{in}	Área ocupada pela parte transparente do cristal
T	Temperatura absoluta da mistura
T^0	Temperatura de referência, 298.15 K
T^f	Temperatura de fusão
t	Tempo

t_b	Temperatura da massa cozida
t_{bW}	Temperatura de vapor
V	Velocidade média
V_0	Velocidade de avanço do degrau com raio de curvatura ∞
V_r	Velocidade de avanço do degrau com raio de curvatura r_d
W_{DS}	Concentração de sólidos dissolvidos
W_{TDS}	Porcentagem de sólidos totais
x	Fracção molar
x_s	Deslocamento médio das moléculas adsorvidas
Z	Parâmetro da equação 2.11

Caracteres Gregos

α	Factor de efectividade da impureza
α	Factor de forma de volume
β	Factor de eficiência da impureza no modelo CAM
β	Factor de forma de superfície
β_{ik}	Parâmetro da equação 2.18
χ	Constante da equação BCF
ΔA	Coefficiente independentes da temperatura (equação 2.7)
ΔB	Coefficiente independentes da temperatura (equação 2.7)
$\Delta C_{p,ac}$	Variação das capacidades caloríficas do açúcar no estado líquido e sólido
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs total
ΔG_s	Variação da energia livre de Gibbs de superfície
ΔG_v	Variação da energia livre de Gibbs de volume
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs crítica
ΔH^f	Entalpia de fusão
Δt	Intervalo de tempo
Δt_b	Elevação do ponto de ebulição
$\frac{\Delta \mu}{RT}$	Força motriz termodinâmica
δ	Constante de proporcionalidade

δ	Espessura da camada limite
η	Factor de efectividade no TSM
η_c	Factor de efectividade no CSM
η_d	Factor de eficiência para o controle por difusão
η_e	Densidade de posições moleculares na superfície do cristal
η_{eq}	Densidade de moléculas adsorvidas de soluto na superfície em equilíbrio
η_r	Factor de eficiência da integração superficial
η_s	Densidade de moléculas adsorvidas na superfície
γ	Coefficiente de actividade
γ	Quantificação da rugosidade superficial, $\gamma = R_G/R_{G^0}$
γ	Tensão interfacial (equação 1.40)
μ_i	Potencial químico da espécie i (equação 2.1)
μ_i^0	Potencial químico padrão da espécie i (equação 2.1)
μ_i^{ideal}	Potencial químico na solução ideal (equação 2.3)
$\nu_k^{(i)}$	Número de subgrupos do tipo k numa molécula i
Ω	Volume molecular
ω	razão entre k_d e K_D (Equação 5.16)
ω'	razão entre k'_d e K_D (Equação 5.17)
ϕ_g	valor genérico da razão entre as taxas cinéticas e difusionais.
ρ_c	Densidade do sólido (sacarose, 1580.5 kg m ⁻¹)
σ	Sobressaturação $\sigma = \frac{C}{C^*} - 1$
σ_i	Sobressaturação na interface $\sigma_i = \frac{C_i}{C^*} - 1$
θ_{eq}	Fracção ocupada pela impureza dos lugares disponíveis para a adsorção num degrau
θ_i	Fracção de área superficial de grupo
θ_s	Fracção de superfície coberta pela impureza
τ_{ji}	Parâmetro de interacção binário
φ	Fracção de volume molecular do componente i
ε	Porosidade do leito

Índices e Expoentes

0	Estado padrão
*	Saturação
<i>C</i>	Contribuição combinacional
<i>ac</i>	Açúcar
<i>cristal</i>	Cristalino
<i>crit</i>	Valor crítico
<i>calc</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental
<i>f</i>	Final
<i>i</i>	Inicial
<i>i</i>	Espécie química
<i>i</i>	Número de resultados experimentais (equação 2.25)
<i>j</i>	Número total de moléculas
<i>k</i>	Subgrupo
<i>m</i>	Número total de subgrupos
<i>R</i>	Contribuição residual
<i>sol</i>	Solução
<i>s</i>	Solução sobressaturada
<i>s'</i>	Solução subsaturada

Acrónimos

ACP	Análise dos Componentes Principais
AFD	Análise Factorial Discriminante
BCF	Burton, Cabrera e Frank
B+S	Birth and Spread
CSM	Concurrent Step Model
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis
IME	Imagem do microscópico electrónico
IU	Unidade ICUMSA - Valor da cor medido segundo o método ICUMSA

rpm	Rotações por minuto
SNM	Spiral Nucleation Model
TSM	Two Step Model

Lista de Figuras

1.1	Varição da energia livre de Gibbs com o tamanho do núcleo (Mullin, 2001).	8
1.2	Forças motrizes para a difusão e integração no modelo das duas etapas. .	12
1.3	Modelo de Kossel da face de um cristal em crescimento: A-superfícies planas; B-degraus; C-Kinks; D-unidades de crescimento; E-vazio no degrau; F-vazio na superfície	17
1.4	Modelo B+S a) mononuclear; b) polinuclear.	17
1.5	Processo de crescimento em espiral (b) iniciado por uma deslocação em parafuso (a).	18
1.6	Taxa de crescimento de um cristal num sistema fechado com sobressaturação decrescente em função da concentração da solução (Söhnel & Garside, 1992).	19
1.7	Locais de adsorção de impurezas num cristal em crescimento, baseado no modelo de Kossel: (a) Kinks; (b) Degraus; (c) Superfícies planas.	23
1.8	Relação teórica entre a velocidade de deslocação relativa dos degraus e a concentração de impureza adimensional $K_a c_i$ para diferentes valores de α (Kubota & Mullin, 1995; Mullin, 2001).	26
3.1	Célula utilizada na obtenção das solubilidades da sacarose no sistema aquoso puro e impuro. A - agitador; R - refractómetro; t - sensor de temperatura (PT100).	44
3.2	Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema binário, sacarose/H ₂ O, e ternário, sacarose/H ₂ O/impureza, a diferentes concentrações de impureza.	49
3.3	Solubilidades da sacarose em água: comparação dos valores experimentais com os ajustes dos dados obtidos da literatura (a) e os calculados a partir dos modelos UNIQUAC e UNIFAC (b).	52

3.4	Solubilidades da sacarose no sistema ternário, sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ : comparação dos valores experimentais com os obtidos da literatura e os calculados a partir do modelo UNIQUAC.	53
3.5	Solubilidades da sacarose no sistema ternário, sacarose/H ₂ O/D-frutose: comparação entre os valores experimentais e os calculados a partir dos modelos UNIQUAC (a) e UNIFAC (b).	54
3.6	Solubilidades da sacarose no sistema ternário, sacarose/H ₂ O/D-glucose: comparação entre os valores experimentais e os calculados a partir dos modelos UNIQUAC (a) e UNIFAC (b).	55
4.1	Esquema da unidade experimental utilizando um cristalizador de leito fluidizado. A - agitador; P - bomba peristáltica; R - refractómetro; s - vaso das sementes; t - sensor de temperatura (PT100).	61
4.2	Cristalizador de leito fluidizado utilizado nas experiências de crescimento e dissolução (a). Pormenor do agitador usado na homogeneização da solução e população cristalina (b).	62
4.3	Projecto do cristalizador (dimensões em mm) : A - agitador; R - refractómetro; s - vaso das sementes; v - válvula para conexão da bomba de vácuo (a). Fotografias do cristalizador (b).	66
4.4	Imagens da tampa do cristalizador.	68
4.5	Exemplo da evolução da concentração de sacarose em solução, C _s , durante o crescimento (a) e dissolução (b).	70
4.6	Dados experimentais usados na obtenção das velocidades de crescimento. Evolução da massa de cristais e da concentração da sacarose durante uma experiência de crescimento.	70
4.7	Exemplo da distribuição de tamanho das sementes obtidas por difracção laser (Coulter LS 230).	71
5.1	Influência do “Damköhler number” no factor de efectividade, de acordo com a Equação 5.8 (TSM) para r=2 e a Equação 5.9 (CMS).	78
5.2	Aumento relativo das velocidades de crescimento e dissolução consoante a velocidade de agitação.	79
5.3	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador de leito fluidizado a 35.0 ± 0.1 °C e a diferentes velocidades de agitação. . .	80

5.4	Variação do factor de efectividade em função da sobressaturação, de acordo com a Equação 5.15.	82
5.5	Variação da viscosidade da solução de sacarose a 35 °C em função da força motriz termodinâmica (R. S. Norrish, 1967).	83
5.6	Variação do coeficiente de transferência de massa durante o crescimento em função da força motriz termodinâmica.	83
5.7	Variação de ω (Equação 5.16) e ω' (Equação 5.17) em função da força motriz termodinâmica.	85
6.1	Comparação das velocidades de crescimento e dissolução obtidas no cristalizador de leito fluidizado (a) e no cristalizador tipo “batch” (b) a 35 °C. .	92
6.2	Influência do tempo de residência nas velocidade de crescimento dos cristais de sacarose em soluções aquosas puras a 35 °C, $L_0 = 780 \mu\text{m}$ e $\varepsilon \simeq 99\%$ (cristalizador de leito fluidizado).	93
6.3	Rugosidade da superfície dos cristais a diferentes tempos de residência (cristalizador de leito fluidizado).	95
6.4	Influência da sobressaturação na rugosidade da superfície após 63 min de cristalização (cristalizador de leito fluidizado).	96
6.5	Velocidade de crescimento volumétrica dos cristais de sacarose a 35 °C obtida nos cristalizadores: leito fluidizado e tipo “batch”.	97
6.6	Efeito da rugosidade na velocidade de crescimento dos cristais.	100
6.7	Relação teórica entre a velocidade de crescimento relativa $\frac{R_{G_i}}{R_{G^0}}$ e a concentração de impureza adimensional $K_a c_i$ para diferentes valores de α (Kubota & Mullin, 1995; Mullin, 2001).	102
7.1	Variação da concentração de impureza no cristal com a velocidade de crescimento (Botsaris et al., 1967).	107
7.2	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador de leito fluidizado a 35 °C.	111
7.3	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” a 25 °C.	112
7.4	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” a 35 °C.	112

7.5	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” a 50 °C.	113
7.6	Variação do coeficiente de distribuição com a velocidade de crescimento (cristalizador de leite fluidizado).	115
7.7	Variação do coeficiente de distribuição e da rugosidade superficial com a velocidade de crescimento.	116
7.8	Adsorção da impureza experimental e estimada no cristalizador tipo “batch” a 25 °C (a), 35 °C (b) e 50 °C (c).	118
7.9	Evolução do coeficiente de difusão D_{CaCl_2} e da velocidade de crescimento linear com a sobressaturação numa experiência de cristalização realizada no cristalizador de leite fluidizado a 35 °C.	120
7.10	Condutividade da solução (a) e a concentração da impureza em solução em função do brix (b) e da velocidade de crescimento (c) numa experiência realizada no cristalizador tipo “batch” para o sistema impuro a 35 °C. . .	122
8.1	Comparação entre duas cinéticas de crescimento obtidas no sistema binário sacarose/H ₂ O a 35 °C no cristalizador tipo “batch”.	127
8.2	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema binário sacarose/H ₂ O, a diferentes temperaturas.	128
8.3	Velocidades de crescimento obtidas por Smythe (1967a) no sistema sacarose/H ₂ O, a várias temperaturas.	129
8.4	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ , a 25 °C.	131
8.5	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ , a 35 °C.	131
8.6	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ , a 50 °C.	132
8.7	Adsorção de impureza experimental e estimada no sistema sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ , a 35 °C ($C_{imp}=10$ g/100 g H ₂ O).	134
8.8	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/D-frutose, a 25 °C.	135
8.9	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/D-frutose, a 35 °C.	135

8.10	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/D-frutose, a 50 °C.	136
8.11	Variação da concentração de D-frutose, adsorvida nos cristais, em função da temperatura (sistema contendo 46 g D-frutose/100 g H ₂ O).	137
8.12	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/D-glucose, a 25 °C.	138
8.13	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/D-glucose, a 35 °C.	139
8.14	Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H ₂ O/D-glucose, a 50 °C.	139
8.15	Variação da concentração de D-frutose e D-glucose nos cristais com a temperatura, nos sistemas contendo 46 g impureza/100 g H ₂ O.	141
8.16	Efeito da temperatura no coeficiente global de crescimento K'_G	142
9.1	Esquema da unidade experimental utilizado na análise de imagem online. A - agitador; C - câmara de vídeo; CL - célula de análise de imagem; L - sonda de luz; P - bomba peristáltica; R - refractómetro; s - vaso das sementes; t - sensor de temperatura (PT100).	148
9.2	Projecto da célula de análise de imagem (dimensões em mm) (a). Fotografias da célula (b).	150
9.3	Sequência de operações sobre as imagens efectuadas antes das medições dos parâmetros bidimensionais (Faria, 2001).	151
9.4	Extracção do parâmetro pseudo-3D: imagem original de um cristal simples (a) e de um aglomerado (e); detecção dos contornos (b, f); binarização (c, g); identificação das zonas internas (d,h) (Faria, 2001).	152
9.5	Parâmetros obtidos por análise de imagem. Diâmetro de Féret (a), diâmetro equivalente (b) e S_{box} (c).	154
9.6	Árvore de classificação dos cristais de sacarose em função do seu grau de aglomeração.	155
9.7	Classificação automática de um cristal simples como aglomerado.	156
9.8	Comparação entre o diâmetro médio equivalente obtido pelos métodos: análise de imagem e balanço de massa.	159

9.9	Efeito da temperatura no grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H ₂ O.	160
9.10	Evolução do grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ a 25, 35 e 50 °C.	161
9.11	Evolução do grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H ₂ O/D-frutose a 25, 35 e 50 °C.	161
9.12	Evolução do grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H ₂ O/D-glucose a 25, 35 e 50 °C.	162
9.13	Efeito da temperatura no alongamento médio (Al) da população cristalina no sistema sacarose/H ₂ O.	163
9.14	Evolução do alongamento médio da população cristalina (Al) nos diferentes sistemas, a 25 °C.	163
9.15	Evolução do alongamento médio da população cristalina (Al) nos diferentes sistemas, a 35 °C.	164
9.16	Evolução do alongamento médio da população cristalina (Al) nos diferentes sistemas, a 50 °C.	164
10.1	Esquema do cristalizador evaporativo utilizado (a). Fotografia do cristalizador evaporativo (b).	170
10.2	Exemplo dos perfis de W_{TDS} e W_{DS} , ao longo de uma experiência de crescimento.	173
10.3	Variação da massa cristalizada com o tempo.	174
10.4	Variação da concentração de sacarose em solução (C_S) durante o processo de cristalização.	175
10.5	Comparação do tamanho médio dos cristais obtido por balanço de massa do sistema contendo 98.31 g D-frutose/100 g H ₂ O e por difracção laser (Coulter LS 230).	176
10.6	Reprodutibilidade das curvas obtidas no cristalizador evaporativo, e sua comparação com a curva estimada a partir dos ensaios realizados no cristalizador tipo “batch”.	178
10.7	Efeito das impurezas existentes nos xaropes industriais na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.	179

10.8	Efeito da concentração de impureza D-frutose na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.	180
10.9	Efeito da concentração de impureza amido na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.	181
10.10	Efeito da concentração de impureza dextrano na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.	181
10.11	Variação da concentração de amido nos cristais de sacarose com a concentração de impureza em solução.	183
10.12	Variação da concentração de dextrano nos cristais de sacarose com a concentração de impureza em solução.	183
10.13	Variação da cor do xarope mãe com a concentração de impureza presente nos diferentes sistemas.	184
10.14	Variação da cor dos cristais com a concentração de impureza presente nos diferentes sistemas.	185
10.15	Variação do coeficiente de afinidade (CA) com a concentração de impureza presente nos diferentes sistemas.	185

Lista de Tabelas

2.1	Dados termodinâmicos usados na Equação 2.8 (Peres & Macedo, 1996; Peres, 1998).	36
2.2	Parâmetros estruturais (r_i e q_i) para a água, sacarose, D-frutose, D-glucose e CaCl_2	37
2.3	Parâmetros de interacção para o modelo UNIQUAC (1 ^a linha a_{ij}^0 em Kelvin; 2 ^a linha a_{ij}^t)	37
2.4	Dados termodinâmicos usados na Equação 2.8 (Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998).	38
2.5	Grupos funcionais presentes nas moléculas em solução (Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998).	38
2.6	Parâmetros estruturais de volume (R_k) e de área superficial (Q_k)(Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998; Smith et al., 1996).	39
2.7	Parâmetros de interacção (a_{ij} em K).	39
3.1	Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema binário, sacarose/ H_2O , e ternário, sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$, a diferentes concentrações de impureza.	47
3.2	Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema ternário, sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{D-frutose}$, a diferentes concentrações de impureza.	47
3.3	Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema ternário, sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{D-glucose}$, a diferentes concentrações de impureza.	48
3.4	Solubilidades experimentais da sacarose no sistema aquoso puro a diferentes temperaturas.	50
3.5	Solubilidades experimentais da sacarose no sistema ternário, sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$, a diferentes temperaturas.	51
3.6	Solubilidades experimentais da sacarose no sistema ternário, sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{D-frutose}$, a diferentes temperaturas.	56

3.7	Solubilidades experimentais da sacarose no sistema ternário, sacarose/H ₂ O/D-glucose, a diferentes temperaturas.	57
3.8	Desvios absolutos médios obtidos para os diferentes sistemas, de acordo com o método termodinâmico utilizado.	57
5.1	Equações das velocidades globais de crescimento e dissolução a diferentes velocidades de agitação.	81
6.1	Parâmetros da Equação 6.2 que melhor descrevem os resultados experimentais apresentados na Figura 6.5.	99
7.1	Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10). K'_G and K'_D são apresentados em kg m ⁻² s ⁻¹	113
8.1	Especificações das experiências realizadas no cristalizador tipo “batch”.	126
8.2	Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema binário sacarose/H ₂ O. K'_G e K'_D são apresentados em kg m ⁻² s ⁻¹	128
8.3	Parâmetros obtidos para a curva empírica de crescimento (Equação 4.9), a partir dos resultados de Smythe (1967a) a diferentes temperaturas no sistema sacarose/H ₂ O. K'_G é apresentado em kg m ⁻² s ⁻¹	130
8.4	Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema ternário sacarose/H ₂ O/CaCl ₂ . K'_G e K'_D são apresentados em kg m ⁻² s ⁻¹	132
8.5	Influência da impureza CaCl ₂ nas velocidades de crescimento e dissolução.	133
8.6	Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema ternário sacarose/H ₂ O/D-frutose. K'_G e K'_D são apresentados em kg m ⁻² s ⁻¹	136
8.7	Influência da impureza D-frutose nas velocidades de crescimento e dissolução.	137
8.8	Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema ternário sacarose/H ₂ O/D-glucose. K'_G e K'_D são apresentados em kg m ⁻² s ⁻¹	140
8.9	Influência da impureza D-glucose nas velocidades de crescimento e dissolução.	140
8.10	Energias de activação obtidas no sistema puro e impuro.	142

9.1	Concordância entre a classificação automática e visual (valores em %). . .	155
9.2	Resultados da técnica de análise de imagem no sistema sacarose/H ₂ O e os sistemas sacarose/H ₂ O/impureza, a 25 °C.	157
9.3	Resultados da técnica de análise de imagem no sistema sacarose/H ₂ O e os sistemas sacarose/H ₂ O/impureza, a 35 °C.	157
9.4	Resultados da técnica de análise de imagem no sistema sacarose/H ₂ O e os sistemas sacarose/H ₂ O/impureza, a 50 °C.	158
10.1	Experiências realizadas no cristalizador evaporativo.	169
10.2	Resultados analíticos obtidos do xarope mãe e dos cristais nos diferentes sistemas em estudo.	182

Motivação e objectivos

O presente estudo debruça-se, essencialmente, sobre os mecanismos de incorporação das impurezas na malha cristalina de um cristal, obtido a partir de soluções. Esta linha de investigação dá sequência aos trabalhos realizados por Chorão (1995), Faria (2001) e por Martins (2006), seguindo também a tendência de inúmeros grupos de investigação nesta área. Nas conclusões do seu trabalho, Faria (2001) sugere um estudo mais aprofundado sobre os mecanismos que provocam alterações nas cinéticas de crescimento, em particular, nos sistemas que contêm impurezas. O autor salienta também a necessidade de desenvolver uma sonda de aquisição em tempo real e online das imagens dos cristais no cristalizador, de modo a possibilitar uma modelização das cinéticas de cristalização muito mais rigorosa. Já Martins (2006) apontava, à data do início deste trabalho (2003) como prioritário o estudo mais aprofundado sobre o desenvolvimento de novas ferramentas teóricas, que permitissem interpretar os resultados presentes na literatura, tentando assim colmatar as lacunas verificadas entre a teoria e a prática.

Tendo em conta os trabalhos anteriores, o presente estudo explora dois temas distintos, mas complementares. Em primeiro lugar, através desta investigação, tenta-se compreender os mecanismos de incorporação da impureza no cristal, durante o crescimento cristalino. E em segundo procura-se implementar online a ferramenta de análise de imagem, de modo a correlacionar as variáveis do sistema com a complexidade da população cristalina.

Para iniciar a investigação referente ao primeiro objectivo atrás descrito foi necessário definir: (i) o sistema a estudar; (ii) as impurezas; (iii) as variáveis que afectam a incorporação das impurezas na malha cristalina (segundo análise bibliográfica); (iv) tipo de cristalizador a utilizar. Assim e, uma vez que, a linha de investigação seguida se baseia nas investigações de Chorão (1995), Faria (2001) e Martins (2006), o sistema escolhido foi

sacarose/H₂O/impureza. A escolha das impurezas foi determinada, essencialmente, pela escassa informação referente aos mecanismos envolvidos na sua incorporação na malha cristalina e pela sua presença em xaropes industriais. Em relação ao ponto (iii), a revisão bibliográfica conduziu às seguintes variáveis: concentração de impureza, temperatura, sobressaturação do sistema, velocidade de crescimento e o passo controlador do crescimento (difusão ou integração). Já o cristalizador escolhido foi o de tipo “batch”, devido à sua similaridade com os cristalizadores industriais. No entanto, para um estudo individualizado das diferentes variáveis que controlam a incorporação da impureza foi também utilizado no presente estudo o cristalizador de leito fluidizado. Devido às características deste tipo de cristalizadores consegue-se um estudo mais directo sobre a influência de cada variável na adsorção da impureza na malha cristalina. Contudo, a directa aplicação das conclusões obtidas neste cristalizador aos de tipo “batch” conduzirá a erros elevados, como será demonstrado nesta tese. Este efeito prende-se essencialmente, com a diferença de propriedades da superfície cristalina que os cristais adquirem nos dois cristalizadores. Martins (2006) verificou nas suas experiências que as curvas de crescimento obtidas no leito fluidizado e nos cristalizadores tipo “batch” eram muito diferentes. Baseado nos trabalhos de Pantarakis & Flood (2005), Martins (2006) concluiu que as diferenças verificadas nas curvas obtidas eram devidas à rugosidade superficial do cristal. Esta evidência conduziu à realização, no presente estudo, de inúmeras experiências nos dois cristalizadores com o intuito de quantificar o efeito da rugosidade superficial do cristal nas velocidades de crescimento e na adsorção da impureza. Durante esta investigação foi também necessário desenvolver técnicas analíticas para quantificar a incorporação da impureza no cristal assim como em solução. A força motriz que rege os processos de crescimento e dissolução foi quantificada recorrendo aos dados experimentais e aos modelos termodinâmicos: UNIQUAC e UNIFAC.

Os conhecimentos adquiridos nos cristalizadores à escala laboratorial conduziram à realização de experiências de cristalização à escala piloto. Nesta unidade foram estudados outros tipos de mecanismos de incorporação de impurezas nos cristais, nomeadamente, a existência de precursores ou inibidores na integração das impurezas na malha cristalina.

Quanto à implementação online da ferramenta de análise de imagem, de modo a correlacionar as variáveis do sistema com a complexidade da população cristalina, o principal desafio consistiu no desenvolvimento de uma técnica para aquisição em tempo real e online das imagens dos cristais.

Organização da tese

A tese encontra-se dividida em 11 capítulos. No **Capítulo 1** são abordados aspectos gerais sobre a teoria dos fenómenos que caracterizam a cristalização. O equilíbrio sólido/líquido, assim como os mecanismos que controlam o crescimento cristalino são também explorados nestas primeiras páginas da tese. Finalmente, é dada uma especial ênfase ao efeito das impurezas na cristalização.

Sendo a velocidade de cristalização ou dissolução dependentes da força motriz, a sua quantificação é condição necessária para uma correcta análise dos resultados. Pelo que, o presente trabalho inicia-se, precisamente, com a tentativa de quantificar esta força motriz, definida como a diferença dos potenciais químicos do composto em estudo no estado sólido e líquido. Por outro lado, sendo o potencial químico função da actividade, e, esta dos coeficientes de actividade, o conhecimento destes torna-se também imperativo para uma correcta quantificação da força motriz. A obtenção destes parâmetros foi conseguida, através do recurso a dois modelos termodinâmicos, UNIQUAC e UNIFAC, apresentados no **Capítulo 2**. O **Capítulo 3** debruça-se essencialmente sobre a obtenção da saturação dos sistemas em estudo e revela um novo método de obtenção das solubilidades. Neste capítulo é também feita uma comparação entre os resultados experimentais e os valores retirados da literatura, assim como, com os estimados pelos modelos termodinâmicos.

No **Capítulo 4** são descritos os dois cristalizadores desenvolvidos, à escala laboratorial, para este trabalho. Neste capítulo são ainda descritos os procedimentos experimentais utilizados e a estratégia adoptada na obtenção das velocidades de crescimento e dissolução, a partir dos dados experimentais. As técnicas laboratoriais utilizadas na quantificação das impurezas adsorvidas no cristal são também referenciadas.

A explanação do estudo referente ao coeficiente de transferência de massa relativo ao passo de difusivo no crescimento pode ser encontrada no **Capítulo 5**. Para este propósito, os modelos TSM e CSM são aliados às experiências de crescimento da sacarose em regime químico e difusional. Estes dois regimes foram conseguidos recorrendo ao cristalizador de leite fluidizado, utilizado em diferentes condições hidrodinâmicas.

No **Capítulo 6** é analisado e quantificado o efeito da rugosidade superficial do cristal na velocidade de crescimento. É também demonstrada a variação da rugosidade superficial do

cristal com o tempo e a sobressaturação do sistema. Já a influência da rugosidade superficial na adsorção de impureza é analisada no **Capítulo 7**. Neste capítulo é apresentado, pela primeira vez, um modelo de adsorção de impureza que tem em conta a rugosidade superficial do cristal. A metodologia adoptada para estudar a influência da molécula de sacarose na mobilidade da molécula de impureza encontra-se também referenciada neste capítulo.

O **Capítulo 8** dedica-se em particular à influência da impureza nas cinéticas de crescimento e dissolução da sacarose, a diferentes temperaturas. É também feita a quantificação de impureza adsorvida durante o crescimento na malha cristalina. Para este estudo foi utilizado o cristalizador tipo “batch”, apresentado no Capítulo 4. De modo a correlacionar as variáveis do sistema com a complexidade da população cristalina foi acoplado a este cristalizador uma célula para aquisição de imagens dos cristais, em tempo real. A descrição da célula utilizada e o procedimento adoptado para a quantificação do grau de complexidade dos cristais, encontra-se descrito no **Capítulo 9**.

No **Capítulo 10** são apresentadas as experiências de cristalização realizadas num cristalizador à escala piloto, assim como o procedimento adoptado na obtenção das curvas de crescimento. A influência das impurezas existentes em solução na inclusão das moléculas que conferem cor ao cristal na malha cristalina é também explicada neste trabalho.

Finalmente, no **Capítulo 11** são reveladas as principais conclusões do presente estudo, assim como as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Teoria da cristalização

Conteúdo do Capítulo

A cristalização é um processo simples na sua definição mas complexo na sua compreensão. São inúmeros os factores que podem afectar este processo. Neste capítulo são abordados aspectos gerais sobre a teoria dos fenómenos que caracterizam a cristalização, dando especial ênfase ao efeito das impurezas. Dada a relevância da cristalização da sacarose nesta investigação, esta matéria é abordada de forma particular.

1.1 Força motriz da cristalização

A cristalização consiste na conversão de uma ou mais substâncias num estado gasoso, líquido ou sólido amorfo em um estado cristalino (Mersmann, 1994). Para que a cristalização de um determinado elemento seja efectiva é necessário que exista uma força motriz. A força motriz fundamental da cristalização reside na diferença entre os potenciais químicos de um dado soluto i em solução saturada (μ_i^*) e numa solução sobressaturada (μ_i^s) (Skoog et al., 1992; Mersmann, 1994). Pelo que, para uma solução saturada numa espécie i temos:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + R T \ln a_i^* \quad (1.1)$$

onde μ_i^0 é o potencial químico padrão da espécie i e a_i^* a actividade da espécie i na solução saturada.

Já para uma solução sobressaturada temos:

$$\mu_i^s = \mu_i^0 + R T \ln a_i^s \quad (1.2)$$

onde o índice s se refere à solução sobressaturada.

A diferença dos dois potenciais é dada por:

$$\mu_i^s - \mu_i^* = R T \ln \frac{a_i^s}{a_i^*} \quad (1.3)$$

ou

$$\frac{\Delta\mu}{R T} = \ln \frac{a_i^s}{a_i^*} \quad (1.4)$$

Esta expressão relaciona a força motriz termodinâmica adimensional para a cristalização ($\frac{\Delta\mu}{R T}$), com a razão das actividades.

No caso da solução se encontrar subsaturada a Equação 1.4 adquire a seguinte forma:

$$\frac{\Delta\mu}{R T} = \ln \frac{a_i^{s'}}{a_i^*} \quad (1.5)$$

onde $a_i^{s'}$ é a actividade da espécie i na solução subsaturada.

Pelo atrás exposto pode-se inferir que um sólido cristalino em contacto com uma solução:

- dissolve, se a actividade do soluto na solução for inferior à sua actividade na solução saturada, $\frac{\Delta\mu}{R T} < 0$;
- cresce, se a actividade do soluto na solução for superior à sua actividade na solução saturada, $\frac{\Delta\mu}{R T} > 0$;
- permanece em equilíbrio com esta, se a actividade do soluto na solução for igual à sua actividade na solução saturada, $\frac{\Delta\mu}{R T} = 0$.

1.2 Nucleação

O aparecimento de uma fase sólida no seio de uma solução sobressaturada é definido como nucleação. Contudo, a condição de sobressaturação por si só não é suficiente para que um sistema comece a cristalizar. Para que tal aconteça deve existir em solução centros de cristalização, que podem ser cristais do próprio sistema (sementes ou "clusters") ou aglomerados de partículas pequenas capazes de um crescimento espontâneo. Importa referir que existem diferentes tipos de nucleação de acordo com os mecanismos envolvidos.

–**Nucleação primária** consiste no aparecimento de novos cristais sem que a presença de outras partículas sólidas, eventualmente presentes em solução, tenha qualquer influência. Esta pode ser:

- homogénea - o núcleo é formado exclusivamente por matéria do próprio soluto;
- heterogénea - o cristal cresce em torno de uma partícula sólida de uma substância estranha ao sistema em estudo.

–**Nucleação secundária** ocorre quando na solução sobressaturada já existem cristais, ou seja, a fase sólida do material a cristalizar.

É consensual assumir que a nucleação primária ocorre, essencialmente, em sistemas de precipitação ou no início de uma cristalização, enquanto o número de cristais no sistema é ainda baixo e a sobressaturação é muito elevada (Larson, 1984). A nucleação secundária é o mecanismo predominante em todos os sistemas agitados de cristalização, desde que contenham alguns cristais ou outros sólidos em suspensão. A nucleação heterogénea desempenha um papel preponderante sempre que existam impurezas num estado sólido na solução e cujas propriedades promovam essa nucleação (Faria, 2001).

1.2.1 Nucleação primária

De acordo com várias teorias clássicas, a formação de núcleos cristalinos estáveis numa solução sobressaturada resulta de uma sequência de colisões bimoleculares e interações no fluido sobressaturado. Contudo, para que se verifique a estabilidade dos núcleos é

necessário vencer a energia de activação ou barreira de potencial, associada à formação de um agregado de tamanho crítico (núcleo). Um agregado com um tamanho inferior ao crítico (raio crítico, r_c) ou qualquer partícula estranha catalisadora da nucleação heterogénea, são, normalmente, designados por embrião (Polak & Sangwal, 1996). Consoante o tipo de partículas que está na base da formação destes embriões, unidades de soluto ou partículas estranhas ao sistema, a nucleação primária é, respectivamente, designada de homogénea ou heterogénea.

A formação de núcleos estáveis requer um consumo de energia, de modo a formar-se a superfície sólida. Ao mesmo tempo, o arranjo das moléculas no interior do sólido liberta uma determinada quantidade de energia, devido à perda de mobilidade das moléculas. Assim, a variação da energia livre de Gibbs total (ΔG) resulta da soma de dois termos, associados à formação de um novo volume (ΔG_v) e de uma nova superfície (ΔG_s). A probabilidade de formação de núcleos cresce com o aumento de ΔG . A Figura 1.1 retrata as energias envolvidas no processo de formação de núcleos estáveis.

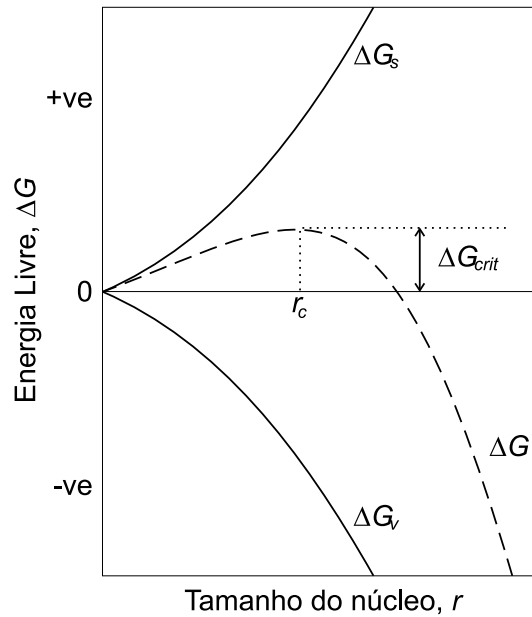


Figura 1.1: Variação da energia livre de Gibbs com o tamanho do núcleo (Mullin, 2001).

Após ultrapassarem o raio crítico os embriões tendem a diminuir o seu valor de energia livre por crescimento, dando origem a núcleos estáveis. No entanto, para o embrião atingir o tamanho crítico é necessária uma determinada energia de activação, ΔG_{crit} . Considerando

que os cristais têm forma esférica, a variação da energia livre de Gibbs para o fenómeno da nucleação homogénea é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_c^2 \quad (1.6)$$

onde γ é a tensão superficial entre a superfície do cristal e a solução (Mullin, 2001).

1.2.2 Nucleação secundária

A nucleação secundária é o tipo de nucleação mais comum em cristalizadores industriais, possuindo uma influência determinante no processo. Esta nucleação resulta da acção da solução sobre os cristais produzidos por nucleação primária ou introduzidos na solução na forma de sementes. Assim, dependendo da origem dos núcleos, a nucleação secundária pode ser dividida em três categorias principais:

Nucleação secundária aparente - os núcleos são micro-cristais existentes à superfície das sementes que se desagregam quando colocados em solução;

Nucleação secundária verdadeira - os novos núcleos são criados devido a interacções cristal-solução, em soluções muito sobressaturada;

Nucleação secundária de contacto - os núcleos resultam da fragmentação parcial dos cristais, resultado do contacto cristal-cristal, cristal-cristalizador e cristal-agitador.

Desta forma, conhecendo a origem de cada tipo de nucleação, é possível operar sobre as condições operatórias, o sistema, ou mesmo sobre os cristais, de modo a minimizar a nucleação. Melia & Moffitt (1964) sugeriram a lavagem dos cristais com uma solução ligeiramente subsaturada, antes da introdução destes no cristalizador, minimizando, assim, a nucleação aparente. Já a nucleação verdadeira pode ser reduzida operando sobre as variáveis que controlam o limite metastável, uma vez que este tipo de nucleação só tem lugar para valores de sobressaturação superiores a esse limite. Essas variáveis são: velocidade de arrefecimento, agitação, grau de pureza, etc. (Mullin & Gaska, 1969). A nucleação de contacto é a mais comum dos tipos de nucleação secundária. A probabilidade de choque e consequente formação de núcleos é tanto maior quanto maior forem o

número de cristais e o seu tamanho. No entanto, a fragmentação dos cristais pode não ser sempre o resultado directo de colisões. Chernov et al. (1990) mostraram que o próprio processo de crescimento dos cristais pode conduzir à formação de núcleos secundários, já que a existência de defeitos cristalinos (deslocações e inclusões) origina o desenvolvimento de tensões internas que levam à formação de fissuras e posteriormente produção de fragmentos. A formação de "clusters" parece também ter um papel preponderante na nucleação de contacto, em particular quando se opera a altas sobressaturações. Nestas condições, os "clusters" têm tendência a integrarem-se desordenadamente na superfície do cristal, o que origina cristais dendríticos contendo inclusões de solução. Posteriormente, estas formações dendríticas podem dar origem a núcleos de contacto (Larson, 1984, 1990).

Ao longo desta investigação foram realizadas inúmeras experiências de modo a minimizar o efeito da nucleação nos cristalizadores tipo "batch", tendo sido encontrada uma relação entre a massa de cristais introduzida no cristalizador, o tamanho das sementes e as condições operatórias.

1.3 Crescimento cristalino

Transposta a barreira energética que se opõe à formação de núcleos estáveis, o sistema sobressaturado evolui para um estado de maior estabilidade, através do crescimento destes núcleos.

São inúmeras as teorias propostas para explicar o crescimento cristalino. A primeira, surge com os trabalhos de Gibbs, onde se sugere que as faces de um cristal crescem a velocidades proporcionais às respectivas energias superficiais (Mullin, 2001). O que significa que faces com densidades reticulares baixas crescem rapidamente, até desaparecerem. Pelo que, os cristais não mantêm a identidade geométrica durante o seu crescimento. No entanto, a principal limitação desta teoria reside no facto de não explicar os conhecidos efeitos da sobressaturação e velocidade relativa solução-cristal sobre a taxa de crescimento cristalino.

As hipóteses explicativas do crescimento cristalino que têm conhecido um maior desenvolvimento baseiam-se nas teorias difusivas e da camada de adsorção. A hipótese da deposição da matéria ser um processo essencialmente difusional teve origem nos trabalhos de Noyes & Whitney (1897). Estes autores consideraram o crescimento e a dissolução

como processos opostos, sendo ambas as velocidades proporcionais à diferença entre a concentração à superfície do cristal e no seio da solução da espécie envolvida. No entanto, esta hipótese foi abandonada, ao verificar-se que, normalmente, nas mesmas condições hidrodinâmicas um cristal dissolve-se mais rapidamente do que cresce. Surge então uma nova teoria, sugerida por Valeton (1924) e Berthoud (1912), tendo por base a existência de duas etapas em série, impostas por forças motrizes diferentes, durante o processo de crescimento cristalino (Avelino, 1996).

Modelo das duas etapas (TSM)

Geralmente considera-se que o crescimento cristalino a partir de soluções é o resultado de um processo competitivo entre a difusão do soluto do seio da solução para a interface cristal-solução (passo difusional) e a posterior integração do soluto na rede cristalina (passo cinético ou passo de reacção à superfície). Este modelo é designado pelo modelo das duas etapas (TSM–Two Step Model). O processo de difusão é usualmente representado pela seguinte equação:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad (1.7)$$

onde m é a massa de sólido depositado no tempo t , A a área do cristal, k_d o coeficiente de transferência de massa, C e C_i , a concentração do soluto na solução e na interface cristal-solução, respectivamente. Para a etapa da integração:

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*)^r \quad (1.8)$$

onde o expoente r é a ordem cinética e toma um valor igual ou superior à unidade, k_r é a constante de velocidade para a integração superficial e C^* a concentração de soluto de equilíbrio. Na Figura 1.2 são ilustrados os diferentes processos.

Dada a difícil quantificação da concentração na interface considera-se usualmente uma força motriz global $(C - C^*)$. Assim, as equações 1.7 e 1.8 podem ser substituídas pela equação empírica:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C^*)^g \quad (1.9)$$

onde K_G é o coeficiente global de crescimento que condensa os valores de k_d e k_r e g a

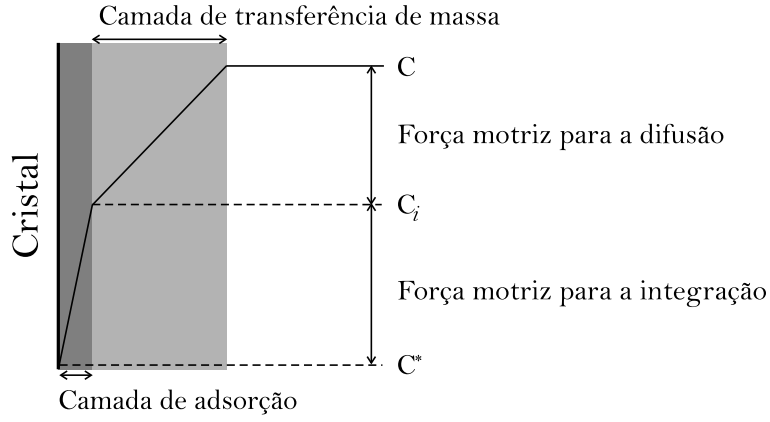


Figura 1.2: Forças motrizes para a difusão e integração no modelo das duas etapas.

ordem global do crescimento.

Dado que a difusão em volume e a integração superficial são processos em série conclui-se que, em estado estacionário, a equação da velocidade global de crescimento, R_G , pode ser representada da seguinte forma:

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_G (C - C^*)^g = k_d (C - C_i) = k_r (C_i - C^*)^r \quad (1.10)$$

Quando a velocidade de integração é elevada, $K_G \approx k_d$, o processo é controlado por difusão. De forma idêntica, quando a resistência à difusão do soluto é baixa, $K_G \approx k_r$, a velocidade global de crescimento é determinada pela velocidade de integração superficial.

A concentração na interface, C_i , pode ser eliminada combinando a Equação 1.7 e 1.8, obtendo-se a seguinte equação:

$$R_G = k_r \left(\Delta C - \frac{R_G}{k_d} \right)^r \quad (1.11)$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{R_G}{k_r \Delta C^r} = \left[1 - \frac{R_G}{k_d \Delta C} \right]^r \quad (1.12)$$

A previsão da predominância do controle pela difusão ou pela integração no crescimento

cristalino pode basear-se no conceito de factor de efectividade (η), proposto por Garside (1971). Esta grandeza é definida como a razão entre a velocidade global de crescimento experimental e a esperada, quando a superfície do cristal está exposta às condições existentes no seio da solução. No caso do crescimento ser controlado pelos processos de superfície, o factor de eficiência da integração superficial, η_r , é dado por:

$$\eta_r = \frac{R_G}{k_r (C - C^*)^r} \quad (1.13)$$

E tenderá para a unidade, à medida que o passo da difusão se torna menos importante. Analogamente, o factor de eficiência para o controle por difusão, η_d , é dado por:

$$\eta_d = \frac{R_G}{k_d (C - C^*)} \quad (1.14)$$

Assim, da Equação 1.12 obtemos:

$$\eta_r = (1 - h \eta_r)^r \quad (1.15)$$

onde

$$h = \frac{k_r \Delta C^r}{k_d \Delta C} \quad (1.16)$$

Este parâmetro é também designado por “Damköhler number” (Mullin, 2001).

O processo de dissolução pode, por sua vez, ser definido como:

$$R_D = K_D (C^* - C)^d \quad (1.17)$$

onde R_D é a velocidade global de dissolução, K_D coeficiente de transferência de massa na dissolução e d a ordem global da dissolução, que assume geralmente, mas não necessariamente, o valor unitário (Mullin, 2001).

Modelo dos passos concorrentes (CSM)

Recentemente, surgiu um novo modelo de crescimento cristalino, intitulado de modelo dos passos concorrentes (CSM). Neste, Martins e Rocha (Martins & Rocha, 2006a; Martins, 2006) sugerem que o processo de integração é precedido por dois outros passos (difusão do

soluta e adsorção) que ocorrem, concorrentemente, ao longo do filme estagnado em redor da partícula. Este modelo surge do paralelismo entre as teorias da cristalização e os mecanismos que regem as reacções catalíticas, tentando colmatar as limitações e inconsistências do modelo de dois passos. Em particular o modelo dos passos concorrentes tenta descrever o processo de difusão durante o crescimento.

A adsorção das moléculas na superfície do cristal é a chave deste modelo. A existência de forças atractivas, não compensadas, levam à existência de uma fase adsorvida que funciona como um precursor da incorporação de elementos de crescimento no sólido. A interacção deve acontecer essencialmente por forças de Van der Waals, diminuindo rapidamente com a distância à superfície do cristal. As moléculas na primeira camada de adsorção estão fortemente presas à superfície e daí por diante um filme de múltiplas camadas adsorvidas é formado, devido à adsorção física. A concentração das moléculas adsorvidas aumentará com a proximidade à superfície do cristal. A difusão do soluto na vizinhança do cristal deve coexistir com esta fase adsorvida (Martins & Rocha, 2006a). Em estado estacionário a taxa de integração das moléculas no cristal corresponde à taxa de moléculas adsorvidas (Martins & Rocha, 2006b).

De acordo com o modelo dos passos concorrentes a velocidade de crescimento, R_G , relaciona-se com: a sobressaturação; o coeficiente de transferência de massa (k'_d) e os verdadeiros parâmetros cinéticos associados à taxa de adsorção, k_{re} e r' , através da seguinte expressão:

$$R_G = \rho k_{re} \Delta C^{r'} \frac{\eta_c}{r' + 1} \quad (1.18)$$

onde ρ é a densidade da solução e η_c o factor de efectividade do modelo CSM dado por:

$$\eta_c = \frac{R_G}{k'_{re} \Delta C^{r'}} = \frac{2}{\phi_g} \left\{ \frac{1}{\tanh(\phi_g)} - \frac{1}{\sinh(\phi_g)} \right\} \quad (1.19)$$

e

$$\phi_g = \sqrt{\frac{2}{r+1} \frac{k_{re}}{k'_d} \Delta C^{r'-1}} \quad (1.20)$$

O significado do factor de efectividade é o mesmo, independentemente, se o modelo considerado é TSM (η) ou o CSM (η_c). O que diferencia os dois modelos é o modo como as diferentes variáveis e parâmetros influenciam o factor de efectividade e, desta forma, como

afectam a velocidade de crescimento.

1.3.1 Processos de transporte

Quando a reacção de integração é muito rápida, o crescimento do cristal assume-se como sendo puramente de difusão (Mersmann, 1994).

Esta difusão assume três formas distintas durante as etapas do crescimento ou dissolução dos cristais:

- Difusão molecular** apenas é importante no crescimento de um cristal único; tem lugar em meios muito viscosos ou poucos concentrados e ocorre preferencialmente na camada de solução que rodeia o cristal e na qual existe um gradiente de concentração;
- Convecção natural** é o resultado das diferenças de densidades existentes no seio da solução e junto ao cristal. Este tipo de diferenças deve-se essencialmente às variações de concentração da solução durante o processo de crescimento ou dissolução do cristal e também às variações térmicas que ocorrem. No crescimento cristalino, a transferência de matéria acontece porque a densidade da solução junto da superfície do cristal é menor, devido à redução da concentração do soluto e ao aumento da temperatura resultante da libertação entálpica de cristalização;
- Convecção forçada** tem o papel mais relevante no fenómeno de cristalização sempre que existir agitação ou circulação forçada de líquido. Esta é traduzida pela acção de forças exteriores ou pelo movimento do cristal em solução. Quando a velocidade de movimento do líquido, em relação a um cristal imerso aumenta, a espessura da camada limite diminui e o transporte da matéria para a superfície do cristal sofre um acréscimo, o que torna possível o aumento da velocidade de crescimento dos cristais.

1.3.2 Integração superficial

A integração superficial torna-se preponderante quando o transporte difusivo deixa de ser o passo limitante da cinética do crescimento.

Quando as unidades de crescimento (átomos, íões ou moléculas) chegam à superfície do cristal ficam sujeitas às forças de atração exercidas pelo sólido (fenómeno de adsorção) e perdem parte da sua esfera de solvatação. No entanto, estas unidades não se integram imediatamente na estrutura, podendo migrar livremente sobre as faces cristalinas, fenómeno a que se dá o nome de difusão superficial. Esta difusão dá-se até a unidade de crescimento alcançar um ponto onde será incorporada ou deixará a camada de adsorção, regressando à solução. Se a unidade de crescimento alcançar um ponto onde as forças atractivas são maiores, isto é, nos chamados centro activos perderá o resto da sua esfera de solvatação e será incorporada na estrutura cristalina. Esta dessolvatação completa das unidades de crescimento origina a difusão das moléculas do solvente (num movimento de afastamento do sólido), através das diversas camadas que se supõe rodear o cristal (camadas de adsorção e limite). Este movimento das moléculas do solvente (contra-difusão) contribui para reduzir a velocidade de crescimento, dado que vai provocar uma diminuição da sobressaturação na vizinhança do cristal. Em condições ideais, a integração das unidades de crescimento continuará até que um plano da face se encontre completo. As moléculas de sacarose em solução aquosa têm, normalmente, uma esfera de solvatação constituída por cinco moléculas de água em soluções subsaturadas e aproximadamente três em solução saturada e sobressaturada (Mathlouthi & Genotelle, 1998).

Para facilitar a visualização deste processo, recorre-se com frequência ao modelo do cristal de Kossel, representado na Figura 1.3. Este modelo considera que a face de um cristal aparentemente lisa é na realidade composta por camadas de altura monoatômica que podem conter várias falhas (“kink”). Além disso, existem unidades de crescimento adsorvidas na superfície do cristal, bem como lugares vagos nas superfícies ou nos degraus entre planos. As unidades de crescimento são facilmente incorporadas numa falha, o que conduz à deslocação dessa falha ao longo do degrau, sendo então a face eventualmente completa (Avelino, 1996). Um novo degrau pode ser criado por nucleação superficial, iniciando-se frequentemente esse fenómeno junto aos vértices do cristal. Para a criação do novo degrau têm sido propostos vários mecanismos, de onde se destacam os modelos B+S, BCF e mais recentemente o modelo SNM.

- Modelo B+S - O modelo B+S (Birth and Spread) pressupõe a criação de um núcleo bidimensional sobre uma superfície do cristal, gerando-se assim um degrau que se vai propagar até que uma nova camada se encontre completa. Esta teoria (designada

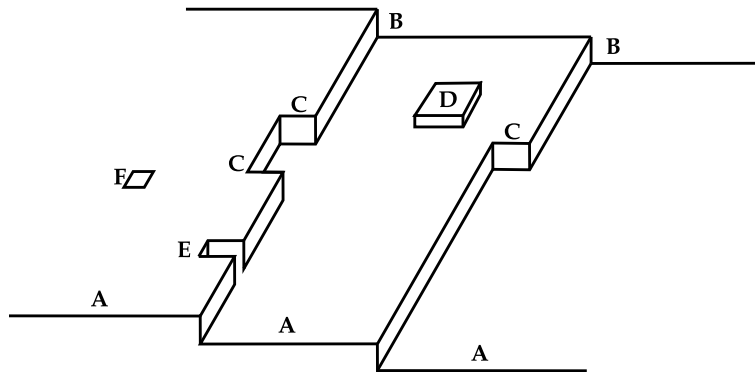


Figura 1.3: Modelo de Kossel da face de um cristal em crescimento: A-superfícies planas; B-degraus; C-Kinks; D-unidades de crescimento; E-vazio no degrau; F-vazio na superfície

como nucleação bidimensional mononuclear) admite que a velocidade de propagação de cada degrau é superior à velocidade de formação do um novo núcleo, o que equivale a afirmar que a geração de um núcleo bidimensional corresponde a formação de uma nova camada na face do cristal (Figura 1.4a). Quando a velocidade de nucleação superficial é superior à velocidade de progressão de uma superfície pode ocorrer a formação de diversos núcleos antes de uma camada superficial estar completa, desenrolando-se assim o crescimento polinuclear (Figura 1.4b).

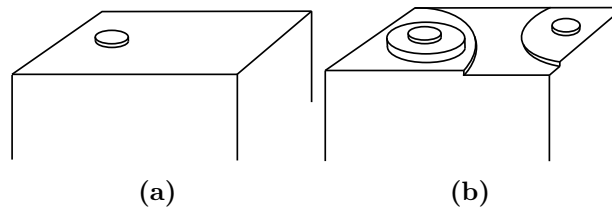


Figura 1.4: Modelo B+S a) mononuclear; b) polinuclear.

- Modelo BCF - Num cristal, o crescimento pode ocorrer sem a existência de formação de núcleos bidimensionais. Uma imperfeição do tipo deslocação em parafuso nas faces do cristal comporta-se como uma fonte infinita de propagação de degraus. Este modelo é também conhecido por mecanismo de crescimento em espiral (Figura 1.5). Burton, Cabrera e Frank (Burton et al., 1951), aos quais se devem o nome deste modelo, desenvolveram uma teoria cinética de crescimento segundo a qual, a cur-

vatura da espiral perto da sua origem é relacionada com o espaçamento entre voltas sucessivas e com o nível de sobressaturação. A equação que traduz este modelo é a seguinte:

$$R_c = A' \sigma_i^2 \tanh \frac{B'}{\sigma_i} \quad (1.21)$$

onde R_c é a velocidade de crescimento do cristal e $\sigma_i = \frac{C_i}{C^*} - 1$. A' e B' são constantes dependentes da temperatura que incluem parâmetros relacionados com o espaçamento entre degraus. Segundo a equação anterior existe uma mudança de dependência parabólica para linear, à medida que a sobressaturação aumenta.

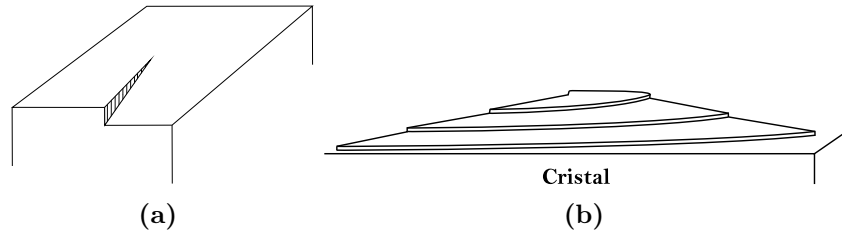


Figura 1.5: Processo de crescimento em espiral (b) iniciado por uma deslocação em parafuso (a).

- Modelo SNM - os princípios gerais da nucleação bidimensional e os mecanismos do modelo BCF foram usados por Martins & Rocha (2007) para derivar um novo modelo, no qual, as inconsistências das teorias anteriores e as recentes descobertas no campo do crescimento cristalino foram tidas em consideração. Este modelo, denominado SNM (Spiral Nucleation Model) baseia-se na existência de uma energia de activação para o crescimento em espiral. Deste modo, o crescimento não é visto como um processo espontâneo em sistemas sobressaturados, tal como é encarado no modelo BCF. Martins & Rocha (2007) demonstraram também que a energia requerida para a nucleação bidimensional é cerca de duas vezes superior à energia necessária para a nucleação em espiral.

1.3.3 Combinação de mecanismos

O crescimento cristalino é controlado por vários mecanismos. Se estes ocorrerem em paralelo, como é o caso da nucleação bidimensional e o deslocamento superficial, então o

mecanismo que resulta num crescimento mais rápido controlará a taxa de crescimento. No entanto, se os mecanismos ocorrerem em série, sendo este o caso da difusão em volume e a reacção de superfície, o mecanismo mais lento é o que controla a taxa global de crescimento (Söhnel & Garside, 1992). Este tipo de crescimento está representado graficamente na Figura 1.6.

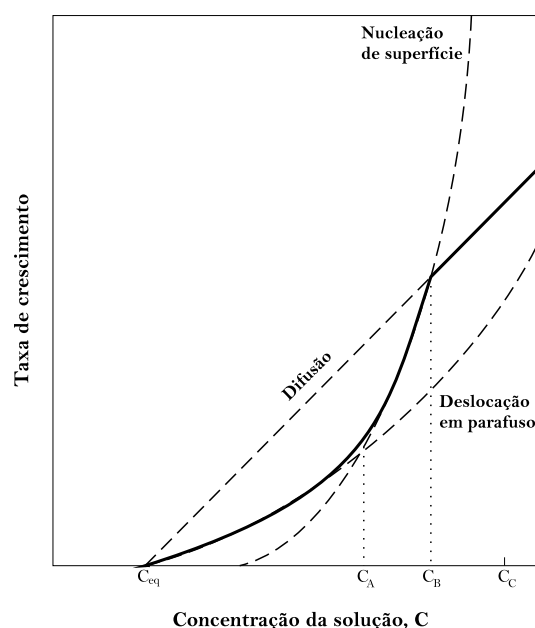


Figura 1.6: Taxa de crescimento de um cristal num sistema fechado com sobressaturação decrescente em função da concentração da solução (Söhnel & Garside, 1992).

Segundo a figura anterior se os cristais iniciarem o seu crescimento numa solução de concentração C_C , surgem dois mecanismos em série, difusão em volume e reacção de superfície (aqui, nucleação de superfície). Como, nestas condições o mecanismo mais lento é o que controlará o crescimento, a difusão torna-se no passo controlador do processo. Quando a concentração alcança C_B , a reacção de superfície torna-se no mecanismo controlador uma vez que ambos os processos de reacção são mais lentos que o processo de difusão. Na região compreendida entre C_B e C_A , o mecanismo de nucleação é o mais rápido dos dois processos de superfície, tornando-se deste modo o processo controlador. Para concentrações inferiores a C_A , o mecanismo de deslocação em parafuso toma o controlo do processo de crescimento, até atingir a concentração de equilíbrio C_{eq} . Isto deve-se, à deslocação em parafuso ser o mecanismo mais rápido dos dois processos de superfície nestas condições.

A taxa de crescimento global seguirá a curva sólida da Figura 1.6.

1.4 Efeito da Temperatura

As cinéticas de cristalização são fortemente afectadas pela temperatura.

No caso dos sistemas aquosos de sacarose, uma alteração da temperatura pode levar mesmo à alteração da etapa que controla o processo de crescimento. Para temperaturas inferiores a 45-50 °C a incorporação é o passo limitante, ao passo que para temperaturas superiores a difusão assume um papel preponderante (Mathlouthi & Genotelle, 1998). A dependência da temperatura no passo de integração e de transferência de massa pode ser representada pela lei de Arrhenius, segundo as equações 1.22 e 1.23. E_r e E_d representam as energias de activação do passo de integração e transferência de massa, e k_{r0} e k_{d0} são constantes relacionadas com o factor pré-exponencial característico de cada um dos processos.

$$k_r = k_{r0} \exp(-E_r/RT) \quad (1.22)$$

$$k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT) \quad (1.23)$$

ou, na forma logarítmica:

$$\ln(k_r) = \ln(k_{r0}) - \frac{E_r}{RT} \quad (1.24)$$

$$\ln(k_d) = \ln(k_{d0}) - \frac{E_d}{RT} \quad (1.25)$$

Segundo Mullin (2001) os valores das energias de activação situam-se entre 10 e 20 kJ/mol se o processo for controlado por difusão e entre 40 e 60 kJ/mol por integração.

Normalmente, devido à dificuldade em obter k_r e k_d , utiliza-se o K_G obtendo-se desta forma uma energia global de activação E_a . No caso da sacarose, os valores encontrados para E_a foram de 62.8kJ/mol (Smythe, 1967a) e 69.8kJ/mol (Maurandi et al., 1984), para

temperaturas inferiores a 40 °C e 74.8 kJ/mol (Martins, 2006) em experiências realizadas a temperaturas compreendidas entre 35-45 °C.

1.5 Acção das impurezas

Uma das variáveis mais relevantes no processo de cristalização é a concentração de impurezas em solução. Esta é, sem dúvida, uma das grandes fontes de investigação na área da cristalização. Originárias das matérias-primas e por vezes dos processos de produção, as impurezas afectam não só o processo de fabrico mas também a cristalização. Além de alterar as cinéticas de cristalização e o hábito do cristal, as impurezas podem vir a ser incorporadas na sua malha cristalina, diminuindo desta forma a sua pureza.

Mullin (1993) revê o efeito das impurezas principalmente na solubilidade, “caking”, nucleação, crescimento e hábito dos cristais. Já Garside & Tavaré (1986) foca a influência das impurezas na cristalização e sua importância na pureza do produto final.

No caso particular da cristalização do açúcar são inúmeras as impurezas que afectam este processo.

1. **Açúcar Invertido** – O aumento da concentração de açúcar invertido em solução faz diminuir a solubilidade da sacarose (Meade-Chen, 1985). Segundo Van Hook as velocidades de crescimento aumentam com o aumento da concentração da impureza, não afectando a ordem da cristalização (Hook, 1948*a*, 1969*a*). No entanto, autores como McGinnis (1978*a*) e Webster (1988) discordam de Van Hook, considerando que as velocidades de crescimento diminuem com o aumento da concentração de impureza. Segundo MacGinnis as velocidades de crescimento são afectadas devido à absorção da impureza na superfície do cristal. Por outro lado Webster sugere que a impureza afecta as propriedades físicas da solução, inibindo, deste modo, o processo de transporte de massa (difusão) afectando, assim, as velocidades de crescimento. Segundo Faria (2001) esta impureza origina cristais alongados, sendo o efeito mais notório no caso da frutose. Esta tem, também, uma maior influência nas cinéticas de crescimento.
2. **Dextrano** – O principal efeito desta impureza é o aumento da viscosidade das

soluções, influenciando, deste modo, o transporte de massa e consequentemente as velocidades de crescimento (Pautrat et al., 1997; Chorão, 1995). Um efeito característico desta impureza é a produção de cristais alongados (Sutherland, 1968; Sutherland & Paton, 1969). Segundo Saska & Polack (1982) à medida que a concentração da impureza aumenta em solução o alongamento médio dos cristais começa por diminuir, passando pela forma quadrada e só depois começa a alongar novamente. Isto deve-se, segundo o autor, ao bloqueio do crescimento no sentido do eixo maior dos cristais.

3. **Rafinose** – A Rafinose é um forte inibidor da cinética global de cristalização (Faria, 2001). A rafinose é absorvida nos “kinks” e “steps” da superfície do cristal afectando a velocidade de cristalização (Albon & Dunning, 1962; Webster, 1988). Devido às suas características cristalográficas e químicas similares à sacarose, a sua adsorção é bastante favorecida. Segundo Mantovani et al. (1988) a rafinose afecta a cristalização de uma maneira directa e diferenciada nas diferentes faces do cristal de sacarose. Esta impureza produz também significativas alterações na forma dos cristais, fazendo com que este se apresentem mais alongados (Faria, 2001).
4. **Sais e ácidos** – A presença de sais alcalinos em solução resulta numa diminuição das velocidades de cristalização, no entanto estas substâncias não têm qualquer efeito sobre o hábito do cristal de sacarose (Kamoda, 1957). Smythe (1967b) apresenta um extenso trabalho na influência de diversas impurezas na cristalização da sacarose, chegando por vezes a resultados contraditórios em relação aos publicados por Kamoda (1957). Já Mantovani et al. (1988) concluiu que impurezas do tipo óxido de cálcio e hidróxido de cálcio diminuem a velocidade de crescimento devido à formação de complexos entre o cálcio e a molécula de sacarose. Faria (2001) estudou a influência do carbonato de sódio nas cinéticas de cristalização, concluindo que esta impureza tem uma grande influência nestas velocidades e na forma dos cristais.
5. **Cor** – Na indústria do açúcar a cor é uma das impurezas que tem maior impacto na qualidade do produto final. Durante a extração e refinação do açúcar são vários os compostos com cor que acompanham a sacarose (Bento, 2003). Autores como, Vaccari et al. (1990); Donovan & Williams (1992); Godshall et al. (1988); Shore & Broughton (1984); Lionnet (1987); Lionnet & Moodley (1995) têm vindo a estudar a influência dos corantes nos processos de cristalização. Bento & Sá (1998) estudaram

os corantes nas diferentes etapas da refinação do açúcar tendo concluído que quanto maior for o peso molecular maior é a afinidade para o cristal de açúcar.

Como podemos verificar são inúmeras as impurezas que afectam o processo de cristalização do açúcar. De acordo, com a sua afinidade para o cristal a impureza tem uma maior ou menor influência no processo. Um conhecimento mais aprofundado sobre a natureza físico-química da impureza e sobre os mecanismos envolvidos na migração destes compostos para o cristal é de particular interesse, não só na indústria do açúcar mas também em todas as outras que se verifiquem fenómenos de inclusão de impurezas.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes impurezas: D-frutose, D-glucose, CaCl_2 , dextrano e amido. A escolha das duas primeiras prende-se com o facto de a molécula de sacarose ser constituída por estes dois monossacáridos. Já a escolha do CaCl_2 prendeu-se com a característica do cálcio formar complexos com a sacarose, além de este elemento ser uma das impurezas inorgânicas de maior importância presentes nos xaropes. O dextrano e o amido foram utilizados apenas à escala piloto, de modo a estudar a influência destas macromoléculas na incorporação das moléculas que conferem cor ao cristal.

1.6 Modelos de integração de impureza

Recorrendo ao modelo de Kossel (Figura 1.7), podemos observar os locais favoráveis à adsorção das impurezas: “kink”, degrau e superfície.

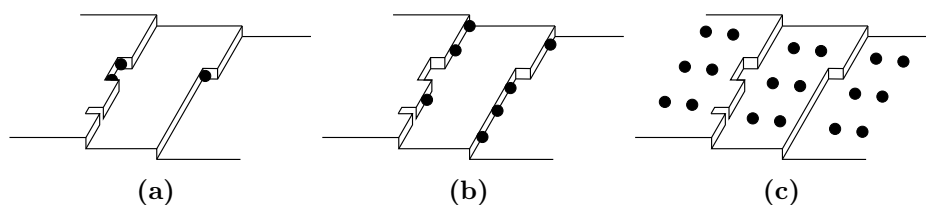


Figura 1.7: Locais de adsorção de impurezas num cristal em crescimento, baseado no modelo de Kossel: (a) Kinks; (b) Degraus; (c) Superfícies planas.

A taxa de crescimento é fortemente afectada quando a impureza é adsorvida num “kink”, devido a esta influenciar a velocidade de formação da camada. Normalmente, a

impureza incorporada neste local apresenta grandes semelhanças estruturais com o soluto. Neste tipo de adsorção não é necessário uma grande concentração de impurezas para que a velocidade da camada seja afectada. No caso em que as impurezas não apresentam grandes semelhanças estruturais com o soluto, estas são preferencialmente adsorvidas no degrau ou na superfície. Nestas circunstâncias, a concentração de impureza terá de ser bastante superior à verificada na adsorção num “kink”, de modo a provocar algum efeito na velocidade de crescimento.

O efeito das impurezas nas velocidades de crescimento tem sido objecto de estudo de inúmeros autores. Os modelos mais recentes neste campo são: modelo de Kubota e Mullin (Kubota & Mullin, 1995) e o modelo de adsorção competitiva Martins et al. (2006).

1.6.1 Modelo de Kubota e Mullin

Cabrera & Vermilyea (1958) introduziram o mecanismo “pinning” para explicar o efeito da impureza no avanço dos degraus. Segundo os autores, o crescimento pára quando a distância entre as moléculas de impureza adsorvida ao longo do degrau (l_i) for menor que duas vezes o raio crítico para a nucleação bidimensional ($l_i < 2r_c$). Se $l_i > 2r_c$ a camada em crescimento contornará estas unidades estreitando-se entre elas, continuando, deste modo, o crescimento. No entanto, este proceder-se-á a velocidades inferiores às verificadas na ausência de impurezas. A relação entre a velocidade de avanço dos degraus e o raio de curvatura é dada pela equação de Gibbs-Thomson:

$$\frac{V_r}{V_0} = 1 - \frac{r_c}{r_d} \quad (1.26)$$

onde V_r e V_0 são, respectivamente, as velocidades de avanço de degraus com raios de curvatura r_d e ∞ . Admitindo que $l_i = 2r_d$ e considerando que a velocidade média, V , é dada pela média geométrica $V = \sqrt{V_r V_0}$ (Cabrera & Vermilyea, 1958) a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{V}{V_0} = \sqrt{1 - 2\frac{r_c}{l_i}} \quad (1.27)$$

Recentemente, Kubota & Mullin (1995) sugerem o uso da média aritmética em detrimento da média geométrica no cálculo da velocidade média $V = (V_r + V_0)/2$. Assim, neste

caso,

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{r_c}{l_i} \quad (1.28)$$

Esta equação é normalmente apresentada sobre a forma:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \alpha \theta_{eq} \quad (1.29)$$

onde θ_{eq} é a fracção ocupada, pela impureza, dos lugares disponíveis para a adsorção, e α o factor de efectividade da impureza, de acordo com o qual, impurezas igualmente adsorvidas podem afectar diferenciadamente a velocidade de crescimento, dependendo do seu tamanho, forma e da sua orientação molecular. θ_{eq} é definido como o rácio da distância entre centros activos (L_a) e a distância entre as moléculas de impureza adsorvida, $\theta_{eq} = L_a/l_i$. θ_{eq} é frequentemente dado pela isotérmica de Langmuir:

$$\theta_{eq} = \frac{K_a c_i}{K_a c_i + 1} \quad (1.30)$$

onde K_a é a constante de Langmuir e c_i a concentração de impureza. Assim, a velocidade relativa dos degraus pode ser expressa como:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \alpha \frac{K_a c_i}{K_a c_i + 1} \quad (1.31)$$

Assumindo que a velocidade linear de crescimento das faces do cristal R_{l^0} é proporcional à velocidade de deslocação dos degraus, a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{R_l}{R_{l^0}} = 1 - \alpha \frac{K_a c_i}{K_a c_i + 1} \quad (1.32)$$

onde R_l e R_{l^0} são, respectivamente, a velocidade linear de crescimento no sistema impuro e puro.

Na Figura 1.8 são mostradas as velocidades de deslocação relativa dos degraus, calculadas segundo a Equação 1.31 para diferentes factores de efectividade α , como uma função da concentração de impureza adimensional $K_a c_i$. Quando $\alpha > 1$ a velocidade relativa decresce muito rapidamente com o aumento da concentração de impureza, obtendo o valor zero para baixos valores de $K_a c_i$. Para $\alpha = 1$, a velocidade relativa aproxima-se assin-

totalmente do valor zero. Para $\alpha < 1$, a velocidade nunca se aproxima de zero, mas aproxima-se assintoticamente de um valor diferente de zero à medida que $K_a c_i$ aumenta (Kubota & Mullin, 1995; Mullin, 2001).

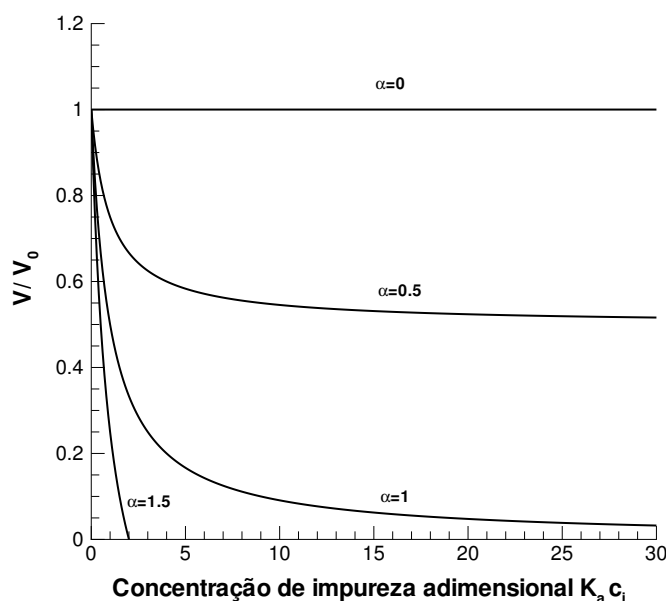


Figura 1.8: Relação teórica entre a velocidade de deslocação relativa dos degraus e a concentração de impureza adimensional $K_a c_i$ para diferentes valores de α (Kubota & Mullin, 1995; Mullin, 2001).

1.6.2 Modelo de adsorção competitiva

No modelo de adsorção competitiva CAM (Competitive Adsorption Model), o crescimento do cristal na presença de uma impureza é visto como uma competição entre as unidades de soluto e a impureza pelos centros preferenciais de adsorção. Os factores que determinam o sucesso de cada uma destas espécies prendem-se com as suas concentrações, mobilidades e afinidades físico-químicas com a superfície do cristal.

Quando a adsorção da impureza segue uma isotérmica do tipo de Langmuir (Equação 1.30) θ_{eq} depende exclusivamente de c_i . Contudo, isto não é completamente verdade, uma vez que o número de “kink” ocupados pela impureza é certamente mais baixo à medida que

a sobressaturação aumenta. Para altos valores de sobressaturação todos os sítios activos estarão ocupados pelas unidades de soluto e $\theta_{eq} \sim 0$ (Martins et al., 2006). Além de, o modelo de Kubota e Mullin não entrar em consideração com este facto, tem como base a equação de Gibbs-Thomson, a qual tem vindo a ser abandonada. Este abandono prende-se com as recentes descobertas utilizando a microscopia de força atómica as quais refutam esta equação (Rashkovich et al., 2001; Teng & Dove, 1998; Chernov, 2004).

CAM considera que, no equilíbrio, a fracção de superfície coberta pela impureza (θ_s) é dada pela extensão do modelo de Langmuir aplicada a adsorções competitivas:

$$\theta_s = \frac{K_i c_i}{K_i c_i + K_p C + 1} \quad (1.33)$$

ou

$$\theta_s = \frac{k_i c_i}{k_i c_i + k_p \sigma + 1} \quad (1.34)$$

onde σ é a sobressaturação, definida como $\sigma = C/C^* - 1$, $k_i = K_i/(1 + K_p C^*)$ e $k_p = K_p C^*/(1 + K_p C^*)$. K_i e K_p são constantes de Langmuir.

No caso de crescimento dos cristais numa solução impura, os efeitos cinéticos de uma impureza envolve três passos análogos ao verificado por uma molécula de soluto descrita no modelo de Kossel:

1. Adsorção da impureza na superfície do cristal;
2. Migração da impureza ao longo da superfície;
3. Adsorção da impureza nos degraus ou “kink”.

A cada um destes passos está associada uma determinada energia e os seus valores relativos determinam se e como a adsorção ocorre. A ocupação dos centros activos pela impureza (θ_{eq}) será proporcional à fracção de superfície coberta por esta (θ_s) :

$$\theta_{eq} = \beta \theta_s \quad (1.35)$$

onde β representa o factor de eficiência da impureza. Se a impureza tem grande mobilidade na superfície do cristal, esta encontrar-se-á maioritariamente nos centros activos e β terá um valor muito superior a 1. Quando a adsorção à superfície é favorável e a mobilidade da

molécula de impureza adsorvida é baixa são esperados baixos valores de β . A densidade de moléculas adsorvidas de soluto na superfície (η_s) decrescerá para a concentração de equilíbrio η_{eq} à mediada que nos aproximamos do degrau. A introdução de impurezas na adsorção de equilíbrio fará decrescer η_{eq} para $\eta_{eq}(1 - \theta_{eq})$. Assim, as velocidades de crescimento perpendicular à superfície no sistema puro e impuro, podem ser apresentadas segundo as equações 1.36 e 1.37, respectivamente

$$R_{l^0} = \eta_{eq} \frac{\chi h D_s}{\eta_e x_s^2} \left(\frac{\sigma^2}{C'} \right) \tanh \left(\frac{C'}{\sigma} \right) \quad (1.36)$$

$$R_l = \eta_{eq} (1 - \theta_{eq}) \frac{\chi h D_s}{\eta_e x_s^2} \left(\frac{\sigma^2}{C'} \right) \tanh \left(\frac{C'}{\sigma} \right) \quad (1.37)$$

onde C' é definida como

$$C' = \frac{2\pi\gamma\Omega}{kTx_s} \quad (1.38)$$

Pelo exposto, a razão das velocidades é dada por:

$$\frac{R_l}{R_{l^0}} = 1 - \theta_{eq} \quad (1.39)$$

Tendo em consideração as equações 1.34 e 1.35, a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{R_l}{R_{l^0}} = 1 - \beta \frac{k_i c_i}{k_i c_i + k_p \sigma + 1} \quad (1.40)$$

Esta equação representa, assim, o modelo CAM.

Capítulo 2

Modelos termodinâmicos

Conteúdo do Capítulo

A diferença de potencial químico para processos onde os compostos em estudo se encontram distribuídos por duas fases resulta numa força motriz. Deste modo, a velocidade do processo de cristalização ou dissolução de um determinado composto depende dos potenciais químicos desse composto, nas fases sólida e líquida. Sendo o potencial químico função da actividade, e, esta dos coeficientes de actividade, o conhecimento destes é condição necessária para uma correcta quantificação da força motriz. A obtenção destes parâmetros foi conseguida recorrendo a dois modelos termodinâmicos: UNIQUAC e UNIFAC.

2.1 Potencial químico, actividade e coeficiente de actividade

O potencial químico de um soluto i numa solução real é definido por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.1)$$

onde o expoente ^{0} indica o estado padrão para o componente i , sendo μ_i^0 denominado o potencial químico padrão da espécie i , R a constante dos gases ideais, T a temperatura

absoluta e a_i a actividade da espécie i , definida segundo G. N. Lewis (Yu & Ji, 1993) como:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.2)$$

onde x_i e γ_i são a fracção molar e o coeficiente de actividade da espécie i , respectivamente. O coeficiente de actividade quantifica o desvio ao comportamento ideal. Esta grandeza é adimensional, positiva e depende da composição e temperatura da solução.

Para soluções com baixas concentrações de soluto, a diferença entre a concentração analítica do soluto e a sua actividade é muito pequena. Assim, quando a solução tende para a idealidade, o coeficiente de actividade tende para 1:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_i \rightarrow 0$$

O mesmo já não se verifica quando há um aumento da concentração de soluto em solução. No caso das soluções aquosas de sacarose, dada a sua grande solubilidade nestes sistemas, a diferença entre a concentração analítica e a actividade da sacarose é muito elevada. Assim, o cálculo das actividades será de grande relevância.

Segundo a Equação 2.2, todos os desvios à idealidade estão englobados no coeficiente de actividade. Assim, a Equação 2.1 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \\ &= \mu_i^{ideal} + RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (2.3)$$

em que μ_i^{ideal} é o potencial químico na solução ideal.

2.2 Equilíbrio sólido-líquido

A condição de equilíbrio de uma espécie existente em duas fases requer a igualdade dos potenciais químicos dessa espécie em ambas as fases. Assim, uma solução saturada em uma espécie i em equilíbrio com essa mesma espécie no estado sólido pode ser traduzida pela condição de equilíbrio:

$$\mu_{cristal} = \mu_{sol} \quad (2.4)$$

$$\mu_{cristal} = \mu_i^0 + R T \ln a_i^* \quad (2.5)$$

em que $\mu_{cristal}$ é o potencial químico da espécie i no estado cristalino, μ_{sol} o potencial químico da espécie i na solução saturada e a_i^* a actividade da espécie i na solução saturada. Esta actividade representa assim a solubilidade da espécie i em solução.

No presente trabalho foram estudados os sistemas aquosos puros e impuros envolvendo a molécula de sacarose.

A solubilidade de um açúcar numa mistura aquosa, contendo um ou mais açúcares, ou numa mistura de solventes a uma dada temperatura pode ser calculada recorrendo à seguinte equação (Peres, 1998):

$$\ln(x_{ac}\gamma_{ac}) = - \left[\frac{\Delta H_{ac}^f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ac}^f} \right) + \frac{1}{R T} \int_{T_{ac}^f}^T \Delta C_{p,ac} dT - \frac{1}{R} \int_{T_{ac}^f}^T \left(\frac{\Delta C_{p,ac}}{T} \right) dT \right] \quad (2.6)$$

onde x_{ac} é a fracção molar do açúcar em solução, γ_{ac} o coeficiente de actividade do açúcar em solução, T_{ac}^f a temperatura de fusão do açúcar puro, ΔH_{ac}^f a entalpia de fusão do açúcar e $\Delta C_{p,ac}$ a diferença entre as capacidades caloríficas do açúcar puro nos estados líquido e sólido. Normalmente, $\Delta C_{p,ac}$ é apresentado como uma função linear entre as temperaturas de mistura (T) e de fusão do açúcar (T_{ac}^f):

$$\Delta C_{p,ac} = \Delta A + \Delta B (T - T^0) \quad (2.7)$$

onde T^0 é uma temperatura de referência arbitrária, fixada neste trabalho em 298.15 K, ΔA e ΔB são dois coeficientes característicos de cada açúcar e independentes da temperatura. Dado o desconhecimento de valores experimentais, estes coeficientes são normalmente obtidos por optimização.

Substituindo a Equação 2.7 na Equação 2.6, e resolvendo os respectivos integrais obtemos a seguinte equação (Peres, 1998; Peres & Macedo, 1996):

$$\ln(x_{ac}\gamma_{ac}) = \left[\frac{\Delta H_{ac}^f}{R} + \frac{\Delta A - \Delta B T^0}{R} T_{ac}^f + \frac{\Delta B}{2R} (T_{ac}^f)^2 \right] \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ac}^f} \right) + \frac{\Delta A - \Delta B T^0}{R} \ln \left(\frac{T}{T_{ac}^f} \right) + \frac{\Delta B}{2R} (T - T_{ac}^f)^2 \quad (2.8)$$

Assim, segundo a equação anterior, é possível calcular a solubilidade de um açúcar em solução a uma dada temperatura (T) conhecendo o coeficiente de actividade desse açúcar nessa solução, γ_{ac} . Este coeficiente pode ser obtido a partir dos modelos termodinâmicos, UNIQUAC ou UNIFAC, descritos na Secção 2.3 e 2.4, respectivamente.

O procedimento adoptado na obtenção das solubilidades da sacarose em solução a uma dada temperatura foi a seguinte: para a temperatura pretendida (T) e solubilidade prevista (x_{ac}), obtém-se o coeficiente de actividade γ_{ac} recorrendo aos modelos termodinâmicos. Substituindo o valor obtido na Equação 2.8 obtemos um novo valor de x_{ac} . Este valor é comparado com o valor usado no cálculo inicial de γ_{ac} e, se a diferença for superior a 0.0001, então uma nova estimativa para x_{ac} é obtida a partir da média aritmética dos dois valores anteriores. Este novo valor é então usado para o cálculo de um novo valor de γ_{ac} . O processo iterativo termina quando o critério estabelecido for respeitado. O valor obtido de x_{ac} corresponderá, assim, à solubilidade da sacarose no sistema à temperatura T .

Para a obtenção das solubilidades e coeficientes de actividade pelos modelos UNIQUAC e UNIFAC nos diferentes sistemas foram concebidos dois programas recorrendo à aplicação MatLab.

2.3 Modelo UNIQUAC

As expressões da equação UNIQUAC, a partir das quais se pode calcular os coeficientes de actividade de cada componente em solução, têm em conta duas contribuições:

- diferença de tamanho e forma das moléculas - Termo combinatório;
- interacções energéticas - Termo Residual.

O coeficiente de actividade de cada componente pode ser obtido a partir da seguinte relação:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R) \quad (2.9)$$

em que os expoentes C e R são referentes às contribuições combinatorial e residual.

O termo combinatório do modelo UNIQUAC pode ser obtido a partir da expressão proposta por Larsen et al. (1987):

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (2.10)$$

em que x_i é a fracção molar do componente i e φ a fracção de volume molecular do componente i , definida como

$$\varphi_i = \frac{Z_i x_i}{\sum_j Z_j x_j} \quad (2.11)$$

onde o índice j refere-se ao número total de moléculas presentes na mistura. O parâmetro Z_i , utilizado neste trabalho foi escolhido de modo a que a Equação 2.10 esteja de acordo com a correcção ao termo combinatório, proposta por Kikic et al. (1980) para soluções muito diluídas, ou seja:

$$Z_i = (r_i)^{\frac{2}{3}} \quad (2.12)$$

onde r_i é o parâmetro de volume molecular de van der Waals para o componente i .

O termo residual do modelo UNIQUAC pode ser obtido a partir da seguinte expressão:

$$\ln(\gamma_i^R) = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} \right] \quad (2.13)$$

onde θ_i e τ_{ji} são dados pelas seguintes equações:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j (q_j x_j)} \quad (2.14)$$

$$\tau_{ij} = e^{\left(\frac{-a_{ij}}{T}\right)} \quad (2.15)$$

em que T é a temperatura absoluta da mistura (em Kelvin); q_i o parâmetro de área superficial externa molecular de van der Waals para o componente i ; e a_{ij} o parâmetro de interacção energética do modelo UNIQUAC dado por:

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^t (T - T^0) \quad (2.16)$$

Esta última expressão foi sugerida por Hansen et al. (1992) onde a_{ij}^0 e a_{ij}^t são dois parâmetros independentes da temperatura e T^0 é uma temperatura de referência arbitrária, aqui fixada em 298.15 K.

2.4 Modelo UNIFAC

O método UNIFAC baseia-se no conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução de unidades estruturais das quais as moléculas são formadas (Smith et al. (1996)). Estas unidades estruturais são os chamados grupos, os quais se podem dividir em subgrupos.

Quando é possível construir uma molécula com mais de um conjunto de grupos deve-se utilizar aquele em que existe o menor número de diferentes grupos. A grande vantagem deste método é que um número muito pequeno de grupos pode ser combinado dando origem a um elevado número de moléculas, tal como na Natureza.

O método UNIFAC é baseado na equação UNIQUAC e por esta razão os coeficientes de actividade são obtidos a partir da equação (2.9). Quando aplicadas a soluções com diferentes grupos, as equações (2.10) e (2.14) são escritas da seguinte forma:

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (2.17)$$

e

$$\ln(\gamma_i^R) = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (2.18)$$

A fracção molar de volume molecular do componente i , φ , continua a ser obtida a partir da Equação 2.11, sendo os restantes parâmetros definidos pelas seguintes equações:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.19)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.20)$$

$$e_{ki} = \frac{\nu_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (2.21)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (2.22)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.23)$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (2.24)$$

onde i identifica as espécies em solução, j o número total de espécies, k identifica os subgrupos e m é o número total de subgrupos. O volume relativo R_k e a área superficial relativa Q_k são propriedades de cada subgrupo e os seus valores encontram-se tabelados. $\nu_k^{(i)}$ é o número de subgrupos do tipo k numa molécula i . O parâmetro τ_{mk} é obtido a partir da Equação 2.15, no entanto a_{ij} , neste método, foi considerado independente da temperatura.

2.5 Parâmetros utilizados

A aplicação de qualquer um dos modelos termodinâmicos atrás descritos no cálculo dos coeficientes de actividade e previsão de solubilidades implica o conhecimento dos parâmetros estruturais r_i e q_i , das interacções dos diferentes componentes em solução, dos coeficientes ΔA e ΔB da Equação 2.7 e dos dados termodinâmicos, T^f e ΔH^f .

Os sistemas que envolvem a molécula de sacarose em solução aquosa pura e impura foram objecto de estudo no presente trabalho. As impurezas utilizadas nesta investigação foram as seguintes: D-frutose, D-glucose e CaCl_2 . Os parâmetros utilizados nos modelos UNIQUAC e UNIFAC para a caracterização dos diferentes sistemas foram obtidos a partir da literatura (Delia & Bounahmidi, 1992; Bressan & Mathlouthi, 1994; Peres & Macedo, 1996, 1997; Peres, 1998; Pinho, 2000; Sereno et al., 2001; Smith et al., 1996),

com excepção dos parâmetros referentes à molécula CaCl_2 , que foram estimados neste trabalho. Para esse efeito foram tidos como ponto de partida os parâmetros obtidos por Pinho (2000) para a caracterização dos sistemas contendo KCl e NaCl segundo o modelo UNIQUAC. As solubilidades experimentais da sacarose obtidas neste trabalho para o sistema sacarose/ H_2O / CaCl_2 a diferentes concentrações de CaCl_2 e os dados recolhidos da literatura (Mantovani, 1967; Mantovani et al., 1970) foram usados para o cálculo dos novos parâmetros, obtidos por minimização da função objectiva (F_{obj}):

$$F_{obj} = \sum_i (S_i^{\text{exp}} - S_i^{\text{calc}})^2 \quad (2.25)$$

onde S_i^{exp} e S_i^{calc} são, respectivamente, a solubilidade da sacarose no sistema ternário experimental e calculada, e i o número de resultados experimentais.

É de notar que este procedimento foi apenas seguido para o cálculo dos parâmetros do modelo UNIQUAC. A não obtenção dos parâmetros para o modelo UNIFAC prende-se com a falta de dados de interacção entre os diferentes iões que compõem a molécula de cloreto de cálcio e os subgrupos da molécula de sacarose.

Como os diferentes modelos utilizam diferentes metodologias e parâmetros para obter os coeficientes de actividade, os modelos UNIQUAC e UNIFAC serão descritos separadamente no que diz respeito aos parâmetros utilizados.

2.5.1 Modelo UNIQUAC

Os dados termodinâmicos utilizados na Equação 2.8 para a obtenção das solubilidades da sacarose a diferentes condições experimentais encontram-se descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Dados termodinâmicos usados na Equação 2.8 (Peres & Macedo, 1996; Peres, 1998).

T^f (K)	459.15
ΔH^f (J mol ⁻¹)	46187
ΔA (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	316.1153
ΔB (J mol ⁻¹ K ⁻²)	-1.1547

Os valores dos parâmetros r_i e q_i para os diferentes componentes são apresentados na

Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros estruturais (r_i e q_i) para a água, sacarose, D-frutose, D-glucose e CaCl_2 .

	r_i	q_i
H ₂ O	0.9200	1.400
Sacarose	14.5496	13.764
D-Frutose	8.1529	8.004
D-Glucose	8.1528	7.920
CaCl ₂	5.9861*	5.9917*

* estimado neste trabalho

Os parâmetros UNIQUAC de interacção entre os diferentes compostos em solução, encontram-se expostos na Tabela 2.3. Estes parâmetros foram obtidos a partir da literatura (Peres & Macedo, 1996; Peres, 1998), tendo sido no caso do CaCl_2 estimados de acordo com o processo descrito anteriormente.

Tabela 2.3: Parâmetros de interacção para o modelo UNIQUAC (1^a linha a_{ij}^0 em Kelvin; 2^a linha a_{ij}^t)

i	j				
	H ₂ O	Sacarose	D-Frutose	D-Glucose	CaCl ₂
H ₂ O	0	119.000	42.368	96.527	-347.100*
	0	-0.3410	-2.2511	0.2770	-2.7000*
Sacarose	-89.339	0	0	0	0
	0.3280	0	0	0	0
D-Frutose	-28.289	0	0	0	0
	1.7780	0	0	0	0
D-Glucose	-68.616	0	0	0	0
	-0.0690	0	0	0	0
CaCl ₂	281.500*	0	0	0	0
	0.8105*	0	0	0	0

* estimado neste trabalho

2.5.2 Modelo UNIFAC

Os dados termodinâmicos utilizados na Equação 2.8 para a obtenção das solubilidades da sacarose a diferentes condições experimentais, utilizando o método UNIFAC, encontram-se descritos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Dados termodinâmicos usados na Equação 2.8 (Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998).

T^f (K)	459.15
ΔH^f (J mol ⁻¹)	46187
ΔA (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	424.2026
ΔB (J mol ⁻¹ K ⁻²)	-3.4700

Segundo o método UNIFAC uma mistura líquida pode ser considerada uma solução de unidades estruturais (grupos), elementos constituintes das moléculas. Assim, na Tabela 2.5 encontram-se os grupos utilizados neste trabalho, assim como a constituição das moléculas pelos diferentes grupos.

Tabela 2.5: Grupos funcionais presentes nas moléculas em solução (Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998).

Moléculas	Grupos UNIFAC					
	PYR	FUR	-O-	CH ₂	H ₂ O	OH _{anel}
H ₂ O	0	0	0	0	1	0
Sacarose	1	1	1	3	0	8
D-Fructose	0	1	0	2	0	5
D-Glucose	1	0	0	1	0	5

Na Tabela 2.6 encontram-se listados os valores de R_k e Q_k para os diferentes grupos utilizados neste trabalho.

Os parâmetros de interacção a_{ij} entre os diferentes grupos foram obtidos a partir da literatura (Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998; Smith et al., 1996), e estão descritos na Tabela 2.7.

Tabela 2.6: Parâmetros estruturais de volume (R_k) e de área superficial (Q_k)(Peres & Macedo, 1997; Peres, 1998; Smith et al., 1996).

	R_k	Q_k
PYR	2.4784	1.38
FUR	1.8041	0.924
-O-	0.2439	0.24
CH ₂	0.6744	0.54
H ₂ O	0.92	1.4
OH _{anel}	1	1.2

Tabela 2.7: Parâmetros de interação (a_{ij} em K).

	PYR	FUR	-O-	CH ₂	H ₂ O	OH _{anel}
PYR	0	0	0	0	-43.2789	0
FUR	0	0	0	0	-169.2309	0
-O-	0	0	0	0	0	0
CH ₂	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	-599.0453	-866.9163	0	0	0	-102.5464
OH _{anel}	0	0	0	0	591.9366	0

Capítulo 3

Solubilidade nos sistemas binários e ternários

Conteúdo do Capítulo

A sobressaturação e a subsaturação são a força motriz dos fenómenos de crescimento e dissolução, respectivamente. Sendo esta definida como a diferença entre a concentração do soluto em solução e na saturação, o conhecimento desta última é condição necessária para uma análise correcta dos processos anteriores. Deste modo, este capítulo é dedicado à obtenção das solubilidades da sacarose nos sistemas aquosos puro e impuro. As impurezas utilizadas neste trabalho foram: CaCl_2 ; D-frutose ; D-glucose. Os valores teóricos estimados pelos modelos UNIQUAC e UNIFAC, assim como os valores retirados da literatura são comparados com os resultados experimentais. Ao longo deste capítulo são também feitas algumas considerações em relação ao método experimental utilizado.

3.1 Métodos para a determinação de solubilidades

As solubilidades de um dado soluto num determinado solvente ou solução podem ser obtidas recorrendo a diferentes métodos. Alguns dos métodos mais comuns neste tipo de

estudo são:

- Método Isotérmico** consiste na adição de uma quantidade rigorosamente pesada de soluto e solvente (ou solução) a uma célula munida de agitação e um termómetro, de modo a obter uma suspensão. Esta célula é então colocada num banho termostatzado a fim de se alcançar o equilíbrio térmico. Após se verificar este equilíbrio, poder-se-á observar cristais em suspensão. É então adicionado à célula, recorrendo a uma bureta, volumes rigorosos de solvente (ou solução). Este procedimento efectuar-se-á até que todo o soluto esteja dissolvido, alcançando-se deste modo a solubilidade do soluto à temperatura que se realizou o ensaio. Inúmeros erros estão associados a este método. A evaporação de solvente, em especial a altas temperaturas é o erro de maior relevância, uma vez que todo o procedimento é realizado com a célula aberta;
- Método Politérmico** sugerido por Potter & Clyne (1978) é considerado como um dos métodos mais morosos, no entanto, classificado como um dos mais rigorosos. Este método baseia-se essencialmente na determinação da temperatura à qual dissolve o “último cristal” presente na célula de equilíbrio. Deste modo, uma suspensão de soluto e solvente (ou solução) rigorosamente pesados, são introduzidos num recipiente, munido de um agitador magnético. Este é então termostatzado a uma determinada temperatura, de acordo com a composição da amostra. De modo a evitar a evaporação de solvente a célula é selada. Uma vez atingido o equilíbrio da suspensão na célula, proceder-se-á ao incremento controlado da temperatura. Após cada incremento é necessário esperar o tempo suficiente de modo a que o sistema atinja o equilíbrio térmico e químico. A temperatura à qual se observa a dissolução do “último cristal” é a temperatura de equilíbrio para a razão inicial, massa de soluto/massa de solvente. Os erros associados a este método prendem-se sobretudo com o controlo da temperatura e principalmente com a identificação do “último cristal”;
- Método de Equilíbrio** consiste na adição de uma suspensão de soluto e solvente (ou solução) a uma célula provida de agitação e termómetro. Esta célula é então colocada num banho termostatzado, a uma temperatura definida, onde fica em agitação durante várias horas. Em alguns sistemas o tempo requerido para o equilíbrio pode ser de dias. Após este período, a agitação é desligada e o sistema é deixado em repouso, de modo a que os cristais em suspensão depositem. Uma amostra da solução é então

retirada, tendo o cuidado de evitar a precipitação do soluto dentro do utensílio de recolha. Este consiste na utilização de uma seringa munida de um filtro e agulha, que devem estar a uma temperatura superior à temperatura da célula. A amostra de solução é então analisada recorrendo à análise quantitativa adequada. Os principais erros associados a este método são: a possibilidade de ocorrência de precipitação no utensílio de recolha ou a possível aspiração de microcristais dispersos na solução, podendo deste modo obter-se uma solução sobressaturada.

3.2 Determinação experimental das solubilidades

O método de equilíbrio foi o utilizado no presente trabalho para a determinação das solubilidades da sacarose no sistema aquoso puro e impuro. No entanto, o passo referente à retirada da amostra de solução para análise quantitativa não foi efectuado, uma vez que a célula utilizada possuía um refractómetro (Schmidt+Haensch iPR2) online. Este fornece-nos a informação da quantidade de sólidos dissolvidos presentes em solução (brix, kg sólidos dissolvidos/kg solução). Na Figura 3.1 encontra-se representada a célula utilizada neste trabalho. Esta célula encamisada de 4.5 L está equipada com um sistema de agitação magnético, especialmente desenvolvido para este trabalho. Este sistema será descrito detalhadamente no capítulo seguinte. O controlo da temperatura da solução é efectuado por um banho termostático, provido de refrigeração e aquecimento, o qual faz circular a água de aquecimento na camisa da célula. Esta camisa tem um volume de 3 L. A medição da temperatura da solução é efectuada por uma PT100 calibrada e conectada a um PC, no qual um programa desenvolvido na linguagem VisualBasic (Faria, 2001) regista esta temperatura em paralelo com o valor do brix dado pelo refractómetro. As incertezas na medição da temperatura e do brix são, respectivamente, 0.1 °C e 0.02 %. De modo a efectuar-se a observação da solução no interior da célula, esta foi construída com uma janela de vidro. As experiências de equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários e ternários do tipo sacarose/H₂O e sacarose/H₂O/impureza foram realizadas utilizando os seguintes reagentes:

- **Sacarose**– Açúcar comercial refinado RAR, pureza de 99.95 %
- **CaCl₂**– Reagente Merck, pró-análise

- **D-Fructose**– Reagente Fluka, pureza de 99 %
- **D-Glucose**– Reagente Fluka, pureza de 99.5 %
- **H₂O**– Água ultrapura (18.3 MΩ cm)

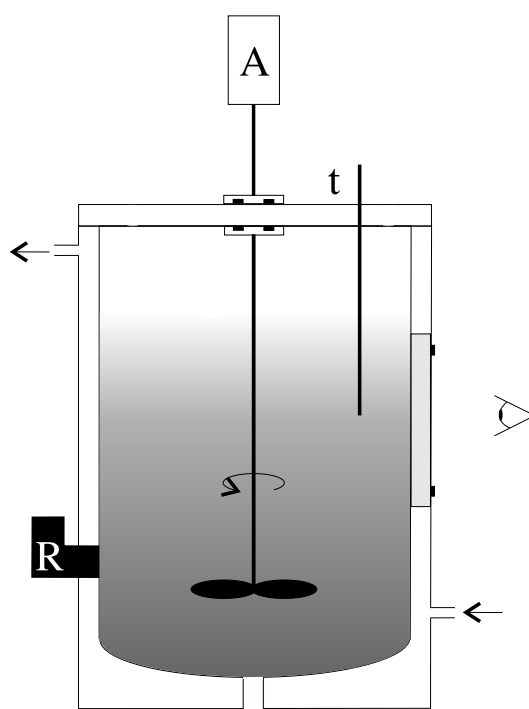


Figura 3.1: Célula utilizada na obtenção das solubilidades da sacarose no sistema aquoso puro e impuro. A - agitador; R - refractômetro; t - sensor de temperatura (PT100).

Após a descrição da instalação experimental e dos reagentes utilizados são enumerados de seguida os passos adoptados na determinação das solubilidades da sacarose nos diferentes sistemas:

1. Pesagem de 1 kg de água ultrapura;
2. Adição da quantidade de impureza necessária, de modo a obter a concentração em solução desejada (em caso de sistemas impuros);
3. Dissolução completa da impureza (em caso de sistemas impuros);

4. Adição de uma determinada massa de sacarose à célula, de modo a obter-se uma suspensão à temperatura definida. Os valores obtidos a partir da literatura da solubilidade da sacarose no sistema aquoso puro a diferentes temperaturas foram usados como referência;
5. Agitação a uma velocidade de 350 rpm e termostatização do sistema;
6. O sistema é agitado até que o valor dado pelo refractómetro não sofra alterações. Após este período verifica-se se existem cristais em solução;
7. Em caso positivo é anotado o valor do brix e calculada a solubilidade da sacarose para a temperatura e sistema em estudo;
8. Em caso negativo, o sistema atingiu a saturação ou a subsaturação. Devido à impossibilidade de assegurar a existência da saturação são adicionados cristais de sacarose à célula de modo a obter-se uma nova suspensão. A solução é novamente agitada até que o item 6 seja verificado.

Quando a experiência de dissolução começa é necessário dissolver uma grande quantidade de açúcar. Deste modo, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio sólido/líquido à temperatura estabelecida foi de aproximadamente 1 dia. Após se obter este equilíbrio o sistema era aquecido para uma nova temperatura e os passos subsequentes ao terceiro eram seguidos. O tempo necessário para se atingir este novo equilíbrio foi de aproximadamente 4 horas. Experiências realizadas com um período de contacto entre o sólido e a solução de 7 dias demonstraram que o valor do brix não sofria alteração após 4 horas de agitação à temperatura definida. No entanto, de modo a assegurar a existência da saturação foi adoptado neste trabalho um período de contacto sólido/solução de 5 horas. Peres (1998) no estudo da solubilidade da sacarose em sistemas aquosos puros chegou a períodos de contacto sólido/solução necessários para se atingir o equilíbrio de 7 dias. Este longo período pode estar relacionado com a agitação pouco eficiente utilizada pelo autor, uma vez que o sistema era agitado por meio de uma barra magnética operando a 100 rpm. Dada a elevada viscosidade das soluções de açúcar, uma ineficiente agitação pode gerar camadas de líquido estratificado com diferentes densidades, conduzindo, deste modo à necessidade de um maior tempo para que o equilíbrio seja atingido. Este autor utiliza também o procedimento descrito na secção anterior para o método de equilíbrio, podendo, o longo período

obtido estar também relacionado com os erros associados a este método.

3.2.1 Calibração do refractómetro

O índice de refração de uma solução aquosa de sacarose depende da concentração de sólidos, da temperatura e do tipo e concentração de impureza. Assim, a calibração do refractómetro foi efectuada para os diferentes sistemas em estudo. Esta calibração foi realizada na célula descrita no subcapítulo anterior e o procedimento adoptado foi o seguinte:

1. Pesagem de 1 kg de água ultrapura;
2. Adição da quantidade de impureza necessária, de modo a obter a concentração em solução desejada (em caso de sistemas impuros);
3. Dissolução completa da impureza (em caso de sistemas impuros);
4. Adição ao sistema de uma determinada quantidade de sacarose rigorosamente pesada;
5. Agitação da solução a uma velocidade de 350 rpm, durante o período necessário à completa dissolução de todos os cristais existentes em solução;
6. Verificar o valor do brix dado pelo refractómetro;
7. Cálculo do desvio entre o valor de brix lido no refractómetro ($brix_l$) e o valor de brix esperado ($brix_e$), de acordo com a Equação 3.1.

$$D_v = brix_l - brix_e \quad (3.1)$$

onde $brix_e$ é calculado tendo em consideração as massas dos diferentes compostos em solução.

O procedimento descrito anteriormente foi seguido de modo a obter os desvios na leitura do brix em sistemas subsaturados e saturados, a diferentes temperaturas. A influência da sobressaturação na leitura do brix foi também objecto de estudo. Para se conseguir um sistema sobressaturado à temperatura desejada, o passo da dissolução era realizado a uma

temperatura superior. Assim, consegue-se dissolver uma quantidade de sacarose superior ao valor de saturação. O posterior arrefecimento da solução para a temperatura desejada conduz a diferentes graus de sobressaturação do sistema, de acordo com a quantidade de açúcar dissolvido à temperatura superior. Os desvios calculados desta forma são comparados com os desvios obtidos na subsaturação e saturação.

Os desvios obtidos para os sistemas puro e impuro de acordo com a Equação 3.1 encontram-se nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 e estão representados graficamente na Figura 3.2.

Tabela 3.1: Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema binário, sacarose/H₂O, e ternário, sacarose/H₂O/CaCl₂, a diferentes concentrações de impureza.

g CaCl ₂ / 100 g H ₂ O	$D_v(\%)$
0.00	-0.07
0.50	0.04
1.00	0.14
1.50	0.22
2.00	0.35
2.50	0.41
3.00	0.56
3.50	0.58
4.41	0.85
4.62	0.88
4.85	0.89
10.00	1.99

Tabela 3.2: Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema ternário, sacarose/H₂O/D-frutose, a diferentes concentrações de impureza.

g D-frutose/100 g H ₂ O	$D_v(\%)$
14	-0.27
46	-0.46

Concluiu-se que os desvios verificados são apenas função da concentração da impureza. A subsaturação, a saturação e a sobressaturação não têm qualquer influência nos desvios obtidos. O erro associado a cada um destes últimos valores é inferior ao erro do refractómetro (0.02 %).

Tabela 3.3: Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema ternário, sacarose/H₂O/D-glucose, a diferentes concentrações de impureza.

g D-glucose/100 g H ₂ O	$D_v(\%)$
14	-0.23
46	-0.41

Dos desvios obtidos destaca-se a linearidade verificada entre o desvio e a concentração de CaCl₂, que não se verifica para as impurezas D-frutose e D-glucose. Esta linearidade é descrita pela seguinte equação:

$$D_v(\%) = 0.201 \times c_i - 0.067 \quad (3.2)$$

onde c_i é a concentração da impureza CaCl₂ em solução (g/100 g H₂O).

A influência da temperatura na leitura dada pelo refractómetro foi também objecto de estudo neste trabalho. Verificou-se que o índice de refração era alterado com a temperatura, tal como esperado. No entanto, devido ao facto do refractómetro utilizado possuir um termómetro acoplado, o ajuste ao índice de refração era efectuado pelo próprio aparelho. Deste modo, não foi verificada qualquer influência desta variável no valor do brix obtido a diferentes temperaturas para a mesma concentração de sólidos dissolvidos. A gama de temperaturas estudadas neste trabalho está compreendida entre 20 e 60 °C.

3.3 Resultados obtidos

Nas Tabelas 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 encontram-se representados as solubilidades experimentais obtidas para os diferentes sistemas em estudo, assim como, os desvios relativos entre os valores experimentais e os calculados, recorrendo aos modelos UNIQUAC e UNIFAC. O desvio relativo (D_r) foi calculado segundo a seguinte equação:

$$D_r(\%) = \frac{S^{exp} - S^{calc}}{S^{exp}} \times 100 \quad (3.3)$$

De modo a comparar quantitativa e directamente as capacidades de correlação e de

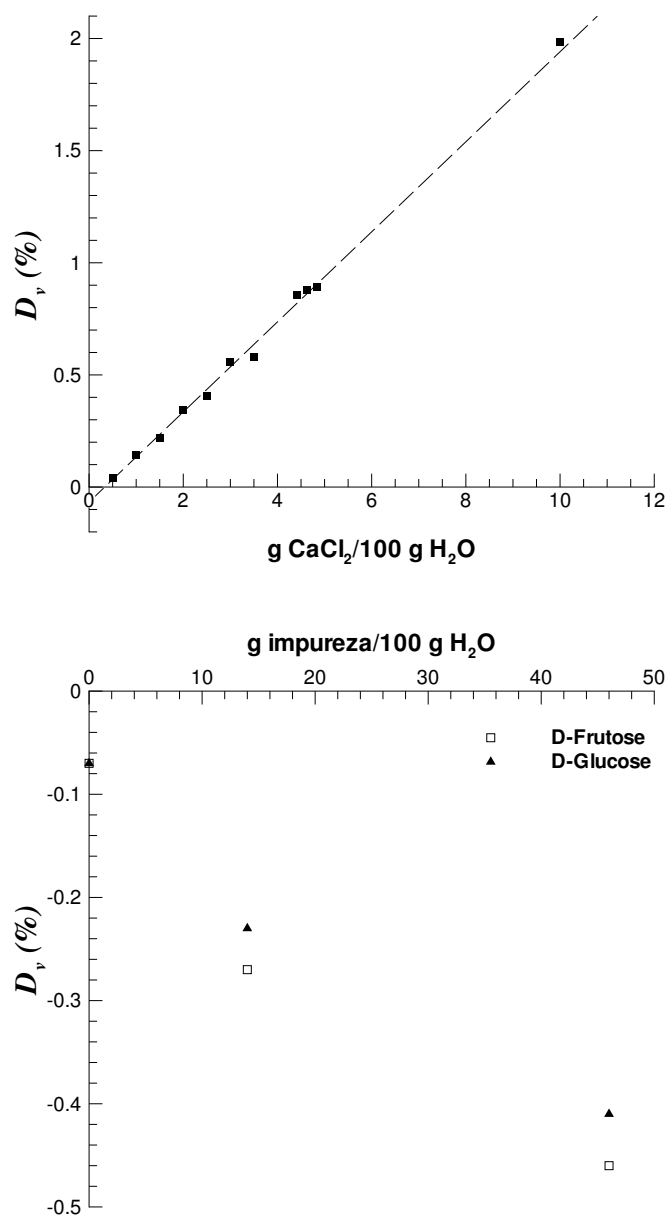


Figura 3.2: Desvios obtidos de acordo com a Equação 3.1 para o sistema binário, sacarose/ H_2O , e ternário, sacarose/ H_2O /impureza, a diferentes concentrações de impureza.

previsão dos modelos termodinâmicos UNIQUAC e UNIFAC foi utilizado o desvio absoluto

médio (DAM), dado pela seguinte equação:

$$DAM(\%) = \frac{\sum_n \left| \frac{S_n^{exp} - S_n^{calc}}{S_n^{exp}} \right|}{n} \times 100 \quad (3.4)$$

onde n é o numero de resultados experimentais.

Os valores obtidos segundo a equação anterior para os diferentes sistemas em estudos encontram-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.4: Solubilidades experimentais da sacarose no sistema aquoso puro a diferentes temperaturas.

$T(^{\circ}\text{C})$	g sacarose/100 g H_2O	D_r (%)	
		UNIQUEAC	UNIFAC
25.0	205.7	0.45	1.79
25.5	206.2	0.35	1.70
29.9	213.3	0.39	1.71
34.9	223.3	0.73	1.88
35.0	223.9	0.87	2.02
39.6	232.6	0.38	1.27
40.0	233.9	0.49	1.35
44.9	244.5	-0.03	0.46
49.9	257.9	-0.21	-0.17
54.9	271.5	-0.86	-1.30
60.0	288.0	-1.22	-2.17

Da observação das Tabelas 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 pode inferir-se que o modelo UNIQUEAC consegue representar com maior rigor as solubilidades obtidas nos diferentes sistemas em comparação com o modelo UNIFAC. Os desvios absolutos médios obtidos para o modelo UNIQUEAC são inferiores a 0.6 %, já o modelo UNIFAC apresenta desvios compreendidos entre 1.4 e 2.1 %.

Na Figura 3.3 é apresentada uma comparação gráfica entre os valores experimentais e os retirados da literatura, assim como, os previstos pelo modelo UNIQUEAC e UNIFAC para o sistema sacarose/ H_2O . A qualidade de representar os resultados obtidos é superior no modelo UNIQUEAC, que apresenta um desvio absoluto médio de 0.54 % . Os resultados experimentais são ligeiramente inferiores aos obtidos por Peres (1998) e Maurandi et al.

Tabela 3.5: Solubilidades experimentais da sacarose no sistema ternário, sacarose/H₂O/CaCl₂, a diferentes temperaturas.

$T(^{\circ}\text{C})$	g CaCl ₂ /100 g H ₂ O	g sacarose/100 g H ₂ O	$D_r(\%)$
			UNQUAC
25	1.00	203.3	-0.19
	2.00	201.1	-0.57
	3.00	199.0	-0.77
	10.00	188.5	0.27
35	1.00	221.4	0.32
	1.01	221.2	0.22
	1.96	218.9	-0.09
	2.00	218.8	-0.09
	2.90	216.8	-0.28
	3.00	216.5	-0.27
	10.00	202.7	-0.08
50	3.00	251.4	-0.49
	10.00	235.4	0.02

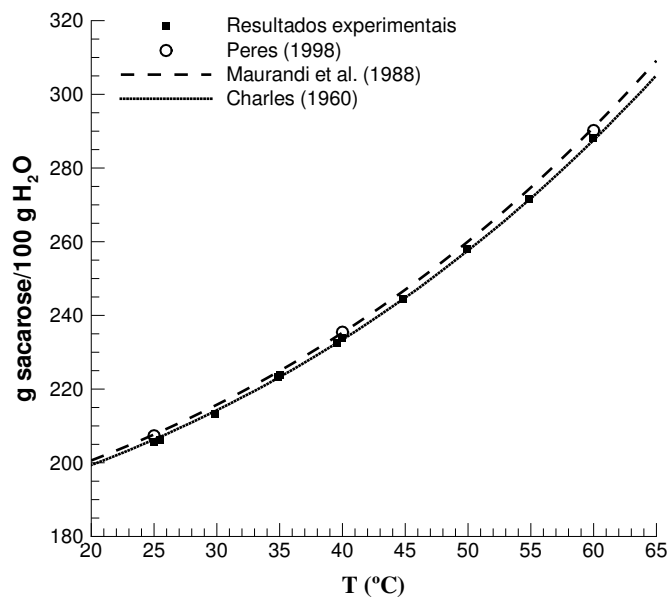
(1988), assemelhando-se no entanto aos valores obtidos por Charles (1960).

Na Figura 3.4 podemos observar que o método UNQUAC representa com rigor não só os resultados experimentais obtidos neste trabalho mas também os retirados da literatura (Mantovani, 1967; Mantovani et al., 1970; Rasmussen, 2001), conferindo, deste modo, a fiabilidade dos parâmetros estimados neste trabalho.

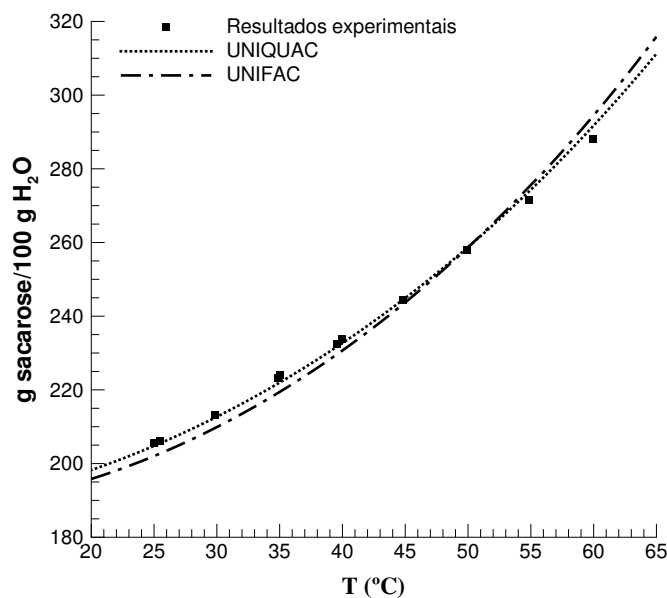
As Figuras 3.5 e 3.6 mostram uma comparação gráfica entre as solubilidades experimentais e os valores obtidos segundo os diferentes modelos termodinâmicos para os diferentes sistemas em estudo. Desta comparação é possível concluir que o modelo UNQUAC representa com maior rigor as solubilidades obtidas.

3.4 Conclusões

Da comparação entre os resultados experimentais obtidos e os retirados da literatura para os sistemas, sacarose/H₂O, e sacarose/H₂O/CaCl₂, podemos concluir que os resultados obtidos neste trabalho são de elevada fiabilidade. O procedimento experimental



(a)



(b)

Figura 3.3: Solubilidades da sacarose em água: comparação dos valores experimentais com os ajustes dos dados obtidos da literatura (a) e os calculados a partir dos modelos UNIQUAC e UNIFAC (b).

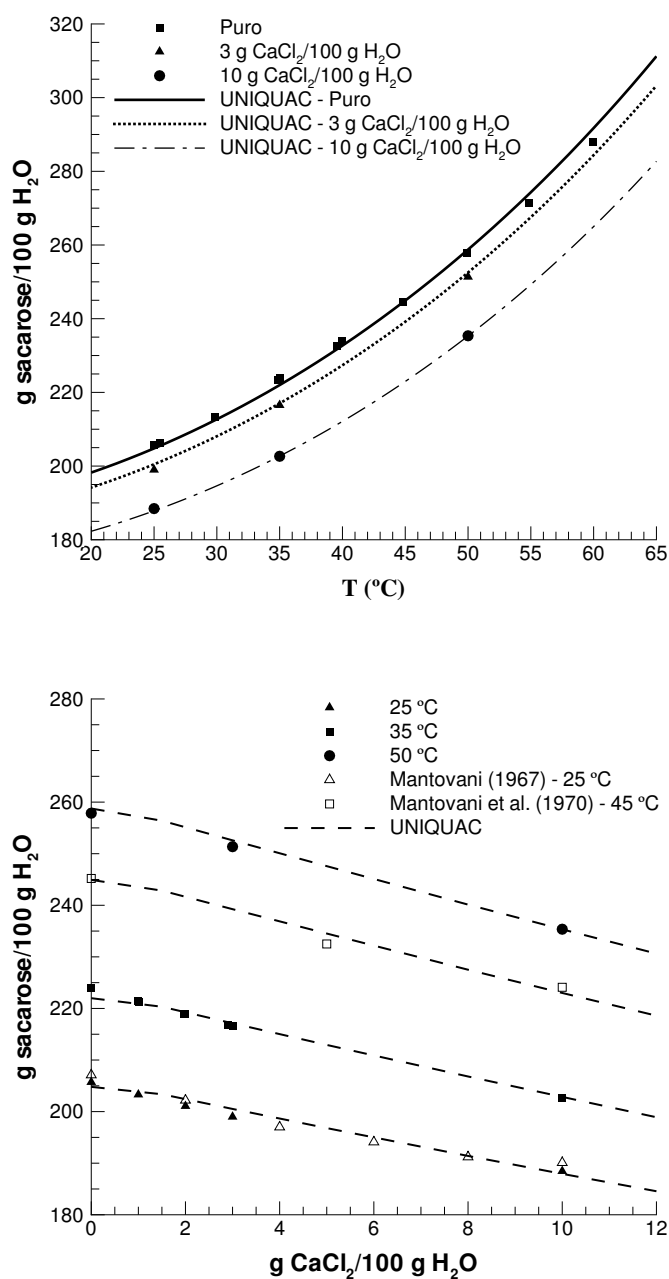
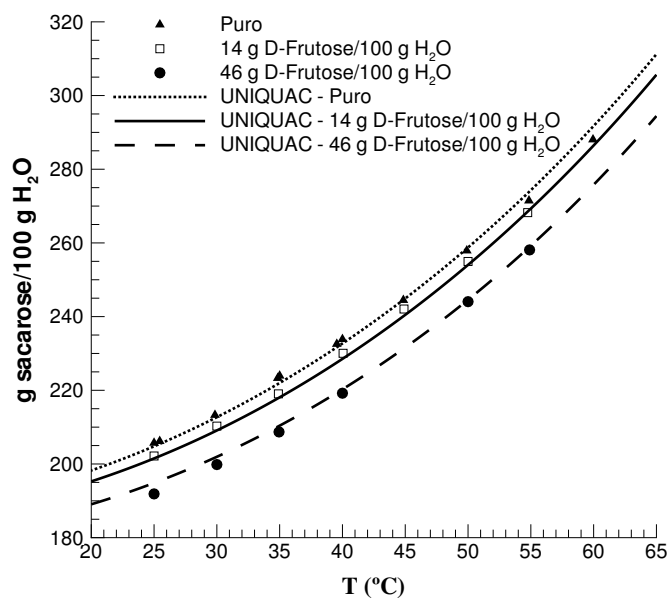
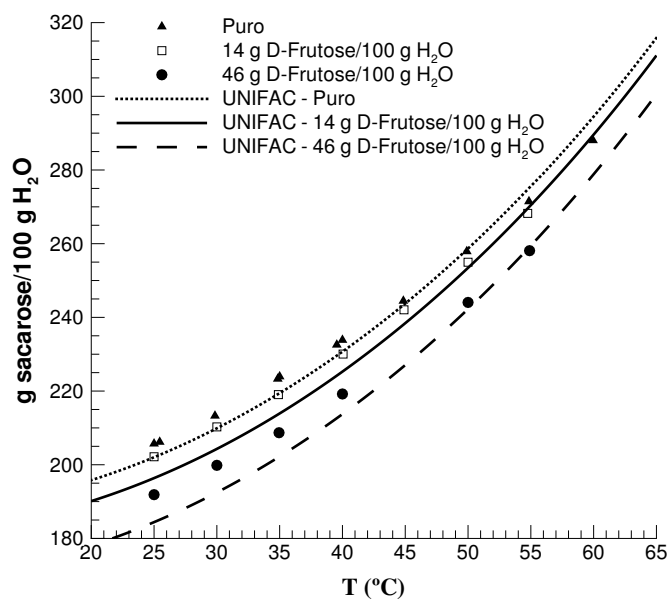


Figura 3.4: Solubilidades da sacarose no sistema ternário, sacarose/H₂O/CaCl₂: comparação dos valores experimentais com os obtidos da literatura e os calculados a partir do modelo UNIQAC.

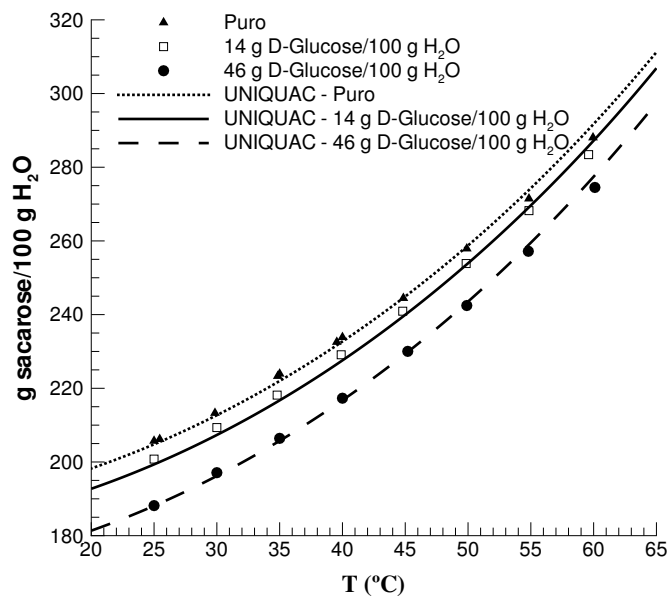


(a)

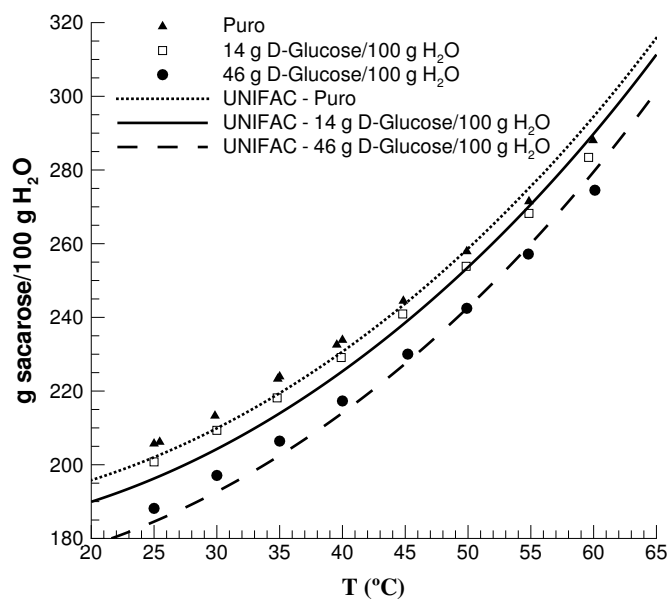


(b)

Figura 3.5: Solubilidades da sacarose no sistema ternário, sacarose/H₂O/D-frutose: comparação entre os valores experimentais e os calculados a partir dos modelos UNIQUAC (a) e UNIFAC (b).



(a)



(b)

Figura 3.6: Solubilidades da sacarose no sistema ternário, sacarose/H₂O/D-glucose: comparação entre os valores experimentais e os calculados a partir dos modelos UNIQUAC (a) e UNIFAC (b).

Tabela 3.6: Solubilidades experimentais da sacarose no sistema ternário, sacarose/H₂O/D-frutose, a diferentes temperaturas.

g D-frutose/100 g H ₂ O	T(°C)	g sacarose/100 g H ₂ O	D_r (%)	
			UNIQUAC	UNIFAC
14	25.0	202.2	0.28	2.81
	30.0	210.3	0.51	2.78
	34.9	219.0	0.48	2.37
	40.1	230.0	0.59	1.98
	44.9	242.1	0.75	1.60
	50.0	255.0	0.37	0.58
	54.8	268.2	-0.09	-0.52
46	25.0	191.9	-1.62	3.85
	30.0	199.8	-1.12	3.65
	35.0	208.7	-0.81	3.12
	40.0	219.2	-0.50	2.48
	50.0	244.1	-0.22	0.75
	54.9	258.1	-0.33	-0.36

adoptado, assim como todos os cuidados tidos em consideração na projecção da célula de equilíbrio permitiram obter resultados de elevado rigor, associados a uma rápida determinação. A eficaz agitação da solução associada a uma leitura online da concentração de sólidos dissolvidos e um bom controlo da temperatura permitiram reduzir o tempo para a obtenção das solubilidades da sacarose nos sistemas estudados de aproximadamente 2 meses (Peres, 1998), para 5 horas.

No que se refere à análise comparativa entre os resultados experimentais e os valores previstos pelos modelos UNIQUAC e UNIFAC podemos inferir que o modelo UNIQUAC representa com maior rigor os resultados experimentais obtidos neste trabalho. O desvio absoluto médio verificado entre o modelo UNIQUAC e os valores experimentais é inferior a 0.6 %, em todos os sistemas em estudo. Assim, o modelo a utilizar na previsão dos coeficientes de actividade para uma correcta quantificação das actividades da sacarose nos sistemas em estudo será o UNIQUAC.

Conclui-se também que a solubilidade da sacarose aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da concentração das impurezas em solução. A impureza CaCl₂ tem um maior efeito na solubilidade da sacarose em comparação com as restantes.

Tabela 3.7: Solubilidades experimentais da sacarose no sistema ternário, sacarose/H₂O/D-glucose, a diferentes temperaturas.

g D-glucose/100 g H ₂ O	$T(^{\circ}\text{C})$	g sacarose/100 g H ₂ O	D_r (%)	
			UNQUAC	UNIFAC
14	25.0	200.8	0.69	2.15
	30.0	209.3	0.94	2.35
	34.8	218.2	0.82	2.07
	39.9	229.1	0.76	1.73
	44.8	240.9	0.63	1.23
	49.9	253.9	0.16	0.30
	54.9	268.2	-0.33	-0.70
	59.6	283.4	-0.81	-1.70
46	25.0	188.2	0.06	1.90
	30.0	197.1	0.47	2.24
	35.0	206.4	0.35	1.90
	40.0	217.3	0.28	1.50
	45.2	230.0	0.10	0.88
	49.9	242.5	-0.29	0.03
	54.8	257.2	-0.63	-0.82
	60.1	274.5	-1.20	-1.99

Tabela 3.8: Desvios absolutos médios obtidos para os diferentes sistemas, de acordo com o método termodinâmico utilizado.

Sistema	DAM (%)	
	UNQUAC	UNIFAC
Sacarose/H ₂ O	0.54	1.44
Sacarose/H ₂ O/CaCl ₂	0.28	-
Sacarose/H ₂ O/D-Fructose	0.59	2.06
Sacarose/H ₂ O/D-Glucose	0.53	1.47

Capítulo 4

Técnicas e instalações experimentais

Conteúdo do Capítulo

Neste capítulo apresentam-se as duas instalações experimentais utilizadas na obtenção das cinéticas de crescimento e dissolução dos cristais de sacarose à escala laboratorial. Os procedimentos experimentais adoptados nos diferentes cristalizadores, assim como os critérios que orientaram a concepção das diferentes instalações experimentais são descritos ao longo deste capítulo. Descreve-se também a estratégia adoptada na obtenção das velocidades de crescimento e dissolução a partir dos resultados obtidos dos diferentes sistemas. As técnicas laboratoriais referentes à quantificação das impurezas adsorvidas no cristal durante a cristalização são também referenciadas.

4.1 As instalações experimentais

O estudo do crescimento cristalino pode ser feito através do recurso a inúmeras técnicas experimentais. No presente trabalho foram escolhidas duas técnicas, diferenciando-se entre si no tipo de cristalizador adoptado. Assim, os ensaios experimentais de dissolução e crescimento em solução pura e impura foram realizados em dois cristalizadores: leito fluidizado e tipo “batch”.

4.1.1 Cristalizador de leito Fluidizado

O cristalizador de leito fluidizado é habitualmente utilizado na obtenção das velocidades de crescimento. Esta escolha prende-se com o facto das variáveis nucleação e aglomeração poderem ser ignoradas neste tipo de cristalizador, atenuando, desta forma, a sua complexidade.

4.1.1.1 O projecto do sistema de cristalização

O projecto do sistema de cristalização utilizado neste trabalho obedeceu aos seguintes critérios:

- o sistema deve permitir a quantificação da sobressaturação da solução online;
- o controlo da temperatura deve ser eficiente, de modo a que não ocorram variações superiores a $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ na solução, durante o período de cristalização;
- a homogeneidade da solução e da população cristalina deve ser verificada em todo o cristalizador;
- o cristalizador deve ser transparente para permitir a monitorização visual da mistura durante a cristalização;
- todo o sistema deve resistir a variações de temperaturas entre 10 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A unidade de cristalização que respeita as especificações anteriores está representada na Figura 4.1.

Esta unidade é constituída essencialmente por um reservatório de 4.5 L , onde se encontra a solução mãe e um cristalizador de leito fluidizado (500 mL). As soluções são preparadas a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ dissolvendo-se açúcar branco refinado em água ultrapura. Quando se pretende obter uma solução com uma determinada concentração de impureza, esta é adicionada ao sistema antes da introdução do açúcar, de forma a que a sua completa dissolução seja assegurada.

A sobressaturação do sistema é obtida por arrefecimento da solução para a temperatura desejada ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este arrefecimento é controlado, de modo a verificar-se um decréscimo

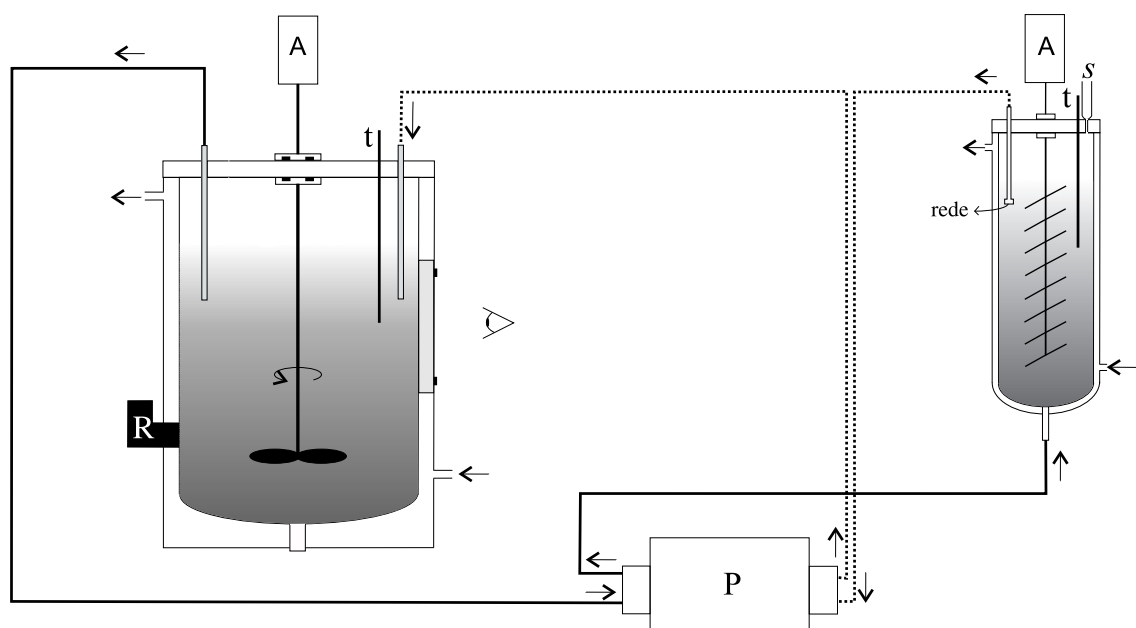


Figura 4.1: Esquema da unidade experimental utilizando um cristalizador de leito fluidizado. A - agitador; P - bomba peristáltica; R - refractómetro; s - vaso das sementes; t - sensor de temperatura (PT100).

da temperatura de $10^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, evitando-se assim a nucleação. Depois de se atingir a temperatura desejada, a solução mãe abandona o reservatório à velocidade de $65\text{ mL}/\text{min}$ controlada por uma bomba peristáltica. Este fluxo foi escolhido de modo a obter-se a suspensão dos cristais no cristalizador. A solução entra então no cristalizador, onde a temperatura é mantida a $35.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. O cristalizador de leito fluidizado é feito de vidro e encontra-se representado na Figura 4.2 (a). Este cristalizador contém uma rede no topo para aprisionar as sementes. Além do fluxo ascendente da solução mãe, a suspensão dos cristais é ajudada através do recurso à agitação do leito (Guimarães et al., 1995), necessária devido à elevada viscosidade dos sistemas estudados. O agitador pode operar a velocidades até 1400 rpm e foi projectado de modo a dispersar de forma homogênea os cristais no cristalizador. A Figura 4.2 (b) retrata uma imagem mais detalhada do agitador.

Quando a temperatura da solução no cristalizador atinge a temperatura desejada, este é carregado com 5 g de sementes, com um tamanho médio de $780\text{ }\mu\text{m}$, pela abertura s. Após este procedimento os cristais ficam a crescer ou dissolver, durante o tempo estabelecido.

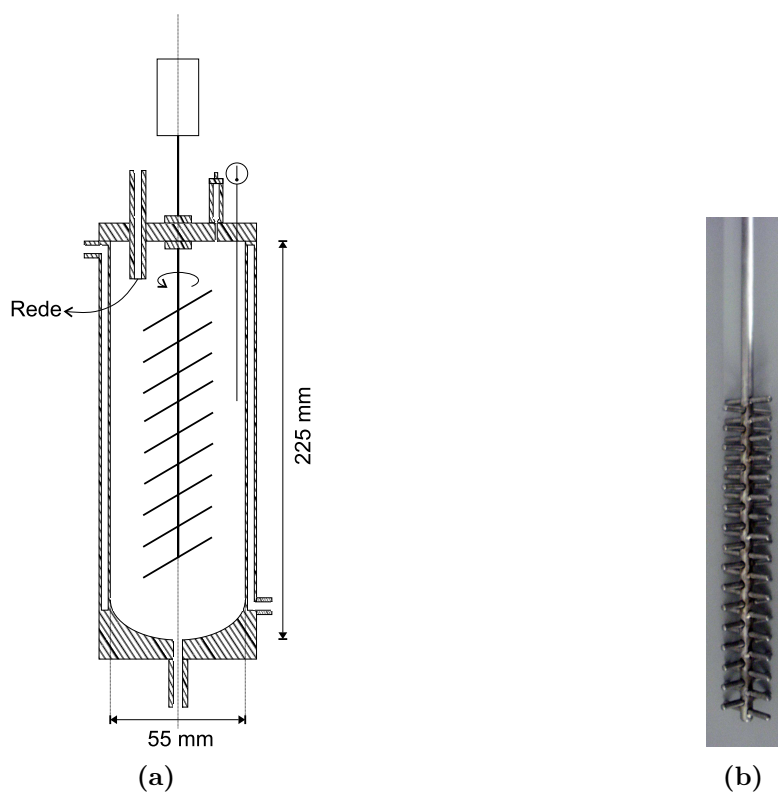


Figura 4.2: Cristalizador de leito fluidizado utilizado nas experiências de crescimento e dissolução (a). Pormenor do agitador usado na homogeneização da solução e população cristalina (b).

No final da experiência, os cristais são filtrados rapidamente e lavados em etanol (99.5%) durante 5 min num banho de ultrasons. Este procedimento é realizado para se eliminar o filme de solução mãe em redor dos cristais. Depois deste tempo os cristais são filtrados, secos e repesados.

As sementes são obtidas por peneiração do açúcar comercial.

A informação da quantidade de sólidos dissolvidos é obtida de modo contínuo por um refractómetro online (Schmidt+Haensch iPR2), cujo a sonda está localizada no reservatório.

4.1.1.2 Determinação das velocidades de crescimento

A velocidade global de crescimento, tal como referida no Capítulo 1, pode ser definida da seguinte forma:

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} \quad (4.1)$$

Como m e A são dados pelas seguintes expressões:

$$m = \alpha \rho_c L^3 \quad (4.2)$$

$$A = \beta L^2 \quad (4.3)$$

a Equação 1.10 toma a seguinte forma:

$$R_G = \frac{\alpha \rho_c}{\beta L^2} \frac{dL^3}{dt} \quad (4.4)$$

onde α e β são, respectivamente, o factor de forma de volume e de superfície. ρ_c é a densidade do sólido e L o tamanho médio dos cristais, num dado instante t .

Se considerarmos α , β e R_G constantes num determinado intervalo de tempo e integrarmos a Equação 4.4 obtemos:

$$R_G = 3 \frac{\alpha \rho_c}{\beta \Delta t} (L_f - L_i) = 3 \frac{\alpha \rho_c L_i}{\beta \Delta t} \left(\frac{L_f}{L_i} - 1 \right) \quad (4.5)$$

A massa inicial, m_i , e final, m_f , das partículas podem ser relacionadas com o seu tamanho, L_i e L_f através da seguinte expressão:

$$\frac{m_f}{m_i} = \left(\frac{L_f}{L_i} \right)^3 \quad (4.6)$$

Das equações 4.5 e 4.6 obtemos a seguinte equação que relaciona a velocidade global de crescimento, R_G , ou de dissolução, R_D , com as massas iniciais e finais dos cristais:

$$R_{G,D} = 3 \frac{\alpha \rho_c L_i}{\beta \Delta t} \left[\left(\frac{m_f}{m_i} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (4.7)$$

Através desta expressão pode-se calcular facilmente a velocidade de crescimento ou dissolução dos cristais num determinado intervalo de tempo Δt , conhecendo a massa inicial e final dos mesmos. α e β tomaram, respectivamente, os valores 0.64 e 4.52 (Guimarães et al., 1995; Bubnik & Kadlec, 1992), ρ_c o valor 1580.5 kg m^{-3} e L_i o valor $780 \text{ }\mu\text{m}$.

A força motriz termodinâmica $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)$ foi expressa segundo a seguinte equação:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \left(\frac{\gamma_i x_i}{\gamma_i^{sat} x_i^{sat}} \right) \quad (4.8)$$

onde x_i e x_i^{sat} são, respectivamente, a fracção molar da sacarose na solução e na saturação. γ_i o coeficiente de actividade da sacarose em solução e γ_i^{sat} o coeficiente de actividade da sacarose na saturação. Estes coeficientes foram calculados segundo o método UNIQUAC apresentado no Capítulo 2.

As velocidades de crescimento ou dissolução foram relacionadas com a força motriz termodinâmica, através das seguintes equações:

$$R_G = K'_G \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{g'} \quad (4.9)$$

$$R_D = K'_D \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{d'} \quad (4.10)$$

onde K'_G e K'_D são, respectivamente, o coeficiente global de crescimento e o coeficiente de transferência de massa no processo de dissolução. g' é a ordem global de crescimento e d' a ordem global de dissolução.

4.1.2 Cristalizador tipo “batch”

O recurso aos cristalizadores tipo “batch” no estudo das cinéticas de cristalização e dissolução da sacarose em sistemas puros e impuros prende-se com a sua proximidade aos cristalizadores industriais.

Fenómenos como a nucleação e aglomeração são característicos neste tipo de cristalizadores, elevando assim a sua complexidade. No presente trabalho tentou-se minimizar a influência destes fenómenos nos resultados obtidos. Esta minimização foi conseguida

através do recurso a um novo cristalizador, projectado para o presente trabalho, e ao conhecimento adquirido ao longo de vários anos pelo grupo de investigação ISR-PSEG¹ na área da cristalização.

4.1.2.1 O cristalizador

O cristalizador tipo “batch” utilizado neste trabalho foi projectado tendo em consideração as seguintes especificações:

- o sistema deve permitir a quantificação da sobressaturação da solução online;
- o cristalizador deve ser suficientemente grande para permitir a presença da sonda do refractómetro. No entanto, o cristalizador deve ser projectado de forma a não existirem zonas de descontinuidade na composição da mistura;
- o controlo da temperatura deve ser eficiente de modo a não se verificar variações superiores a 0.1 °C na solução durante o período de cristalização;
- a homogeneidade da solução e da população cristalina deve ser verificada em todo o cristalizador;
- deve resistir a variações de pressão de modo a poder funcionar em vácuo;
- o interior do cristalizador deve ser totalmente isolado do exterior afim de prevenir a perda de água do sistema por evaporação;
- deve conter um sistema de agitação que não promova a nucleação secundária;
- o cristalizador deve conter uma janela para permitir a inspecção visual da mistura durante a cristalização;
- o cristalizador deve resistir a variações de temperaturas entre 10 e 80 °C.

Na Figura 4.3 encontra-se o projecto e as fotografias do cristalizador utilizado no presente trabalho, o qual respeita as especificações elencadas anteriormente.

¹Institute for Systems and Robotics - Process Systems Engineering Group, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto, Portugal

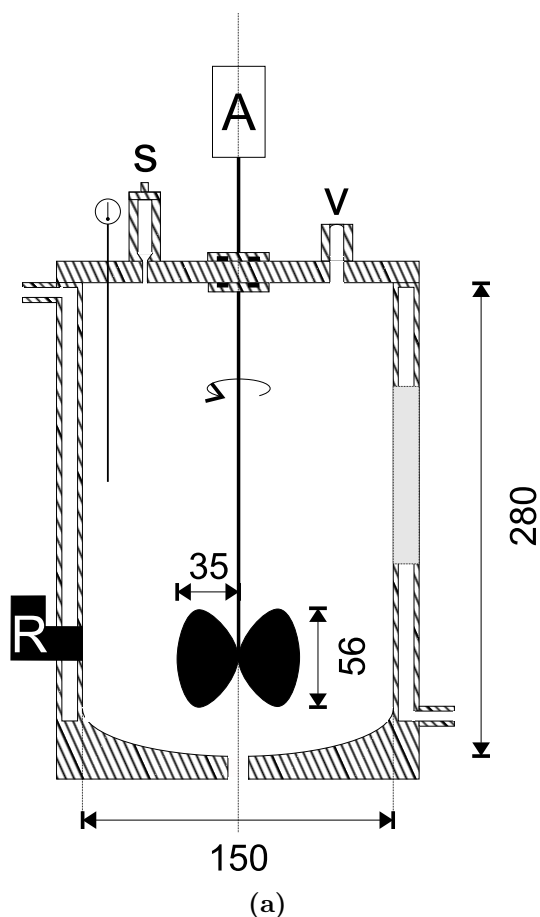


Figura 4.3: Projecto do cristalizador (dimensões em mm) : A - agitador; R - refractómetro; s - vaso das sementes; v - válvula para conexão da bomba de vácuo (a). Fotografias do cristalizador (b).

O cristalizador é encamisado e possui uma capacidade 4.5 L. Foi construído em aço inox com uma janela de vidro temperado, proporcionando, desta forma, a operação não só a elevadas temperaturas, mas também a diferentes pressões, além de permitir a observação directa da solução. O cristalizador tem uma forma cilíndrica e a aresta inferior é arredondada, de modo a evitar a estagnação da solução em determinadas zonas. A homogeneização da solução é conseguida por intermédio da utilização de um agitador magnético, que pode operar a velocidades até 600 rpm. Devido à viscosidade das soluções e, uma vez que a agitação é feita por contacto magnético, entre o agitador da parte interior da tampa e o motor de agitação na parte exterior da mesma, as velocidades superiores a 600 rpm im-

postas no motor de agitação fazem com que esse contacto se quebre, tornando impossível a agitação da solução. No entanto, este sistema de agitação revelou-se bastante eficaz na homogeneização da solução a velocidades inferiores a 600 rpm, além de proporcionar um completo isolamento da parte interior do cristalizador, possibilitando desta forma a operação a diferentes pressões. A hélice que permite a agitação da solução foi projectada por Faria (2001), e apresenta a particularidade de ser constituída por faces planas, de modo a não favorecer a nucleação secundária. Na Figura 4.4 encontram-se algumas fotografias da tampa do cristalizador, onde se pode observar o sistema de agitação acoplado e a particularidade da hélice utilizada. Esta tampa possui seis orifícios. A três destes orifícios estão acoplados, o sensor da temperatura (PT100), a válvula para conexão da bomba de vácuo, e o vaso das sementes. Os restantes três orifícios são de utilização diversa, podendo servir para a colocação de outros sensores no cristalizador ou, por exemplo, permitir a utilização do cristalizador única e simplesmente como um reservatório, como aconteceu nas experiências em leito fluidizado.

O controlo da temperatura da solução é assegurado por um banho termostático provido de refrigeração e aquecimento, que faz circular a água de aquecimento/arrefecimento na camisa do cristalizador. Esta camisa tem um volume de 3 L.

O cristalizador está dotado ainda de um refractómetro online, permitindo assim o acompanhamento do perfil da concentração de sólidos dissolvidos (brix, kg sólidos dissolvidos/kg solução) ao longo do tempo. As medições do brix, em conjunto com a temperatura e o tempo, são registadas num computador recorrendo a um programa desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0 (Faria, 2001).

4.1.2.2 Procedimento experimental

Tal como referido no início deste subcapítulo, a cristalização em cristalizadores tipo “batch” é bastante afectada pela nucleação. A nucleação secundária é o tipo de nucleação com maior relevo nestes cristalizadores. Esta pode ser aparente, verdadeira ou de contacto. Após inúmeras experiências conseguiu-se otimizar um conjunto de parâmetros de modo a evitar a nucleação secundária. Assim, chegou-se à conclusão que a nucleação não se verificava quando a sementeira de 16 g de sementes, com um tamanho médio que pode variar entre 300 e 600 μm , era efectuada a sobressaturações inferiores a 20 g sacarose/100

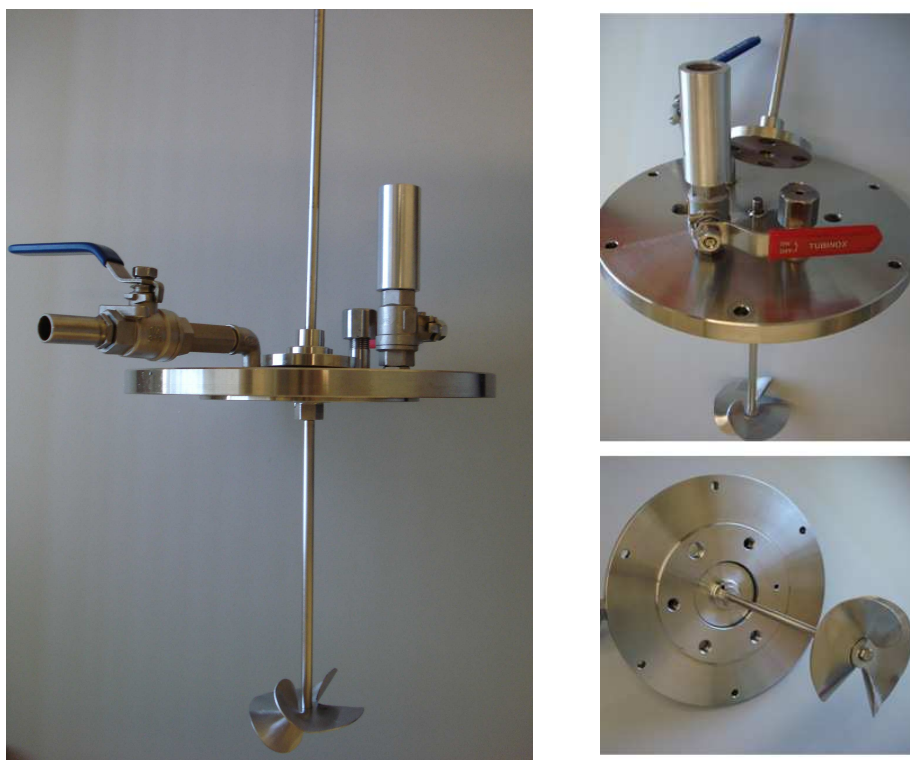


Figura 4.4: Imagens da tampa do cristalizador.

g H₂O ($\frac{\Delta\mu}{RT} = 0.15$). Este estudo foi elaborado em toda a gama de temperaturas utilizadas neste trabalho (25 a 60 °C). No entanto, deve-se salvaguardar que esta conclusão só foi possível depois de se verificar que o efeito de maior relevância na nucleação era provocado pela vaselina utilizada na introdução do refractómetro no cristalizador. Este acoplamento era realizado em todas as experiências, após a lavagem do cristalizador. Para colmatar este efeito o refractómetro passou a ser acoplado, sem vaselina, ao cristalizador, onde permaneceu para as restantes experiências.

O procedimento experimental adoptado neste cristalizador foi:

1. Cálculo das massas dos compostos a introduzir no cristalizador para obter a sobresaturação desejada;
2. Introdução das massas no cristalizador, tendo em atenção, no caso dos sistemas impuros, que as impurezas sejam dissolvidas antes da introdução do açúcar;

3. Aquecimento do sistema para a temperatura de 65 °C;
4. Deixar o sistema em agitação durante, pelo menos, 12 horas;
5. Verificar se a solução se encontra sem cristais;
6. Em caso afirmativo começar o arrefecimento da solução para a temperatura desejada - este arrefecimento foi efectuado com uma variação de temperatura de 10 °C/hora;
7. Quando a temperatura pretendida é alcançada são introduzidos no sistema 16 g de sementes e a aquisição de dados é iniciada;
8. As sementes são deixadas a crescer até que a concentração de sacarose em solução alcance um valor próximo da saturação.

O procedimento descrito anteriormente foi utilizado na obtenção das curvas de crescimento. No que se refere às velocidades de dissolução estas foram determinadas introduzindo 100 g de água ultrapura, à temperatura de trabalho, no cristalizador, após o período de crescimento. O sistema atinge desta forma a subsaturação conduzindo à dissolução da massa cristalizada, obtendo-se assim as respectivas velocidades. Estas experiências de dissolução foram muito mais rápidas em comparação com as experiências precedentes de cristalização. Normalmente, a saturação do sistema é atingida em aproximadamente 4 horas.

4.1.2.3 Determinação das velocidades de crescimento

Um exemplo dos perfis da concentração de sacarose durante as experiências de crescimento e dissolução encontra-se na Figura 4.5.

A partir da variação da concentração de sacarose em solução foi possível calcular de modo contínuo a massa cristalizada durante o ensaio. Os respectivos perfis são apresentados na Figura 4.6.

Baseado nesta informação foi possível calcular a velocidade de crescimento. Num dado intervalo de tempo Δt , no qual a massa de cristais aumenta de m_t para $m_{t+\Delta t}$, a velocidade

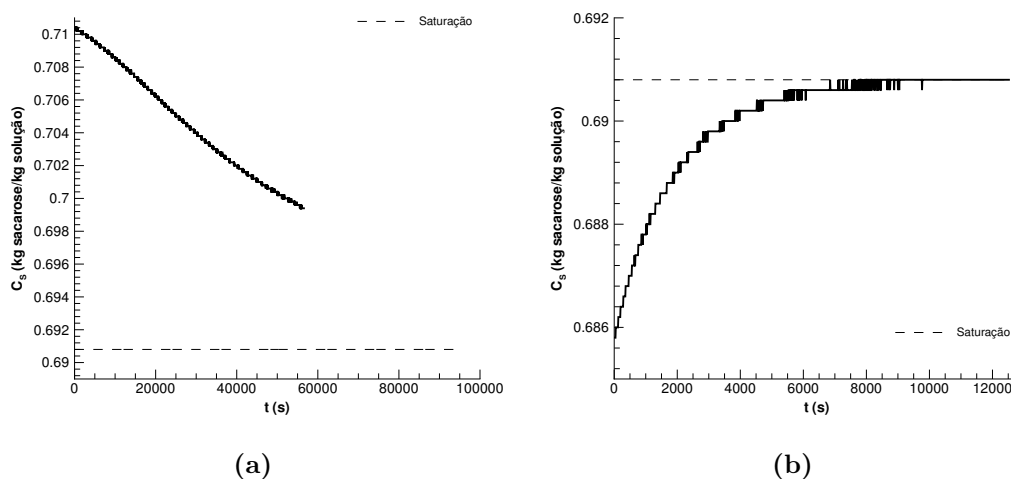


Figura 4.5: Exemplo da evolução da concentração de sacarose em solução, C_s , durante o crescimento (a) e dissolução (b).

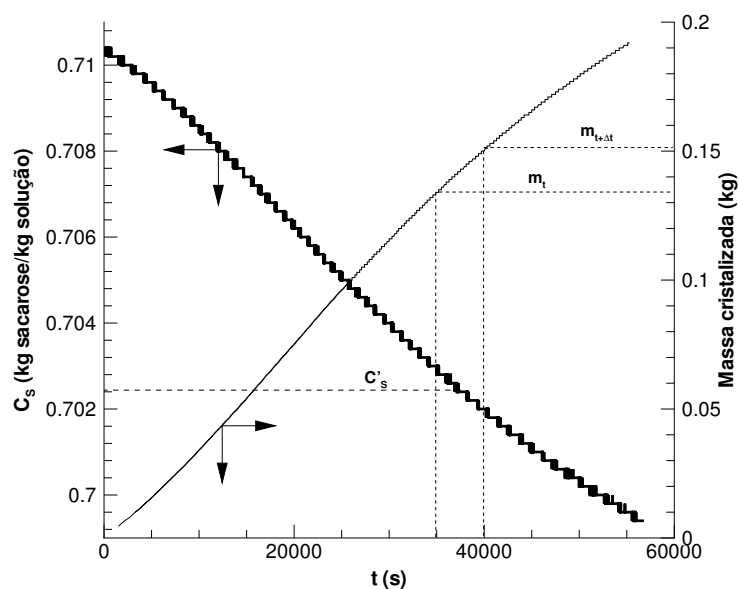


Figura 4.6: Dados experimentais usados na obtenção das velocidades de crescimento. Evolução da massa de cristais e da concentração da sacarose durante uma experiência de crescimento.

média de crescimento (R_G) é dada por:

$$R_G = 3 \frac{(\alpha \rho_c)^{2/3}}{N^{1/3} \beta} \frac{\Delta m^{1/3}}{\Delta t} \quad (4.11)$$

O número de cristais, N , dentro do cristalizador, é dado pelo rácio entre a massa de sementes, m_0 , e a massa de um cristal simples, com um tamanho correspondente ao tamanho médio das sementes (L_0) (Guimarães et al., 1995):

$$N = \frac{m_0}{\alpha \rho_c L_0^3} \quad (4.12)$$

O número dos cristais dentro do cristalizador é considerado constante durante as experiências, uma vez que não é admitido ocorrer significativa nucleação ou aglomeração. Na Figura 4.7 é apresentado um exemplo da distribuição de tamanhos antes e depois do crescimento das sementes. Como se pode observar não ocorreu significativa nucleação nem aglomeração durante o ensaio.

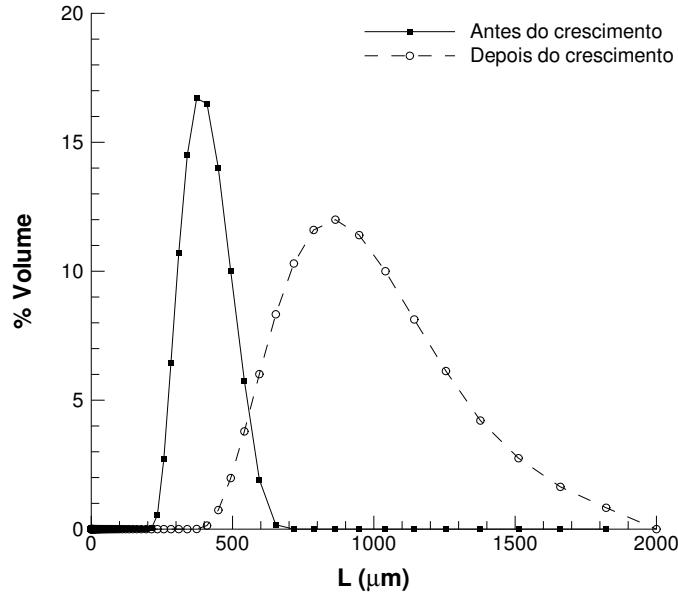


Figura 4.7: Exemplo da distribuição de tamanho das sementes obtidas por difracção laser (Coulter LS 230).

A força motriz termodinâmica foi calculada segundo a Equação 4.8 no intervalo de tempo Δt , considerando a concentração média de sacarose, C'_s , nesse intervalo e os coeficientes de actividade calculados de acordo com o modelo UNIQUAC. A sobressaturação foi relacionada com as velocidades de crescimento ou dissolução segundo as equações 4.9 e 4.10, respectivamente.

4.2 Técnicas experimentais para quantificação da impureza adsorvida

As experiências realizadas com impurezas visaram não só o estudo da influência destas nas velocidades de crescimento, mas também a sua afinidade com o cristal. A quantificação da impureza incorporada nos cristais de sacarose em diferentes sistemas foi realizada recorrendo a diferentes técnicas analíticas, consoante a impureza em estudo. No entanto, devido aos cristais serem obtidos por filtração e serem provenientes de soluções com elevados índices de viscosidade é necessário fazer uma afinação dos cristais antes da análise quantitativa da impureza incorporada. Esta afinação é realizada para eliminar o filme de solução mãe que se forma durante o processo de filtração, em redor dos cristais.

4.2.1 O processo de afinação

O processo de afinação dos cristais passa por:

1. **Rápida filtração:** Quanto menor for o tempo de contacto entre a solução mãe e o cristal durante a filtração, menor será a espessura do filme;
2. **Recolha dos cristais:** Os cristais obtidos (± 10 g, no caso dos ensaios em “batch”) são colocados num frasco com etanol (99.5%);
3. **Agitação dos cristais através de ultrasons:** Após vários ensaios conclui-se que a utilização dos ultrasons assegura uma eficaz remoção do filme em redor do cristal. A agitação decorria durante 5 min;

4. **Nova filtração e secagem:** Depois da passagem pelos ultrasons, estes cristais são novamente filtrados e posteriormente secos por uma corrente de ar quente.

4.2.2 Técnicas analíticas

As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho foram:

1. **Titulação potenciométrica:** Os cristais provenientes de diferentes condições experimentais são analisados potenciometricamente com vista a calcular a quantidade de cloretos existentes nestes. Grosso modo, o recurso às titulações potenciométricas surge quando os indicadores visuais, característicos das titulações volumétricas, se tornam ineficazes na detecção do ponto de equivalência. Estas titulações (potenciométricas) caracterizam-se pela determinação do ponto de equivalência a partir da medição do potencial de um eléctrodo indicador relativamente a um eléctrodo de referência, em função do volume de titulante adicionado. Como a localização do ponto de equivalência é imune aos erros pessoais inerentes à visualização da mudança de cor de um indicador, as titulações potenciométricas constituem um dos métodos analíticos mais exactos, já que se baseiam na elevada variação de potencial que ocorre no ponto de equivalência (Gonçalves, 1996). Na realização destas titulações foi usado um titulador automático Metrohm 702 SM Titrino associado a um eléctrodo Ag/0.. 70 °C KNO₃Sat da mesma marca. O procedimento experimental consistia essencialmente na pesagem rigorosa de, aproximadamente, 5 g de cristais e na dissolução destes em 40 mL de água vertidos num copo de 50 mL. Após este procedimento, a solução era titulada com uma solução de AgNO₃ sob forte agitação, de modo a evitar a deposição de cloreto de prata no eléctrodo;
2. **HPLC:** Para quantificar a impureza D-frutose ou D-glucose incorporada nos cristais de sacarose, após o seu crescimento em solução contendo este tipo de impurezas, foi usada a cromatografia líquida de alta pressão (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). A fase móvel utilizada na coluna (LiChrospher 100 NH₂, 5 μ m) era constituída por: 80 % (v/v) acetonitrilo (C₂H₃N 99.8 % VWR) + 20 % (v/v) H₂O. Para desgaseificar esta solução foi necessário borbulhar hélio na mesma, durante 10 min. As amostras para análise eram obtidas por dissolução de 3 g de cristais em

1 L de H_2O . Uma amostra superior a 3 g provoca a saturação da coluna. O detector utilizado neste procedimento foi o SEDEX 55 (S.E.D.E.R.E, França).

Capítulo 5

O passo difusivo no crescimento

Conteúdo do Capítulo

O coeficiente de transferência de massa durante o crescimento cristalino (k_d) é de difícil quantificação. Todavia uma forma clássica de prever o valor de k_d consiste em admitir que o passo de difusão é semelhante ao fenómeno da dissolução, considerando-se $k_d=K_D$. No entanto, esta aproximação pode ser deveras grosseira, uma vez que as soluções sobressaturadas e subsaturadas têm propriedades muito distintas, sobretudo se o soluto for muito solúvel, como é o caso da sacarose. Nestas condições, a quantificação de k_d é calculada através da experimentação e dos modelos teóricos. No presente capítulo, os modelos TSM e CSM são aliados às experiências de crescimento da sacarose em regime químico e difusional para quantificar k_d . Os ensaios decorreram num cristalizador de leito fluidizado a 35.0 °C.

5.1 Introdução

O processo de transferência de massa assume um papel preponderante no crescimento cristalino a partir de soluções. Quando a resistência à transferência de massa é elevada, as alterações induzidas na hidrodinâmica da solução provocam um impacto directo nas cinéticas de cristalização. Normalmente, a transferência de massa no passo difusivo é as-

sumida como um processo inverso da dissolução, contudo esta aproximação pode conduzir a erros substanciais, sobretudo quando o soluto é muito solúvel. Sendo a solubilidade da sacarose em água muito elevada, como se depreende dos resultados apresentados no Capítulo 3, o cálculo do k_d implica o recurso aos modelos teóricos e aos resultados experimentais conseguidos em regime cinético e difusional.

Os cristais de sacarose apresentam velocidades de dissolução muito superiores às de crescimento, facto que sugere que o processo de cristalização não é única e simplesmente um processo difusivo.

Segundo o modelo das duas etapas (TSM) o crescimento cristalino a partir de soluções é o resultado de um processo em série, que envolve primeiro a difusão do soluto do seio da solução para a interface cristal-solução (passo difusional) e, posteriormente, a integração do soluto na rede cristalina designado de passo cinético ou passo de reacção à superfície. Como estes dois mecanismos (difusão em volume e integração superficial) são processos em série, o mais lento controlará o crescimento. Segundo o modelo TSM, a velocidade de crescimento é dada pela equação a seguir citada (ver Capítulo 1):

$$\frac{R_G}{k_r \Delta C^r} = \left[1 - \frac{R_G}{k_d \Delta C} \right]^r \quad (5.1)$$

A previsão da predominância do controle pela difusão ou pela integração no crescimento cristalino pode basear-se no conceito de factor de efectividade (η), proposto por Garside (1971). Esta grandeza é definida como a razão entre a velocidade global de crescimento experimental e a esperada na ausência de resistência difusional ($R_G|_{quimico}$):

$$\eta = \frac{R_G}{R_G|_{quimico}} = \frac{K_G \Delta C^g}{k_r \Delta C^r} \quad (5.2)$$

Considerando a Equação 5.1, a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\eta = (1 - h \eta)^r \quad (5.3)$$

onde

$$h = \frac{k_r \Delta C^r}{k_d \Delta C} \quad (5.4)$$

De acordo com o modelo dos passos concorrentes (CSM) o crescimento cristalino é um processo que se realiza em três etapas: difusão em volume, adsorção do soluto, e integração das unidades adsorvidas na malha cristalina. As duas primeiras etapas ocorrem em simultâneo e concorrentemente, ao longo do filme estagnado em redor da partícula (Martins & Rocha, 2006a; Martins, 2006). O factor de efectividade dado por este modelo é definido como:

$$\eta_c = \frac{R_G}{k'_{re} \Delta C^{r'}} = \frac{2}{\phi_g} \left\{ \frac{1}{\tanh(\phi_g)} - \frac{1}{\sinh(\phi_g)} \right\} \quad (5.5)$$

onde

$$\phi_g = \sqrt{\frac{2}{r+1} \frac{k_{re}}{k'_d} \Delta C^{r'-1}} \quad (5.6)$$

O significado do factor de efectividade é o mesmo, independentemente, se o modelo considerado é TSM (η) ou o CSM (η_c). O que diferencia os dois modelos é o modo como as diferentes variáveis e parâmetros influenciam este factor e, conseqüentemente, como afectam a velocidade de crescimento.

Considerando o “Damköhler number” (Da), definido como a razão entre a velocidade de crescimento na ausência de resistências difusionais (regime químico ou cinético) e a velocidade puramente difusional (R_d) (Mullin, 2001):

$$Da = \frac{(R_G|_{quimico})}{R_d} \quad (5.7)$$

as equações 5.3 e 5.5 tomam as seguintes formas, respectivamente:

$$\eta = (1 - Da \eta)^r \quad (5.8)$$

$$\eta_c = \frac{2}{\sqrt{2Da}} \left\{ \frac{1}{\tanh(\sqrt{2Da})} - \frac{1}{\sinh(\sqrt{2Da})} \right\} \quad (5.9)$$

Convém salientar que, no caso do CSM (Martins & Rocha, 2006b):

$$\phi_g = \sqrt{2Da} \quad (5.10)$$

Na Figura 5.1 encontra-se representado o factor de efectividade dado pelas equações 5.8

e 5.9.

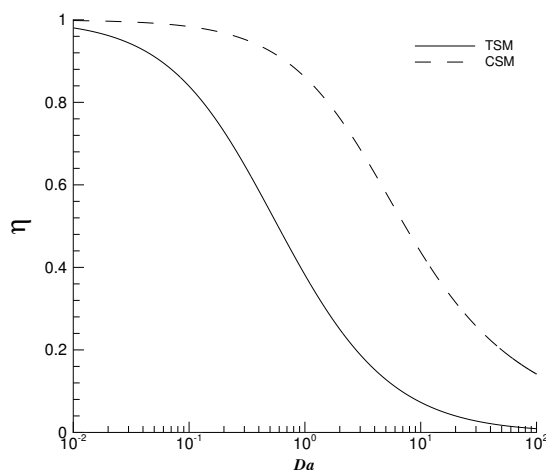


Figura 5.1: Influência do “Damköhler number” no factor de efectividade, de acordo com a Equação 5.8 (TSM) para $r=2$ e a Equação 5.9 (CMS).

Como se pode inferir da observação da Figura 5.1, o modelo TSM apresenta uma sensibilidade superior às alterações nos coeficientes de transferência de massa em comparação com o modelo CSM.

Para quantificar k_d foram utilizados neste trabalho os dois modelos teóricos, TSM e CSM, em conjunto com as experiências de crescimento da sacarose em regime químico e difusional.

5.2 Experiências e resultados

As velocidades de crescimento e dissolução dos cristais de sacarose foram medidas a 35.0 ± 0.1 °C num cristalizador de leito fluidizado (500 mL), descrito no capítulo anterior. O procedimento experimental descrito na Secção 4.1.1.1 foi o adoptado neste estudo. O tempo de cristalização e dissolução foram, respectivamente, de 60 e 20 min. Para se obter distintos regimes de crescimento, o agitador acoplado ao cristalizador foi operado a diferentes velocidades.

Na Figura 5.2 encontram-se representados os aumentos relativos das velocidades de crescimento e dissolução consoante a velocidade de agitação. Neste procedimento foram tidos como referência os valores das velocidades de dissolução e crescimento obtidos a 200 rpm. Estas velocidades foram conseguidas às sobressaturações, definidas em termos de força motriz termodinâmica, 0.250 (crescimento) e 0.023 (dissolução).

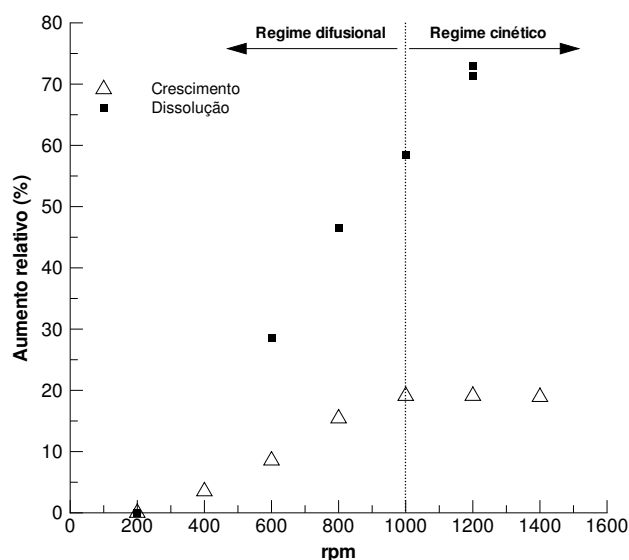
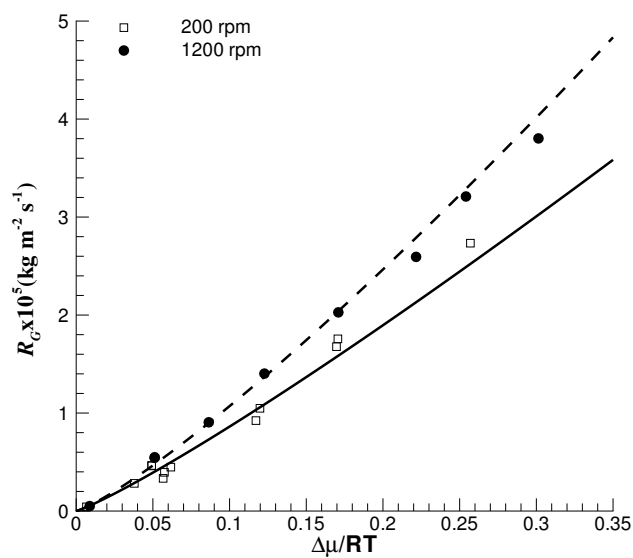


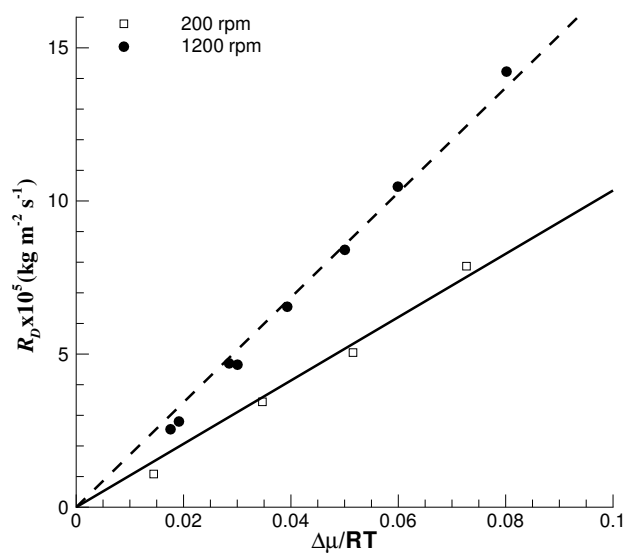
Figura 5.2: Aumento relativo das velocidades de crescimento e dissolução consoante a velocidade de agitação.

Da observação da Figura 5.2 podemos inferir que quando a velocidade de agitação ultrapassa as 1000 rpm, as cinéticas de crescimento deixam de ser influenciadas pelas alterações induzidas na hidrodinâmica da solução. Esta dedução consubstancia o designado regime cinético. O mesmo não acontece quando ocorre a uma velocidade de agitação inferior. Nestas condições, o passo difusivo torna-se preponderante na determinação das velocidades de crescimento. Para obter o coeficiente de transferência de massa no passo difusivo foram realizadas experiências de crescimento em regime cinético e difusional. Para tal, as velocidades de agitação do meio foram fixadas em 1200 e 200 rpm. As velocidades de dissolução ocorreram às mesmas velocidades de agitação.

Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 5.3.



(a)



(b)

Figura 5.3: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador de leito fluidizado a $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ e a diferentes velocidades de agitação.

As velocidades de crescimento e dissolução foram calculadas segundo a Equação 4.7 e relacionadas com a força motriz termodinâmica, através das seguintes equações:

$$R_G = K'_G \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{g'} \quad (5.11)$$

$$R_D = K'_D \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{d'} \quad (5.12)$$

Na Tabela 5.1 encontram-se as equações que melhor descrevem os resultados experimentais. Neste processo foi usado o método dos mínimos quadrados.

Tabela 5.1: Equações das velocidades globais de crescimento e dissolução a diferentes velocidades de agitação.

1200 rpm	$R_G = 17.09 \times 10^{-5} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{1.20}$ $R_D = 171.21 \times 10^{-5} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{1.14}$
200 rpm	$R_G = 11.83 \times 10^{-5} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{1.14}$ $R_D = 103.42 \times 10^{-5} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{1.14}$

A velocidade de crescimento na ausência de resistência difusional é então dada por:

$$R_G|_{quimico} = 17.09 \times 10^{-5} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{1.20} \quad (5.13)$$

ou

$$\frac{R_G|_{quimico}}{\rho_c} = 1.082 \times 10^{-7} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{1.20} \quad (5.14)$$

onde ρ_c é a densidade do cristal de sacarose (1580.5 kg m^{-3}). Assim, conhecendo-se a velocidade de crescimento em regime químico é possível determinar o factor de efectividade a diferentes sobressaturações numa experiência com limitações difusionais, como é o caso da curva obtida a 200 rpm.

$$\eta_c \text{ ou } \eta = \frac{R_G}{R_G|_{quimico}} = \frac{(11.830 \times 10^{-5} / \rho_c)}{1.082 \times 10^{-7} \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{(1.20-1.14)}} \quad (5.15)$$

A variação do factor de efectividade, de acordo com a Equação 5.15 encontra-se repre-

sentada na Figura 5.4.

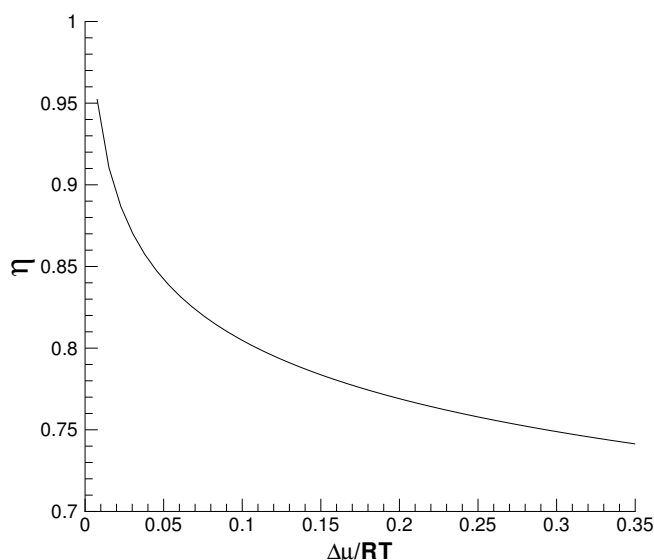


Figura 5.4: Variação do factor de efectividade em função da sobressaturação, de acordo com a Equação 5.15.

A partir da observação da Figura 5.4 pode-se afirmar que a resistência difusional aumenta com a sobressaturação do sistema. Este comportamento era esperado, uma vez que o aumento da sobressaturação é acompanhado por um aumento da viscosidade do sistema (Figura 5.5).

Conhecendo o factor de efectividade torna-se possível a obtenção do valor Da , de acordo com os modelos em estudo. Para esse fim foram usadas as equações 5.8 (TSM) e 5.9 (CSM).

Recorrendo à definição de “Damköhler number” traduzida pela Equação 5.7 e às equações 5.4 (TSM) e 5.6 (CSM) foi possível obter a variação do coeficiente de transferência de massa, durante o crescimento à velocidade de 200 rpm. Os valores obtidos, de acordo com o modelo utilizado, encontram-se representados na Figura 5.6. Nesta figura é apresentado também o valor do coeficiente de transferência de massa na dissolução (K_D), conseguido neste trabalho.

Como podemos inferir da observação da Figura 5.6, o coeficiente de transferência de

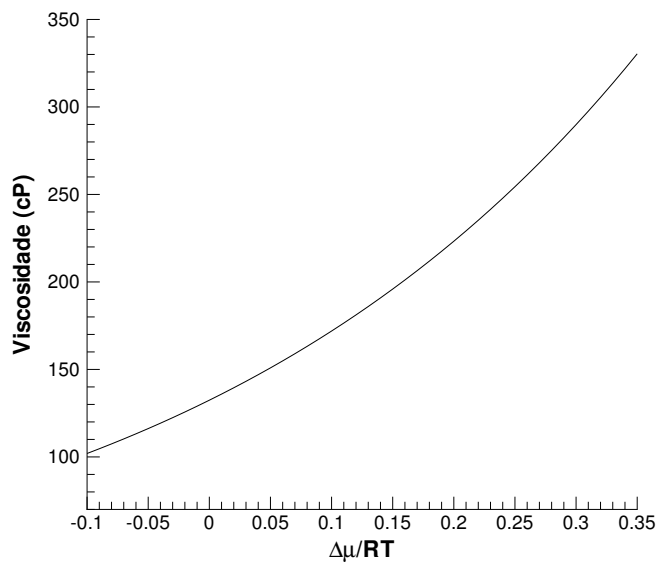


Figura 5.5: Variação da viscosidade da solução de sacarose a 35 °C em função da força motriz termodinâmica (R. S. Norrish, 1967).

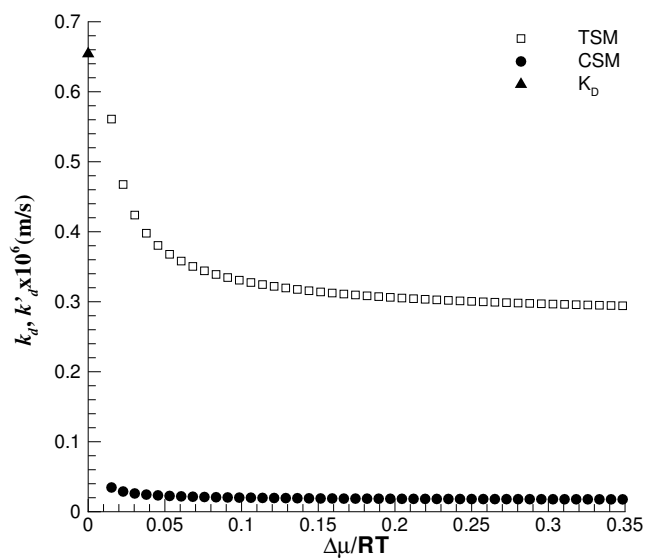


Figura 5.6: Variação do coeficiente de transferência de massa durante o crescimento em função da força motriz termodinâmica.

massa, obtido por ambos os modelos, diminui com o aumento da força motriz. No entanto, o modelo TSM parece descrever de uma forma mais realista o perfil da variação do coeficiente de transferência de massa no crescimento, já que o modelo CSM apresenta uma discrepância significativa entre os valores de transferência de massa na dissolução e no crescimento. O modelo CSM baseia-se na existência de um filme em redor do cristal durante o crescimento formado por inúmeras moléculas adsorvidas. Este filme pode funcionar como uma barreira adicional ao processo de difusão, daí a elevada diferença entre k'_d e K_D obtida por este modelo. No entanto, estes valores não parecem corresponder à realidade do sistema em estudo. Guimarães et al. (1995) encontrou o valor de k_d igual a 1.72×10^{-6} m/s à temperatura de 40 °C para o mesmo cristalizador e tamanho de sementes utilizados neste trabalho. Este valor encontra-se na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelo modelo TSM.

É de realçar que a igualdade $k_d = K_D$ assumida em inúmeros trabalhos não foi verificada no presente estudo. Este resultado não era totalmente inesperado, dada a especificidade das soluções aquosas de açúcar (elevada solubilidade, elevada viscosidade, etc.). A razão verificada entre k_d ou k'_d e K_D , segundo as equações 5.16 (TSM) e 5.17 (CSM), a diferentes forças motrizes, encontra-se representada na Figura 5.7.

Segundo os resultados obtidos prevê-se uma diminuição média de $2\times$ e $30\times$ no coeficiente de transferência de massa durante o crescimento em relação à dissolução, de acordo com o modelo TSM e CSM, respectivamente.

$$\omega = \frac{k_d}{K_D} \quad (5.16)$$

$$\omega' = \frac{k'_d}{K_D} \quad (5.17)$$

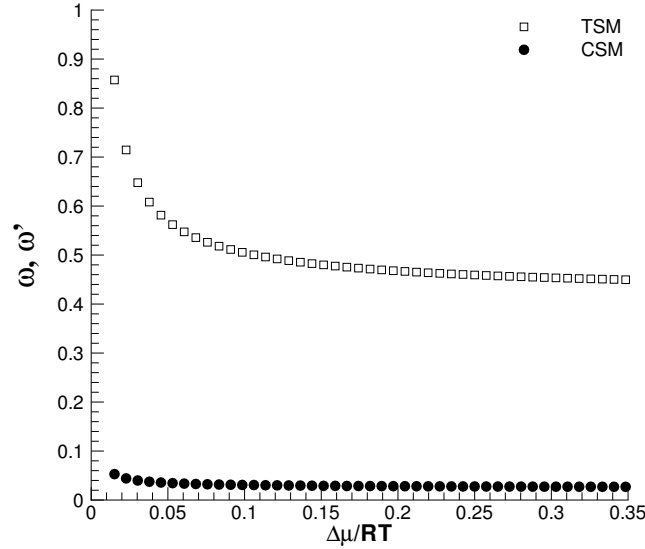


Figura 5.7: Variação de ω (Equação 5.16) e ω' (Equação 5.17) em função da força motriz termodinâmica.

5.3 Conclusão

No presente trabalho foi possível quantificar o coeficiente de transferência de massa no passo difusivo, recorrendo aos modelos TSM e CSM. Ambos os modelos prevêem uma diminuição deste coeficiente com a sobressaturação, além de uma desigualdade entre este e o coeficiente obtido no processo de dissolução. Apesar da igualdade das conclusões obtidas pelos dois modelos, o modelo TSM parece fornecer valores mais realistas para este coeficiente. Ao passo que o modelo CSM prevê um aumento de aproximadamente $30\times$ da resistência difusional no crescimento em comparação com a dissolução, o modelo TSM prevê apenas um aumento de $2\times$. Os valores obtidos por este modelo encontram-se na mesma ordem de grandeza do valor retirado da literatura.

Conclui-se também que, devido à desigualdade verificada entre k_d ou k'_d e K_D , o passo de difusão não é idêntico ao fenómeno de dissolução. No processo de crescimento, as resistências difusionais estão associadas não só às propriedades da solução mas também a outras resistências provocadas pelo próprio processo de crescimento, tais como: contra-difusão do solvente e formação de camadas de moléculas adsorvidas junto ao cristal, entre

outras.

Capítulo 6

Efeito da rugosidade superficial do cristal na velocidade de crescimento

Conteúdo do Capítulo

O efeito da rugosidade superficial na velocidade de crescimento do cristal de sacarose foi investigado a 35°C utilizando para tal um cristalizador de leito fluidizado e um cristalizador tipo “batch”. Os resultados mostram que as velocidades de crescimento dependem do tempo de cristalização. A velocidade de crescimento global decresce de modo contínuo com o tempo até atingir um valor constante, que corresponde a um decréscimo de 40 %, considerando as experiências com duração de 13 min e 63 min no cristalizador de leito fluidizado. O decréscimo das velocidades de crescimento com o tempo de contacto entre os cristais e a solução sobressaturada foi interpretado de acordo com o aumento da rugosidade superficial dos cristais.

As imagens obtidas no microscópio electrónico (IME) mostram que a rugosidade superficial dos cristais aumenta significativamente com o tempo de residência e a sobressaturação da solução.

A rugosidade observada parece ser o resultado da integração defeituosa de “clusters” em crescimento na superfície do cristal. Os resultados do cristalizador tipo “batch” mostram que a rugosidade superficial actua como uma forte impureza na cristalização. Os resultados foram interpretados à luz do modelo de

Kubota-Mullin.

6.1 Introdução

A variação das propriedades das partículas sólidas nas soluções sobressaturadas é provavelmente o factor mais importante na dispersão das velocidades de crescimento (DVC). Este fenómeno, bem conhecido nos processos de cristalização, refere-se ao facto de cristais individuais do mesmo tamanho e material nas mesmas condições experimentais crescerem a velocidades diferentes.

É conhecido da literatura que a origem da DVC está na integração de superfície. Os mecanismos inicialmente propostos envolvem uma quantidade variável de rugosidade superficial à escala molecular entre diferentes cristais. Esta variação é devida à variabilidade da concentração de deslocações em parafuso na superfície dos cristais. De acordo com o modelo BCF (Burton et al., 1951) a velocidade de crescimento de um cristal individual está directamente relacionada com o número de deslocações em parafuso presente na sua superfície. Contudo, a mesma opinião não é partilhada por Ristic' et al. (1988). Estes autores mostraram que a DVC não ocorre devido ao número variável de deslocações nos sectores de crescimento, mas está relacionada com a perfeição de toda a malha cristalina desse cristal. Em cristais de cloreto de sódio foi detectada uma clara tendência para a redução da velocidade de crescimento com o aumento da deformação da malha cristalina. Esta relação foi também observada por outros autores para diferentes sistemas. Mitrovic' (1995) concluiu que a DVC em cristais do sal Rochelle não pode ser explicada pelas deslocações na estrutura dos cristais. Zacher & Mersmann (1995) ao estudarem a influência da deformação induzida na malha cristalina no comportamento do crescimento dos cristais de potássio de alumínio encontraram as mesmas conclusões obtidas por Ristic' et al. (1988). Ambos os trabalhos (Mitrovic' (1995) e Zacher & Mersmann (1995)) sugerem que a DVC pode ser explicada se for considerada a deformação da malha cristalina do cristal. Contudo, a relação entre o “mosaic spread” (medida da organização da malha cristalina) e o crescimento dos cristais ainda está envolta em discussão.

Harding et al. (1992) e Herden & Lacmann (1997) discordam da teoria proposta por Ristic' et al. (1988). Harding et al. (1992) procederam ao estudo de cristais pequenos (5-

200 μm) de dihidrogeno fosfato de amónio, cloreto de sódio e sacarose de modo a investigar as conclusões obtidas por Ristic' et al. (1988). Neste estudo, não foi encontrada nenhuma relação entre a velocidade de crescimento e o “mosaic spread” das diferentes estruturas. Os autores sugerem assim que nos trabalhos de Ristic' et al. (1988) os danos provocados pela radiação de raio-x de difracção Laue nos cristais, devido a altas doses de radiação utilizadas, podem ter sido mal interpretados como “mosaic spread” indicando desta forma a deformação da malha cristalina. Uma outra explicação foi avançada por Herden & Lacmann (1997) ao não encontrarem nenhuma correlação entre faces específicas de crescimento dos cristais de KNO_3 e a qualidade Laue. Segundo estes autores, o facto de a qualidade Laue ser determinada para todo o cristal e a velocidade de crescimento ser específica de cada face e estar relacionada com as características da superfície podem explicar os resultados obtidos nos trabalhos anteriores.

Tanneberger et al. (1996) ao estudarem a influência de alterações pulsares da sobressaturação no crescimento do potássio de alumínio concluíram que a velocidade de crescimento aumenta ou diminui consoante o aumento ou diminuição da sobressaturação, no entanto, a velocidade não retorna ao valor anterior depois da segunda alteração na sobressaturação. Os autores sugerem que este comportamento se deve à formação de inclusões no cristal. Estas inclusões que podem ser à escala macroscópica, nanométrica ou mesmo molecular, podem induzir “stress” ou formação de deslocações que provocam a dispersão das velocidades de crescimento.

A sobressaturação e as impurezas são dois factores que podem aumentar os defeitos nas superfícies dos cristais. Os efeitos da sobressaturação na rugosidade superficial do cristal, a nível microscópico, e sua influência na velocidade de crescimento foram estudados por Pantarak & Flood (2005). De acordo com este trabalho, a história do crescimento do cristal tem um grande efeito na sua velocidade de crescimento. Altas sobressaturações causam rugosidade na superfície do cristal e um crescimento subsequente ocorrerá a velocidades menores. Contudo, a história de cristais com crescimento lento, provenientes de baixas sobressaturações não afectam os crescimentos subsequentes. Este comportamento foi assumido pelos autores como a causa da DVC.

O presente estudo procura entender o efeito da sobressaturação e o tempo de residência das sementes no cristalizador na rugosidade superficial dos cristais à escala microscópica.

O modo como este factor influencia as velocidades de crescimento nos cristalizadores de leite fluidizado e tipo “batch” foi também objecto de estudo. É de notar que as presentes experiências pretendem investigar a rugosidade superficial a nível microscópico e não à escala molecular. A rugosidade molecular da superfície está relacionada com vários efeitos, tais como, as deslocações moleculares no cristal e os efeitos termodinâmicos relacionados com a entropia superficial. Já os defeitos da superfície ao nível microscópico são provavelmente causados pela pobre formação da malha, durante uma nucleação de superfície em larga escala ou na incorporação de “clusters” (Pantaraks & Flood, 2005).

6.2 Procedimento experimental

As experiências decorreram em dois cristalizadores distintos: cristalizador de leite fluidizado e cristalizador tipo “batch”. O primeiro foi utilizado no estudo da influência do tempo de residência das sementes e da sobressaturação na rugosidade superficial dos cristais e sua influência nas velocidades de crescimento. Já no cristalizador tipo “batch” foram deixadas a crescer sementes com diferentes rugosidades, obtidas a diferentes sobressaturações iniciais, de modo a ser estudado o efeito da sobressaturação inicial nas curvas de crescimento. As experiências decorreram a 35 °C em ambos os cristalizadores. As instalações e os procedimentos experimentais utilizados foram descritos no Capítulo 4. Nas subsecções seguintes, 6.2.1 e 6.2.2, são apresentadas as especificações relativas aos diferentes cristalizadores.

6.2.1 Leite fluidizado

As experiências de crescimento e dissolução realizadas no cristalizador de leite fluidizado respeitaram as seguintes especificações:

- $T = 35\text{ °C}$;
- $t = 20\text{ min}$ (dissolução) e 40 min (crescimento);
- tamanho médio das sementes, $L_0 = 780\text{ }\mu\text{m}$;

- velocidade de agitação = 200 rpm.

6.2.2 Batch

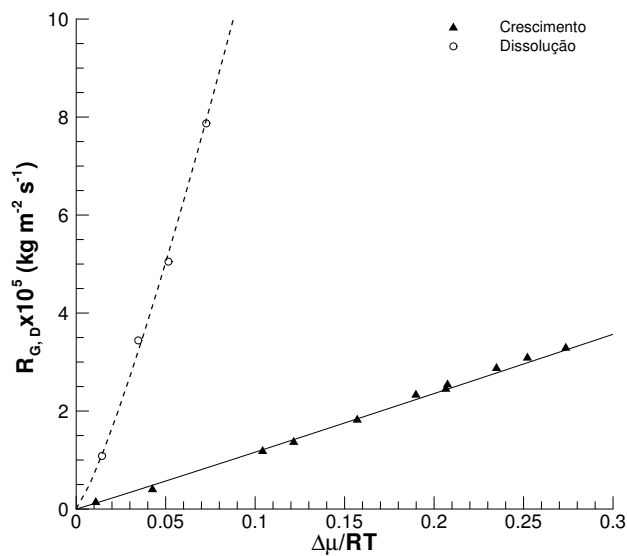
As experiências de crescimento e dissolução realizadas no cristalizador tipo “batch” respeitaram as seguintes especificações:

- $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- tamanho médio das sementes, $L_0 = 413\text{ }\mu\text{m}$;
- velocidade de agitação = 350 rpm;

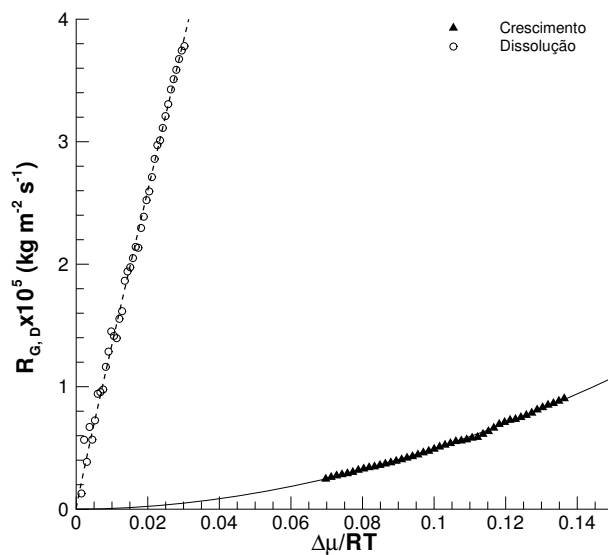
- sobressaturação inicial $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_i = \begin{cases} 0.107 \\ 0.156 \\ 0.256 \\ 0.318 \end{cases}$

6.3 Resultados obtidos

O efeito da história do crescimento cristalino na velocidade de crescimento dos cristais de sacarose foi estudado nos cristalizadores de leito fluidizado e tipo “batch”. As experiências foram realizadas de modo a obter-se um crescimento controlado por integração de superfície. Na Figura 6.1 são comparadas as velocidades de crescimento e dissolução obtidas em ambos os cristalizadores. O crescimento cristalino pode ser assumido como controlado por integração de superfície quando a difusão molecular em solução é muito rápida comparativamente com a integração molecular no cristal. Contudo, tendo em consideração a análise efectuada no capítulo anterior, mesmo nestas condições a difusão molecular pode afectar a velocidade de crescimento. No presente trabalho, concluiu-se que este efeito, embora de grande relevância tem pouca influência nos sistemas em estudo, podendo-se considerar que estamos muito próximos de um processo puramente cinético.



(a)



(b)

Figura 6.1: Comparação das velocidades de crescimento e dissolução obtidas no cristalizador de leito fluidizado (a) e no cristalizador tipo “batch” (b) a 35 °C.

6.3.1 Cristalizador de leito fluidizado

De acordo com os resultados obtidos (Figura 6.2) a velocidade global de crescimento decresce com o tempo até atingir um valor constante, que corresponde a um decréscimo de 40% considerando as experiências de 13 min e 63 min de duração. Acima de 63 min, o tempo parece não ter um efeito significativo nas velocidades de crescimento. Esta observação indica que, a partir de um determinado período de contacto com a solução sobressaturada, os cristais crescem a uma velocidade constante. O tempo de residência das sementes no cristalizador parece ser, assim, um factor bastante relevante na cristalização da sacarose.

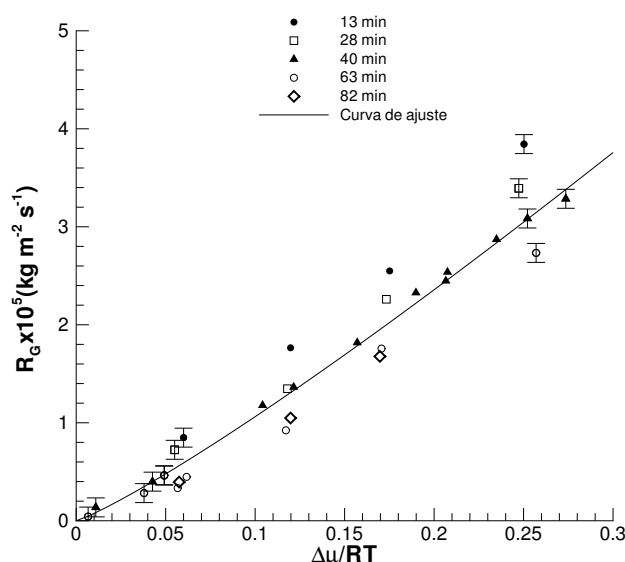


Figura 6.2: Influência do tempo de residência na velocidade de crescimento dos cristais de sacarose em soluções aquosas puras a 35 °C, $L_0 = 780 \mu\text{m}$ e $\varepsilon \simeq 99\%$ (cristalizador de leito fluidizado).

O comportamento observado pode estar relacionado com a rugosidade superficial. Pantarakis & Flood (2005) mostraram que cristais crescidos previamente a sobressaturações elevadas tendem a ter baixas velocidades de crescimento quando comparados com outros cristais onde o seu crescimento prévio foi efectuado a baixas sobressaturações. Este comportamento foi explicado como um resultado de uma integração defeituosa de “clusters” ou grandes núcleos, na superfície do cristal durante um período de rápido crescimento. Estas imperfeições na superfície podem produzir “pinning sites” os quais inibem a integração pos-

terior das moléculas de soluto, reduzindo desta forma a velocidade de crescimento. Neste contexto, dois tipos de fenómenos são esperados quando cristais com faces lisas são introduzidos em soluções sobressaturadas: 1) aumento da imperfeição da superfície do cristal ao longo do tempo conduzindo a um decréscimo da velocidade de crescimento; 2) aumento da rugosidade da superfície com a sobressaturação, resultado do aumento do número de “clusters” com esta variável.

Nas Figuras 6.3 e 6.4 são mostradas imagens de microscopia electrónica de cristais obtidos a diferentes tempos de residência e sobressaturação. Como se pode observar, a rugosidade da superfície dos cristais aumenta com ambos os parâmetros. Esta rugosidade parece ser o resultado da integração defeituosa de “clusters” em crescimento na superfície dos cristais. A relação entre as propriedades da superfície e a velocidade de crescimento observada estão em concordância com os trabalhos publicados previamente (Ristic’ et al., 1988; Mitrovic’, 1995; Zacher & Mersmann, 1995; Pantaraks & Flood, 2005), sugerindo uma velocidade de crescimento inversamente proporcional à deformação da malha cristalina ou defeitos na estrutura do cristal. Contrariamente a estes autores, Lacmann & Tanneberger (1995), Herden & Lacmann (1997) e Lopes & Farelo (Lopes & Farelo, 2006*a,b*) sugerem que o comportamento observado na velocidade de crescimento é o resultado da “cura” da superfície durante os primeiros momentos do crescimento. No entanto, sendo este o caso, seria de esperar um tempo de “cura” da superfície maior para sobressaturações menores. Todavia, este efeito não foi observado no presente trabalho, uma vez que ao fim de 63 min foi obtida uma velocidade de crescimento constante para altas e baixas sobressaturações. As imagens adquiridas por microscopia electrónica sustentam a teoria do aumento da rugosidade com o tempo de residência.

6.3.2 Cristalizador tipo “batch”

A influência de diferentes rugosidades da superfície do cristal na velocidade de crescimento foi estudada num cristalizador tipo “batch”. De acordo com os resultados do subcapítulo anterior a rugosidade é função do tempo e da sobressaturação. Nos cristalizadores tipo “batch” é possível obter-se sementes com diferentes rugosidades operando apenas na sobressaturação à qual é efectuada a sementeira. Assim, após este processo, e de acordo com o verificado nos ensaios de leito fluidizado, ao fim de 60 min de contacto entre os

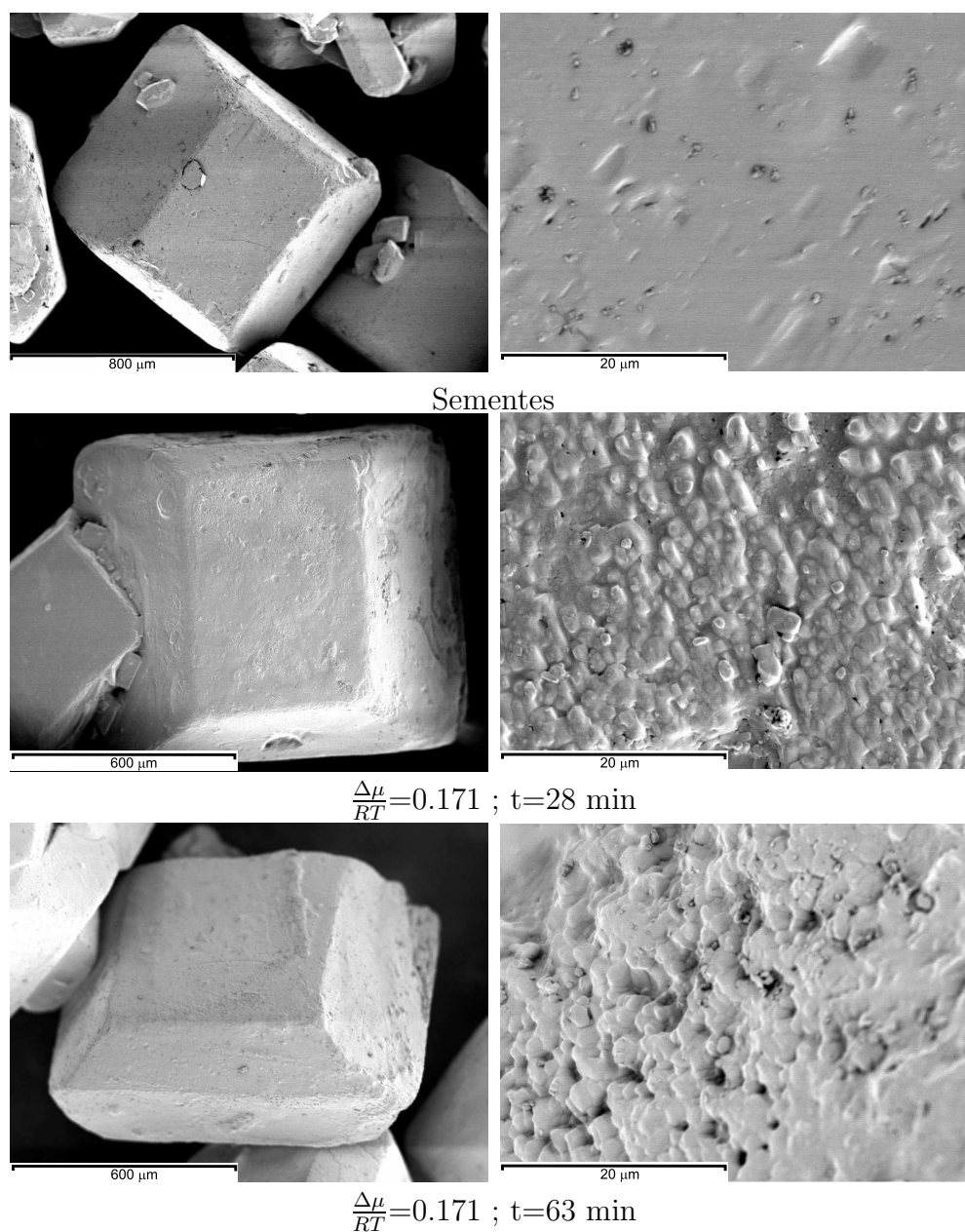


Figura 6.3: Rugosidade da superfície dos cristais a diferentes tempos de residência (cristalizador de leito fluidizado).

cristais e a solução sobressaturada obtemos sementes com diferentes propriedades da superfície. Estes cristais são deixados a crescer até que a concentração de sacarose em solução atinja um valor próximo da saturação. As curvas de crescimento obtidas, de acordo com a Seção 4.1.2.3, foram comparadas com os resultados do cristalizador de leito fluidizado.

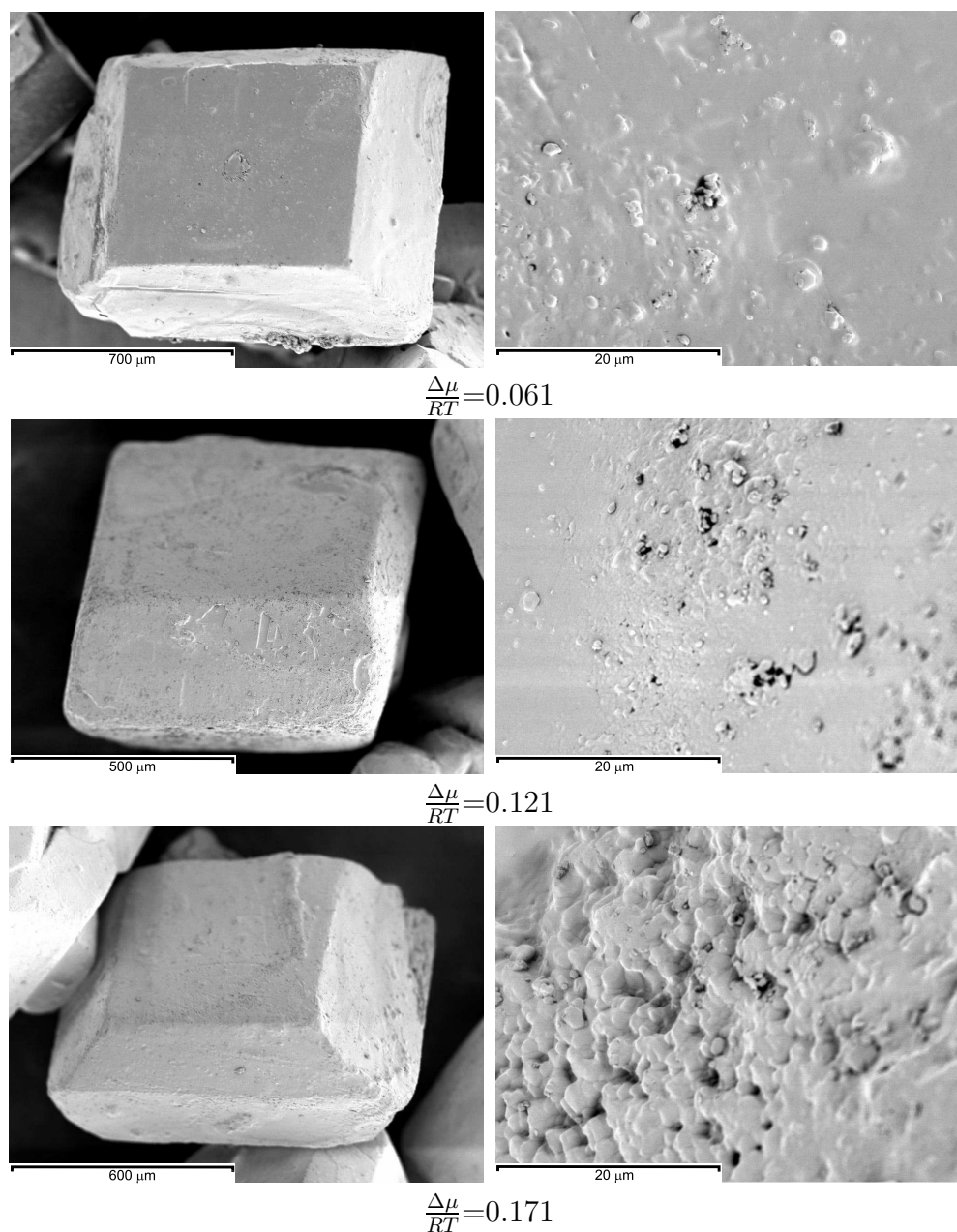


Figura 6.4: Influência da sobressaturação na rugosidade da superfície após 63 min de cristalização (cristalizador de leito fluidizado).

Como as experiências em leito fluidizado e “batch” foram realizadas recorrendo a diferentes tamanhos médios das sementes, é necessário normalizar este efeito, e para tal foi utilizada a velocidade de crescimento volumétrica. Esta velocidade tem a particularidade de ser directamente calculada a partir da variação da massa dos cristais, não tendo em consideração

o tamanho, o número e a área superficial dos mesmos (Martins, 2006; Martins et al., 2006). A velocidade de crescimento volumétrica é definida como:

$$R_V = \rho_c \frac{\Delta \ln m}{\Delta t} = \frac{\beta Rg}{\alpha L} \quad (6.1)$$

Na Figura 6.5 é apresentado um exemplo das velocidades de crescimento volumétricas obtidas num cristalizador de leito fluidizado (após 40 min de cristalização) e num cristalizador tipo “batch” à sobressaturação inicial de 0.156.

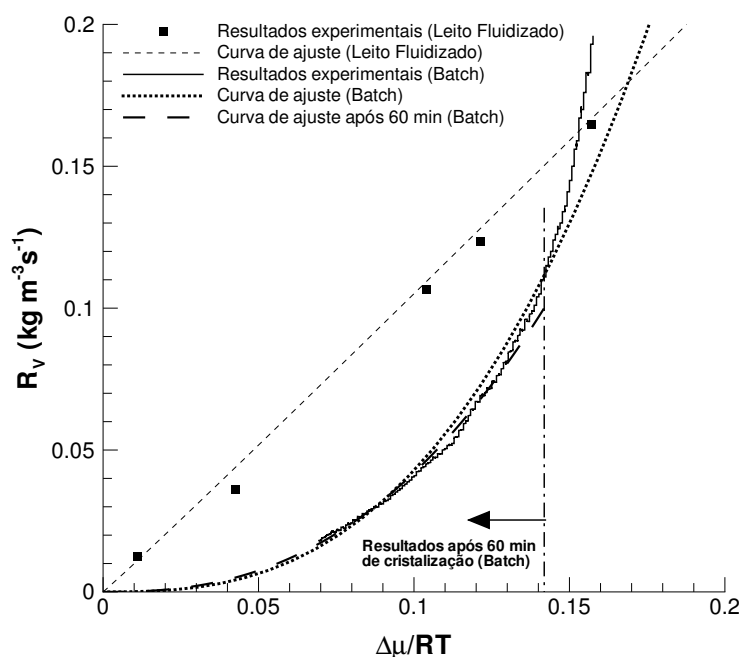


Figura 6.5: Velocidade de crescimento volumétrica dos cristais de sacarose a 35 °C obtida nos cristalizadores: leito fluidizado e tipo “batch”.

O formalismo volumétrico foi usado nas experiências de leito fluidizado e “batch” para normalizar o efeito do tamanho do cristal em ambos os resultados. No entanto, a Figura 6.5 mostra curvas de crescimento muito distintas, consoante o cristalizador utilizado. A história do crescimento cristalino em cada tipo de experiências só é comparável para o tempo de cristalização de 40 min. De facto, as velocidades de crescimento obtidas no cristalizador de leito fluidizado e no cristalizador tipo “batch”, após 40 min de cristalização, são idênticas.

Esta velocidade corresponde à intercepção, observada na Figura 6.5, entre os resultados experimentais do cristalizador tipo “batch” e a curva de ajuste aos resultados obtidos em leito fluidizado. Convém salientar que o comportamento observado nas velocidades de crescimento obtidas nos primeiros minutos em leito fluidizado foi detectado também no cristalizador tipo “batch”.

Depois de 40 min de cristalização, o crescimento subsequente das sementes do cristalizador tipo “batch” ocorrerá a sobressaturações progressivamente inferiores à verificada nos primeiros 40 min. No entanto, as propriedades da superfície do cristal ficarão associadas ao crescimento rápido verificado nesse período inicial. Este período de crescimento produz uma rugosidade na superfície dos cristais, resultando numa subsequente diminuição da velocidade de crescimento. Comparando as velocidades de crescimento adquiridas nos dois cristalizadores torna-se evidente que a diferença aumenta à medida que a sobressaturação decresce. Este comportamento está relacionado com a diferente rugosidade superficial dos cristais à mesma sobressaturação em ambas as experiências. As experiências de leito fluidizado ocorrem a uma sobressaturação constante e têm uma duração de 40 min, assim, cada ponto da Figura 6.5 corresponde a diferentes experiências com esse período de crescimento. As alterações às propriedades da superfície das sementes estão então limitadas a este período. Por outro lado esperam-se altos valores de rugosidade em toda a gama de sobressaturações nas experiências “batch”, devido ao rápido crescimento das sementes a altas sobressaturações e à baixa velocidade da “cura” da superfície, durante o crescimento a sobressaturações progressivamente inferiores (Pantaraks & Flood, 2005).

O comportamento descrito anteriormente foi observado em todas as experiências “batch”, realizadas a diferentes sobressaturações iniciais.

Os resultados experimentais apresentados na Figura 6.5 foram ajustados por uma equação do tipo:

$$R_V = k_V \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^{n_V} \quad (6.2)$$

onde k_V e n_V são, respectivamente, a constante e a ordem cinética. Na Tabela 6.1 estão indicados os valores de k_V e n_V que melhor descrevem os resultados experimentais obtidos nos dois cristalizadores.

Como se pode inferir da observação da Figura 6.5, a Equação 6.2 apenas consegue des-

Tabela 6.1: Parâmetros da Equação 6.2 que melhor descrevem os resultados experimentais apresentados na Figura 6.5.

	k_V	n_V
Leito Fluidizado	1.109	1.023
Batch	23.256	2.740
Batch depois de 60 min	12.668	2.480

crever os resultados experimentais, obtidos no cristalizador tipo “batch”, após 60 min de cristalização. O melhor ajuste é conseguido usando apenas os resultados subsequentes ao período inicial de 60 min. O crescimento verificado durante este período inicial é provavelmente devido à integração de “clusters” na superfície do cristal, não seguindo, deste modo, as leis convencionais de crescimento.

No presente estudo tentou-se quantificar a influência da rugosidade superficial do cristal na velocidade de crescimento. Para este processo foi necessário obter uma velocidade de referência que não estivesse afectada pela rugosidade. Dos resultados obtidos em leito fluidizado pode-se concluir que não é possível encontrar uma curva de crescimento sem a influência da rugosidade. Assim, de modo a ter o mínimo erro foi escolhido como referência uma velocidade de crescimento e não uma curva de crescimento. Para a escolha dessa velocidade foram tidas em atenção duas considerações: (1) a velocidade de crescimento precisa de ser obtida a baixas sobressaturações, minimizando desta forma a rugosidade superficial; (2) o tempo de cristalização escolhido deve ter em conta o erro experimental na determinação da velocidade de crescimento. Como podemos observar na Figura 6.2, para valores de $\frac{\Delta\mu}{RT}$ menores que 0.05 as velocidades de crescimento obtidas a diferentes tempos de cristalização são idênticas. Neste intervalo de sobressaturações, as pequenas diferenças observadas nas velocidades não são estatisticamente significativas. Pantarakis & Flood (2005) observaram que a rugosidade formada na superfície dos cristais de sacarose a sobressaturações de 0.023 e 0.039 não tinham uma influência significativa nas velocidades de crescimento. Para este trabalho, de acordo com os resultados e as conclusões anteriormente descritas foi escolhida a velocidade de referência obtida da curva de ajuste, considerando todos os resultados experimentais (Figura 6.2) à sobressaturação 0.039. O valor encontrado na forma de R_V foi $0.0322 \pm 0.0086 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (90% intervalo de confiança). Deste modo, a quantificação do efeito da rugosidade na velocidade de crescimento foi dada pela razão entre o valor da

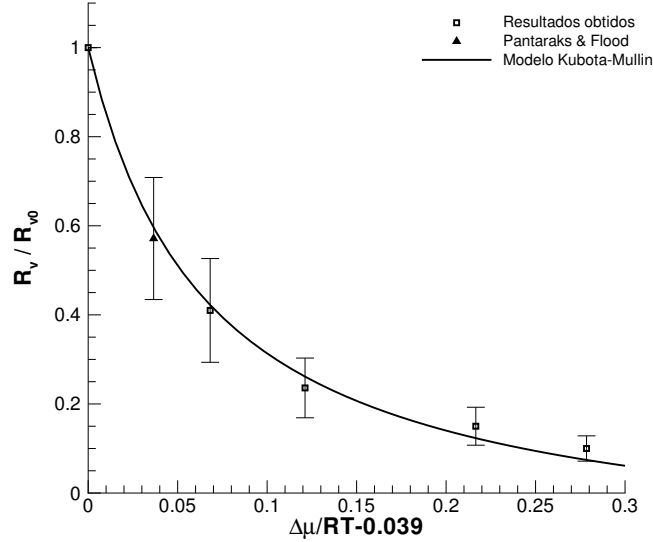


Figura 6.6: Efeito da rugosidade na velocidade de crescimento dos cristais.

velocidade obtida no ensaio “batch” à sobressaturação $\frac{\Delta\mu}{RT} = 0.039$ e o valor de referência. Como atrás referido, ao efectuar a sementeira a diferentes sobressaturações nos ensaios “batch” obtemos diferentes rugosidades na superfície das sementes. Esta rugosidade permanecerá praticamente constante durante todo o crescimento. Deste modo, quando a curva de crescimento atingir a sobressaturação 0.039 esta terá diferentes velocidades consoante a rugosidade provocada pela sobressaturação inicial à qual foi realizada a sementeira. As razões obtidas entre as velocidades de crescimento volumétrica R_v a diferentes rugosidades de superfície e o valor de referência R_{v0} estão representadas graficamente na Figura 6.6 em função da sobressaturação inicial. O resultado experimental obtido por Pantarakis & Flood (2005) encontra-se também representado nesta figura.

Como previamente referido, a rugosidade dos cristais no sistema “batch” está directamente relacionada com a sobressaturação inicial da solução, à qual foi efectuada a sementeira. Assim, se considerarmos que a concentração de “clusters” na superfície do cristal, $C_{Clusters}^S$, e a sobressaturação inicial $(\frac{\Delta\mu}{RT})_i$ estão relacionadas por uma equação do tipo (considerou-se que a formação de “clusters” acontece apenas para sobressaturações

superiores a 0.039):

$$C_{Clusters}^S = \delta \left[\left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)_i - 0.039 \right] \quad (6.3)$$

onde δ é a constante de proporcionalidade, os resultados apresentados na Figura 6.6 sugerem que a rugosidade superficial dos cristais, resultado da integração imperfeita de “clusters”, actua como uma impureza. Esta conclusão não era totalmente inesperada. Tendo como referência a hipótese de Pantarakis & Flood (2005) é de esperar que a incorrecta integração de “clusters” na malha cristalina do cristal possa provocar “pinning sites”, os quais inibem a integração subsequente das moléculas de soluto funcionando, desta forma, como uma impureza.

Os modelos que descrevem os efeitos das impurezas no crescimento cristalino baseiam-se no conceito da adsorção de impureza nos “kinks”, degraus e terraços da superfície em crescimento. No presente estudo foram tidos em consideração os dois recentes modelos cinéticos, modelo de Kubota & Mullin (1995)(ver Secção 1.6.1) e o modelo de Martins et al. (2006)(ver Secção 1.6.2). O primeiro descreve a adsorção da impureza ao longo dos degraus e introduz um factor de efectividade α para a sua adsorção. No segundo, intitulado modelo de adsorção competitiva, o crescimento do cristal na presença de uma impureza é visto como uma competição entre as unidades de soluto e a impureza pelos centros preferenciais de adsorção. Considerando que as unidades “clusters” não têm uma mobilidade significativa na superfície do cristal, os resultados serão apenas interpretados de acordo com o modelo cinético de Kubota & Mullin.

A equação típica do modelo de Kubota & Mullin, a qual descreve a influência de uma impureza na velocidade de crescimento, tem a seguinte forma (ver Secção 1.6.1):

$$\frac{R_{G_i}}{R_{G^0}} = 1 - \alpha \frac{K_a c_i}{K_a c_i + 1} \quad (6.4)$$

onde R_{G_i} and R_{G^0} são, respectivamente, as velocidades de crescimento ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) para a solução impura e pura. K_a é a constante de Langmuir, c_i a concentração de impureza e α o factor de efectividade da impureza. De acordo com o valor de α , impurezas igualmente adsorvidas podem afectar de forma distinta a cinética de crescimento.

Na Figura 6.7 encontra-se representado o crescimento relativo $\frac{R_{G_i}}{R_{G^0}}$, calculado segundo a Equação 6.4, para diferentes valores de α em função da concentração adimensional da

impureza $K_a c_i$. Quando $\alpha > 1$ a velocidade relativa decresce muito rapidamente com o aumento da concentração de impureza, obtendo o valor zero para baixos valores de $K_a c_i$. Para $\alpha = 1$, a velocidade relativa aproxima-se assintoticamente do valor zero. Para $\alpha < 1$, a velocidade nunca se aproxima de zero, mas aproxima-se assintoticamente de um valor diferente de zero, à medida que $K_a c_i$ aumenta (Kubota & Mullin, 1995; Mullin, 2001).

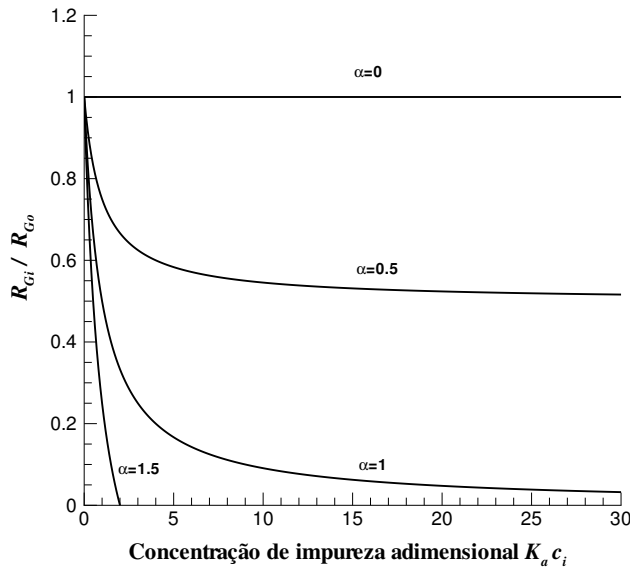


Figura 6.7: Relação teórica entre a velocidade de crescimento relativa $\frac{R_{G_i}}{R_{G^0}}$ e a concentração de impureza adimensional $K_a c_i$ para diferentes valores de α (Kubota & Mullin, 1995; Mullin, 2001).

Deste modo, se a concentração de “clusters” na superfície do cristal actuar como uma impureza, as equações 6.3 e 6.4 podem ser combinadas, resultando na seguinte equação:

$$\frac{R_{G_i}}{R_{G^0}} = 1 - \alpha \frac{K_a \delta \left[\left(\frac{\Delta \mu}{RT} \right)_i - 0.039 \right]}{K_a \delta \left[\left(\frac{\Delta \mu}{RT} \right)_i - 0.039 \right] + 1} \quad (6.5)$$

Considerando tamanhos de cristais idênticos, $\frac{R_{G_i}}{R_{G^0}} = \frac{R_V}{R_{V^0}}$, os resultados experimentais presentes na Figura 6.6 podem ser descritos pela equação anterior.

O valor encontrado para α foi de 1.15, indicando um grande efeito da impureza (“clus-

ters”) na velocidade de crescimento. O valor 14.8 foi encontrado para $K_a\delta$. Os valores de K_a e δ não foram obtidos no presente estudo, dado que a determinação de um pressupõe o conhecimento do outro. A impossibilidade de medir a concentração de “clusters” a diferentes sobressaturações impediu a determinação de δ no presente estudo.

6.4 Conclusão

Com a realização do trabalho apresentado neste capítulo conclui-se que os cristais de sacarose exibem velocidades de crescimento dependentes do tempo, fenómeno que pode ajudar na compreensão da dispersão da velocidade de crescimento. O decréscimo da velocidade de crescimento com o tempo de residência dos cristais em solução parece estar relacionado com a rugosidade superficial. De acordo com as imagens obtidas através do microscópio electrónico, a rugosidade superficial aumenta significativamente com o tempo de residência e a sobressaturação. A rugosidade parece ser o resultado da integração imperfeita de “clusters” na superfície do cristal, durante o seu período inicial de crescimento. Depois deste período, o crescimento subsequente será influenciado pelas alterações nas propriedades da superfície ocorridas durante esse período inicial. A história do crescimento cristalino foi usada para explicar as diferentes curvas de crescimento da sacarose, em sistemas aquosos puros, obtidas nos cristalizadores leito fluidizado e tipo “batch”. Os resultados sugerem que a rugosidade superficial actua como uma forte impureza. Cristais com um elevado nível de rugosidade crescem lentamente quando comparados com cristais de superfícies suaves. O modelo de Kubota & Mullin foi utilizado com sucesso na análise dos resultados experimentais.

Capítulo 7

Efeito da rugosidade na adsorção de impurezas

Conteúdo do Capítulo

O efeito da rugosidade superficial na adsorção de impureza nos cristais de sacarose foi investigada recorrendo aos cristalizadores de leite fluidizado e tipo “batch”. Neste estudo, a impureza utilizada foi o cloreto de cálcio.

Os resultados mostram que a impureza adsorvida é dependente da velocidade de crescimento e fortemente afectada pelas propriedades da superfície dos cristais. Cristais com elevados níveis de rugosidade superficial têm uma menor adsorção de impureza. Os resultados foram interpretados à luz da teoria de Hall e recentes publicações na área da superfície dos cristais.

7.1 Mecanismos de adsorção de impurezas

As velocidades de crescimento são afectadas por inúmeras variáveis como: temperatura, velocidade de agitação, sobressaturação, tamanho e forma das sementes, concentração de impureza, entre outras. Actualmente, nos processos de cristalização, as impurezas são uma das variáveis sujeitas a maior volume de investigação (Mullin, 1993; Garside & Tavare, 1986). De acordo com as suas características físicas e químicas, as impurezas têm um

maior ou menor impacto nas cinéticas de cristalização. Algumas impurezas actuam nas propriedades da solução, ao contrário de outras que exercem a sua influência na superfície do cristal.

Os efeitos de diferentes impurezas na cristalização da sacarose têm sido investigados por vários autores. Impurezas como: açúcares invertidos (Hook, 1948*b*, 1969*b*; McGinnis, 1978*b*; Meade-Chen, 1985; Webster, 1988; Faria et al., 2003); dextrano (Sutherland, 1968; Sutherland & Paton, 1969; Saska & Polack, 1982; Chorão, 1995; Pautrat et al., 1997); rafinose (Albon & Dunning, 1962; Mantovani et al., 1988; Faria et al., 2003); sais e ácidos (Kamoda, 1957; Smythe, 1967*b*; Mantovani et al., 1988; Faria et al., 2003); e cor (Lionnet, 1987; Vaccari et al., 1990; Donovan & Williams, 1992; Lionnet & Moodley, 1995; Bento & Sá, 1998; Bento, 2003) têm sido investigadas nos últimos 60 anos (ver Secção 1.5). Contudo, a informação disponível na literatura sobre os mecanismos de transferência de impurezas para os cristais durante o processo de cristalização é escassa. O conhecimento de tais mecanismos poderá possibilitar o controlo da transferência de impurezas para a malha cristalina.

Burton et al. (1953*a,b*) sugeriram um modelo simples para prever teoricamente a incorporação de elementos de soluto nos cristais de germânio que cresceram a partir de soluções. De acordo com este modelo, a incorporação da impureza no cristal pode ser caracterizada por um coeficiente de distribuição k , definido como a razão da concentração de impureza no cristal C_C (mol de impureza/mol sacarose) e na solução C_L . Quando a cristalização ocorre lentamente, o sólido formado a qualquer momento a partir da solução tem a composição de $C_C = k_0 C_L$, onde k_0 é o coeficiente de distribuição de equilíbrio. Contudo, se a cristalização não decorrer lentamente, os átomos de impureza serão rejeitados pelo sólido em crescimento a uma velocidade superior à sua difusão em solução. Um gradiente de concentrações desenvolver-se-á em redor do cristal. Esta zona determinará a taxa de incorporação da impureza no sólido.

Segundo Burton et al. (1953*a,b*) o coeficiente de distribuição está relacionado com a velocidade de crescimento, de acordo com a seguinte equação:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{(-R/R')}} \quad (7.1)$$

onde R é a velocidade de crescimento (m s^{-1}) e R' é uma constante de crescimento que

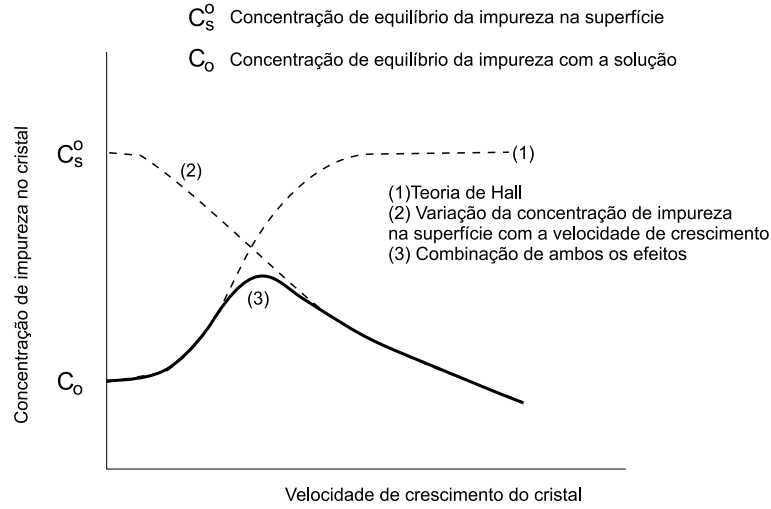


Figura 7.1: Variação da concentração de impureza no cristal com a velocidade de crescimento (Botsaris et al., 1967).

depende da velocidade de agitação do meio e da difusão da impureza em solução.

No entanto esta definição não é partilhada por Hall (1953) que sugere que a variação do coeficiente de distribuição com a velocidade de crescimento está relacionada com a concentração de impureza adsorvida na camada superficial do cristal, relativamente à sua concentração em solução, k_s . De acordo com o autor:

$$k = k_0 + (k_s - k_0)e^{(-R_i/R)} \quad (7.2)$$

A constante R_i é a velocidade de crescimento em que o intervalo de tempo entre a deposição sucessiva de camadas no cristal é igual ao tempo necessário para que a impureza atinja o equilíbrio na camada depositada. Este modelo está representado na Figura 7.1 pela curva 1.

À luz desta teoria, se o crescimento do cristal for lento, a concentração de impureza neste aproxima-se do valor de equilíbrio, C_0 . Este valor é diferente da concentração de equilíbrio da impureza na superfície do cristal, C_s^0 .

À medida que o cristal cresce, as camadas de superfície com uma concentração C_s^0 são incorporadas no cristal e a concentração de impureza na sua malha excede C_0 . Para diminuir esta concentração até ao valor de equilíbrio, a impureza difunde-se na camada

depositada até alcançar a interface. Quando a difusão da impureza é muito rápida em comparação com a velocidade de crescimento, a concentração desta nos cristais aproxima-se do valor de equilíbrio. Contudo, se são adicionadas rapidamente novas camadas, os átomos da impureza não terão tempo suficiente para a sua difusão até à interface, dando origem ao crescimento de um cristal com uma concentração de impureza superior à de equilíbrio. Este aumento da concentração de impureza com a velocidade de crescimento foi encontrado analiticamente por Chernov (1961). Este autor mostrou também que a parte superior da curva 1 na Figura 7.1 corresponde a velocidades de crescimento $R \gg D_i/h$, onde D_i é o coeficiente de difusão da impureza no cristal, e h é a espessura da camada depositada. Por outro lado, Frank (1958), contrariamente a Hall e Chernov, assume que a concentração C_S^0 é dependente do tempo. Assim, quando o tempo requerido para formar uma nova camada é da mesma ordem de grandeza ou menor que o tempo necessário para atingir a condição de equilíbrio, obter-se-á um cristal com baixos níveis de impureza. Esta teoria é representada pela curva 2 na Figura 7.1. A combinação dos dois modelos anteriores, apresentada na Figura 7.1 como curva 3, foi utilizada por Botsaris et al. (1967) para explicar a relação entre a concentração de Pb^{2+} nos cristais de cloreto de potássio e a sua velocidade de crescimento.

No presente estudo foi quantificada a adsorção de $CaCl_2$ nos cristais de sacarose a diferentes temperaturas e rugosidades superficiais dos cristais (ver Capítulo 6). Também foi estudada a influência da impureza nas velocidades de crescimento e dissolução.

7.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi dividido em duas partes. A primeira corresponde às experiências de cristalização e dissolução realizadas com o intuito de estudar a influência da impureza nas velocidades de crescimento e dissolução. A segunda parte foi dedicada à quantificação da impureza em solução e nos cristais.

7.2.1 Experiências de cristalização e dissolução

As experiências decorreram em dois cristalizadores: cristalizador de leito fluidizado e cristalizador tipo “batch”. As instalações e os procedimentos experimentais utilizados encontram-se descritos no Capítulo 4. Nas subsecções seguintes, 7.2.1.1 e 7.2.1.2 são apresentadas as condições relativas aos diferentes cristalizadores.

7.2.1.1 Leito fluidizado

As experiências de crescimento e dissolução realizadas no cristalizador de leito fluidizado respeitaram as seguintes especificações:

- $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- $t = 20\text{ min}$ (dissolução) e 40 min (crescimento);
- tamanho médio das sementes, $L_0 = 780\text{ }\mu\text{m}$;
- velocidade de agitação = 200 rpm ;
- Concentração de impureza em solução (C_{imp}) = $3\text{ g CaCl}_2/100\text{ g H}_2\text{O}$.

7.2.1.2 Batch

As experiências de crescimento e dissolução realizadas no cristalizador tipo “batch” respeitaram as seguintes especificações:

- $T(^{\circ}\text{C}) = \begin{cases} 25 \\ 35 \\ 50 \end{cases}$;
- tamanho médio das sementes, $L_0 = 413\text{ }\mu\text{m}$;
- velocidade de agitação = 350 rpm ;
- sobressaturação inicial $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_i \approx 0.15$;
- Concentração de impureza em solução (C_{imp}) = $3\text{ g CaCl}_2/100\text{ g H}_2\text{O}$.

7.2.2 Quantificação da impureza

Para estudar o fenômeno que envolve a incorporação da impureza no cristal, a quantificação desta foi feita em solução e no cristal.

7.2.2.1 Impureza em solução

Para medir a concentração de impureza em solução, durante uma cristalização “batch”, foram usadas medidas de condutividade. De acordo com a literatura (Rozsa, 1997), a condutividade de soluções de sacarose depende de inúmeras variáveis como a concentração de cinzas, o conteúdo de cristais, o brix e a temperatura. No presente sistema, a condutividade (K) das soluções de sacarose foi restringida às seguintes variáveis: concentração de impureza (C_{imp}) e concentração de sacarose em solução (C_s). Esta redução do número de variáveis deve-se à realização das experiências a temperatura constante e ao isolamento da sonda de condutividade utilizando uma rede, que impedia a interferência do conteúdo de cristais na sua medida. Assim,

$$K = f(C_{imp}, C_s) \quad (7.3)$$

Também foi estudada a influência do pH nas medidas de condutividade, concluindo-se que a sua influência é insignificante na gama de concentrações de impureza e sacarose estudadas. Para obter a equação algébrica da função descrita na Equação 7.3 foram realizadas várias experiências no cristalizador tipo “batch”, descrito no Capítulo 4, a 35 °C. As experiências começam a altas concentrações de sacarose com uma determinada concentração de impureza. Para diminuir a concentração de sacarose na solução foram introduzidos no cristalizador pequenas quantidades de solução aquosa de impureza, com a mesma concentração em g/100 g H₂O que estava presente no cristalizador. A condutividade e a concentração de sacarose eram medidas de modo contínuo através de uma sonda de condutividade e de um refractômetro online, respectivamente. Este procedimento foi realizado para três níveis de concentração de impurezas 1, 2 e 3 g CaCl₂/100 g H₂O.

7.2.2.2 Impureza no cristal

Para quantificar a impureza no cristal foi utilizada a titulação potenciométrica, descrita na Secção 4.2.2. O processo de afinação dos cristais que antecede a titulação encontra-se descrito na Secção 4.2.1.

7.3 Resultados obtidos

7.3.1 Cristalização e dissolução

Nas Figuras 7.2, 7.3, 7.4 e 7.5 são apresentados as velocidades de crescimento e dissolução obtidas no cristalizador de leito fluidizado e tipo “batch”. Os parâmetros da Equação 4.9 e 4.10 que melhor descrevem os resultados experimentais são apresentados na Tabela 7.1.

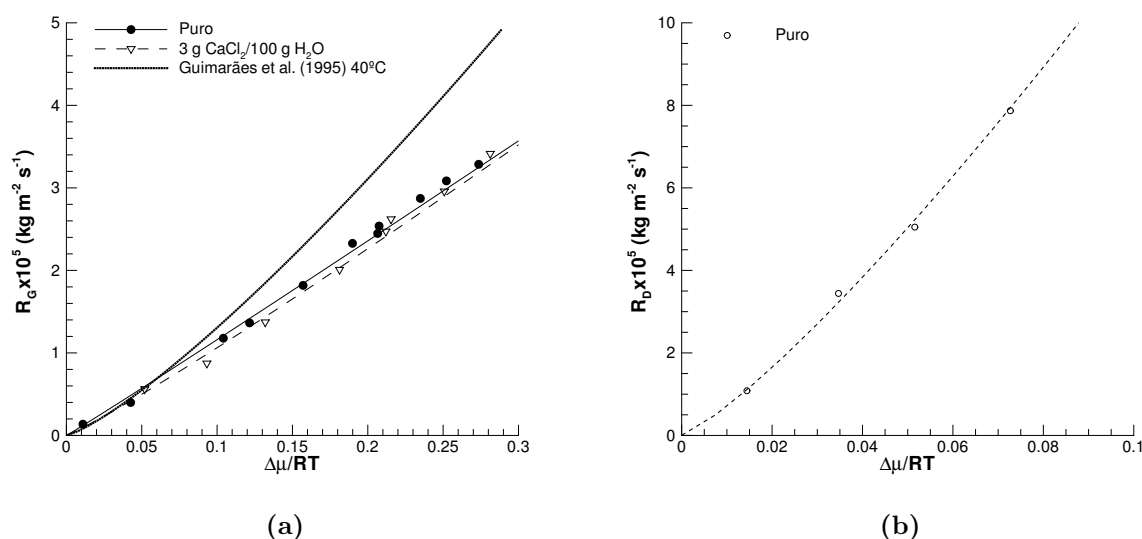


Figura 7.2: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador de leito fluidizado a 35 °C.

De acordo com os resultados experimentais as velocidades de crescimento diminuem na presença da impureza, sendo este efeito mais notório a baixas temperaturas. Esta influência parece estar relacionada com o processo de integração, dado que, de acordo com os resulta-

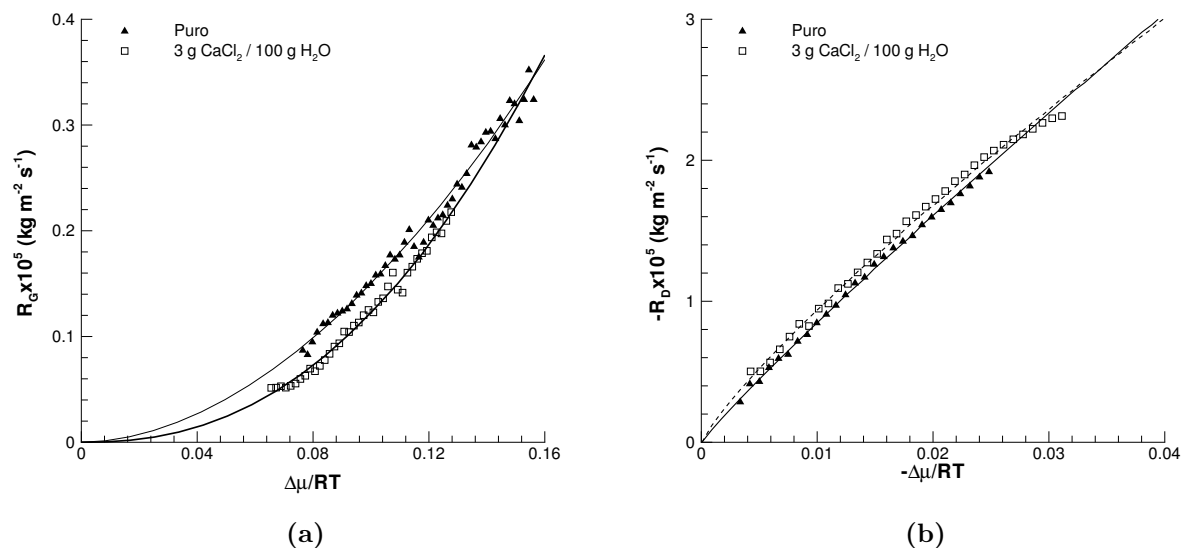


Figura 7.3: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” a 25 °C.

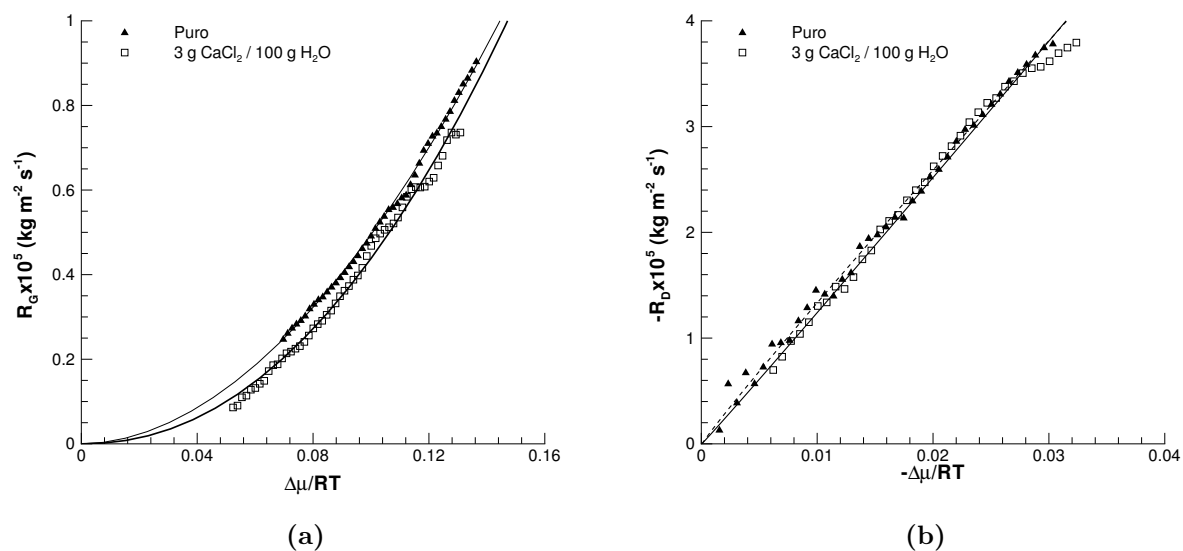


Figura 7.4: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” a 35 °C.

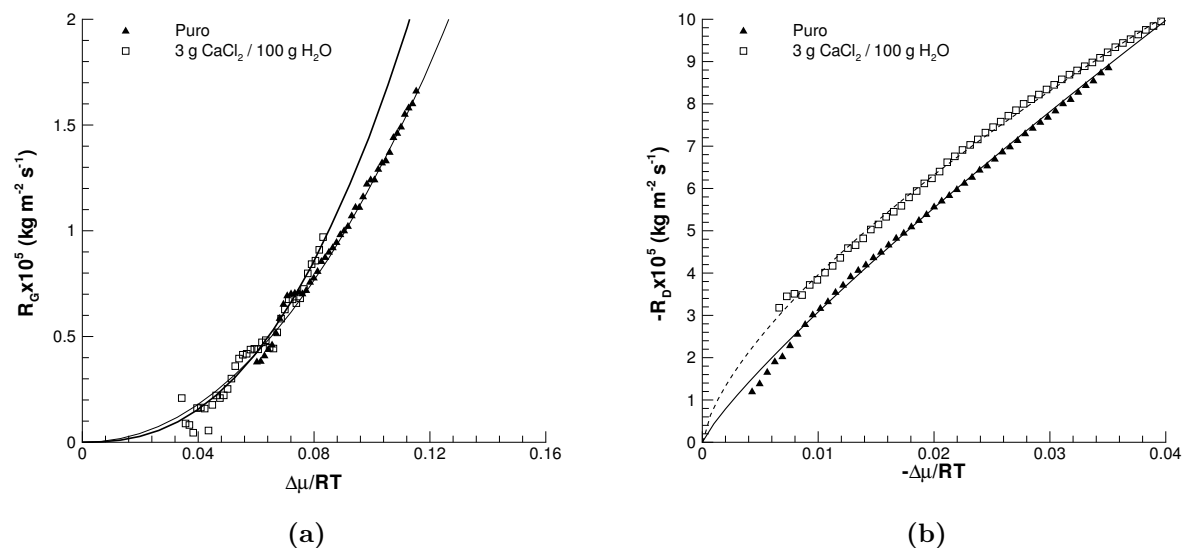


Figura 7.5: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” a 50 °C.

Tabela 7.1: Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10). K'_G and K'_D são apresentados em $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Cristalizador	T (°C)	Crescimento			
		<i>Puro</i>		3 g CaCl_2 /100 g H_2O	
		$K'_G \times 10^4$	g'	$K'_G \times 10^4$	g'
<i>Leito fluidizado</i>	35	1.219	1.022	1.286	1.091
	25	1.123	1.874	2.847	2.367
“Batch”	35	4.113	1.921	8.079	2.269
	50	18.869	2.177	108.367	2.810
Cristalizador	T (°C)	Dissolução			
		<i>Puro</i>		3 g CaCl_2 /100 g H_2O	
		$K'_D \times 10^3$	d'	$K'_D \times 10^3$	d'
<i>Leito fluidizado</i>	35	1.948	1.221	-	-
	25	0.576	0.914	0.440	0.833
“Batch”	35	1.055	0.947	1.339	1.014
	50	1.527	0.848	0.875	0.671

dos de dissolução, a impureza aumenta ligeiramente o coeficiente de difusão da sacarose na solução. As velocidades de crescimento obtidas nos dois cristalizadores a 35 °C são bastante

distintas. Este fenómeno, já estudado no capítulo anterior, parece estar relacionado com as diferentes propriedades de superfície dos cristais (ver Capítulo 6). A diferente rugosidade superficial dos cristais à mesma sobressaturação em ambos os cristalizadores parece ser a razão da divergência verificada nas velocidades de crescimento. Cristais com alta rugosidade superficial têm um crescimento mais lento em comparação com cristais de superfícies suaves. No Capítulo 6 é estabelecida uma relação entre a rugosidade superficial, quantificada como $\frac{R_G}{R_{G^0}}$ (quanto menor $\frac{R_G}{R_{G^0}}$ maior a rugosidade superficial) e a sobressaturação inicial segundo a seguinte equação:

$$\frac{R_G}{R_{G^0}} = 1 - 1.15 \frac{14.8 \left[\left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)_i - 0.039 \right]}{14.8 \left[\left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)_i - 0.039 \right] + 1} \quad (7.4)$$

Esta equação, obtida para o sistema puro, mostra que a rugosidade superficial pode ter um grande impacto nas velocidades de crescimento. Assim, se a rugosidade superficial influencia a incorporação das moléculas de sacarose na malha cristalina é esperado um comportamento idêntico na incorporação das moléculas de impureza.

7.3.2 Impureza nos cristais

A adsorção de impureza nos cristais de sacarose a diferentes velocidades de crescimento foi estudada no cristalizador de leite fluidizado. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 7.6.

Os resultados mostram que a adsorção de impureza aumenta com a velocidade de crescimento. O modelo de Burton (Burton et al., 1953a,b) e o modelo de Hall (Hall, 1953) foram ajustados aos resultados experimentais obtendo-se, respectivamente, as seguintes equações:

$$k = \frac{5.898 \times 10^{-3}}{5.898 \times 10^{-3} + (1 - 5.898 \times 10^{-3})e^{(-R_G/3.1 \times 10^{-5})}} \quad (7.5)$$

e

$$k = 3.771 \times 10^{-3} + (4.457 \times 10^{-2} - 3.771 \times 10^{-3}) e^{(-3.510 \times 10^{-5}/R_G)} \quad (7.6)$$

Como se depreende da observação da Figura 7.6 o modelo que melhor descreve os resultados experimentais é o modelo de Hall. Assim, recorrendo à Equação 7.6 e à definição

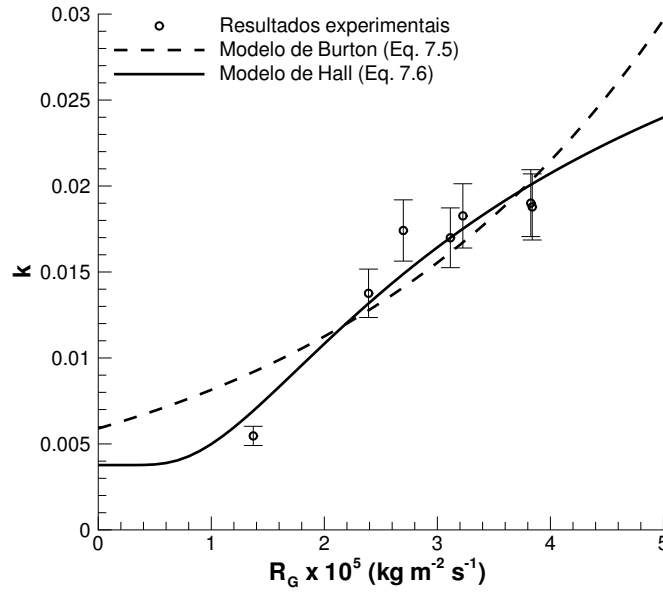


Figura 7.6: Variação do coeficiente de distribuição com a velocidade de crescimento (cristalizador de leito fluidizado).

de coeficiente de distribuição, é possível quantificar a impureza adsorvida num dado intervalo de tempo se a velocidade de crescimento for conhecida. Contudo, a directa aplicação desta equação ao cristalizador “batch” conduzirá a falsos resultados. De acordo com o Capítulo 6 cada ponto experimental obtido no cristalizador de leito fluidizado a diferentes sobressaturações está afectado por uma diferente rugosidade superficial. Assim, na Equação 7.6 cada ponto está afectado por diferentes propriedades da superfície dos cristais. Para se obter uma equação que caracterize a impureza adsorvida a diferentes velocidades de crescimento em ambos os cristalizadores, de acordo com a correspondente rugosidade superficial dos cristais, foi feita a seguinte análise.

Considerando que o coeficiente de distribuição de equilíbrio é afectado directamente pelas propriedades da superfície dos cristais ($k_0 = k'_0 \gamma$), a Equação 7.2 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$k = k'_0 \gamma + (k_s - k'_0 \gamma) e^{(-R_i/R_G)} \quad (7.7)$$

sendo $\gamma = R_G/R_{G^0}$ a quantificação do inverso da rugosidade superficial e k'_0 a constante de proporcionalidade.

No cristalizador de leito fluidizado cada R_G encontra-se associado a uma diferente rugosidade superficial, função da correspondente sobressaturação (no caso do leito fluidizado $\frac{\Delta\mu}{RT} = (\frac{\Delta\mu}{RT})_i$). Assim, para cada R_G representado na Figura 7.6, ao qual encontra-se associado um valor k (Equação 7.6), podemos calcular a rugosidade associada a esse ponto. Para cada R_G , γ pode ser calculado recorrendo à curva para o sistema impuro, representada na Figura 7.2 e apresentada na Tabela 7.1, de modo a obter $(\frac{\Delta\mu}{RT})_i$, e à substituição deste valor na Equação 7.4. Ajustando a Equação 7.7 aos resultados assim determinados obteve-se a seguinte equação:

$$k = 6.598 \times 10^{-3} \gamma + (4.457 \times 10^{-2} - 6.598 \times 10^{-3} \gamma) e^{(-3.120 \times 10^{-5} / R_G)} \quad (7.8)$$

Na Figura 7.7 encontram-se representadas as equações 7.4, 7.6 e 7.8 (neste último caso para várias rugosidades superficiais que variam entre 0.1 e 1).

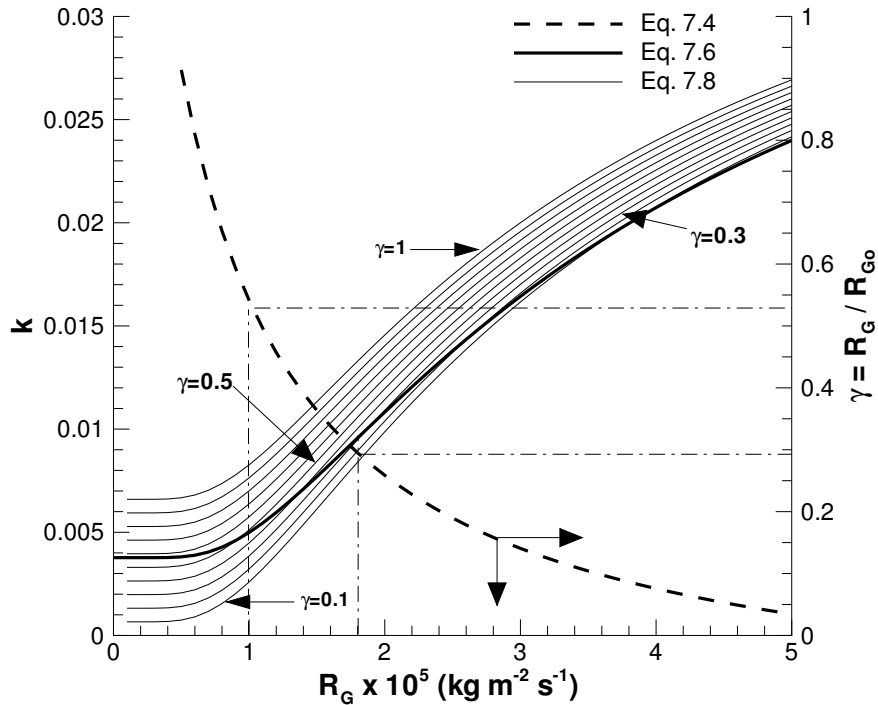


Figura 7.7: Variação do coeficiente de distribuição e da rugosidade superficial com a velocidade de crescimento.

Como exemplo da aplicação da Equação 7.8 considere-se dois valores de R_G : $R_G = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $R_G = 1 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Figura 7.7). Os cristais obtidos a estas duas velocidades de crescimento estão afectados por uma rugosidade superficial (γ) de, aproximadamente, 0.3 e 0.5, respectivamente. Substituindo estes valores na Equação 7.8 resultam duas curvas que representam a variação do coeficiente de distribuição (k) com a velocidade de crescimento (R_G) em cristais que apresentam uma rugosidade superficial, correspondente a estes valores de γ .

As equações 7.6 e 7.8 foram aplicadas às experiências “batch” de modo a prever a quantidade de impureza adsorvida ao longo do processo de cristalização, a diferentes temperaturas. Os resultados encontram-se representados na Figura 7.8.

Durante uma cristalização “batch”, devido à “cura” lenta da superfície dos cristais, é esperado que a impureza adsorvida siga uma curva prevista pela Equação 7.8, de acordo com as propriedades de superfície dos cristais, definidas pela sobressaturação inicial do sistema. Como exemplo, considere-se a experiência realizada no sistema impuro a 35 °C com uma sobressaturação inicial $(\frac{\Delta\mu}{RT})_i = 0.13$ (Figura 7.4). De acordo com a Equação 7.4 para $(\frac{\Delta\mu}{RT})_i = 0.13$, $\gamma=0.34$. A substituição deste parâmetro na Equação 7.8 resulta numa equação, que representa o coeficiente de distribuição a diferentes velocidades de crescimento, no cristalizador tipo “batch”, para cristais que começaram a crescer à sobressaturação $(\frac{\Delta\mu}{RT})_i = 0.13$. Esta equação foi usada para estimar a adsorção da impureza a 35 °C em função da massa cristalizada ao longo do tempo (Figura 7.8 b). Da observação da Figura 7.8 pode inferir-se que a equação que melhor descreve o perfil de adsorção de impureza no cristalizador tipo “batch” é a equação obtida a partir da Equação 7.8. Esta conclusão sugere que a adsorção de impureza é fortemente influenciada pela rugosidade superficial dos cristais. Ou seja, cristais com altas rugosidades superficiais têm menor impureza adsorvida.

Em resumo, é possível controlar a quantidade de impureza adsorvida nos cristais, operando a uma adequada velocidade de crescimento e sobressaturação inicial.

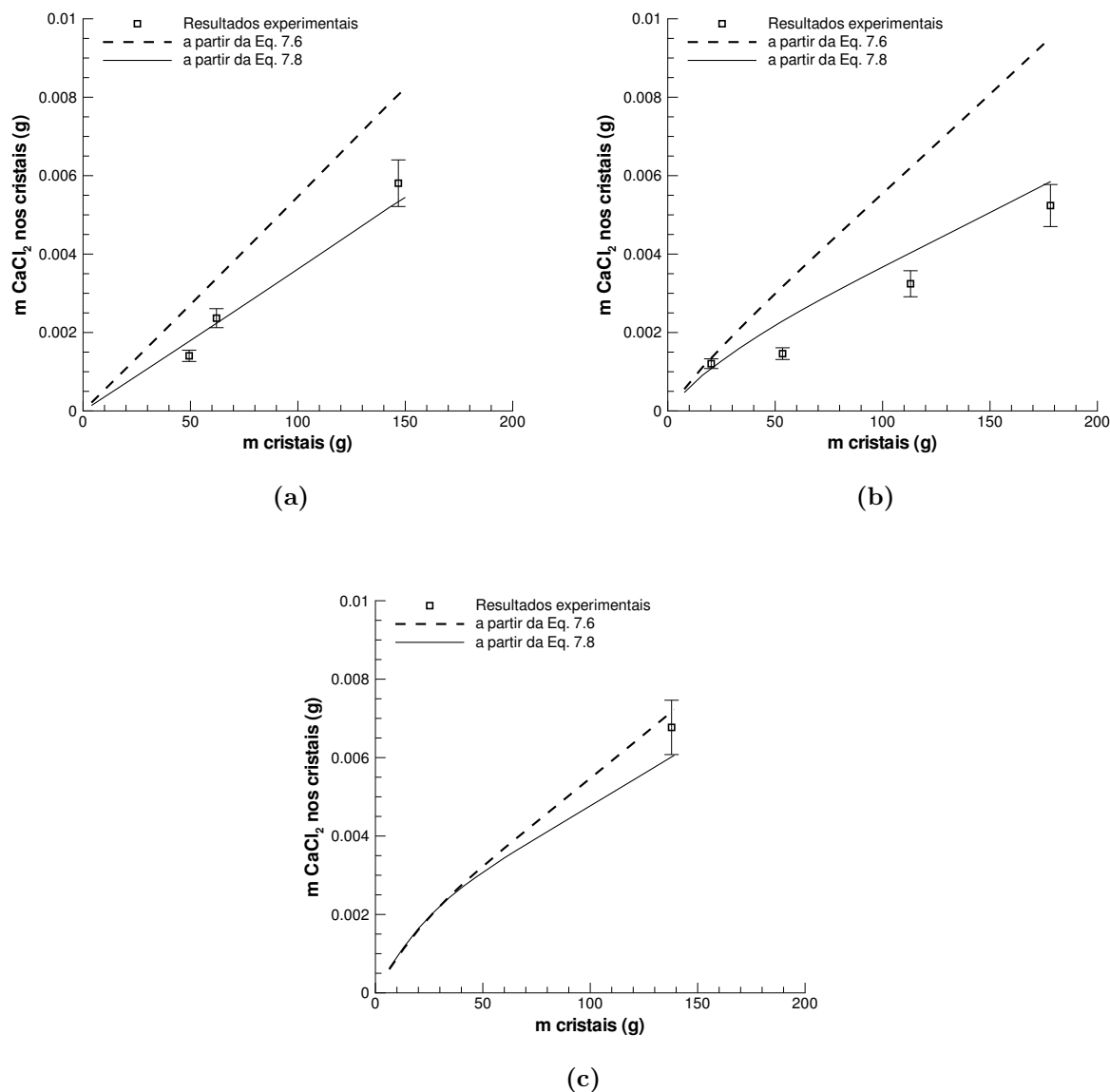


Figura 7.8: Adsorção da impureza experimental e estimada no cristalizador tipo “batch” a 25 °C (a), 35 °C (b) e 50 °C (c).

7.3.3 Impureza em solução

De acordo com Hall e Chernov (Hall, 1953; Chernov, 1961) o aumento da adsorção de impureza com a velocidade de crescimento sugere que $D_i/h > R$. Isto é, a difusão da impureza na camada depositada é da mesma ordem de grandeza ou superior à velocidade

linear de crescimento. A constante R_i (Equação 7.7) adquiriu o valor $R_i = 3.120 \times 10^{-5}$ kg m⁻²s⁻¹, na Equação 7.8, correspondendo a $R_i = 4.650 \times 10^{-8}$ m/s. R_i é definido como:

$$R_i = \frac{D_i}{h} \quad (7.9)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão da impureza no cristal e h a espessura da camada depositada. Assim, se $R < 4.650 \times 10^{-8}$ m/s espera-se que a impureza incorporada no cristal aumente com a velocidade de crescimento. Para testar a validade deste valor recorreu-se às equações 7.5 e 7.6. Segundo estas equações é notório que os valores obtidos para R' e R_i são bastante similares. R' é definido pela seguinte equação:

$$R' = \frac{D}{\delta} \quad (7.10)$$

onde D é o coeficiente de difusão da impureza no líquido (m²/s) e δ a espessura da camada limite.

Devido à elevada dificuldade de medir D_i e h , a razão D_i/h será calculada tendo em consideração a similaridade observada entre R' e R_i .

O coeficiente de difusão do ião Ca²⁺ em soluções de sacarose foi estudado por Lionnet (Lionnet, 1998) a 70 °C. Como a difusão do ião Ca²⁺ é menor em comparação com o ião Cl⁻, foi assumido que $D_{CaCl_2} \approx D_{Ca^{2+}}$, onde D_{CaCl_2} é o coeficiente de difusão da molécula CaCl₂. Para obter D_{CaCl_2} a 35 °C a diferentes concentrações de sacarose, os valores obtidos a 70 °C foram extrapolados para essa temperatura. Neste procedimento, considerou-se que a influência da temperatura na $D_{Ca^{2+}}$ é similar à verificada na difusão da sacarose, $D_{sacarose}$, no intervalo de 25-70 °C (Hook & Russell, 1945; English & Dole, 1950; Lionnet, 1998).

Os valores de D_{CaCl_2} obtidos segundo o procedimento anterior para as condições experimentais utilizadas nas experiências de leito fluidizado estão representados na Figura 7.9.

Assumindo $D/\delta \approx D_i/h = 4.650 \times 10^{-8}$ m/s os valores obtidos para δ encontram-se no intervalo de 16.9 μm a 22.8 μm. Estes valores estão muito próximos do valor 13 μm, obtido por Lionnet nas experiências realizadas a 70 °C. O ligeiro aumento de δ , obtido neste trabalho, poderá ser explicado tendo em consideração que a 70 °C a viscosidade das soluções são, aproximadamente, duas vezes menores que os valores obtidos a 35 °C, e os

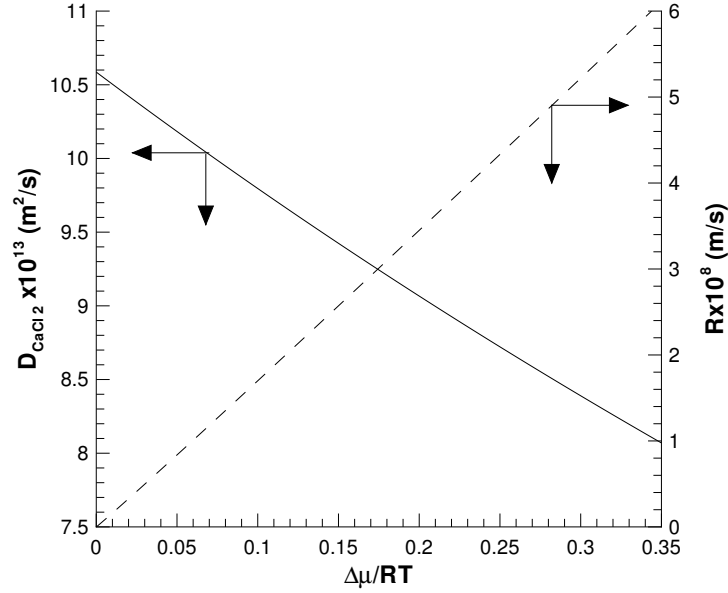


Figura 7.9: Evolução do coeficiente de difusão D_{CaCl_2} e da velocidade de crescimento linear com a sobressaturação numa experiência de cristalização realizada no cristalizador de leito fluidizado a 35 °C.

coeficientes de difusão da impureza três vezes superiores. Estes resultados ratificam assim o valor encontrado para R_i e o comportamento observado para a adsorção de impureza a diferentes velocidades de crescimento, dado que, os valores de R são da mesma ordem de grandeza ou menor que o valor $D_i/h = 4.65 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, Figura 7.9.

Contudo, da observação da Figura 7.7 podemos inferir que para $R_G < 0.4 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ a velocidade de crescimento praticamente não exerce qualquer influência na adsorção da impureza. Este valor corresponde ao rácio $\frac{(D_i/h)}{R} = 8$. Assim, o obstáculo da velocidade de crescimento à difusão da impureza torna-se insignificante para valores de D_i/h oito vezes ou mais superiores à velocidade de crescimento. Por outro lado, para valores de $\frac{(D_i/h)}{R} < 8$ a difusão da impureza será afectada pela mobilidade da molécula de sacarose. Por conseguinte, segundo a Figura 7.4, é esperada a influência da mobilidade da molécula de sacarose na difusão da impureza durante, aproximadamente, metade do processo de cristalização. Esta influência verificar-se-á não só na superfície do cristal, mas também em solução.

Para estudar a influência da mobilidade da molécula de sacarose na difusão da impureza em solução foi realizada uma cristalização no cristalizador tipo “batch”, durante a qual foi feita a quantificação da impureza em solução. Neste procedimento recorreu-se a medidas de condutividade. A equação que relaciona a condutividade (K , $\mu\text{m S cm}^{-1}$) com a concentração de sólidos dissolvidos ($brix$, kg sólidos dissolvidos/kg solução) e a concentração de impureza em solução (C_{imp} , g/100 g H_2O) a 35 °C, obtida segundo o procedimento descrito na Secção 7.2.2.1, é a seguinte:

$$C_{imp} = \frac{K}{1.6204 \times (brix \times 100)^2 - 25609 \times brix + 10146} \quad (7.11)$$

Desta forma, a concentração de impureza em solução durante o processo de cristalização foi estimada, recorrendo às medidas de $brix$ e K .

Na Figura 7.10 (a) encontra-se representado o perfil da condutividade durante um processo de cristalização realizado num sistema impuro (3 g CaCl_2 /100 g H_2O) a 35 °C. A aplicação da Equação 7.11 aos resultados experimentais encontra-se representada na Figura 7.10 (b). Da observação desta torna-se evidente que o perfil de concentrações da impureza em solução apresenta dois comportamentos distintos, antes e após $brix=0.6985$. Na Figura 7.10 (c) encontra-se representada a concentração da impureza em função da velocidade de crescimento. Nesta constata-se que o valor de $brix=0.6985$ corresponde ao valor $R_G = 0.35 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Com o decorrer da cristalização, a concentração de impureza em solução diminui, sugerindo que, para altas velocidades de crescimento as moléculas de impureza são arrastadas pelas moléculas de sacarose para junto da superfície do cristal. Para $R_G < 0.35 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ as moléculas de impureza conseguem quebrar as forças que se opõem ao seu movimento natural. Por conseguinte, as moléculas de impureza acumuladas junto da superfície do cristal fluirão na direcção da solução até alcançarem o valor de equilíbrio em solução e na superfície do cristal.

É de realçar a grande similaridade encontrada entre o valor, $R_G = 0.35 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e o valor previamente encontrado, $R_G = 0.4 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$, ambos obtidos de um modo independente. Estes dois resultados têm significados complementares, uma vez que mostram que para $R_G > 0.35 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ a velocidade de crescimento influencia a mobilidade da impureza na superfície do cristal, assim como a sua mobilidade em solução.

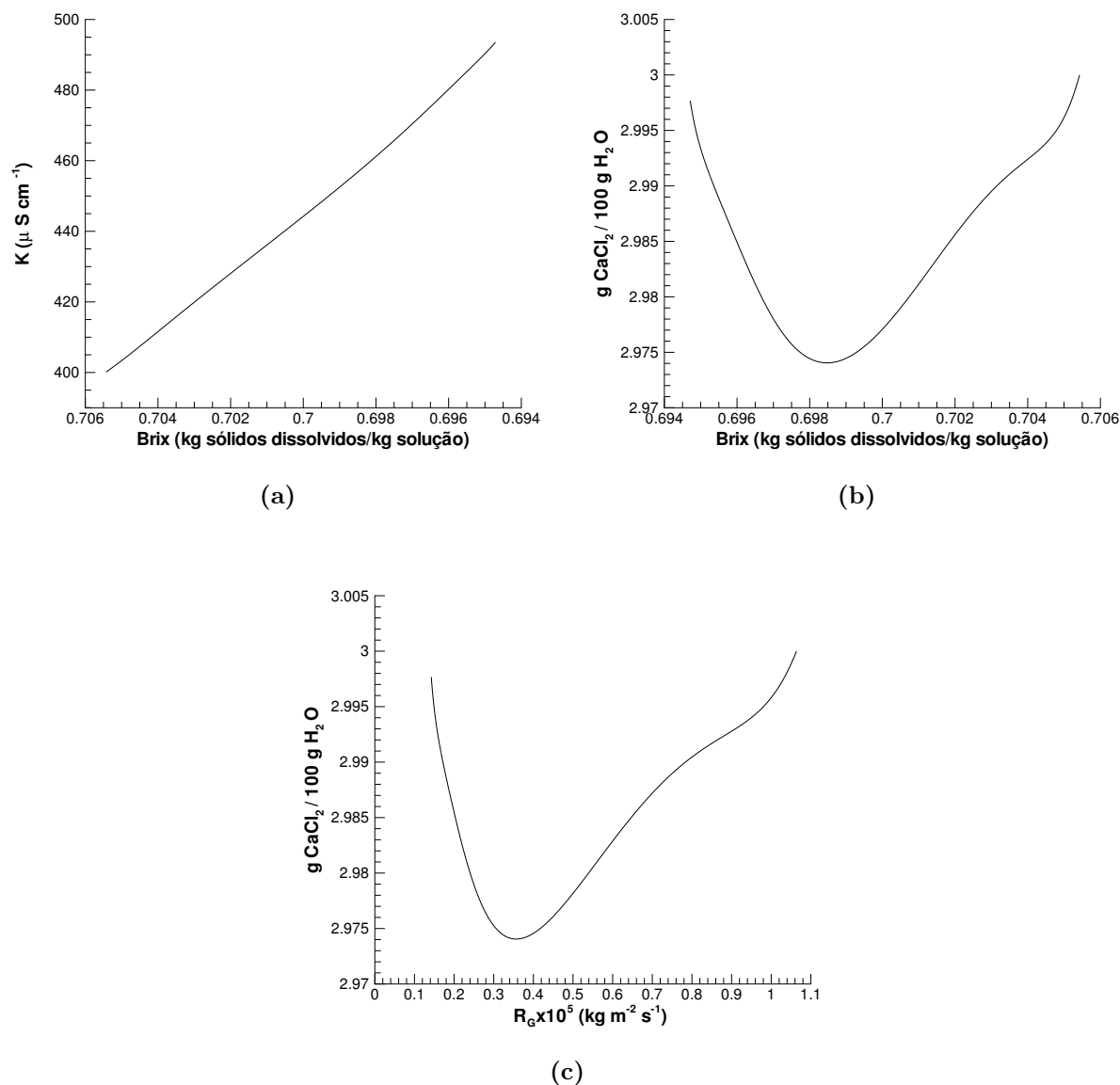


Figura 7.10: Condutividade da solução (a) e a concentração da impureza em solução em função do brix (b) e da velocidade de crescimento (c) numa experiência realizada no cristalizador tipo “batch” para o sistema impuro a 35 °C.

7.4 Conclusão

A velocidade de crescimento da sacarose diminui na presença do $CaCl_2$. Este efeito é mais evidente a baixas temperaturas e parece estar relacionado com o processo de inte-

gração, dado que, a impureza aumenta o coeficiente de difusão da sacarose em solução.

Os resultados da adsorção de impureza mostram que a quantidade de impureza adsorvida nos cristais aumenta com a velocidade de crescimento. Estes resultados foram descritos de uma forma bastante satisfatória pelo modelo de Hall. Conclui-se também que a impureza adsorvida é fortemente influenciada pelas propriedades da superfície do cristal. Ou seja, cristais com altos níveis de rugosidade têm menor adsorção de impureza. Dado que a rugosidade superficial está directamente relacionada com a sobressaturação inicial, é possível controlar a impureza transferida para o cristal operando a cristalização à sobressaturação mais adequada.

A difusão da impureza em solução e na superfície do cristal parece ser afectada pela mobilidade da molécula de sacarose.

A influência da velocidade de crescimento na integração da impureza no cristal torna-se insignificante para valores de D_i/h oito ou mais vezes superiores à velocidade de crescimento.

Capítulo 8

O efeito das impurezas no processo de crescimento e dissolução

Conteúdo do Capítulo

Neste capítulo é feita uma análise qualitativa da influência das impurezas: CaCl_2 , D-frutose e D-glucose nas velocidades de crescimento e dissolução do cristal de sacarose a diferentes temperaturas. A afinidade de cada impureza com o cristal foi também analisada, recorrendo à sua quantificação na malha cristalina em diferentes períodos do crescimento.

8.1 Introdução

No preâmbulo desta tese (Capítulo 1) foi feito um pequeno resumo referente às impurezas de maior relevância no processo de cristalização e dissolução da sacarose. Originárias das matérias-primas ou fruto do processo de produção, as impurezas podem influenciar as características físico-químicas do cristal e da solução, conduzindo, por vezes, a alterações no processo de fabrico. No presente capítulo foi estudada a influência da concentração das impurezas CaCl_2 , D-frutose e D-glucose nas cinéticas de cristalização e dissolução da sacarose a diferentes temperaturas. A escolha do CaCl_2 prendeu-se com a particularidade do ião cálcio formar complexos com a sacarose, além disso é uma das im-

purezas inorgânicas de maior relevância nos xaropes industriais. Já a D-frutose e D-glucose, foram escolhidas por serem os dois monossacáridos constituintes da molécula sacarose.

No intuito de estudar também a afinidade de cada impureza com o cristal de sacarose, a quantificação desta na malha cristalina foi realizada em diferentes períodos do processo de cristalização.

8.2 Procedimento experimental

As experiências de cristalização e dissolução foram realizadas no cristalizador tipo “batch”, segundo o procedimento descrito na Secção 4.1.2.2. Na Tabela 8.1 encontram-se esquematizadas as experiências realizadas no presente estudo.

Tabela 8.1: Especificações das experiências realizadas no cristalizador tipo “batch”.

$T(^{\circ}\text{C})$	$\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_i$	L_0 (μm)	RPM	C_{imp}
25	~ 0.15	413	350	3 e 10 g $\text{CaCl}_2/100$ g H_2O
35				14 e 46 g D-frutose/100 g H_2O
50				14 e 46 g D-glucose/100 g H_2O

A gama de temperaturas em estudo não foi alargada para valores superiores a 50°C dado que, nestas condições, era necessário a preparação da solução mãe a $T > 70^{\circ}\text{C}$. Como a esta temperatura (70°C) foi verificada a degradação da solução, resultado da hidrólise da molécula de sacarose, decidiu-se não realizar experiências a temperaturas superiores a 50°C . A hidrólise da molécula de sacarose foi confirmada pela diminuição do pH da solução mãe e pela existência dos monossacáridos, D-frutose e D-glucose em solução (análise efectuada à solução mãe por HPLC).

A quantificação da impureza no cristal foi realizada recorrendo às técnicas analíticas descritas na Secção 4.2.2. A recolha dos cristais para esta análise era realizada interrompendo o processo de cristalização em diferentes períodos, seguindo-se a filtração de, aproximadamente, 10 g de cristais. A afinação destes era feita recorrendo à sua lavagem em etanol, num banho de ultrasons, durante 5 min (ver Secção 4.2.1).

8.3 Resultados obtidos

Os resultados obtidos são apresentados de acordo com o sistema em estudo.

As curvas de crescimento e dissolução foram calculadas de acordo com a Secção 4.1.2.3. A reprodutibilidade das curvas assim obtidas foi estudada a 35 °C com a realização de duas experiências no sistema puro, nas mesmas condições experimentais (Figura 8.1). De acordo com estes resultados podemos inferir que existe uma elevada reprodutibilidade das curvas obtidas para as mesmas condições experimentais no cristalizador tipo “batch”, evidenciando, deste modo, uma elevada robustez do método utilizado.

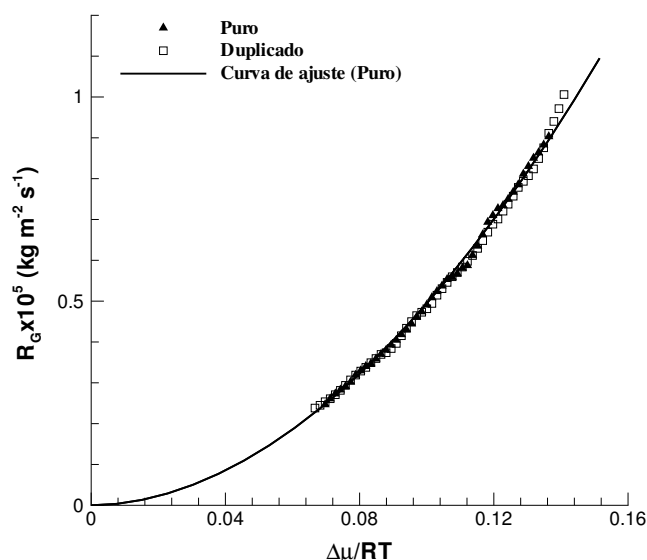


Figura 8.1: Comparação entre duas cinéticas de crescimento obtidas no sistema binário sacarose/H₂O a 35 °C no cristalizador tipo “batch”.

De modo a quantificar a influência das diferentes impurezas nas cinéticas de crescimento e dissolução foram obtidos, respectivamente, os valores médios de $\frac{R_{Gi}}{R_{Gp}}$ e $\frac{R_{Di}}{R_{Dp}}$, onde R_{Gi} e R_{Gp} são, respectivamente, as velocidades de crescimento no sistema impuro e puro e R_{Di} e R_{Dp} as velocidades de dissolução no sistema puro e impuro, respectivamente.

8.3.1 Sacarose/H₂O

A influência da temperatura nas cinéticas de crescimento e dissolução no sistema aquoso puro pode ser observada na Figura 8.2. Na Tabela 8.2 encontram-se representados os parâmetros das equações 4.9 e 4.10 que melhor descrevem os resultados experimentais.

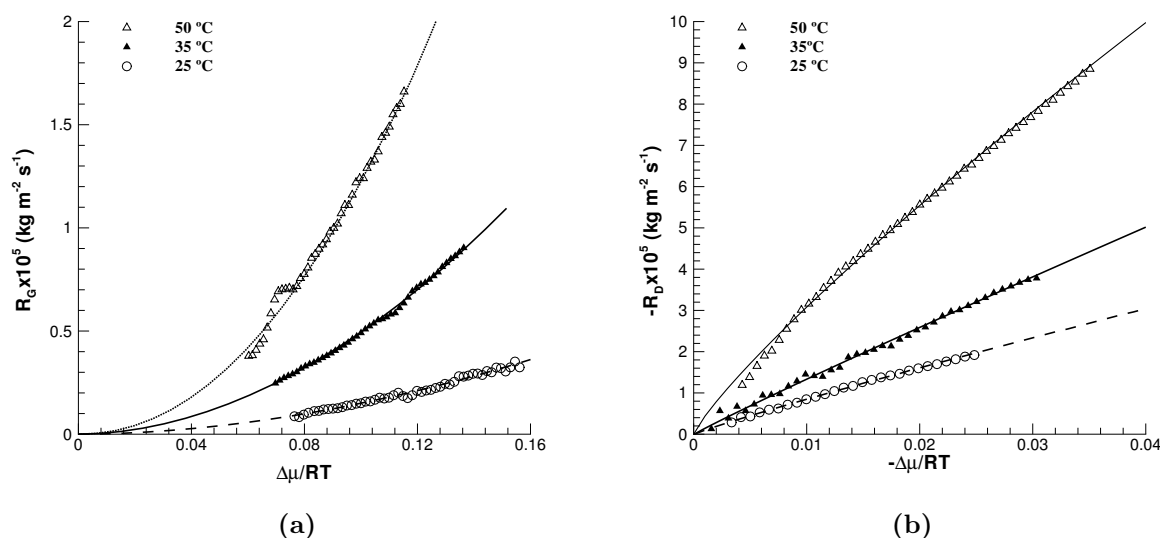


Figura 8.2: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema binário sacarose/H₂O, a diferentes temperaturas.

Tabela 8.2: Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema binário sacarose/H₂O. K'_G e K'_D são apresentados em $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

$T(^{\circ}\text{C})$	$K'_G \times 10^4$	g'	$K'_D \times 10^3$	d'
25	1.123	1.874	0.576	0.914
35	4.113	1.921	1.055	0.947
50	18.869	2.177	1.527	0.848

Como referido no Capítulo 1, as cinéticas de cristalização e dissolução são fortemente afectadas pela temperatura. O efeito desta variável na cristalização da sacarose pode chegar mesmo a uma alteração do mecanismo que controla o processo de crescimento. Segundo Mathlouthi & Genotelle (1998) para temperaturas inferiores a 45-50 °C a incorporação da

molécula na malha cristalina é o passo limitante, no entanto para temperaturas superiores, a difusão da sacarose em solução assume um papel preponderante no processo de cristalização.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho no sistema puro podemos concluir que as cinéticas de crescimento e dissolução são fortemente afectadas pela variação da temperatura. Os resultados sugerem também que o passo cinético (incorporação) é o processo que controla o crescimento cristalino em toda a gama de temperaturas em estudo. Este passo, de acordo com o modelo BCF, aponta para uma dependência parabólica entre a velocidade de crescimento e a sobressaturação. No presente estudo esta dependência foi observada em todas as experiências de crescimento (Tabela 8.2). Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os encontrados por Smythe (1967*a*)(Figura 8.3 e Tabela 8.3), no estudo efectuado recorrendo ao método do cristal único em regime cinético, podemos inferir que ambos os resultados se encontrem na mesma ordem de grandeza. No entanto, as curvas obtidas em ambos os trabalhos são bastante distintas. Esta discrepância poderá prende-se com o efeito da rugosidade superficial dos cristais nos cristalizadores tipo “batch” (ver Capítulo 6).

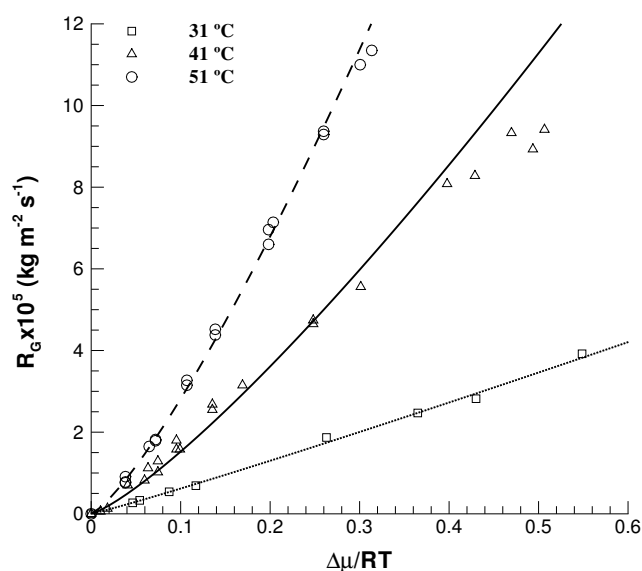


Figura 8.3: Velocidades de crescimento obtidas por Smythe (1967*a*) no sistema sacarose/H₂O, a várias temperaturas.

Tabela 8.3: Parâmetros obtidos para a curva empírica de crescimento (Equação 4.9), a partir dos resultados de Smythe (1967a) a diferentes temperaturas no sistema sacarose/H₂O . K'_G é apresentado em kg m⁻² s⁻¹.

$T(^{\circ}\text{C})$	$K'_G \times 10^4$	g'
51	0.726	1.069
41	2.671	1.244
31	5.250	1.271

No presente estudo no que se refere à variação da velocidade de dissolução com a subsaturação foi observada uma dependência próxima da linearidade. É usual obter-se o valor unitário para d' , contudo, face à particularidade dos sistemas em estudo (altas viscosidades, grande concentração do soluto, etc.) este valor não foi alcançado. Também poderemos considerar o facto de o processo de dissolução puder não ser puramente difusivo. O passo de desintegração da molécula do cristal seria, neste caso, um factor de relevância a ter em consideração no processo de dissolução neste tipo de sistemas.

8.3.2 Sacarose/H₂O/CaCl₂

A influência da impureza CaCl₂ na cristalização da sacarose foi estudada por vários autores. Smythe (1967b) concluiu, em experiências realizadas a 41 °C, que concentrações de impureza em solução superiores a 15 g CaCl₂/100 g H₂O provocam uma diminuição da velocidade de crescimento. Já Mantovani et al. (1968) encontrou uma influência desta impureza em concentrações superiores a 5 g CaCl₂/100 g H₂O, a 25 °C.

Neste trabalho foi analisada a influência da concentração da impureza CaCl₂ nas velocidades de crescimento e dissolução do cristal de sacarose, a diferentes temperaturas. A afinidade do cloreto de cálcio com o cristal foi também objecto de estudo.

Nas Figuras 8.4, 8.5 e 8.6 encontram-se representados os resultados obtidos. Na Tabela 8.4 são apresentados os parâmetros das equações 4.9 e 4.10 que melhor descrevem os resultados experimentais. A quantificação da influência da impureza CaCl₂ nas cinéticas de crescimento e dissolução encontra-se representada na Tabela 8.5. É de salientar que os resultados referentes à concentração de impureza 3 g/100 g H₂O já foram analisados no capítulo anterior. No entanto, para uma melhor compreensão do efeito da concentração de

impureza nas cinéticas de cristalização e dissolução considerou-se relevante a sua introdução neste capítulo.

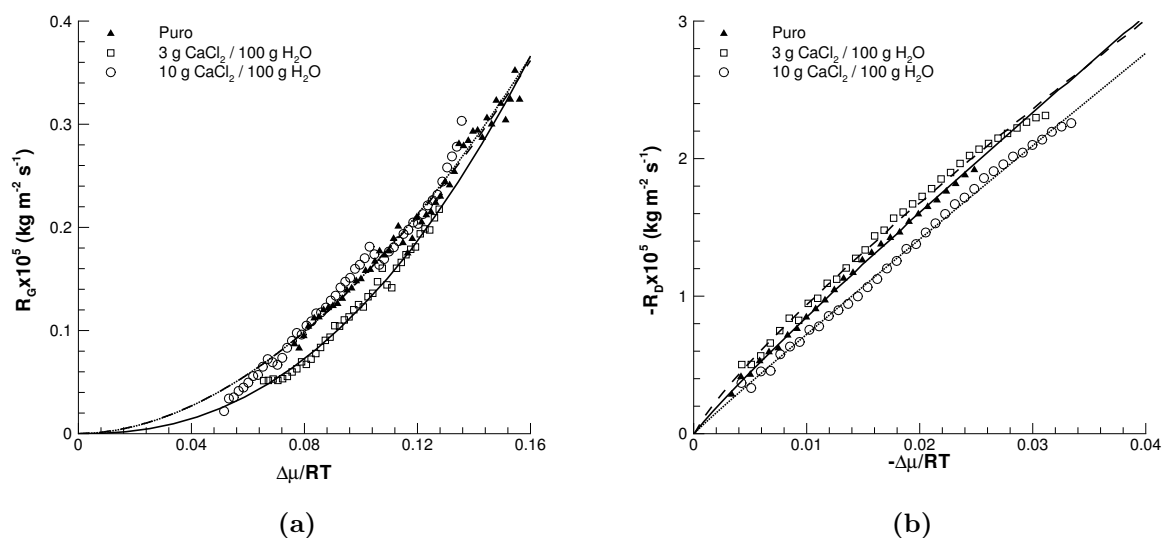


Figura 8.4: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/CaCl₂, a 25 °C.

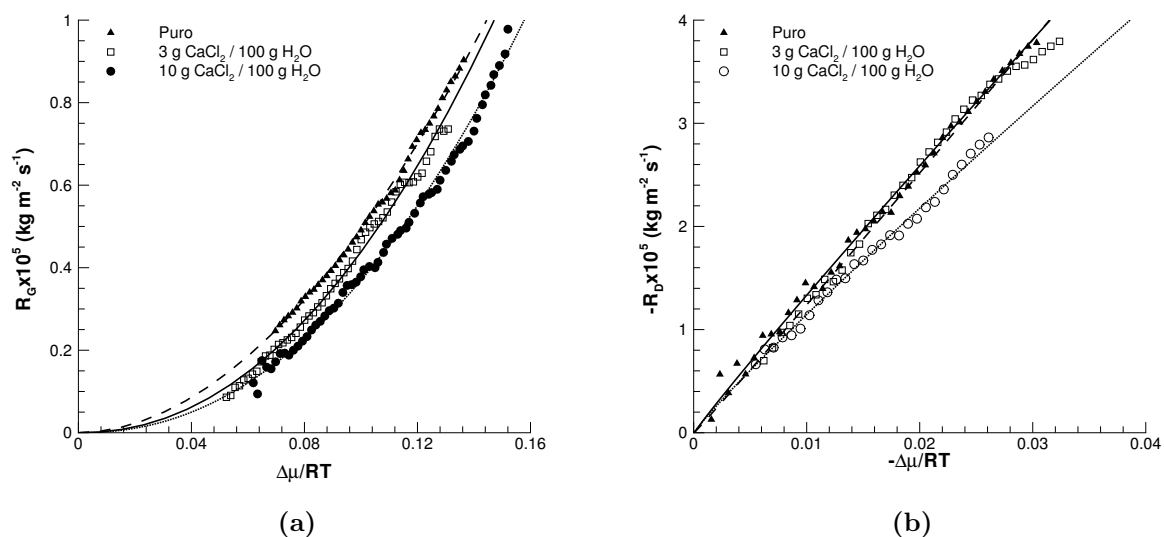


Figura 8.5: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/CaCl₂, a 35 °C.

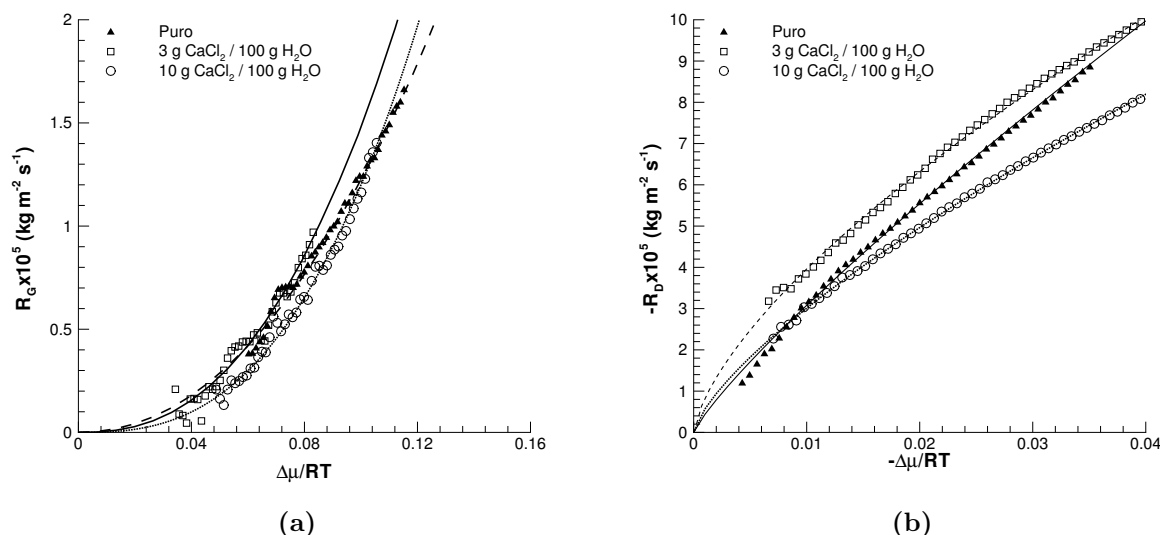


Figura 8.6: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/CaCl₂, a 50 °C.

Tabela 8.4: Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema ternário sacarose/H₂O/CaCl₂. K'_G e K'_D são apresentados em kg m⁻² s⁻¹.

$T(^{\circ}\text{C})$	C_{imp} (g/100 g H ₂ O)	$K'_G \times 10^4$	g'	$K'_D \times 10^3$	d'
25	0	1.123	1.874	0.576	0.914
	3	2.847	2.367	0.440	0.833
	10	1.150	1.882	0.625	0.968
35	0	4.113	1.921	1.055	0.947
	3	8.079	2.269	1.339	1.014
	10	5.643	2.184	0.812	0.925
50	0	18.869	2.177	1.527	0.848
	3	108.367	2.810	0.875	0.671
	10	63.192	2.722	0.840	0.723

Da observação dos resultados obtidos podemos concluir que as duas concentrações de impureza apresentam comportamentos distintos com o aumento da temperatura. Ao passo que, para a concentração de 3 g CaCl₂/100 g H₂O o efeito da impureza nas velocidades de crescimento aumenta com a diminuição da temperatura, o oposto foi verificado na concentração de 10 g CaCl₂/100 g H₂O. Comparando as curvas de crescimento e dissolução podemos inferir que o processo de crescimento é maioritariamente controlado pelo passo

Tabela 8.5: Influência da impureza CaCl_2 nas velocidades de crescimento e dissolução.

$T(^{\circ}\text{C})$	C_{imp} (g/100 g H_2O)	$\frac{R_{Gi}}{R_{Gp}}$ (%)	$\frac{R_{Di}}{R_{Dp}}$ (%)
25	3	79.0	105.1
	10	100.0	87.5
35	3	84.6	97.1
	10	75.3	83.8
50	3	96.2	115.6
	10	77.9	89.8

cinético ou de integração, dado que as alterações verificadas no coeficiente de difusão não têm influência nas velocidades de crescimento. Esta evidência é mais notória no caso da concentração 3 g CaCl_2 /100 g H_2O .

No que diz respeito à afinidade da molécula de impureza com o cristal podemos concluir que esta é fortemente influenciada pela velocidade de crescimento e pelas propriedades da superfície do cristal (ver Capítulo 7). Na Figura 8.7 encontra-se representada a concentração de impureza adsorvida durante um processo de cristalização realizado a 35°C , com uma concentração de impureza em solução de 10 g CaCl_2 /100 g H_2O . As equações 7.6 e 7.8 foram usadas para estimar a adsorção de impureza neste sistema. Como podemos atestar, a equação que melhor descreve os resultados experimentais é a 7.8, sugerindo, desta forma, que a rugosidade superficial do cristal é um factor relevante a ter em consideração nos processos de cristalização e incorporação de impurezas na malha cristalina.

8.3.3 Sacarose/ H_2O /D-Fructose

A influência da D-frutose nas velocidades de crescimento dos cristais de sacarose é, normalmente, estudada na presença da D-glucose. Este facto prende-se com a existência destes dois monossacáridos em quantidades aproximadamente equimolares nos xaropes industriais, além de serem os constituintes da molécula de sacarose. Deste modo, não é frequente encontrar na literatura um estudo individualizado sobre a influência de cada monossacárido nas cinéticas de cristalização. Para colmatar esta lacuna, neste trabalho foi elaborado um estudo referente à influência dos diferentes monossacáridos não só nas cinéticas de cristalização, como também nas velocidades de dissolução. Foi também realizada uma análise

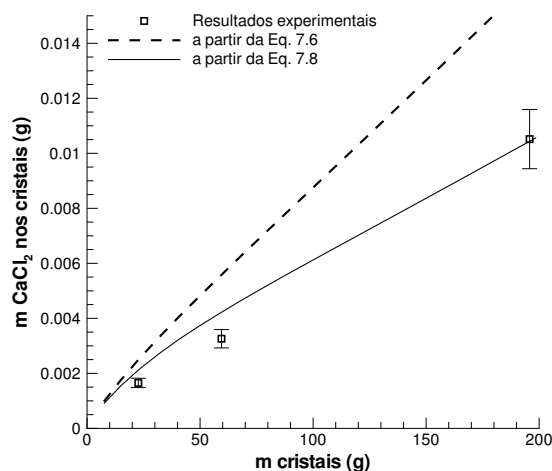


Figura 8.7: Adsorção de impureza experimental e estimada no sistema sacarose/H₂O/CaCl₂, a 35 °C ($C_{imp} = 10$ g/100 g H₂O).

sobre a afinidade de cada monossacárido com o cristal.

Nas Figuras 8.8, 8.9 e 8.10 encontram-se representados os resultados obtidos, a diferentes temperaturas, em sistemas contendo a molécula D-frutose como impureza. Na Tabela 8.6 são apresentados os parâmetros das equações 4.9 e 4.10 que melhor descrevem os resultados experimentais. A quantificação da influência da impureza D-frutose nas cinéticas de crescimento e dissolução encontra-se representada na Tabela 8.7.

Da análise dos resultados obtidos pode inferir-se que a impureza influencia fortemente as cinéticas de cristalização e dissolução. O aumento da concentração da impureza em solução provoca uma diminuição das velocidades de crescimento em toda a gama de temperaturas. Este efeito é mais evidente a 35 °C. Os altos valores para o parâmetro g' obtidos nos ensaios com impureza podem indicar a eventual existência de uma sobressaturação crítica (sobressaturação, a partir da qual se efectua o crescimento). Os resultados obtidos sustentam assim as conclusões de McGinnis (1978a) e Webster (1988), autores que concluíram que um aumento da concentração de impureza provoca uma diminuição das velocidades de crescimento.

Relativamente ao efeito da impureza na difusão da molécula de sacarose verifica-se que o aumento da concentração de impureza em solução provoca um decréscimo do coeficiente

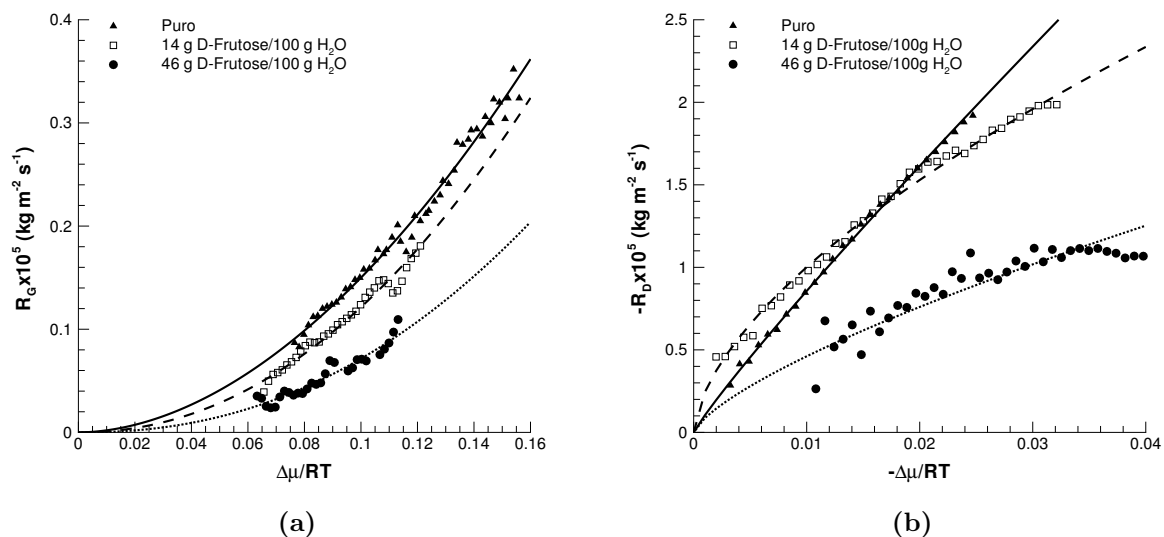


Figura 8.8: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/D-frutose, a 25 °C.

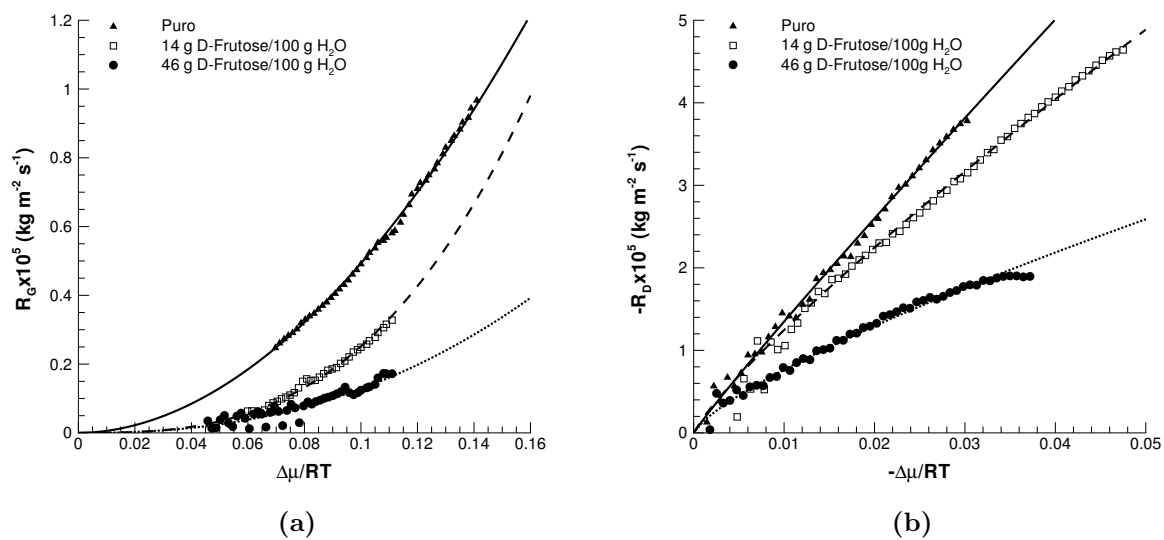


Figura 8.9: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/D-frutose, a 35 °C.

de difusão. Este comportamento foi verificado em toda a gama de temperaturas, com exceção da experiência realizada a 25 °C em baixas concentrações de impureza e baixas subsaturações.

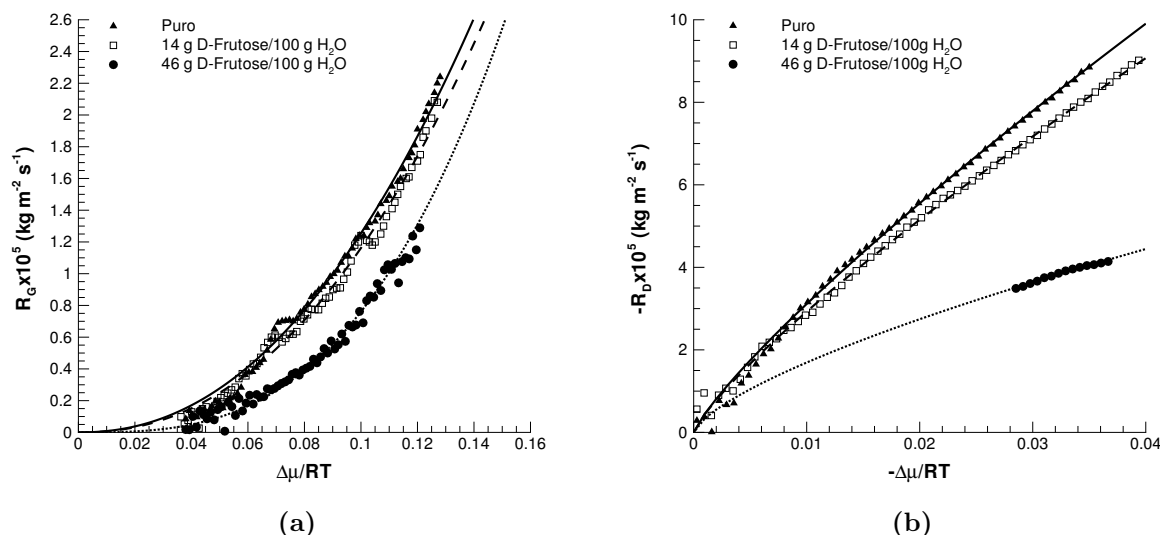


Figura 8.10: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/D-frutose, a 50 °C.

Tabela 8.6: Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema ternário sacarose/H₂O/D-frutose. K'_G e K'_D são apresentados em kg m⁻² s⁻¹.

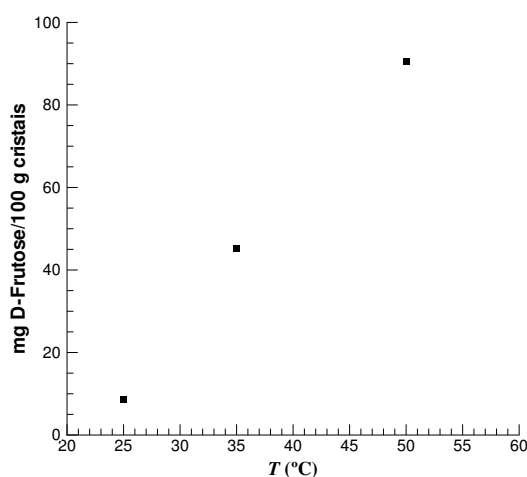
$T(^{\circ}\text{C})$	C_{imp} (g/100 g H ₂ O)	$K'_G \times 10^4$	g'	$K'_D \times 10^3$	d'
25	0	1.123	1.874	0.576	0.914
	14	1.495	2.090	0.167	0.611
	46	1.218	2.232	0.128	0.721
35	0	4.113	1.921	1.055	0.947
	14	19.758	2.895	0.621	0.849
	46	3.081	2.381	0.250	0.757
50	0	18.869	2.177	1.527	0.848
	14	19.217	2.219	1.253	0.816
	46	72.393	2.978	0.418	0.696

De acordo com os resultados obtidos nos processos de crescimento e de dissolução podemos inferir que a influência verificada nas curvas de crescimento, resultado da presença da impureza em solução, está maioritariamente relacionada com o passo de integração. Esta conclusão prende-se com o facto de as influências verificadas com o aumento da concentração de impureza no processo de crescimento serem superiores às obtidas na dissolução, em especial, a baixas temperaturas.

Tabela 8.7: Influência da impureza D-frutose nas velocidades de crescimento e dissolução.

$T(^{\circ}\text{C})$	C_{imp} (g/100 g H_2O)	$\frac{R_{Gi}}{R_{Gp}}$ (%)	$\frac{R_{Di}}{R_{Dp}}$ (%)
25	14	81.3	-
	46	48.0	45.6
35	14	53.5	86.0
	46	26.3	48.2
50	14	92.6	93.1
	46	62.7	49.7

A adsorção de impureza ao longo do crescimento foi estudada em toda a gama de temperaturas. No entanto, devido à inexistência de um processo de concentração da amostra para análise em HPLC, só foi possível determinar a concentração da impureza na malha cristalina para os cristais obtidos no final do processo nos sistemas contendo 46 g D-frutose/100 g H_2O . Na Figura 8.11 encontra-se representada a variação da concentração de impureza, obtida nos cristais de sacarose, em função da temperatura. Como se pode observar, a quantidade de impureza adsorvida aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento era esperado, dado que, segundo o capítulo anterior, quanto maior a velocidade de crescimento maior é a inclusão de impurezas no cristal.

**Figura 8.11:** Variação da concentração de D-frutose, adsorvida nos cristais, em função da temperatura (sistema contendo 46 g D-frutose/100 g H_2O).

8.3.4 Sacarose/H₂O/D-Glucose

Nas Figuras 8.12, 8.13 e 8.14 encontram-se representados os resultados obtidos nos sistemas contendo a impureza D-glucose. Na Tabela 8.8 são apresentados os parâmetros das equações 4.9 e 4.10 que melhor descrevem os resultados experimentais. A quantificação da influência da impureza D-glucose nas cinéticas de crescimento e dissolução encontra-se representada na Tabela 8.9.

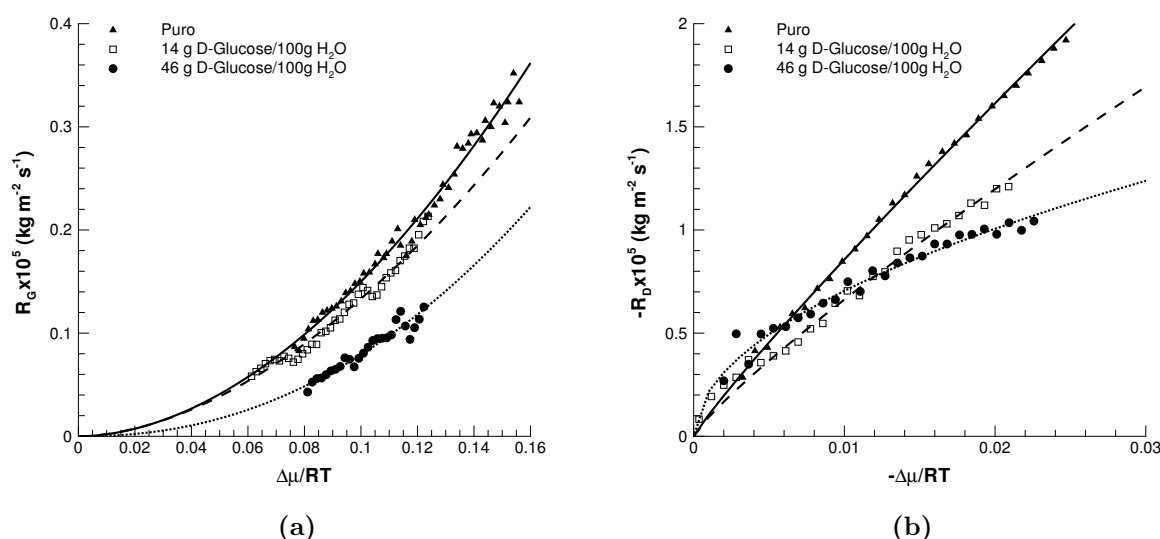


Figura 8.12: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/D-glucose, a 25 °C.

Segundo os resultados obtidos podemos inferir que a impureza D-glucose apresenta o mesmo tipo de influência nas velocidades de crescimento e dissolução que o verificado no caso da D-frutose. No entanto, esta influência parece ser mais ténue no caso da D-glucose. Este resultado encontra-se em consonância com o obtido por Faria (2001), que defende que a impureza D-frutose tem uma maior influência nas cinéticas de crescimento.

No que se refere à quantificação da impureza adsorvida, esta só foi possível para a concentração em estudo mais elevada e apenas no final do processo, devido às limitações do método analítico. Assim, na Figura 8.15 encontra-se representada a variação da concentração da impureza D-glucose na malha cristalina com a temperatura. Para uma análise comparativa encontram-se também representados nesta figura os valores obtidos para a im-

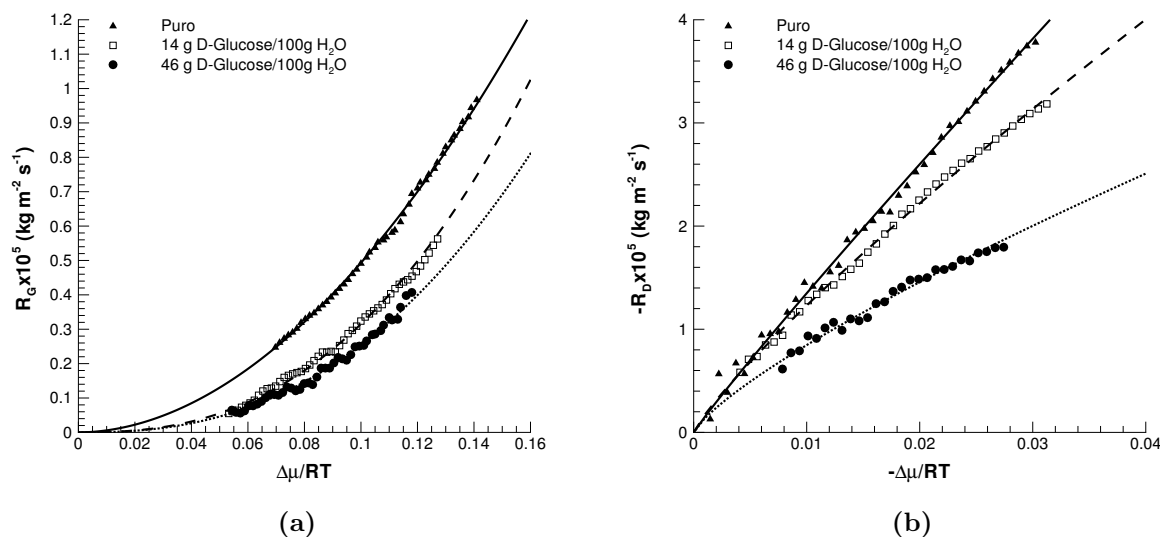


Figura 8.13: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/D-glucose, a 35 °C.

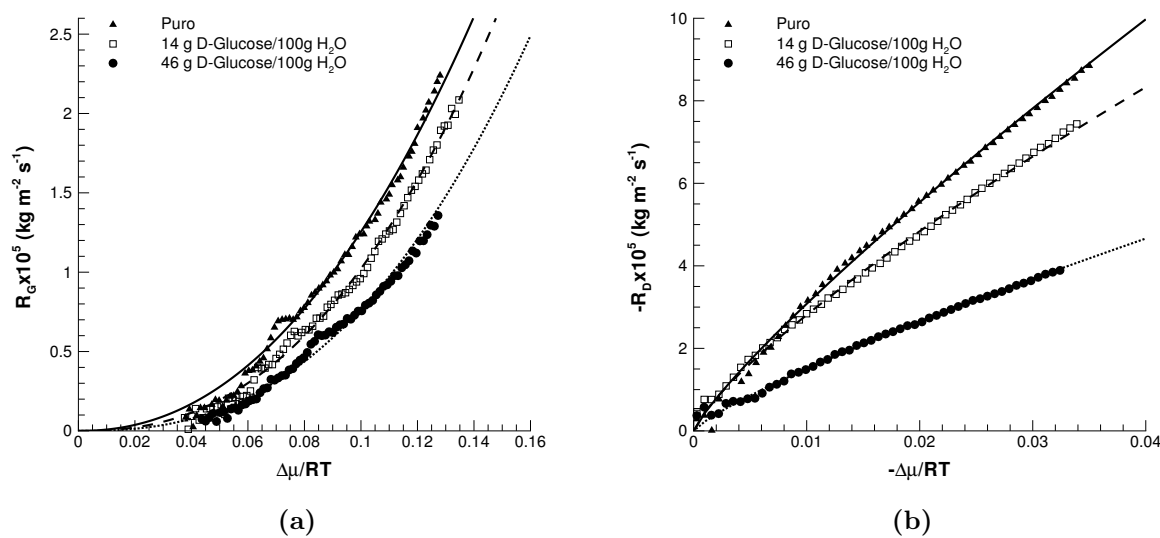


Figura 8.14: Velocidades de crescimento (a) e dissolução (b) obtidas no cristalizador tipo “batch” no sistema sacarose/H₂O/D-glucose, a 50 °C.

pureza D-frutose. Da observação destes resultados podemos concluir que a afinidade das impurezas D-frutose e D-glucose com o cristal de sacarose é idêntica e aumenta linearmente com a temperatura.

Tabela 8.8: Parâmetros obtidos para as curvas empíricas de crescimento e dissolução (Equação 4.9 e Equação 4.10) no sistema ternário sacarose/H₂O/D-glucose. K'_G e K'_D são apresentados em kg m⁻² s⁻¹.

$T(^{\circ}\text{C})$	C_{imp} (g/100 g H ₂ O)	$K'_G \times 10^4$	g'	$K'_D \times 10^3$	d'
25	0	1.123	1.874	0.576	0.914
	14	0.816	1.787	0.339	0.854
	46	1.250	2.199	0.075	0.513
35	0	4.113	1.921	1.055	0.947
	14	10.192	2.510	0.620	0.851
	46	7.415	2.464	0.313	0.784
50	0	18.869	2.177	1.527	0.848
	14	25.129	2.391	1.039	0.784
	46	24.808	2.511	0.644	0.816

Tabela 8.9: Influência da impureza D-glucose nas velocidades de crescimento e dissolução.

$T(^{\circ}\text{C})$	C_{imp} (g/100 g H ₂ O)	$\frac{R_{Gi}}{R_{Gp}}$ (%)	$\frac{R_{Di}}{R_{Dp}}$ (%)
25	14	89.6	74.5
	46	54.2	63.2
35	14	65.2	85.8
	46	52.5	59.3
50	14	81.8	87.6
	46	61.4	47.8

8.3.5 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura nas velocidades de crescimento pode ser representado segundo a equação de Arrhenius, que na forma logarítmica toma a seguinte forma:

$$\ln(K_G) = \ln(K_{G^0}) - \frac{E_a}{RT} \quad (8.1)$$

onde K_G é o coeficiente global de crescimento, K_{G^0} é a constante relacionada com o factor pré-exponencial, E_a a energia global de activação, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. Quando a velocidade de integração é elevada, $K_G \approx k_d$, o processo é controlado por difusão e $E_a \approx E_d$. De forma idêntica, quando a resistência à difusão do soluto é baixa, $K_G \approx k_r$, a velocidade global de crescimento é determinada pela velocidade

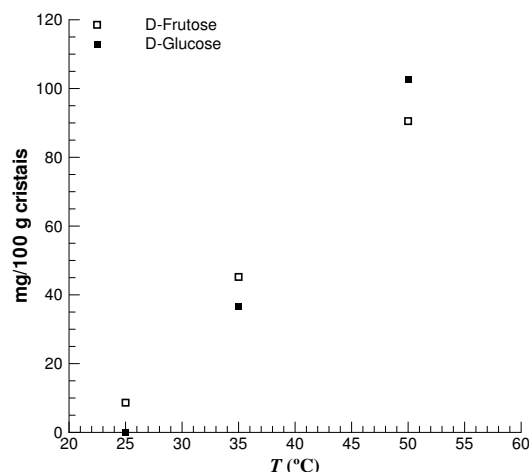


Figura 8.15: Variação da concentração de D-frutose e D-glucose nos cristais com a temperatura, nos sistemas contendo 46 g impureza/100 g H_2O .

de integração superficial e $E_a \approx E_r$ (ver Secção 1.4).

Segundo Mullin (2001) os valores das energias de activação situam-se entre 10 e 20 kJ/mol se o processo for controlado por difusão e entre 40 e 60 kJ/mol por integração. No caso da sacarose, os valores encontrados para E_a , na gama de temperaturas em estudo, foram de 62.8 kJ/mol (Smythe, 1967a) e 69.8 kJ/mol (Maurandi et al., 1984) para temperaturas inferiores a 40 °C e 74.8 kJ/mol (Martins, 2006) em experiências realizadas a temperaturas compreendidas entre 35-45 °C. Assim, tendo em consideração as conclusões de Mullin (2001), é esperado que o passo de integração seja o passo controlador do crescimento cristalino, na gama de temperaturas em estudo. No entanto, Martins (2006) verificou que alterando a hidrodinâmica do sistema as curvas de crescimento variavam, o que sugere, segundo o autor, que o valor encontrado para E_a não é o valor da energia de activação do passo cinético, mas sim o valor da energia de activação aparente, ou seja, a energia que tem em consideração o passo cinético e difusional durante o crescimento. Segundo Martins (2006), $E_r=135$ kJ/mol.

Representando graficamente $\ln K'_G$ em função de $1/T$ obtemos uma linha recta com um declive $-E_a/R$ (Figura 8.16). Deste modo, o valor obtido neste trabalho para a energia global de activação na gama de temperaturas em estudo foi $E_a=90.0$ kJ/mol. Este valor é

superior ao encontrado por Martins (2006) aproximando-se do valor obtido por este autor para a energia de activação do passo de integração. Este resultado sugere que o processo controlador do crescimento cristalino, no presente estudo, é o passo de integração.

A quantificação das energias de activação nos sistemas impuros foi também objecto de estudo. Na Tabela 8.10 encontram-se representados os resultados obtidos. No entanto, dada a grande oscilação verificada na ordem global do crescimento, estes valores devem ser considerados como puramente indicativos.

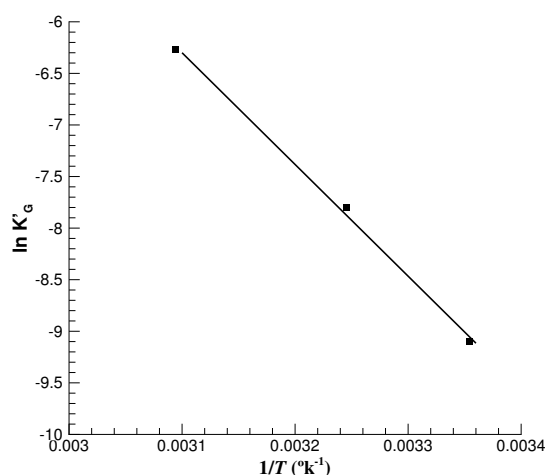


Figura 8.16: Efeito da temperatura no coeficiente global de crescimento K'_G .

Tabela 8.10: Energias de activação obtidas no sistema puro e impuro.

Sistema	C_{imp} (g/100 g H_2O)	E_a (kJ/mol)	r^2
Sacarose/ H_2O	-	90.0	0.999
Sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$	3	118.3	0.978
	10	128.7	0.999
Sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{D-Fructose}$	14	76.7	0.657
	46	133.6	0.956
Sacarose/ $\text{H}_2\text{O}/\text{D-Glucose}$	14	106.1	0.876
	46	93.9	0.959

8.4 Conclusão

Conclui-se, com a realização deste trabalho, que as velocidades de crescimento e dissolução são influenciadas pela presença das impurezas: CaCl_2 , D-frutose e D-glucose em solução. Numa análise global verifica-se um decréscimo das velocidades de crescimento e dissolução com o aumento da concentração da impureza. Comparando os dois monossacáridos verificou-se que a D-frutose tem uma maior influência nas cinéticas de crescimento, no entanto, não se verificou um aumento desta impureza na malha cristalina. Ambas as impurezas apresentam quantidades idênticas no cristal. A quantidade adsorvida dos dois monossacáridos no cristal aumenta com a temperatura.

De acordo com os resultados obtidos nos sistemas contendo a impureza CaCl_2 podemos concluir que a adsorção da impureza na malha cristalina aumenta com a velocidade de crescimento, e, segundo o descrito no capítulo anterior diminui com a rugosidade superficial do cristal.

O efeito da temperatura nas cinéticas de crescimento foi bem representado pela equação de Arrhenius. A energia de activação obtida no sistema puro, na gama de temperaturas $25 - 50^\circ\text{C}$, foi de $E_a = 90.0 \text{ kJ/mol}$.

Capítulo 9

Medição online da complexidade dos cristais

Conteúdo do Capítulo

Neste capítulo é apresentado e descrito um novo método de determinação online da complexidade de um cristal ou de uma população cristalina. Este método é baseado na combinação da técnica de análise de imagem com a Análise Factorial Discriminante (AFD). Resultado desta combinação, o parâmetro grau de aglomeração permite a quantificação da complexidade dos cristais que compõem uma população cristalina. Com esta metodologia foi possível distinguir online e automaticamente três diferentes classes de cristais, consoante a sua complexidade. Este método foi aplicado no estudo da influência das impurezas, CaCl_2 , D-glucose, e D-frutose no nível de complexidade da população. Os resultados obtidos foram correlacionados com as curvas de crescimento, apresentadas no capítulo anterior, para os diferentes sistemas em estudo.

9.1 Introdução

O estudo da influência das impurezas nos processos de cristalização tem sido objecto de estudo ao longo de várias décadas. No entanto, estes trabalhos baseiam-se essencial-

mente em efeitos globais de uma determinada impureza ou conjunto de impurezas sobre uma população de cristais e não sobre a importância de cada cristal na representação da população.

O desenvolvimento de técnicas de análise de imagem permitiu um estudo mais directo sobre sistemas particulados. Pons et al. (1997, 1998) desenvolveram uma técnica de análise de imagem de aplicação a sistemas particulados, que permite efectuar medições directas sobre cada partícula, sabendo sempre o que representa cada medição, independentemente, da forma da partícula. Esta é uma das vantagens da análise de imagem em comparação com outros métodos de caracterização de populações cristalinas, como o caso da peneiração e difracção de raio laser na medição do tamanho das partículas.

Posteriormente a técnica de análise de imagem foi aplicada em inúmeros sistemas de cristalização, no intuito de compreender melhor este processo. Autores como Feyo de Azevedo et al. (2002); Faria et al. (2003) e Faria (2001) aplicaram a técnica de análise de imagem ao estudo da cristalização da sacarose, acabando por se revelar uma ferramenta muito eficiente, em particular na distribuição de tamanhos e caracterização morfológica dos cristais. Ferreira et al. (2005) optou por uma abordagem idêntica no estudo do efeito do cloreto de magnésio ($MgCl_2$) na morfologia dos cristais de cloreto de sódio ($NaCl$). Recentemente, Martins et al. (2005a) aplicaram, com sucesso, a ferramenta de análise de imagem no estudo da cristalização da sacarose, de modo a quantificar online o tamanho dos cristais, durante o seu crescimento.

Esta aplicação sofre nova evolução, fruto do desafio colocado no presente: tentar quantificar online a evolução da complexidade dos cristais de sacarose, durante o processo de cristalização nos sistemas puro e impuro. Este tipo de quantificação poderá revelar-se bastante útil, não só ao nível académico, como industrial. Faria (2001) levou a cabo um estudo semelhante ao realizado neste trabalho. No entanto, essa análise foi realizada off-line, encontrando-se assim vulnerável a influências relacionadas com a recolha e filtração das amostras. Lacuna colmatada no presente estudo já que a técnica é executada online. Ou seja, além de eliminar as influências relacionadas com a recolha e filtração das amostras, detectado no trabalho de Faria (2001), esta inovação permite ainda uma utilização da ferramenta em processos de controlo.

9.1.1 Análise de imagem

Comparativamente com outras técnicas de caracterização de populações cristalinas a principal vantagem da técnica de análise de imagem reside na possibilidade de avaliar não só o tamanho das partículas, mas também a sua forma (Pons & Vivier, 1990; Vivier et al., 1996). Esta técnica consiste essencialmente na aquisição de imagens bidimensionais da projecção de cada partícula num plano e, a partir destas, a obtenção de um conjunto de parâmetros característicos da população em estudo. Grosso modo, os parâmetros obtidos são: alongamentos, existência ou não de concavidades e a proximidade ou afastamento da forma do cristal em relação às formas conhecidas, como o círculo ou o quadrado. Estes parâmetros devem ainda ser independentes em relação ao tamanho da partícula, isto é, duas partículas com a mesma forma, mas tamanhos diferentes devem produzir o mesmo valor para cada um dos parâmetros de forma.

Após a obtenção dos referidos parâmetros é necessário proceder à classificação automática dos cristais, por exemplo, como cristal simples ou aglomerado. Para realizar esta selecção automática foi necessário recorrer à Análise Factorial Discriminante (AFD), que nos fornece a probabilidade de um cristal, caracterizado com um determinado conjunto de parâmetros, pertencer a uma dada classe de cristais (Faria et al., 2003; Faria, 2001). No caso do exemplo anterior, indica-nos qual a probabilidade do cristal ser simples ou aglomerado. Para a obtenção destas probabilidades é necessária a classificação prévia de uma população teste onde o operador classifica visualmente os cristais de acordo com as classes que previamente definiu.

9.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental divide-se em duas partes. A primeira é dedicada ao processo de cristalização, seguindo o procedimento referido na Secção 4.1.2.2. As experiências realizadas encontram-se esquematizadas na Tabela 8.1. A segunda parte do procedimento experimental debruça-se sobre a aquisição de imagens da população cristalina durante o crescimento. Os resultados obtidos em ambas as partes foram correlacionados, de modo a estudar o efeito da densidade de cristais, velocidade de crescimento e concentração de impureza, no tipo, quantidade e nível de complexidade dos cristais que constituem a pop-

ulação cristalina.

9.2.1 Instalação experimental

As experiências de cristalização foram realizadas no cristalizador tipo “batch” ao qual foi acoplado uma célula com a finalidade de adquirir imagens da população cristalina (Figura 9.1).

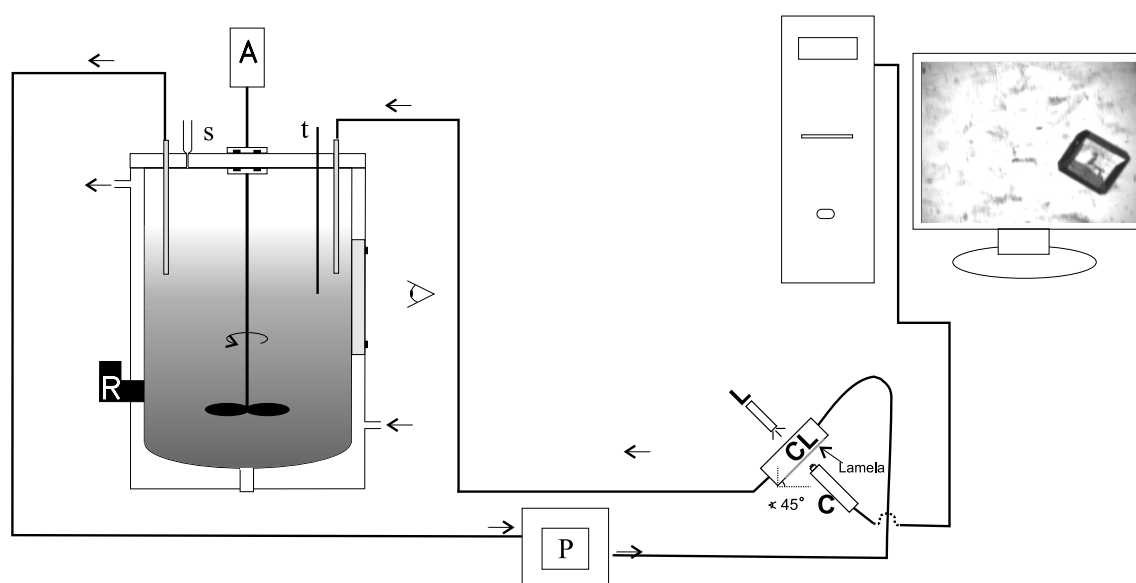


Figura 9.1: Esquema da unidade experimental utilizado na análise de imagem online. A - agitador; C - câmara de vídeo; CL - célula de análise de imagem; L - sonda de luz; P - bomba peristáltica; R - refractômetro; s - vaso das sementes; t - sensor de temperatura (PT100).

A aquisição de imagens dos cristais é feita através de uma câmara de vídeo (Sony, XCD-X700) instalada na célula de análise de imagem, por onde a solução flui a uma velocidade de 200 mL/min. Este procedimento adoptado para a aquisição de imagens foi a solução encontrada para minimizar o efeito da sobreposição de cristais. Inicialmente, tentou-se adquirir imagens dentro do cristalizador, contudo, a detecção de imagens com cristais sobrepostos, indicando um falso nível de complexidade da população cristalina levou ao abandono deste procedimento. O processo revelou-se ineficiente também devido às dimensões do cristalizador. A necessidade da introdução de uma sonda com luz no interior do cristalizador provocava alterações na hidrodinâmica da solução, além de ser muito

difícil obter imagens nas mesmas condições de luminosidade, durante todo o processo de crescimento. A nível industrial esta dificuldade é ultrapassada com a existência de uma sonda desenvolvida especialmente para este tipo de aquisição de imagem. No entanto, o efeito da sobreposição dos cristais mantém-se, permitindo apenas a análise da população cristalina durante o período em que a densidade de cristais é reduzida. A fim de ultrapassar este impasse, neste trabalho a aquisição das imagens é feita numa célula externa ao cristalizador. Um processo que permite não só controlar a densidade de cristais na célula, por exemplo através da adição de solução saturada à solução proveniente do cristalizador, mas também obter um maior controlo na sobreposição de cristais. A célula utilizada neste trabalho encontra-se representada na Figura 9.2 e é o resultado de uma intensa investigação com diferentes tipos de células. Esta foi projectada de modo a adquirir-se imagens num único plano e sem cristais sobrepostos.

Uma das características desta célula é a forma como os cristais dispersam na lamela de vidro sobre a qual deslizam e onde é efectuada a aquisição de imagem. A célula encontra-se inclinada 45° , na instalação experimental, para facilitar o deslizamento dos cristais. A existência de uma zona aberta antes da passagem dos cristais na lamela serve para a sua dispersão. A espessura da câmara por onde passam os sólidos para análise de imagem foi fixada em 2 mm, de modo a diminuir a possibilidade de sobreposição de cristais.

Para fazer a aquisição de imagens a solução do cristalizador era bombeada para a célula de análise de imagem a uma velocidade de 200 mL/min, controlada por uma bomba peristáltica. Esta bomba foi colocada antes da célula para ajudar a dispersão dos cristais. Estudos realizados por granulometria laser (Coulter LS 230) permitiram concluir que a bomba utilizada não interfere na distribuição de tamanhos da população cristalina. A aquisição de imagens (1024×768 pixels quadrados de 256 níveis de cinzento) é realizada na parte inferior da célula a uma velocidade de 3 imagens/s. Após a aquisição de, aproximadamente, 2000 imagens (correspondendo a 800-1000 cristais) estas são tratadas e posteriormente são feitas medidas sobre cada cristal.

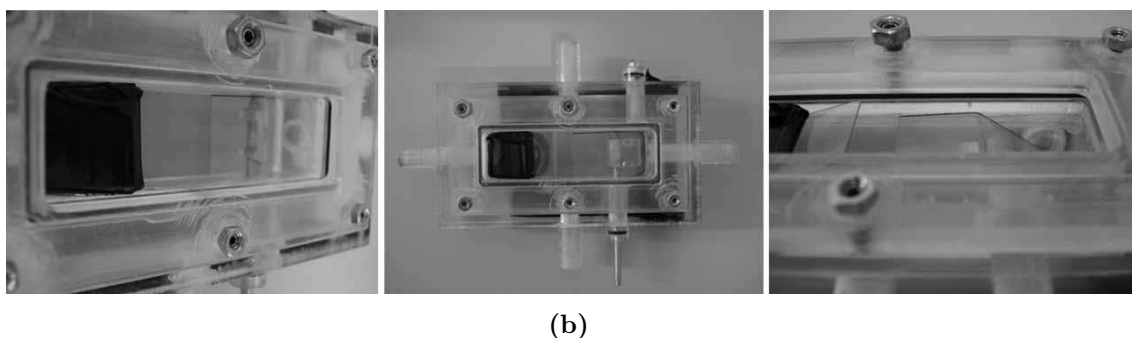
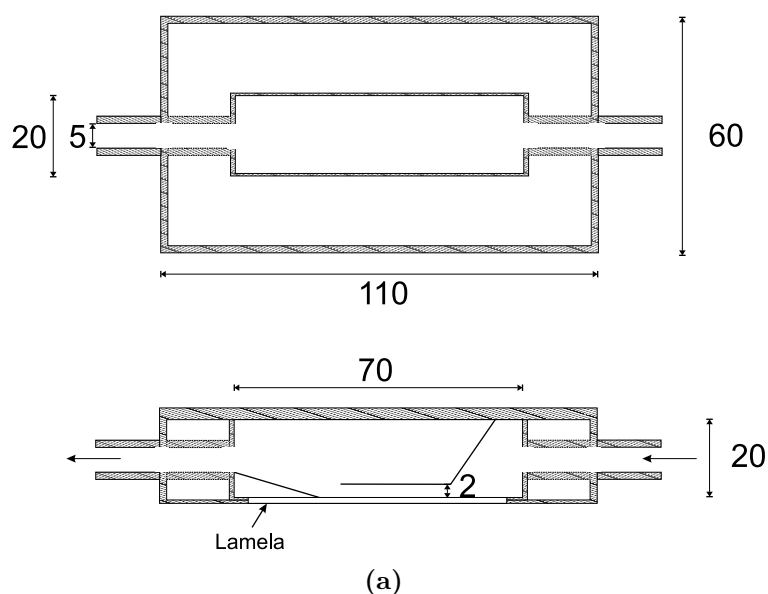


Figura 9.2: Projecto da célula de análise de imagem (dimensões em mm) (a). Fotografias da célula (b).

9.3 Tratamento das imagens

Depois da aquisição da imagem, esta é tratada no VisilogTM5 (Noesis, les Ulis, France), seguindo dois procedimentos distintos. O primeiro consiste em preparar as imagens para a determinação de parâmetros bidimensionais, ao passo que o segundo prende-se com o cálculo de um parâmetro que tenta extrair alguma informação relativa a uma terceira dimensão do cristal - perpendicular ao plano de projecção da imagem.

A preparação das imagens para as medições bidimensionais contempla um conjunto de operações:

1. binarização – o número de níveis de cinzento da imagem é reduzido de 256 para 2 (Figura 9.3 (a) a 9.3 (b));
2. preenchimento de orifícios no interior do perímetro de cada cristal (Figura 9.3 (b) e 9.3(c));
3. eliminação de ruído nas imagens (Figura 9.3 (c) e 9.3 (d));
4. eliminação dos objectos que tocam as margens da imagem (Figura 9.3 (d) e 9.3 (e));
5. identificação, contagem e etiquetagem virtual das partículas na imagem (Figura 9.3 (e) e 9.3 (f)).

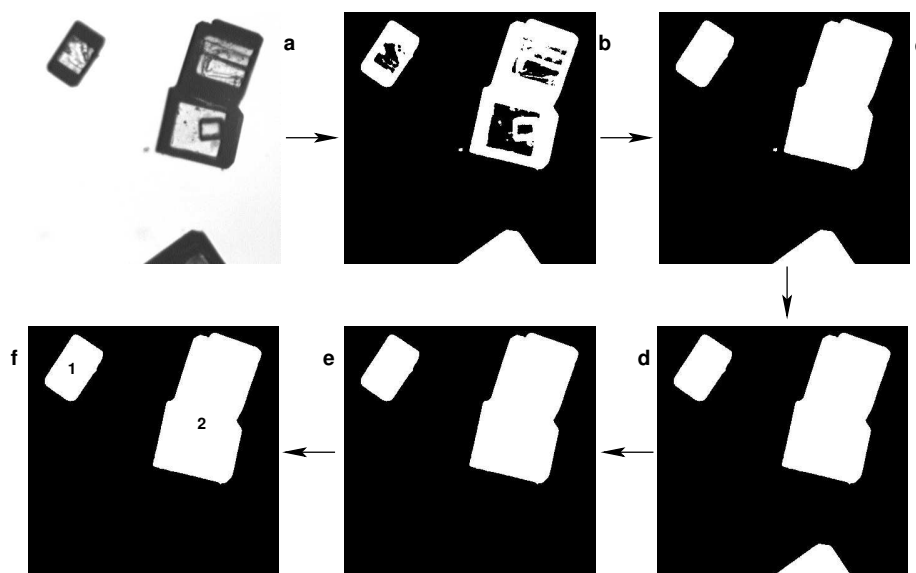


Figura 9.3: Sequência de operações sobre as imagens efectuada antes das medições dos parâmetros bidimensionais (Faria, 2001).

Neste segundo procedimento é aproveitada a transparência que os cristais de sacarose apresentam na zona central para avaliar a complexidade das suas faces. Se o cristal for simples apresentará uma zona central com um valor elevado de níveis de cinzento (Figura 9.4(a)). No caso do cristal ser aglomerado serão visíveis diversas superfícies interiores ao perímetro do cristal (Figura 9.4 (e)). O número de zonas distintas com o mesmo nível de cinzentos (N_{cplx}) pode ser um critério para a discriminação entre cristais simples ($N_{cplx} = 1$) e aglomerados ($N_{cplx} > 1$). A quantificação deste parâmetro é feita através do conjunto de operações ilustradas na Figura 9.4:

1. aumento de contraste para realçar as diferenças entre as zonas internas e o resto do cristal;
2. aplicação de um filtro de gradiente numérico dos níveis de cinzento;
3. binarização;
4. combinação com uma imagem binária do cristal, obtida pelo procedimento para parâmetros 2D, de forma a obter apenas as zonas internas do cristal;
5. contagem do número de zonas internas (N_{cplx})

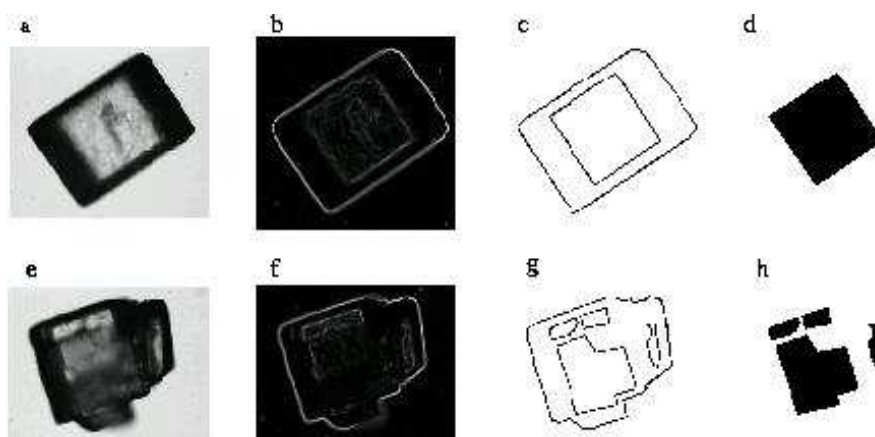


Figura 9.4: Extracção do parâmetro pseudo-3D: imagem original de um cristal simples (a) e de um aglomerado (e); detecção dos contornos (b, f); binarização (c, g); identificação das zonas internas (d,h) (Faria, 2001).

9.3.1 Os parâmetros

Uma vez tratada a imagem e identificados os cristais nela contidos é extraído de cada cristal um conjunto de descritores numéricos, usando o VisilogTM5. Os parâmetros medidos são (Figura 9.5):

- superfície projectada, S ;
- diâmetro equivalente $\left(D_{eq} = 2\sqrt{S/\pi}\right)$ – diâmetro do círculo com a mesma superfície que o objecto;

- perímetro, P ;
- diâmetros de Féret – distância entre duas paralelas que tocam o perímetro da partícula. A partir do conjunto de diâmetros de Féret, são calculados o diâmetro de Féret máximo ($F_{\max}$) e mínimo ($F_{\min}$).

A partir destes parâmetros principais são calculados outros parâmetros secundários (Faria et al., 2003; Faria, 2001):

- circularidade, $Circ = P^2/(4\pi S)$;
- alongamento, $F_{\max}/F_{\min}$;
- quociente de forma, $F_{\max}/D_{eq}$;
- razão das áreas, $S_{ratio} = S/S_{in}$, onde S_{in} é a área ocupada pela parte transparente do cristal;
- $box_{ratio} = S_{box}/S$ onde $S_{box} = F_{\min(\alpha)} \cdot F_{\min(\alpha+90^\circ)}$ (Figura 9.5 (c));
- robustez da partícula, Ω_1 , e da maior concavidade da partícula, Ω_2 ;
- razão da concavidade maior com o total das concavidades, Ω_3 ;
- número de zonas claras no interior do cristal, N_{cplx} .

9.3.2 A classificação dos cristais

Os cristais foram classificados em três grupos distintos consoante a sua complexidade, como se pode ver na Figura 9.6.

Para que esta classificação seja feita automaticamente é necessário recorrer a ferramentas estatísticas, tais como: a Análise Factorial Discriminante (AFD) e Análise dos Componentes Principais (ACP).

O primeiro passo para a classificação automática é o “treino” do algoritmo à custa de uma população teste, previamente classificada por um operador de acordo com os grupos

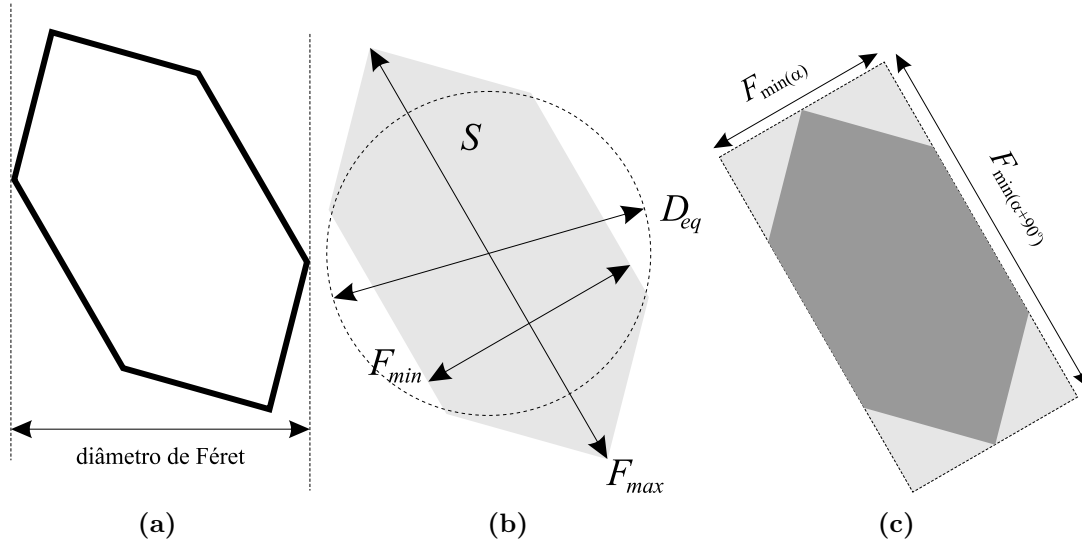


Figura 9.5: Parâmetros obtidos por análise de imagem. Diâmetro de Féret (a), diâmetro equivalente (b) e S_{box} (c).

definidos. Baseada nesta classificação e no conjunto de descritores numéricos extraídos de cada cristal a AFD calcula então os componentes principais da amostra pelo método ACP e também o centro de uma região do espaço definido pelos novos parâmetros, para cada tipo de indivíduos fornecidos como teste – por exemplo, cristais simples e muito aglomerados. A ferramenta estatística XLStat (T.Fahmy, Paris, France) foi utilizada para esta análise. Uma vez “treinado” o método, o resultado da aplicação da AFD a um novo conjunto de elementos para classificar é dado em termos da probabilidade de cada cristal i pertencer a um dado grupo j ($Pb_{i,j}$ com $\sum_j Pb_{i,j} = 1$). Deste modo, a quantificação do grau de aglomeração do cristal (Ag_i) foi definida, de acordo com a seguinte equação:

$$Ag_i = 100 \left(Pb_{i,S} + \frac{3}{2} Pb_{i,MA} + 2 Pb_{i,VA} - 1 \right) \quad (9.1)$$

onde $Pb_{i,S}$, $Pb_{i,MA}$ e $Pb_{i,VA}$ são as probabilidades do cristal ser simples, médio aglomerado e muito aglomerado.

A população teste utilizada neste trabalho cifrou-se em 800 cristais.

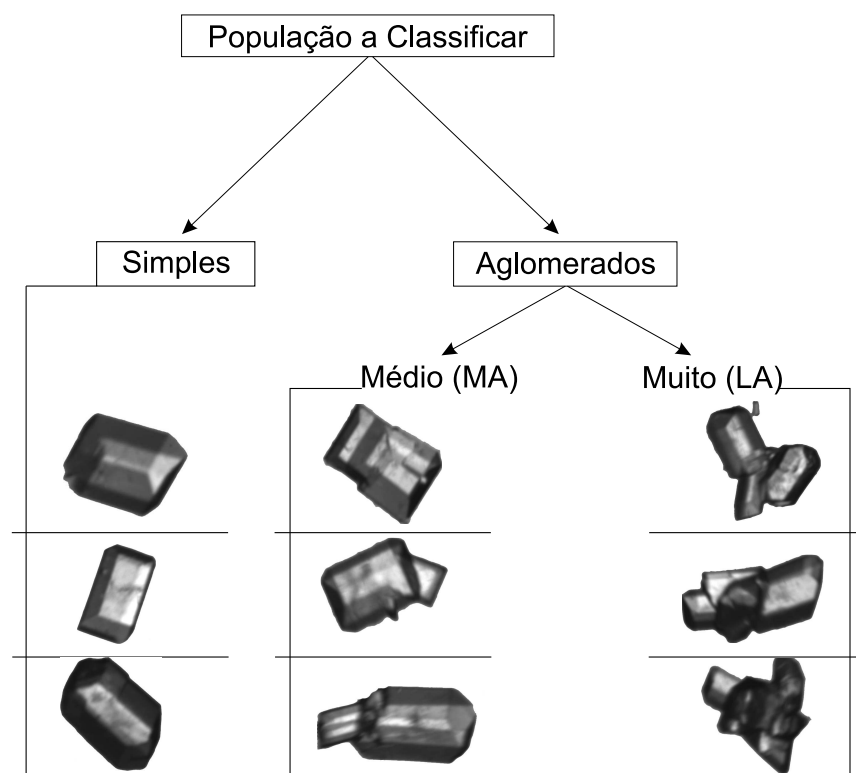


Figura 9.6: Árvore de classificação dos cristais de sacarose em função do seu grau de aglomeração.

9.4 Resultados obtidos

A primeira análise dos resultados recai sobre a qualidade da classificação automática. Na Tabela 9.1 encontram-se os valores percentuais da concordância entre a classificação automática e a classificação visual.

Tabela 9.1: Concordância entre a classificação automática e visual (valores em %).

de (visual) \ a (automático)	S	MA	VA
S	84.6	1.5	13.9
MA	38.1	43.2	18.7
VA	10.1	11.3	78.6

Da análise dos resultados podemos concluir que existe uma concordância evidente entre a classificação automática e a visual. Os cristais simples são bem classificados em 85 %

dos casos. A classificação deste tipo de cristais não é melhor devido, essencialmente, ao problema apresentado na Figura 9.7.

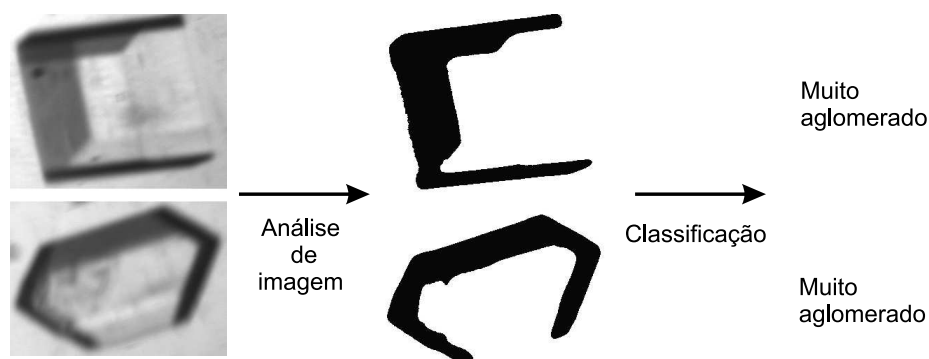


Figura 9.7: Classificação automática de um cristal simples como aglomerado.

Um cristal visualmente classificado como simples é catalogado automaticamente como aglomerado, resultado de uma incorrecta definição dos limites do mesmo. Para que este problema seja ultrapassado é necessário proceder à quantificação de um novo parâmetro. No entanto não foi possível realizar esta análise durante o presente estudo. Sugere-se assim que este seja um tema de análise em trabalhos futuros. Todavia, os resultados obtidos são muito animadores, face à complexidade da aquisição de imagens online. Se por um lado, a classificação dos cristais simples é inferior à obtida off-line por Faria (2001) (94 %) por outro, neste estudo existe uma classificação mais eficiente dos cristais muito aglomerados (79 %) face à classificação obtida off-line pelo mesmo autor (50 %). No que diz respeito aos cristais médio aglomerados, a classificação nos dois trabalhos é idêntica, situando-se nos 45 %. Este resultado era esperado, dada a subjectividade desta classificação.

É de salientar, que a célula utilizada neste estudo foi talvez o componente que mais contribuiu para o sucesso da aplicação online da ferramenta de análise de imagem na quantificação da complexidade da população cristalina.

Os resultados obtidos por análise de imagem, de acordo com o sistema e temperatura em estudo, encontram-se resumidos nas Tabelas 9.2, 9.3 e 9.4. Os símbolos Ag e Al referem-se ao grau de aglomeração médio da população e ao alongamento médio dos cristais simples, respectivamente. D_{eq} é o diâmetro equivalente médio em massa da população. t_{crist} indica após quanto tempo de cristalização foi realizada a medição da complexidade dos cristais presentes na solução e qual a massa cristalizada (m_{crist}) nesse período.

Tabela 9.2: Resultados da técnica de análise de imagem no sistema sacarose/H₂O e os sistemas sacarose/H₂O/impureza, a 25 °C.

C_{imp}	t_{crist} (h)	m_{crist} (g)	Ag (%)	Al	D_{eq} (μm)
Sistemas puro	23.5	99.9	50.3	1.59	823
	69.4	221.0	54.8	1.86	1065
3g CaCl ₂ /100g H ₂ O	19.0	40.0	57.6	1.72	640
	64.0	146.8	69.9	1.80	787
10g CaCl ₂ /100g H ₂ O	24.0	82.7	56.6	1.68	641
	38.0	130.0	62.3	1.85	706
	72.0	193.0	66.2	1.80	910
14g D-glucose/100g H ₂ O	19.0	45.3	40.4	1.49	643
	39.0	95.8	56.6	1.60	787
	68.0	144.4	55.9	1.73	948
46g D-glucose/100g H ₂ O	40.0	58.4	44.6	1.58	689
	70.0	89.5	47.4	1.64	810
14g D-frutose/100g H ₂ O	23.0	52.6	31.5	1.49	681
	43.0	100.8	42.4	1.55	845
	68.6	144.7	52.5	1.62	957
46g D-frutose/100g H ₂ O	71.0	67.5	45.9	1.38	729
	144.0	126.0	50.0	1.41	835

Tabela 9.3: Resultados da técnica de análise de imagem no sistema sacarose/H₂O e os sistemas sacarose/H₂O/impureza, a 35 °C.

C_{imp}	t_{crist} (h)	m_{crist} (g)	Ag (%)	Al	D_{eq} (μm)
Sistema puro	5.1	17.83	33.7	1.55	741
	13.9	71.06	43.7	1.54	864
3g CaCl ₂ /100g H ₂ O	6.0	60.4	32.6	1.54	706
	24.0	194.0	43.7	1.69	1024
14g D-glucose/100g H ₂ O	15.0	99.6	43.4	1.59	837
	26.0	141.9	47.4	1.65	903
	39.0	179.7	48.3	1.75	950
46g D-glucose/100g H ₂ O	24.0	84.4	43.8	1.52	758
	48.0	132.4	43.3	1.60	971
14g D-frutose/100g H ₂ O	19.0	84.9	39.9	1.56	749
	43.0	135.5	38.0	1.60	937
46g D-frutose/100g H ₂ O	43.0	98.0	40.3	1.41	797
	140.0	162.6	51.6	1.59	915

Tabela 9.4: Resultados da técnica de análise de imagem no sistema sacarose/H₂O e os sistemas sacarose/H₂O/impureza, a 50 °C.

C_{imp}	t_{crist} (h)	m_{crist} (g)	Ag (%)	Al	D_{eq} (μm)
Sistema puro	4.2	26.66	34.9	1.52	665
	8.7	53.94	42.3	1.59	754
	26.3	92.23	46.4	1.68	879
3g CaCl ₂ /100g H ₂ O	4.7	53.7	46.1	1.55	741
	8.7	91.7	43.7	1.54	864
	23.6	137.2	40.3	1.58	949
10g CaCl ₂ /100g H ₂ O	3.8	48.3	39.1	1.53	728
	6.5	78.6	43.4	1.58	839
	20.1	140.1	47.6	1.55	946
14g D-glucose/100g H ₂ O	24.2	216.1	48.3	1.64	954
46g D-glucose/100g H ₂ O	3.3	40.2	40.0	1.51	696
	7.3	97.1	44.2	1.52	870
	24.0	182.5	63.1	1.63	922
14g D-frutose/100g H ₂ O	3.2	64.0	42.0	1.48	688
	6.9	134.3	41.8	1.52	837
	24.6	208.6	56.9	1.56	949
46g D-frutose/100g H ₂ O	2.5	20.1	36.0	1.44	535
	7.3	60.1	39.4	1.41	725
	50.7	182.8	43.8	1.55	994

Na Figura 9.8 encontra-se representada a comparação entre o diâmetro médio equivalente obtido pelos métodos: análise de imagem e balanço de massa. A determinação do tamanho médio dos cristais por balanço de massa implica o conhecimento do número de cristais que se encontram dentro do cristalizador. Este número foi calculado de acordo com a Equação 4.12, onde m_0 toma o valor de 16 g e L_0 de 413 μm . Conhecendo então o valor de N , que é considerado constante durante todo o processo de cristalização e a massa de cristais (m), o diâmetro equivalente é obtido a partir da seguinte equação:

$$D_{eq} = \left(\frac{m}{\alpha \rho_c N} \right)^{1/3} \quad (9.2)$$

Da observação da Figura 9.8 pode inferir-se que existe uma concordância evidente entre os dois métodos, indicando, desta forma, a potencial utilidade da análise de imagem como

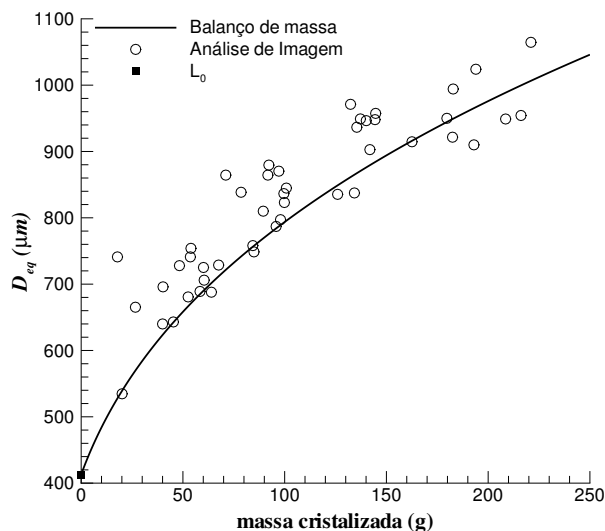


Figura 9.8: Comparação entre o diâmetro médio equivalente obtido pelos métodos: análise de imagem e balanço de massa.

uma ferramenta de medida online da distribuição de tamanhos.

Para analisar o efeito da velocidade de crescimento, sobressaturação e concentração de impureza na complexidade dos cristais resolveu-se representar graficamente o grau de aglomeração, em função da massa cristalizada. Assim, para a mesma massa cristalizada em diferentes sistemas pode observar-se o efeito das diferentes variáveis no valor de Ag .

Na Figura 9.9 podemos verificar que a complexidade da população aumenta com a massa cristalizada presente em solução. Esta complexidade parece não ser afectada pela temperatura, indicando desta forma que a velocidade de crescimento não é um factor de relevância no aumento ou diminuição da complexidade dos cristais no sistema puro. A variação do grau de aglomeração médio com a massa cristalizada parece seguir uma curva do tipo:

$$Ag (\%) = \frac{am_{crist}}{1 + bm_{crist}} + Ag_s \quad (9.3)$$

onde Ag_s é o grau de aglomeração médio das sementes.

O ajuste desta curva aos pontos experimentais foi feito recorrendo ao método dos

mínimos quadrados, do qual resultou o seguinte conjunto de parâmetros: $a = 0.519$, $b = 0.013$ e $Ag_s = 25.5\%$.

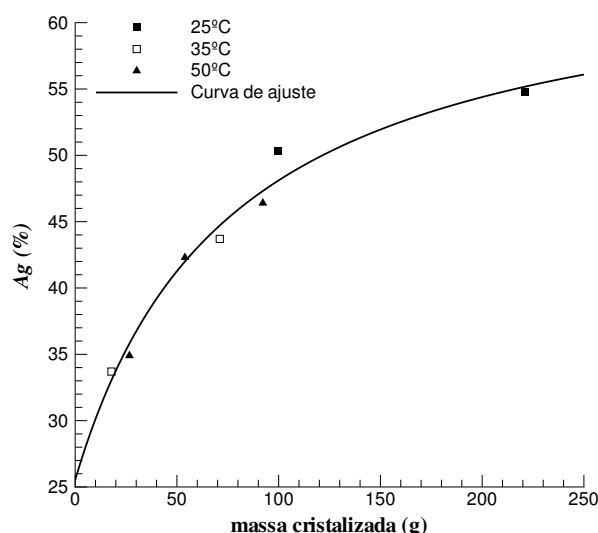


Figura 9.9: Efeito da temperatura no grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/ H_2O .

No que se refere ao efeito das impurezas na complexidade da população podemos inferir que estas têm comportamentos distintos. A impureza $CaCl_2$ parece aumentar fortemente a complexidade dos cristais a $25^\circ C$, no entanto este efeito não é verificado a $50^\circ C$, onde os valores se situam próximos do sistema puro (Figura 9.10). A $35^\circ C$ a impureza parece diminuir o grau de complexidade dos cristais. No sistema sacarose/ H_2O /D-frutose (Figura 9.11) verifica-se que a impureza diminui o grau de complexidade dos cristais, principalmente, a altas temperaturas. O aumento da concentração de impureza parece ter um efeito positivo nesta diminuição. A impureza D-glucose (Figura 9.12) diminui ligeiramente o grau de aglomeração dos cristais com o aumento da temperatura. No entanto, este efeito não é tão evidente, como o verificado na presença da impureza D-frutose.

No presente estudo foi também analisada a evolução do alongamento médio dos cristais simples durante o crescimento. Segundo os resultados obtidos podemos inferir que o alongamento aumenta à medida que a cristalização decorre (Figura 9.13). Este aumento parece variar linearmente com a massa cristalizada. Observando as Figuras 9.14, 9.15 e 9.16,

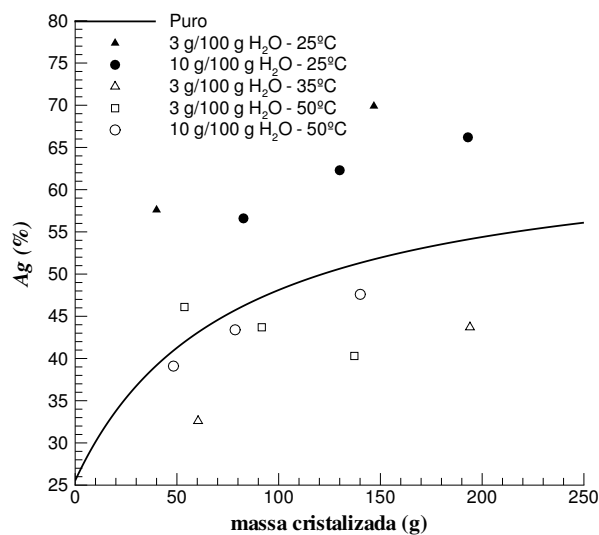


Figura 9.10: Evolução do grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H₂O/CaCl₂ a 25, 35 e 50 °C.

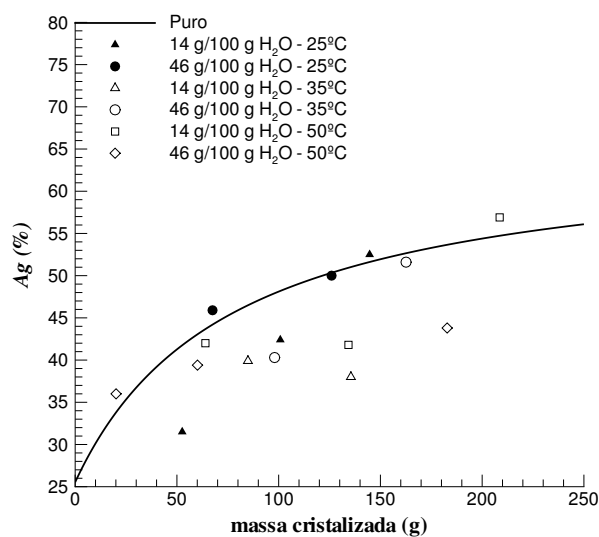


Figura 9.11: Evolução do grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H₂O/D-frutose a 25, 35 e 50 °C.

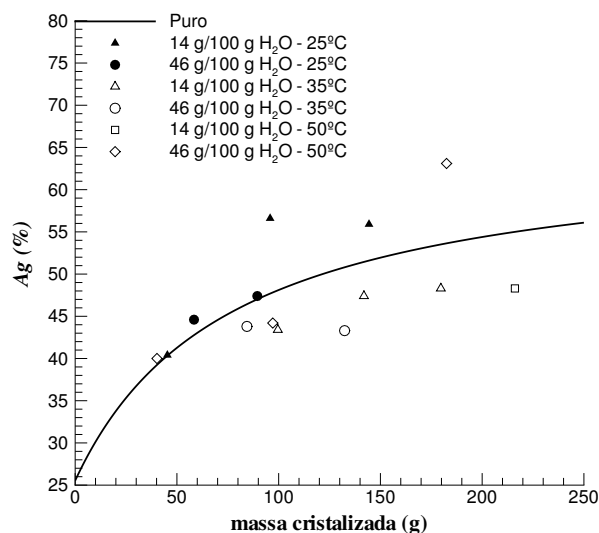


Figura 9.12: Evolução do grau de aglomeração médio da população cristalina no sistema sacarose/H₂O/D-glucose a 25, 35 e 50 °C.

podemos concluir que a impureza CaCl₂ apresenta dois comportamentos distintos face à sua influência no alongamento dos cristais. A baixas temperaturas verifica-se um aumento do valor de *Al* em comparação com o sistema puro. Um comportamento oposto é verificado a 35 e 50 °C, onde se denota uma ligeira diminuição de *Al*. A impureza D-glucose exerce uma pequena influência no alongamento dos cristais apenas a temperaturas superiores a 35 °C, onde se verifica uma diminuição de *Al*. Já a impureza D-frutose parece influenciar esta variável em toda a gama de temperaturas, provocando um decréscimo do valor de *Al* face ao verificado no sistema puro.

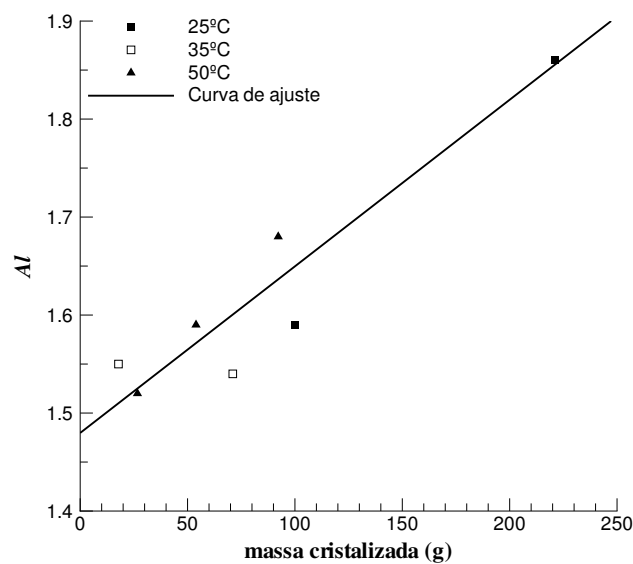


Figura 9.13: Efeito da temperatura no alongamento médio (Al) da população cristalina no sistema sacarose/ H_2O .

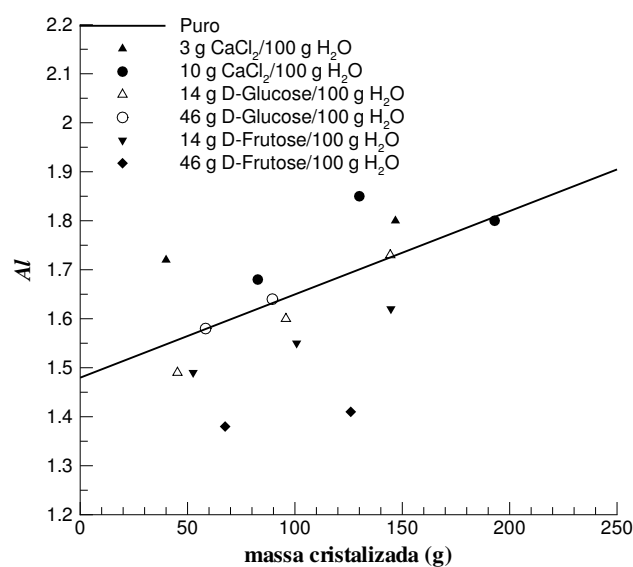


Figura 9.14: Evolução do alongamento médio da população cristalina (Al) nos diferentes sistemas, a 25°C.

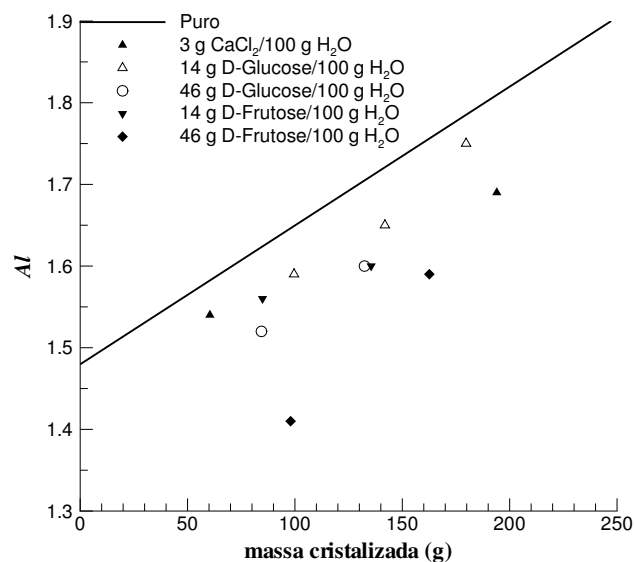


Figura 9.15: Evolução do alongamento médio da população cristalina (Al) nos diferentes sistemas, a 35°C.

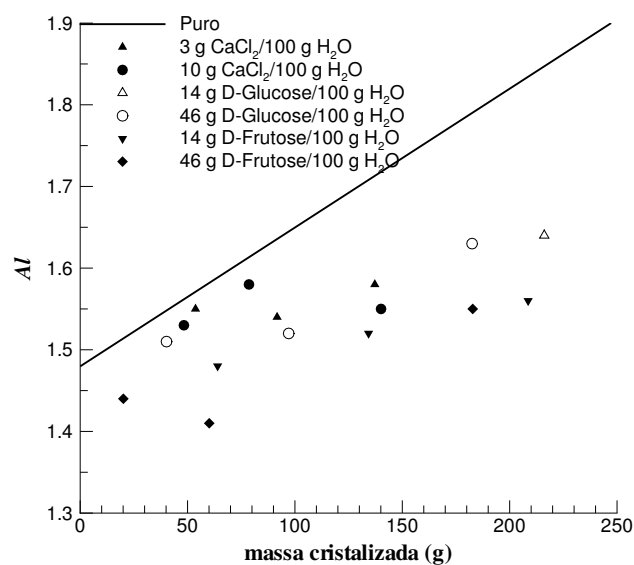


Figura 9.16: Evolução do alongamento médio da população cristalina (Al) nos diferentes sistemas, a 50°C.

9.5 Conclusão

O principal objectivo deste trabalho era conseguir definir online, com um elevado grau de fiabilidade, a evolução da complexidade de uma população cristalina durante um processo de cristalização. Tal objectivo foi conseguido com a combinação da ferramenta de análise de imagem com a Análise Factorial Discriminante e o desenvolvimento de uma célula para aquisição online de imagens dos cristais. Devido às características desta célula, as imagens eram obtidas num único plano e sem a existência de cristais sobrepostos. Em média, o tempo necessário para a caracterização de uma população estatisticamente fiável (300-400 cristais) situa-se nos 15-20 min, sugerindo a possibilidade de associação desta ferramenta a processos de controlo.

Os resultados obtidos por análise de imagem sugerem que a velocidade de crescimento não influencia o grau de aglomeração dos cristais. A variável que mais contribui para o aumento da complexidade dos cristais é a densidade destes em solução (massa de cristais/volume solução). Quanto maior é a densidade maior é a probabilidade de choque entre cristais, resultando no aumento do número de aglomerados. Dado que a densidade e o tamanho dos cristais estão directamente relacionados neste tipo de cristalizadores (tipo “batch”), o aumento da complexidade pode estar também relacionado com esta variável. Segundo Faria (2001) a complexidade dos cristais aumenta com o tamanho.

No que se refere ao efeito das impurezas no valor de Ag podemos inferir que, em termos globais, a impureza $CaCl_2$ tem um impacto positivo na complexidade dos cristais, fazendo aumentar o grau de aglomeração dos mesmos face ao sistema puro, em especial a baixa temperatura (25 °C). A esta temperatura foi também verificado um aumento do alongamento médio dos cristais simples, devido à presença desta impureza. Já as impurezas D-frutose e D-glucose diminuem a complexidade e o alongamento dos cristais em especial a altas temperaturas, sendo a impureza D-frutose a que mais contribui para esta diminuição.

Capítulo 10

Ensaaios à escala piloto

Conteúdo do Capítulo

Neste capítulo são descritas e apresentadas as experiências de cristalização realizadas num cristizador à escala piloto. É apresentada também a metodologia adoptada na obtenção das curvas de crescimento a partir dos dados adquiridos online. Estas curvas foram correlacionadas com a concentração de impureza presente em solução e no cristal (final do processo), de modo a compreender a cor adquirida pelo mesmo.

10.1 Introdução

Como referido no Capítulo 1, as impurezas têm um impacto maior ou menor no crescimento cristalino de acordo com a sua afinidade com o mesmo. Assim, dependendo das características físico-químicas da impureza obter-se-á diferentes influências no processo de crescimento.

No entanto, como descrito no capítulo 7, a incorporação de uma impureza no cristal não depende exclusivamente das suas características físico-químicas. Factores como a velocidade de crescimento e as propriedades da superfície do cristal têm um papel preponderante na adsorção da impureza. Concluiu-se também, nesse estudo, que a difusão da impureza

em solução e na superfície do cristal é afectada pela mobilidade da molécula de sacarose. Assim, uma determinada impureza pode ser incorporada na malha cristalina mesmo não tendo grande afinidade com o cristal. Esta incorporação pode dever-se, essencialmente, a dois factores:

1. **fraca mobilidade da impureza em solução** – a impureza não consegue quebrar as forças que se opõem ao seu movimento natural, sendo arrastada pelas moléculas de soluto ou outra impureza, com grande afinidade com o cristal, para junto da superfície cristalina, sendo posteriormente incorporada;
2. **ligação química de uma impureza de fraca afinidade com o cristal com outra de afinidade superior** – a impureza com pouca afinidade físico-química com o cristal será incorporada no mesmo devido a fortes ligações químicas com outra impureza de afinidade superior, ou seja, a incorporação dá-se por intermédio de um precursor.

Um exemplo dos processos descritos anteriormente é a integração das moléculas que conferem cor ao cristal, quando a sua afinidade com o mesmo é reduzida. Esta impureza, de grande relevância na indústria do açúcar tem vindo a ser estudada por inúmeros autores (Secção 1.5), no sentido de diminuir a quantidade de cor no cristal a nível industrial. No entanto, os mecanismos envolvidos na incorporação deste tipo de moléculas no cristal continuam a merecer um estudo mais aprofundado, nomeadamente no que diz respeito à identificação das moléculas que podem inibir ou favorecer a integração dos corantes no cristal.

Neste trabalho tenta-se relacionar a cor do cristal, obtido através da cristalização à escala piloto de xaropes industriais, com o tipo e a concentração de impurezas presentes nos xaropes. A influência de cada impureza nas cinéticas de crescimento foi também objecto de estudo. As impurezas utilizadas neste trabalho foram: D-frutose, amido e dextrano (Sigma-Aldrich, M= 5000000 - 40000000).

10.2 Instalação e procedimento experimental

As experiências de cristalização realizadas no cristalizador evaporativo à escala piloto de 50 L (Figura 10.1) do Audubon Sugar Institute¹ encontram-se esquematizadas na Tabela 10.1.

Tabela 10.1: Experiências realizadas no cristalizador evaporativo.

Sistema	C_{imp} (g/100 g H ₂ O)
Puro	-
Sintético (açúcar refinado + H ₂ O)	-
Xarope	-
D-Fructose	28.09
	49.16
	70.22
	98.31
	0.03
	0.06
Impuro (xarope+ impureza)	0.11
	0.14
	0.56
	1.27
	2.42
	3.09
	3.79

Os parâmetros típicos do processo de cristalização foram controlados, mostrados e guardados recorrendo ao sistema de controlo Allen Bradley e ao software de automação Rockwell. A unidade de cristalização está equipada com um medidor da densidade de microondas (Pro-M-tec GmbH, modelo uWA-2.5), que fornece a percentagem de sólidos totais (sólidos dissolvidos + sólidos não dissolvidos) na massa cozida (W_{TDS}). A concentração de sólidos dissolvidos (W_{DS}) foi calculada, a partir do aumento da temperatura de ebulição (Δt_b), de acordo com a forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron com os parâmetros encontrados por Saska (2002), em condições similares:

$$\Delta t_b = 0.1660 \left(\frac{W_{DS}}{100 - W_{DS}} \right)^{1.1394} \left(\frac{273 + t_{bW}}{100} \right)^{1.9735} \left(\frac{Q}{100} \right)^{0.1237} \quad (10.1)$$

¹Audubon Sugar Institute LSU AgCenter, 3845 Hwy 75, St. Gabriel, Louisiana 70776, USA

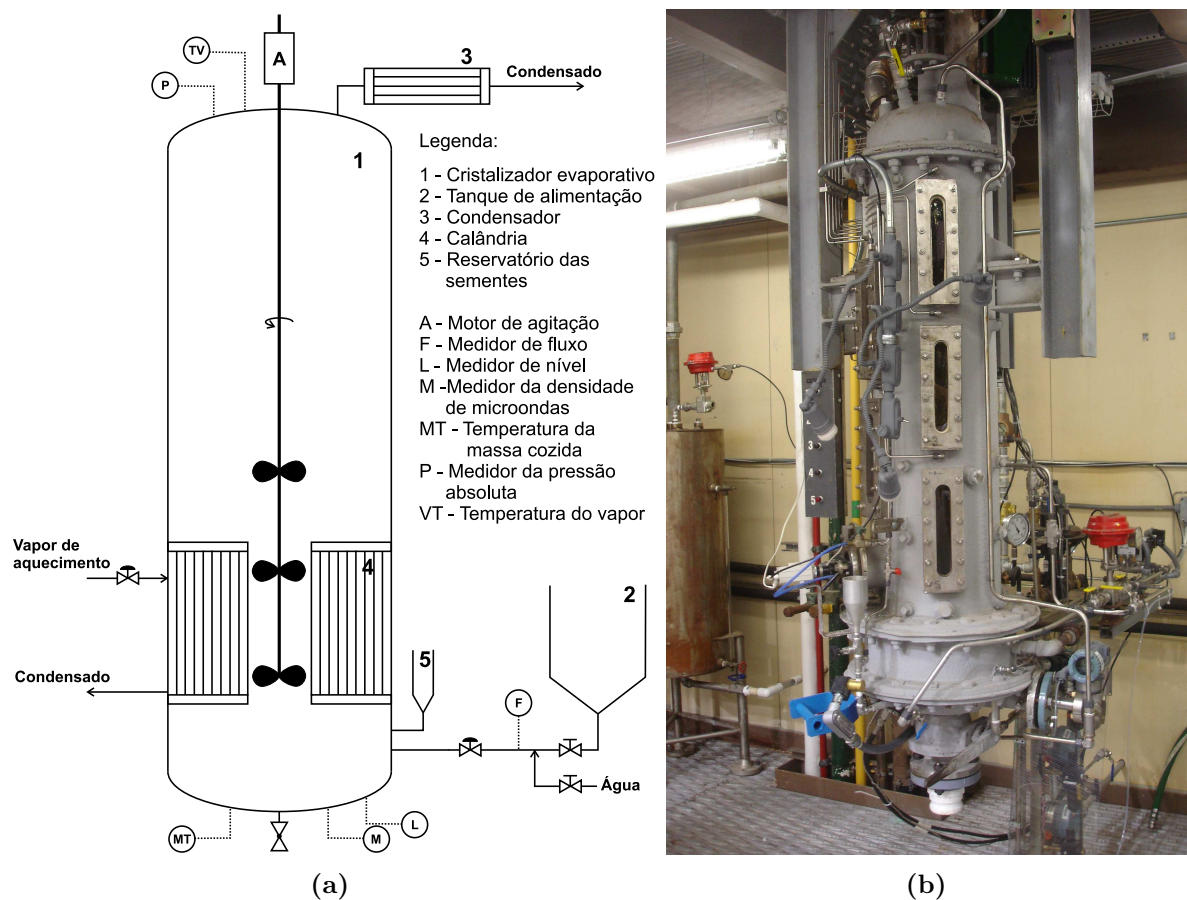


Figura 10.1: Esquema do cristalizador evaporativo utilizado (a). Fotografia do cristalizador evaporativo (b).

onde

$$\Delta t_b = t_b - t_{bW} \quad (10.2)$$

A temperatura da massa cozida (t_b) é medida com um sensor de temperatura (PT100) calibrado, localizado no fundo do cristalizador. A temperatura de vapor (t_{bW}) é calculada de acordo com a seguinte equação (Saska, 2002):

$$t_{bW} (^{\circ}\text{C}) = 3.3374 P_{abs} + 40.746 \quad (10.3)$$

onde P_{abs} é a pressão absoluta em inHg.

A pureza do xarope (Q) é calculada continuamente através de um balanço de massa

durante todo o processo de cristalização (Martins et al., 2005*a,b*; Martins, 2006).

O procedimento experimental adoptado contemplou as seguintes etapas:

1. **Carga** – a pressão absoluta dentro do cristalizador é colocada a ~ 17 kPa. A válvula do tanque de alimentação é então aberta para permitir a carga do cristalizador com xarope até ao nível de ~ 50 cm $\text{H}_2\text{O}_{25^\circ\text{C}}$;
2. **Concentração** – a agitação é ligada (650 rpm) e o controlo do vapor, admitido à calândria, é iniciado. A concentração da solução é então efectuada por evaporação de água até atingir o valor de sobressaturação desejado para se iniciar o processo de sementeira;
3. **Sementeira** – quando a percentagem de sólidos dissolvidos em solução for de 76% (sistema puro) é realizado o processo de sementeira. Este processo consiste na introdução de uma suspensão de cristais de sacarose em n-propanol (5 mL) no cristalizador, abrindo a válvula do reservatório das sementes. A aspiração das sementes dá-se por efeito de vácuo;
4. **Cristalização** – após a sementeira é iniciado o controlo automático da percentagem de sólidos totais no cristalizador para o valor de 79% (sistema puro). Deste modo, o crescimento das sementes decorre a uma concentração de água constante. A água introduzida no sistema é controlada automaticamente por balanço à taxa de evaporação. Devido ao crescimento dos cristais, a concentração de sólidos dissolvidos diminui até atingir um valor próximo da saturação. Para obter o valor da solubilidade da sacarose nas condições anteriores o controlo do W_{TDS} é fixado num valor superior (81%), de modo a aumentar a sobressaturação do sistema provocando um novo crescimento dos cristais. Após este período de crescimento, o valor de W_{TDS} é novamente fixado em 79%, levando à introdução automática de água no sistema, provocando a subsaturação da solução. Por sua vez, esta subsaturação provoca a dissolução dos cristais até que a saturação do sistema seja atingida, obtendo-se assim C^* numa solução com $W_{TDS} = 79\%$;
5. **Recolha dos cristais** – quando o valor da saturação do sistema é conhecido, o processo é interrompido após a primeira cristalização, de modo a drenar a massa cozida pela parte inferior do cristalizador. É então recolhida uma amostra de 0.5 L de massa

cozida, de modo a efectuar-se a sua centrifugação utilizando para tal uma centrífuga à escala laboratorial (IEC Chemical Centrifuge, International Equipment CO). Nesta operação, o xarope mãe é separado dos cristais, sendo ambos, posteriormente, analisados.

Na realização das experiências com impurezas realizava-se um processo intermédio entre as etapas 1 e 2. Neste processo era adicionado ao sistema a impureza previamente dissolvida em água. A introdução desta solução no cristalizador era feita pelo tanque de alimentação. Após este procedimento, tendo sempre em atenção que o nível da solução no cristalizador não alcance valores superiores a 65 cm $H_2O_{25^{\circ}C}$, é iniciado o processo de concentração. Os valores de W_{TDS} utilizados nos sistemas impuros para o processo de sementeira e de crescimento foram calculados tendo em consideração a quantidade de impureza introduzida no cristalizador, de modo a que todas as cristalizações se efectuem em condições de sobressaturação idênticas.

Em todas as experiências foi utilizado xarope da mesma origem (St. Janes mill) com as seguintes características:

- Pureza (Q) = 91.5% (concentração de sacarose medida pelo método de polarização);
- brix = 55.19 % (concentração de sólidos dissolvidos medidos por um refractómetro);
- Frutose = 1.6 % (HPLC);
- Glucose = 1.66 % (HPLC);
- Cinzas = 3.25 % (Condutividade)
- pH = 7.

A concentração das sementes na suspensão de n-propanol era de 0.500 kg/L. O tamanho médio das sementes (L_0) utilizadas foi de 14 μm , obtido por difracção laser.

10.3 Determinação das velocidades de crescimento

A determinação das velocidades de crescimento nos sistemas puro e impuro seguiram um procedimento idêntico ao realizado por Martins et al. (Martins et al., 2005*a,b*; Martins, 2006).

Na Figura 10.2 podemos observar um exemplo dos perfis de W_{TDS} e W_{DS} , ao longo de uma experiência de crescimento. W_{TDS} é fornecido directamente pelas leituras do medidor da densidade de microondas e W_{DS} calculado a partir da Equação 10.1.

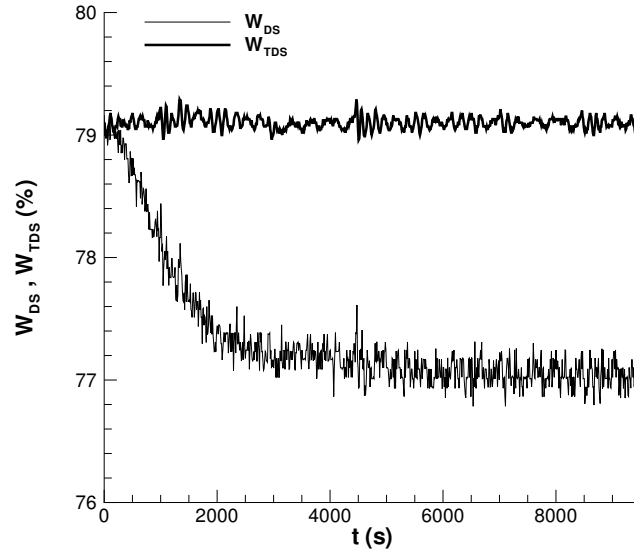


Figura 10.2: Exemplo dos perfis de W_{TDS} e W_{DS} , ao longo de uma experiência de crescimento.

A partir dos valores de W_{TDS} e W_{DS} é possível determinar a massa de cristais ao longo do tempo se a quantidade de massa cozida for conhecida. Para esta quantificação foram usadas as leituras do nível de massa cozida no cristalizador. Através dos valores obtidos e de uma calibração prévia é possível determinar a quantidade de massa cozida presente no cristalizador durante todo o processo de cristalização. Assim, a partir destes valores foi possível calcular a massa de cristais ao longo do tempo no cristalizador (Figura 10.3). Devido à existência de alguma dispersão nos resultados obtidos foi usada para os cálculos subsequentes a média móvel de 50 pontos.

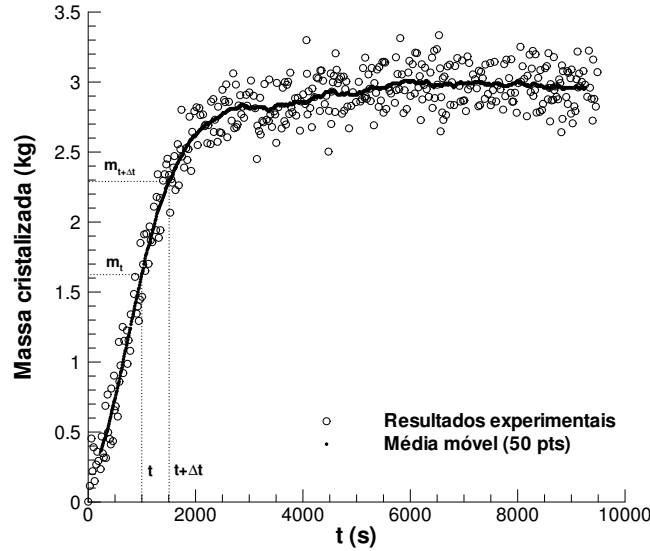


Figura 10.3: Variação da massa cristalizada com o tempo.

Baseado nesta informação e nas equações 4.11 e 4.12 foi possível calcular a velocidade de crescimento num dado intervalo de tempo Δt (Secção 4.1.2.3). A correspondente concentração média de sacarose em solução é C'_s , como ilustrado na Figura 10.4. Para determinar o perfil da concentração de sacarose presente nesta figura é necessário o conhecimento da pureza (Q) do xarope e a sua evolução com o tempo. Sendo a pureza definida como a percentagem de sacarose nos sólidos dissolvidos, o seu valor vai diminuindo à medida que a cristalização decorre. Esta conclusão prende-se com o facto de se admitir que a massa de impurezas em solução permanece constante durante todo o processo de cristalização e a quantidade de impureza adsorvida pelos cristais é insignificante, face à sua concentração em solução. Deste modo, o cálculo de Q ao longo do tempo baseia-se na pureza do xarope admitido ao cristalizador e na massa cristalizada. Assim, recorrendo ao balanço de massa e à pureza (Q) foi possível obter o perfil da concentração de sacarose, durante o processo de cristalização. Devido à existência de alguma dispersão nos resultados obtidos foi usada para os cálculos subsequentes a média móvel de 50 pontos.

A sobressaturação do sistema foi definida neste capítulo como:

$$\Delta C = C_S - C^* \quad (10.4)$$

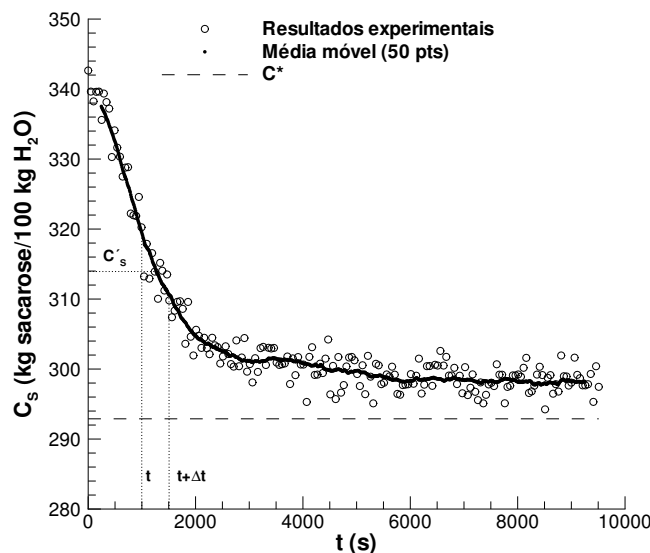


Figura 10.4: Variação da concentração de sacarose em solução (C_s) durante o processo de cristalização.

devido à complexidade dos xaropes industriais para a aplicação do modelo UNIQUAC. O valor de C^* é obtido de acordo com a metodologia descrita na Secção 10.2.

No caso dos sistemas contendo impurezas foram adoptadas algumas considerações para o cálculo das velocidades de crescimento. Devido ao facto das características da solução serem alteradas com a introdução da impureza, o valor do conteúdo de sólidos dissolvidos, obtido a partir da Equação 10.1 não corresponde ao verdadeiro valor. Para realizar o cálculo das velocidades de crescimento neste tipo de sistemas foi adoptado o seguinte critério: ajustar o valor de W_{DS} , obtido pela Equação 10.1, ao valor de W_{TDS} quando é efectuado o processo de sementeira. A avaliação desta metodologia foi feita, comparando o tamanho médio obtido pelo balanço de massa e o dado por difracção laser (Figura 10.5). Da observação desta figura podemos concluir que a metodologia adoptada para ultrapassar o problema apresentado foi bem sucedida. No entanto, os valores obtidos para a saturação do sistema foram muito superiores ao esperado. Esta evidência sugere assim, que o valor de W_{TDS} dado pelo medidor da densidade do microondas é também afectado neste tipo de sistemas. Deste modo, sugere-se a sua calibração em trabalhos futuros. Uma vez que os valores de C^* e C são calculados de igual forma, os seus verdadeiros valores não são condição

necessária para a obtenção das curvas de crescimento ou outras variáveis do processo. Esta conclusão é sustentada pela Figura 10.5, onde o cálculo do tamanho do cristal é feito por balanço de massa, recorrendo à metodologia referida anteriormente. Assim, apenas os valores da solubilidade obtidos nestes sistemas não foram considerados como verdadeiros neste trabalho.

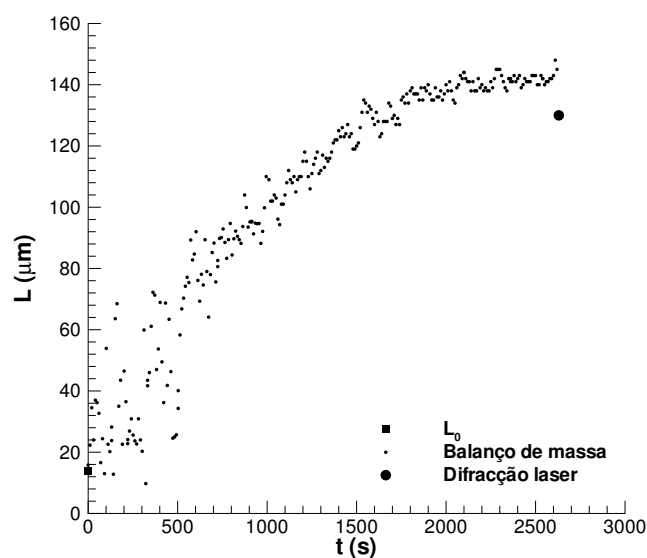


Figura 10.5: Comparação do tamanho médio dos cristais obtido por balanço de massa do sistema contendo 98.31 g D-frutose/100 g H₂O e por difracção laser (Coulter LS 230).

10.4 Resultados obtidos

Os resultados obtidos foram divididos em três secções, de acordo com a análise pretendida. As velocidades de crescimento são apresentadas na forma de R_V (Equação 6.2) devido à dificuldade em conseguir estabelecer a igualdade entre os valores da sobressaturação inicial em todas as experiências. Uma vez que as velocidades de crescimento dependem do tamanho do cristal, esta foi a solução encontrada para estudar a influência das impurezas no processo de cristalização. O recurso a esta forma de calcular as velocidades de crescimento foi também útil na comparação entre os valores das velocidades obtidos no

cristalizador evaporativo e no tipo “batch”.

10.4.1 Cristalizador evaporativo vs tipo “batch”

No cristalizador evaporativo à escala piloto foram realizadas experiências de cristalização a partir de xaropes sintéticos, ou seja, de soluções obtidas a partir da dissolução de açúcar refinado em água. Este tipo de experiências serviu para: (1) testar a reprodutibilidade dos resultados obtidos; (2) comparar as velocidades obtidas no cristalizador evaporativo com as obtidas no cristalizador tipo “batch”; (3) estudar as influências das impurezas contidas nos xaropes industriais na cristalização da sacarose. A presente secção debruça-se essencialmente sobre os dois primeiros itens, o terceiro será abordado na secção seguinte. Assim, na Figura 10.6 encontram-se representadas duas curvas de crescimento obtidas nas mesmas condições experimentais no cristalizador evaporativo e uma outra curva prevista a partir dos resultados do cristalizador tipo “batch” para as mesmas condições de crescimento. Como podemos observar existe uma boa reprodutibilidade das curvas obtidas, indicando que o procedimento experimental e o método de balanço de massa adoptado neste trabalho são bastante robustos. No que se refere ao valor da saturação do sistema este foi obtido utilizando o método descrito na Secção 10.3. O valor médio encontrado para C^* nos dois ensaios foi de 302.31 g sacarose/100 g H₂O (desvio padrão = 1.8 g sacarose/100 g H₂O). O valor esperado, de acordo com os resultados do Capítulo 3, era 302.57 g sacarose/100 g H₂O. Este resultado demonstra, que também o procedimento adoptado na obtenção de C^* é fiável.

Da comparação entre os resultados obtidos nos cristalizadores evaporativo e tipo “batch” podemos inferir que a estimativa feita a partir dos resultados laboratoriais é bastante boa. Não foi alcançada uma melhor estimativa, a partir dos resultados laboratoriais, devido, essencialmente, à mudança de mecanismo para temperaturas superiores a 50 °C, algo que não foi tido em consideração na estimativa da curva de crescimento. Contudo, podemos concluir que os resultados à escala laboratorial podem ser bastante úteis não só na previsão das curvas de crescimento, como também no estudo de diferentes fenómenos relacionados com a cristalização, como é o caso da influência das impurezas no crescimento cristalino.

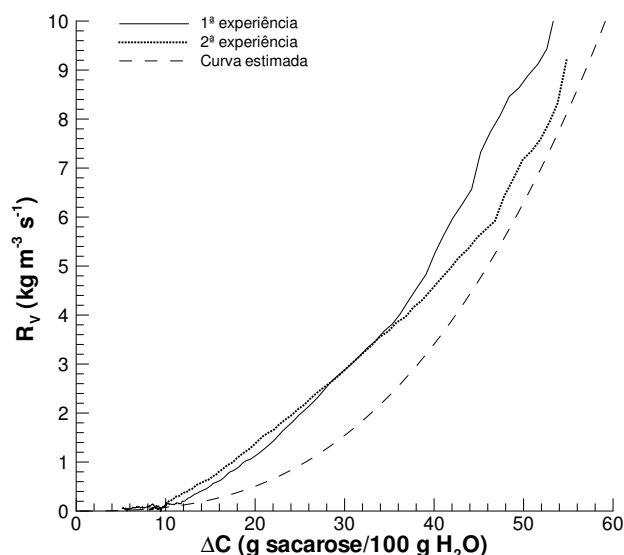


Figura 10.6: Reprodutibilidade das curvas obtidas no cristalizador evaporativo, e sua comparação com a curva estimada a partir dos ensaios realizados no cristalizador tipo “batch”.

10.4.2 Efeito das impurezas nas velocidades de crescimento

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos referentes à influência de diferentes impurezas nas velocidades de crescimento da sacarose.

10.4.2.1 Xaropes industriais

Na Figura 10.7 encontra-se representada a variação da velocidade de crescimento com a sobressaturação para os sistemas contendo açúcar refinado (sintético) e xarope. Da observação desta figura podemos concluir que a velocidade de crescimento diminui com a diminuição da pureza do xarope. Comparando os sistemas sintético e xarope ($Q = 90.7\%$) existe uma diminuição média nas velocidades de crescimento da sacarose de, aproximadamente, 30%.

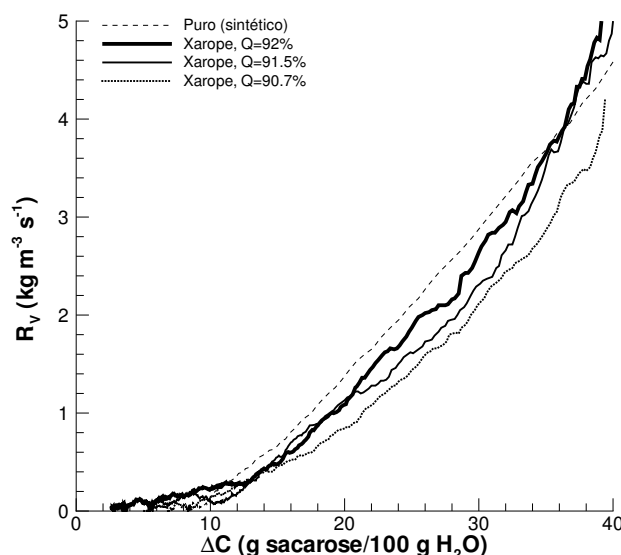


Figura 10.7: Efeito das impurezas existentes nos xaropes industriais na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.

10.4.2.2 Xarope + Impureza

Como referido na introdução deste capítulo foi estudada a influência das impurezas D-frutose, amido e dextrano nas velocidades de crescimento da sacarose, a partir de xaropes industriais. Nas Figuras 10.8, 10.9 e 10.10 encontram-se representadas as curvas de crescimento obtidas nos sistemas xarope + D-frutose, xarope + amido e xarope + dextrano, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos podemos inferir que todas as impurezas exercem um efeito negativo nas velocidades de crescimento. No entanto, tendo em consideração as concentrações utilizadas podemos concluir que a impureza amido tem uma maior influência no processo de crescimento. Pequenas quantidades desta impureza têm um efeito drástico nas velocidades de crescimento. Da análise global dos resultados podemos concluir que o efeito das impurezas na velocidade de crescimento segue a seguinte ordem: amido > dextrano > D-frutose.

Neste trabalho verificou-se também um máximo com inversão da velocidade de crescimento a altas sobressaturações. Este efeito foi observado para sobressaturações próximas dos 38 g/100 g H₂O no caso das impurezas dextrano e amido, e 58 g/100 g H₂O para

sistemas contendo D-frutose. Segundo Howell et al. (2002), este comportamento deve-se a limitações difusionais verificadas a altas sobressaturações.

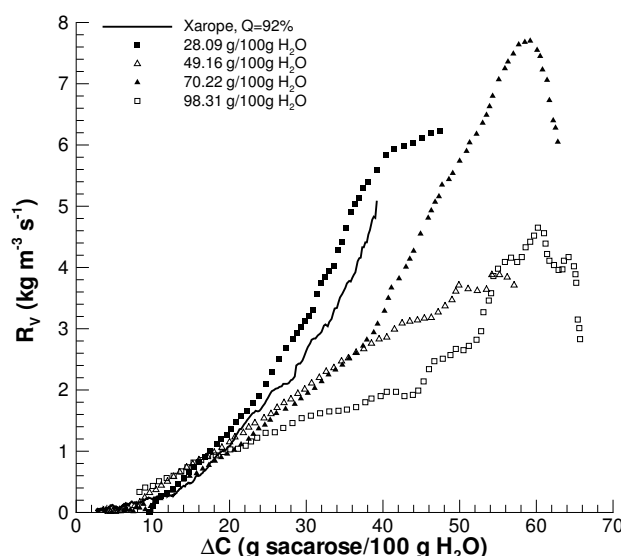


Figura 10.8: Efeito da concentração de impureza D-frutose na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.

10.4.3 Adsorção da impureza e sua relação com a cor do cristal

Na Tabela 10.2 encontram-se representados os resultados obtidos referentes às análises efectuadas ao xarope mãe e aos cristais dos diferentes sistemas. Estas análises foram realizadas no laboratório do Audubon Sugar Institute, utilizando os métodos ICUMSA.

Da observação dos resultados obtidos referentes à adsorção de impureza no cristal podemos concluir que as impurezas amido e dextrano, Figuras 10.11 e 10.12, respectivamente, aumentam a sua concentração no cristal com o aumento da concentração de impureza em solução. No que se refere à impureza D-frutose a sua quantificação só foi possível para a concentração de impureza de 70.22 g/100 g H_2O . Esta limitação deveu-se à insuficiência de cristais, provenientes de outras concentrações, para análise em HPLC. Devido a este obstáculo não foi possível comparar os resultados obtidos referentes à adsorção da impureza na malha cristalina, nos cristalizadores evaporativo e tipo “batch”.

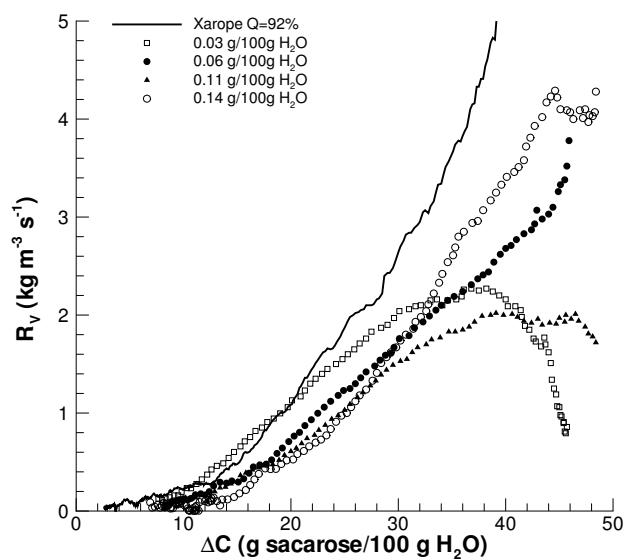


Figura 10.9: Efeito da concentração de impureza amido na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.

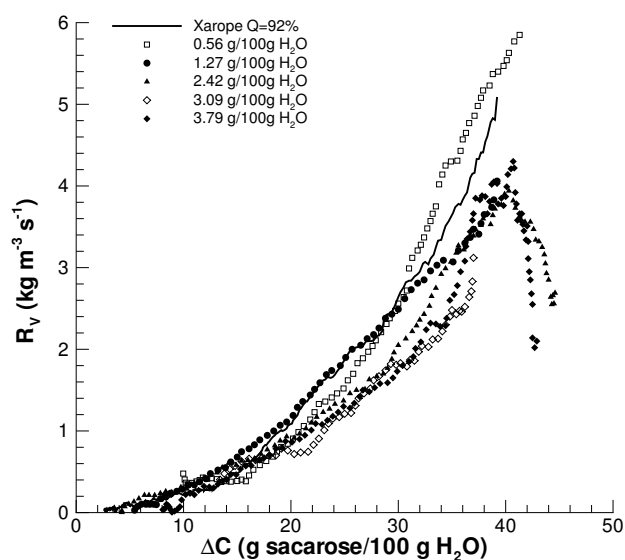


Figura 10.10: Efeito da concentração de impureza dextrano na velocidade de crescimento volumétrica da sacarose.

Tabela 10.2: Resultados analíticos obtidos do xarope mãe e dos cristais nos diferentes sistemas em estudo.

Xarope mãe			Cristal		
Sistema	C_{imp} (g/100 g H ₂ O)	Cor (IU)	Não afinado	Afinado	
			Cor (IU)	Cor (IU)	C_{imp} (mg/kg sólidos)
Sintético	-	-	-	-	-
Xarope	-	9726	652	182	-
D-Frutose	28.09	8214	605	176	-
	49.16	8177	749	125	-
	70.22	8848	876	126	523.56
	98.31	8198	532	110	-
Amido	0.03	10054	672	182	129.66
	0.06	10844	818	150	133.59
	0.11	-	-	-	-
	0.14	10707	621	190	-
Dextrano	0.56	9885	883	203	428.87
	1.27	11205	712	212	826.41
	2.42	10382	852	242	1608.16
	3.09	11318	1256	267	1606.13
	3.79	11625	1049	237	1385.16

Relativamente aos resultados obtidos referentes à cor do cristal podemos inferir que os corantes existentes no mesmo encontram-se maioritariamente na sua superfície, uma vez que, após o processo de afinação, cerca de 75% da cor adquirida pelo cristal é removida. Este resultado evidencia que a camada de solução que rodeia o cristal durante o crescimento não é totalmente removida pelo processo de filtração, provocando a integração desta camada, ou filme, no cristal. Sendo o filme constituído por uma elevada quantidade de moléculas de fraca mobilidade em solução e também por moléculas hidrofóbicas, as características do cristal ficaram associadas à constituição do filme. Assim, a cor do cristal é, essencialmente, devida a um processo de oclusão, ou seja, os corantes junto da superfície do cristal são integrados no mesmo, resultado da sua fraca mobilidade em solução. Já os restantes 25% encontram-se associados ao processo de inclusão no qual os corantes com elevada afinidade com o cristal ou associados a outras moléculas com afinidade superior com o mesmo são incorporados na malha cristalina.

Na Figura 10.13 encontra-se representada a variação da cor do xarope mãe com a

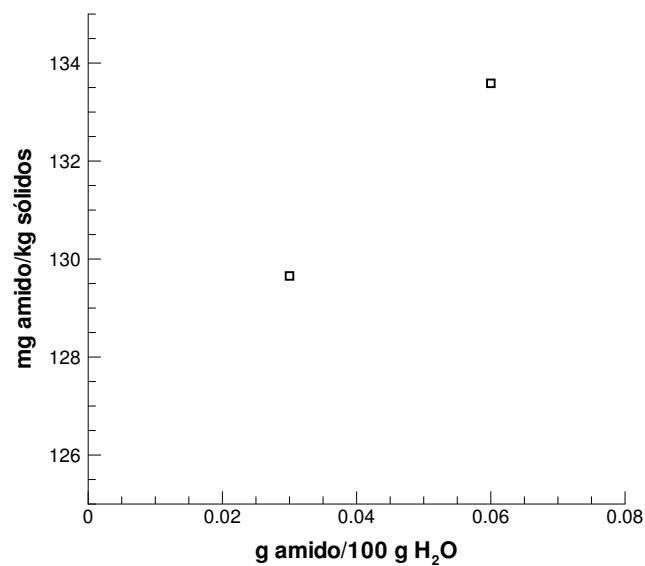


Figura 10.11: Variação da concentração de amido nos cristais de sacarose com a concentração de impureza em solução.

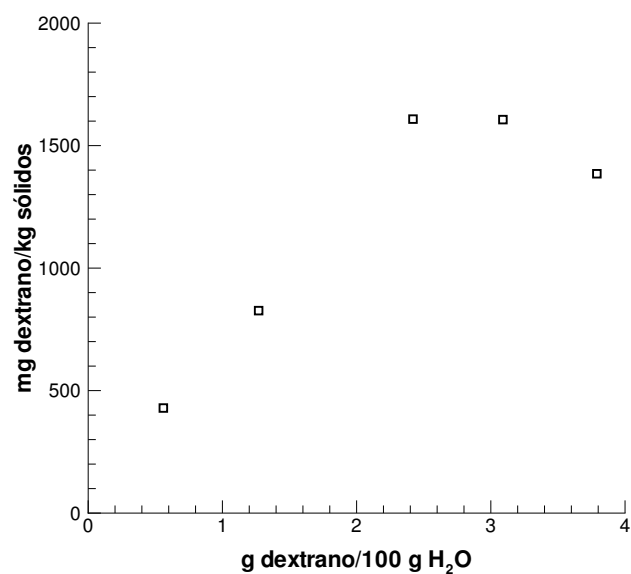


Figura 10.12: Variação da concentração de dextrano nos cristais de sacarose com a concentração de impureza em solução.

concentração de impureza presente nos diferentes sistemas. Da observação desta figura podemos concluir que a formação de cor, durante o processo de cristalização, aumenta com a concentração das impurezas amido e dextrano em solução. Já a impureza D-frutose tem um efeito contrário, provocando uma diminuição da formação de cor à medida que aumenta a sua concentração em solução. No que se refere à cor adquirida pelos cristais nos diferentes sistemas, os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 10.14. Uma vez que, as diferentes impurezas têm influência ao nível da formação de cor durante o processo, não é possível extrair uma conclusão directa referente à influência da impureza na cor do cristal, a partir dos resultados apresentados na Figura 10.14. Posto isto, a análise da afinidade dos corantes com o cristal nos diferentes sistemas foi feita de acordo com o coeficiente de afinidade (CA), dado pela seguinte equação:

$$CA = \frac{\text{cor do cristal}}{\text{cor do xarope mãe}} \quad (10.5)$$

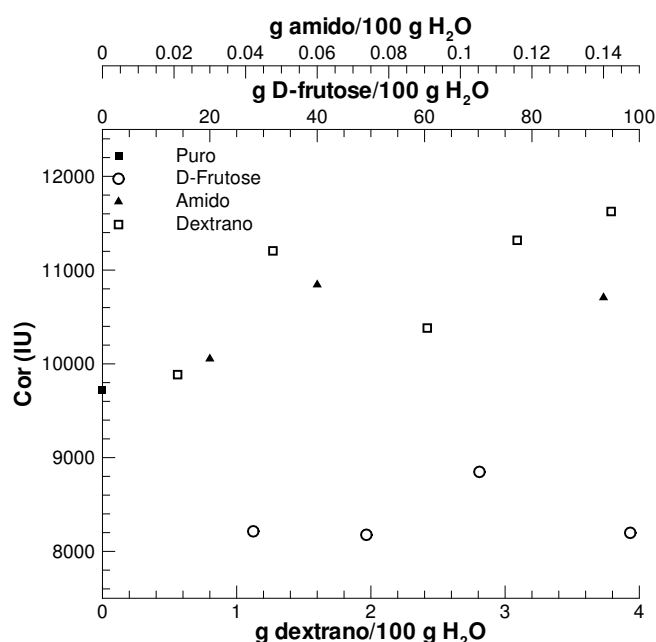


Figura 10.13: Variação da cor do xarope mãe com a concentração de impureza presente nos diferentes sistemas.

Na Figura 10.15 encontram-se representados os valores do coeficiente de afinidade de acordo com o sistema e a concentração de impureza. Da observação desta figura podemos

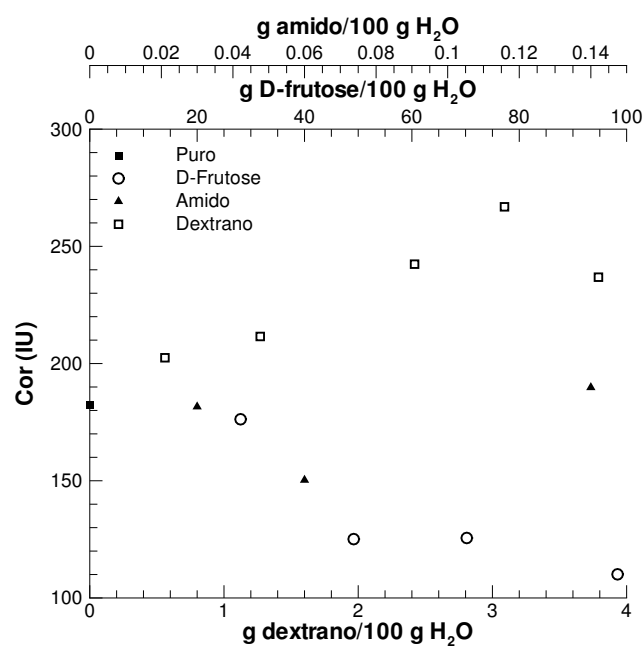


Figura 10.14: Variação da cor dos cristais com a concentração de impureza presente nos diferentes sistemas.

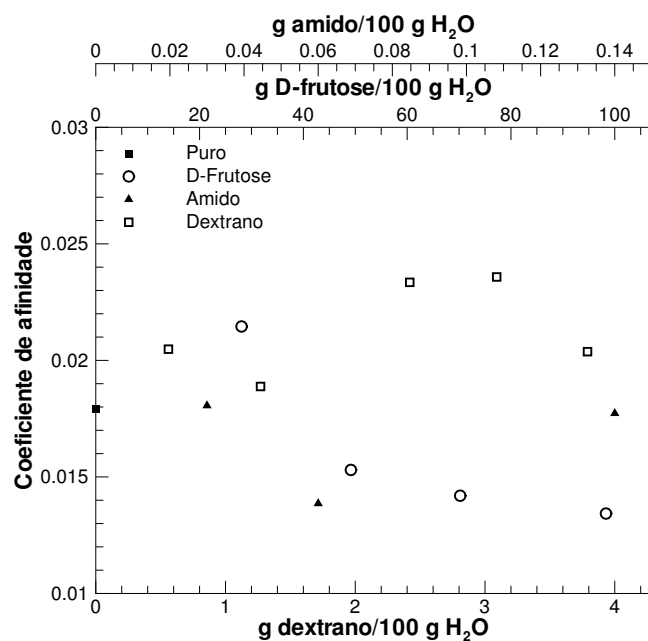


Figura 10.15: Variação do coeficiente de afinidade (CA) com a concentração de impureza presente nos diferentes sistemas.

inferir que a impureza dextrano aumenta a adsorção dos corantes no cristal. Analisando as Figuras 10.12, 10.14 e 10.15 podemos concluir que a afinidade dos corantes parece estar directamente relacionada com a adsorção do dextrano no cristal, sugerindo assim o funcionamento desta impureza como um precursor na incorporação dos corantes na malha cristalina. No que se refere à impureza D-frutose verifica-se uma diminuição da afinidade dos corantes com o cristal, devido ao aumento da impureza em solução. Este comportamento poderá dever-se ao provável funcionamento da D-frutose como um inibidor da incorporação dos corantes na malha cristalina. Ou seja, a D-frutose pode ocupar os lugares preferenciais de ligação dos corantes provocando uma diminuição da concentração dos mesmos na malha cristalina. Já o amido parece não exercer qualquer influência no processo de inclusão dos corantes.

10.5 Conclusão

Com a realização deste trabalho conclui-se que o procedimento adoptado para o cálculo das velocidades de crescimento nos sistemas puro e impuro, baseado no balanço de massa a partir das variáveis do sistema, revelou-se um processo muito robusto. Deste modo foi possível o estudo da influência das impurezas contidas em xaropes industriais, assim como a D-frutose, o amido e o dextrano nas cinéticas de crescimento dos cristais de sacarose, num cristalizador evaporativo à escala piloto. De acordo com os resultados obtidos, as cinéticas de crescimento diminuem com a pureza do xarope e com a presença das impurezas D-frutose, amido e dextrano no sistema. Da análise global às cinéticas de crescimento podemos concluir ainda que o efeito das impurezas no crescimento cristalino segue a seguinte ordem: amido>dextrano>D-frutose.

Em relação à cor do cristal podemos concluir que os corantes encontram-se maioritariamente na superfície dos cristais, representando cerca de 75% da cor adquirida por estes. Este resultado evidencia que a cor é essencialmente adquirida por oclusão. Já os restantes 25% encontram-se associados ao processo de inclusão no qual as impurezas D-frutose, amido e dextrano parecem exercer alguma influência.

De acordo com os resultados obtidos, as impurezas afectam diferenciadamente a cor do cristal e da solução. O dextrano aumenta a formação de corantes, durante o processo de

cristalização e a concentração destes no cristal. Este último comportamento sugere que o dextrano funciona como um precursor na incorporação de corantes na malha cristalina. No que se refere à impureza D-frutose esta parece ter um comportamento distinto do verificado com o dextrano, dado que a formação de corantes durante o processo de cristalização e a sua incorporação na malha cristalina diminuem na presença desta impureza. Esta última conclusão sugere que a impureza D-frutose funciona como um inibidor da incorporação dos corantes na malha cristalina. Processo que, provavelmente, se encontra associado à ocupação por parte da D-frutose dos centros preferenciais de ligação dos corantes na superfície do cristal, provocando a sua diminuição na malha cristalina. No caso do amido, apesar de favorecer a formação de cor durante o processo, este não tem qualquer influência na cor adquirida pelos cristais.

Capítulo 11

Conclusões

11.1 Apreciação geral do trabalho

É conhecido da literatura que as impurezas influenciam diferenciadamente o crescimento das diferentes faces cristalinas, sugerindo a sua selectividade em relação às faces do cristal. Este tipo de selectividade é, por vezes, usado pela indústria como um processo de controlo da morfologia dos cristais. No entanto, a presença de impurezas em solução pode implicar outras influências, desde alterações das propriedades da solução até à alteração das velocidades de crescimento. Deste modo, neste trabalho tentou-se aprofundar a influência das impurezas no crescimento cristalino, assim como o mecanismo que rege a sua incorporação no cristal. O sistema em estudo foi sacarose/H₂O/impureza, utilizando as seguintes impurezas: CaCl₂, D-frutose, D-glucose, amido, dextrano e corantes.

No intuito de quantificar a força motriz termodinâmica que rege os processos de crescimento e dissolução recorreu-se aos modelos termodinâmicos UNIQUAC e UNIFAC. Para avaliar o modelo que melhor quantificava a força motriz foi necessário determinar dados de equilíbrio dos sistemas em estudo, entre 25 e 60 °C, para diversas concentrações de impureza. Para obter estes dados foi concebida e construída uma célula de equilíbrio que permitiu adquirir resultados de elevado rigor, associados a uma rápida determinação. Em apenas 5 horas foi possível obter as solubilidades da sacarose nos diferentes sistemas. Este resultado é de grande relevância, uma vez que o tempo médio para se obter este tipo de solubilidades, segundo a literatura, era até aqui de 2 meses. Fazendo uso dos resultados de

equilíbrio, obtidos nesta investigação, assim como dos dados retirados da literatura pode-se inferir que o modelo UNIQUAC, em comparação com o modelo UNIFAC, representa com maior rigor os resultados atrás citados. Posto isto, o modelo escolhido na previsão dos coeficientes de actividade para uma correcta quantificação das actividades da sacarose e, consequentemente, da força motriz termodinâmica foi o UNIQUAC.

No que se refere aos ensaios de cristalização à escala laboratorial podemos inferir que os cuidados tidos na concepção dos cristalizadores, assim como nos procedimentos adoptados conduziram a resultados de elevada fiabilidade. O cruzamento da informação obtida nos cristalizadores de leito fluidizado e tipo “batch” possibilitou a quantificação da influência da rugosidade superficial do cristal na velocidade de crescimento. Esta influência foi equacionada recorrendo aos modelos de Kubota & Mullin, obtendo-se uma equação que é função da sobressaturação à qual é realizada a sementeira. Quanto maior a sobressaturação maior a rugosidade e menores são as subseqüentes velocidades de crescimento. De acordo com as imagens dos cristais obtidas no microscópio electrónico, a rugosidade superficial parece ser o resultado da integração imperfeita de “clusters” na superfície do cristal, durante o período inicial de crescimento. As conclusões atrás elencadas podem ser de grande utilidade na indústria do açúcar, nomeadamente na selecção da sobressaturação à qual é realizada a sementeira, no intuito de diminuir a rugosidade superficial das sementes e, desta forma, a dispersão da velocidade de crescimento.

A rugosidade superficial do cristal revelou-se também um factor de grande importância no estudo da adsorção da impureza nos cristais. De acordo com os resultados obtidos, referentes à adsorção da impureza CaCl_2 nos cristais de sacarose, pode-se concluir que a quantidade de impureza adsorvida no cristal aumenta com a velocidade de crescimento e diminui com o aumento da rugosidade superficial do cristal. Estes resultados foram descritos satisfatoriamente por um modelo desenvolvido neste trabalho, tendo como base o modelo de Hall e a rugosidade superficial do cristal. Os resultados demonstraram também que a impureza é arrastada pelas moléculas de sacarose para junto do cristal formando em redor deste uma camada com uma concentração de impureza superior à existente em solução. Não foi possível realizar neste trabalho o estudo da influência da velocidade de crescimento e rugosidade superficial do cristal na adsorção das impurezas D-frutose e D-glucose devido à inexistência de um processo de concentração da amostra para análise em HPLC. No entanto, concluiu-se que os dois monossacáridos são igualmente adsorvidos no

cristal, aumentando a sua adsorção no mesmo com o aumento da temperatura.

Em relação à influência das impurezas CaCl_2 , D-frutose e D-glucose nas velocidades de crescimento e dissolução podemos concluir que, grosso modo, estas diminuem com o aumento da concentração de impureza. No que se refere ao processo de cristalização, os resultados apontam para uma influência ao nível da integração molecular, ou seja, existe uma ocupação por parte da impureza dos sítios preferenciais de adsorção conduzindo à redução da velocidade de crescimento. Esta ocupação dos centros activos por parte da impureza parece levar ao aumento da energia de activação do processo. No presente estudo, a energia global de activação obtida para o sistema puro, na gama de temperaturas $25 - 50^\circ\text{C}$, foi de $E_a = 90.0 \text{ kJ/mol}$.

As experiências realizadas no cristalizador à escala piloto com xaropes industriais permitiram o estudo de outro tipo de mecanismos de incorporação de impurezas nos cristais, nomeadamente, a existência de precursores ou inibidores na integração dos corantes na malha cristalina. Os resultados demonstraram que 75% da cor do cristal é adquirida por um processo de oclusão. Os restantes 25% estão associados ao processo de inclusão, no qual as impurezas em estudo: D-frutose, amido e dextrano parecem exercer alguma influência. A impureza dextrano aumenta a formação de corantes, durante o processo de cristalização e a concentração destes no cristal, sugerindo o funcionamento do dextrano como um precursor na incorporação dos corantes na malha cristalina. Já a D-frutose parece ter um comportamento distinto uma vez que esta impureza diminui a formação de cor durante o processo de cristalização e a sua incorporação na malha cristalina. Esta última conclusão sugere que a impureza D-frutose funciona como um inibidor da incorporação dos corantes na malha cristalina. O amido parece não exercer qualquer influência no processo de inclusão dos corantes na malha cristalina. Todas as impurezas atrás referidas diminuem a velocidade de crescimento com o aumento da sua concentração em solução. Da análise global às cinéticas de crescimento podemos inferir que o efeito das impurezas no crescimento cristalino segue a seguinte ordem: amido > dextrano > D-frutose.

Face ao descrito podemos concluir que esta investigação representa um grande contributo na compreensão dos mecanismos de incorporação das impurezas no cristal.

No que se refere ao estudo online da complexidade da população cristalina podemos inferir que este objectivo foi plenamente alcançado. A combinação da ferramenta de análise

de imagem com a análise factorial discriminante e o desenvolvimento de uma célula para a aquisição online de imagens dos cristais permitiram estudar online a complexidade da população cristalina e analisar a influência das diferentes variáveis do sistema nesta complexidade. Da análise dos resultados podemos inferir que a complexidade da população cristalina aumenta com a densidade dos cristais em solução e apresenta diferentes comportamentos na presença das impurezas: CaCl_2 , D-frutose e D-glucose. Ao passo que a impureza CaCl_2 aumenta a complexidade da população cristalina, as restantes diminuem essa complexidade.

11.2 Perspectivas para trabalho futuro

No início deste trabalho, um dos objectivos definidos era o estudo da afinidade físico-química de diferentes impurezas com o cristal de sacarose recorrendo a software apropriado. No entanto, com o desenrolar do trabalho laboratorial concluiu-se que esse estudo só faria sentido se fosse baseado em dados experimentais. Pelo que só poderia ser feito aquando da conclusão desta tese. Contudo, essa linha de investigação acabou por ficar em aberto, devido à falta de tempo para a desenvolver.

Da comparação entre os resultados obtidos nos cristalizadores evaporativo e de tipo “batch” obteve-se uma boa estimativa das velocidades de crescimento a partir dos resultados laboratoriais. Assim, sugere-se a utilização do cristalizador tipo “batch” como ponto de partida para o estudo de diferentes fenómenos característicos da cristalização e que possam ser também de interesse industrial. No caso da cristalização da sacarose seria relevante a realização de experiências com xaropes industriais, utilizando como sementeira as sementes industriais. O cristalizador tipo “batch” apresentado no Capítulo 4 foi projectado no intuito de ser utilizado em condições idênticas às realizadas industrialmente, no entanto será ainda necessário instalar um sistema de vácuo de modo a possibilitar a realização de experiências a temperaturas superiores.

No que se refere aos mecanismos de adsorção seria de especial interesse para a indústria do açúcar que se realizasse um estudo referente ao efeito de outras impurezas na adsorção dos corantes no cristal. Incentiva-se também o estudo referente ao efeito da rugosidade na adsorção de impurezas nos cristais. Como referido nesta tese, deve ser dada uma especial

atenção às técnicas analíticas utilizadas na quantificação das impurezas no cristal.

Além dos significativos avanços que esta investigação trouxe no estudo da complexidade das populações cristalinas, ressalta o desafio de implementar a técnica de análise de imagem como uma ferramenta online a nível piloto ou mesmo industrial.

Porque a investigação vale não só pelas respostas que dá, mas também pelas perguntas que lança ficam expressos os inúmeros caminhos que podem ser trilhados a partir dos resultados obtidos no âmbito deste estudo, que implicou não só um esforço experimental, mas também técnico no desenvolvimento de novas ferramentas, como a célula de equilíbrio, o cristalizador e a célula para aquisição de imagens.

Bibliografia

- Albon, N. & Dunning, W. J. (1962), ‘Growth of sucrose crystals: Determination of edge energy from the effect of added impurity on rate of step advance’, *Acta Crystallographica* **15**, 474–476.
- Avelino, A. M. R. (1996), *Cristalização do NaCl e do NH₄Cl a Partir de Sistemas Ternários Destes Sais*, PhD thesis, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- Bento, L. & Sá, S. (1998), ‘Study of HMW compounds in sugar using gel permeation chromatography with an evaporative light scattering detector’, *GLUPORTWO, Carbohydrates polymers*, Elsevier.
- Bento, L. R. S. M. (2003), *Os Corantes Na Indústria Do Açúcar Sua Remoção Por Resinas de Permuta Iónica*, PhD thesis, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Braga, Portugal.
- Berthoud, A. (1912), *Journal of Chemical Physics* **10**, 624.
- Botsaris, G. D., Mason, E. A. & Reid, R. C. (1967), ‘Incorporation of ionic impurities in crystals growing from solution. the case of lead ions in potassium chloride crystals’, *AIChE Journal* **13**(4), 764–768.
- Bressan, C. & Mathlouthi, M. (1994), ‘Thermodynamic activity of water and sucrose and the stability of crystalline sugar’, *Zuckerind.* **119**(8), 652–658.
- Bubnik, Z. & Kadlec, P. (1992), ‘Sucrose crystal shape factors.’, *Zuckerindustrie* **117**, 345–350.

- Burton, J. A., Kolb, E. D., Slichter, W. P. & Struthers, J. D. (1953a), 'Distribution of solute in crystals grown from the melt. part II: Experimental', *The Journal of Chemical Physics* **21**(11), 1991–1996.
- Burton, J. A., Prim, R. & Slichter, W. P. (1953b), 'The distribution of solutr in crystals grown from the melt. part I: Theoretical', *The Journal of Chemical Physics* **21**(11), 1987–1991.
- Burton, W., Cabrera, N. & Frank, F. (1951), 'The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces.', *Philos. Trans. Roy. Soc.* **A243**, 299.
- Cabrera, N. & Vermilyea, D. A. (1958), *Growth of Crystals from Solutions*, Wiley, New York.
- Charles, D. F. (1960), 'The solubility of pure sucrose in water.', *International Sugar Journal* **62**, 125–131.
- Chernov, A. A. (1961), 'The spiral growth of crystals', *Soviet Physics Uspekhi* **4**(1), 116–148.
- Chernov, A. A. (2004), 'Notes on interface growth kinetics 50 years after burton, cabrera and frank.', *Journal of Crystal Growth* **264**, 499–518.
- Chernov, A. A., Zaitseva, N. P. & Rashkovich, L. N. (1990), 'Secondary nucleation induced by the cracking of a growing crystal: KH_2PO_4 (KDP) and $\text{K}(\text{H,D})_2\text{PO}_4$ (DKDP)', *Journal of Crystal Growth* **102**(4), 793–800.
- Chorão, J. M. M. N. (1995), Operação Assistida Por Computador de Um Cristalizador Evaporativo Industrial de Açúcar, PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto, PORTUGAL.
- Delia, Y. A. N. G. M. L. & Bounahmidi, T. (1992), 'Measurement of liquid-solid phase equilibrium in ternary systems of water-sucrose-glucose and water-sucrose-fructose, and predictions with UNIFAC', *Fluid Phase Equilibria* **73**, 175–184.
- Donovan, M. & Williams, J. (1992), 'The factors influencing the transfer of colour to sugar crystal', *Sugar Proc. Res. Inc.* pp. 5–17.

- English, A. C. & Dole, M. (1950), 'Diffusion of sucrose in supersaturated solutions', *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3261–3267.
- Faria, N. (2001), Quantificação Da Morfologia de Cristais de Açúcar e Sua Aplicação Ao Estudo Das Cinéticas de Cristalização, PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto, PORTUGAL.
- Faria, N., Pons, M. N., Feye de Azevedo, S., Rocha, F. A. & Vivier, H. (2003), 'Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis', *Powder Technology* **133**, 54–67.
- Ferreira, A., Faria, N., Rocha, F., FEYO DE AZEVEDO, S. & Lopes, A. (2005), 'Using image analysis to look into the effect of impurity concentration in NaCl crystallization', *Chemical Engineering Research and Design* **83**(A4), 331–338.
- Feye de Azevedo, S., Rocha, F., Faria, N. & M.N.Pons (2002), Using image analysis to look into the effect of operating conditions in sugar crystallisation, in A. Chianese, ed., '15th International Symposium on Industrial Crystallization', AIDIC, Sorrento, Italy, pp. 1377–1382.
- Frank, F. (1958), *Growth and Perfection of Crystals*, R. H. Doremus and B. W. Roberts and D. Turnbull, New York, p. 411.
- Garside, J. (1971), 'The concept of effectiveness factors in crystal growth', *Chemical Engineering Science* **26**, 1425–1431.
- Garside, J. & Tavaré, N. (1986), 'Recent progress in solids processing: Recent advances in industrial crystallization research', *Chem. Eng. Res. Des.* **64**, 77–79.
- Godshall, M., Dooley, C. M. & Roberts, E. (1988), 'High molecular weight colour in refineries', *Proc. Sugar Process Res.* p. 175.
- Gonçalves, M. S. (1996), *Métodos Instrumentais de Análise de Soluções*, 3 edn, Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal.
- Guimarães, L., Sá, S., Bento, L. S. M. & Rocha, F. (1995), 'Investigation of crystal growth in a laboratory fluidized bed', *International Sugar Journal* **97**, 199–204.

- Hall, R. N. (1953), 'Segregation of impurities during the growth of germanium and silicon crystals', *J. Phys. Chem.* **57**, 836–839.
- Hansen, H., Coto, B. & Kuhlmann, B. (1992), UNIFAC with linearly temperature-dependent group-interaction parameters, in 'SEP9212', IVC-SEP, Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica da Dinamarca, Lyngby.
- Harding, M. M., Rule, R. J., Oldman, R. J. & Davey, R. J. (1992), 'Growth rate dispersion in small crystals and its relation to mosaic spread', *Journal of Crystal Growth* **123**(3–4), 373–384.
- Herden, A. & Lacmann, R. (1997), 'The crystallization of potassium nitrate II. growth rate dispersion', *Journal of Crystal Growth* **179**, 592–604.
- Hook, A. V. (1948a), 'Kinetic of sucrose crystallization. real masseccutes', *Industrial and Engineering Chemistry* **40**(1), 85–89.
- Hook, A. V. (1948b), 'Kinetic of sucrose crystallization. real masseccutes', *Industrial and Engineering Chemistry* **40**(1), 85–89.
- Hook, A. V. (1969a), 'Sucrose crystallization mechanism of growth from aqueous solution', *Journal of Crystal Growth* **5**(4), 305–311.
- Hook, A. V. (1969b), 'Sucrose crystallization mechanism of growth from aqueous solution', *Journal of Crystal Growth* **5**(4), 305–311.
- Hook, A. V. & Russell, H. D. (1945), 'The diffusivities of concentrated sucrose solutions', *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 370–372.
- Howell, T. A., Jr., Ben-Yoseph, E., Rao, C. & Hartel, R. W. (2002), 'Sucrose crystallization kinetics in thin films at elevated temperatures and supersaturations', *Crystal Growth & Design* **2**(1), 67–72.
- Kamoda, M. (1957), 'The crystal form modification of sucrose, effect by the presence of inorganic salts', *Proc. Res. Soc. Japan Sugar Refineries Technologists* **6**, 60–71.
- Kikic, I., Alessi, P., Rasussen, P. & Fredenslund, A. (1980), 'On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models', *Canadian J. Chem. Eng.* **58**, 253–258.

- Kubota, N. & Mullin, J. (1995), 'A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity', *Journal of Crystal Growth* **152**, 203–208.
- Lacmann, R. & Tanneberger, U. (1995), 'Growth rate dispersion of single potassium alum crystals', *Journal of Crystal Growth* (147), 194–199.
- Larsen, B. L., Rasmussen, P. & Fredenslund, A. (1987), 'A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heat of mixing', *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 2274–2286.
- Larson, M. A. (1984), 'Advances in the characterization of crystal nucleation', *AIChE Symposium Series* **80**(240), 39–44.
- Larson, M. A. (1990), in '11th Symposium on Industrial Crystallization Proceedings', Garmisch-Partenkirchen.
- Lionnet, G. (1987), 'Impurity transfer during a massacuite boiling', *Proc. South African Assoc.* p. 70.
- Lionnet, G. & Moodley, M., eds (1995), *Colour Transfer in the South African Cane Sugar Industry*, Sugar Milling Institute, University of Natal, ISSCT.
- Lionnet, G. R. E. (1998), *The Incorporation of Impurities Into Sucrose Crystals During the Crystallisation Process.*, PhD thesis, University of Natal.
- Lopes, A. & Farelo, F. (2006a), 'Growth kinetics of potassium chloride - i: Pure aqueous solutions', *Journal of Crystal Growth* **290**, 213–219.
- Lopes, A. & Farelo, F. (2006b), 'Growth kinetics of potassium chloride II-water-ethanol systems', *Journal of Crystal Growth* **290**, 220–224.
- Mantovani, G. (1967), 'über die kristallisations- und auflösungsgeschwindigkeit von saccharose in reinen und unreinen lösungen', *Zucker* **20**(8), 198–204.
- Mantovani, G., Fagioli, F. & Accorsi, C. (1968), 'Die auflösung von saccharose in gegenwart von nichtzuckerstoffen', *Zuckerindustrie* **21**(3), 70–74.
- Mantovani, G., Fagioli, F. & Accorsi, C. A. (1970), 'Einflu der temperatur und der übersättigung auf die sukrosekristall waschstumsgeschwindigkeit in reinen und unreinen lösungen.', *Zuckerindustrie* **20**(3), 123–126.

- Mantovani, G., Vaccari, G., Sgualdino, G., Alquilano, D. & Rubbo, M. (1988), 'Sucrose crystal growth kinetics in the presence of some peculiar impurities', *Sugar Journal* **11**, 4–6.
- Martins, P. & Rocha, F. (2006a), 'A new theoretical approach to model crystal growth from solution', *Chemical Engineering Science* **61**, 5696–5703.
- Martins, P. & Rocha, F. (2006b), 'The role of diffusional resistance on crystal growth: Interpretation of dissolution and growth rate data', *Chemical Engineering Science* **61**, 5686–5695.
- Martins, P. & Rocha, F. (2007), 'Characterization of crystal growth using a spiral nucleation model', *Surface Science* **601**(16), 3400–3408.
- Martins, P. M. D. S. (2006), Modelling Crystal Growth from Pure and Impure Solutions - a Case Study on Sucrose, PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
- Martins, P. M., Rocha, F. A. & Rein, P. (2005a), 'Modeling sucrose evaporative crystallization. part 1. vacuum pan monitoring by mass balance and image analysis methods', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**(23), 8858–8864.
- Martins, P. M., Rocha, F. A. & Rein, P. (2005b), 'Modeling sucrose evaporative crystallization. part 2. investigation into crystal growth kinetics and solubility', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**(23), 8865–8872.
- Martins, P. M., Rocha, F. A. & Rein, P. (2006), 'The influence of impurities on the crystal growth kinetics according to a competitive adsorption model', *Crystal Growth & Design* **6**(12), 2814–2821.
- Mathlouthi, M. & Genotelle, J. (1998), 'Role of water in sucrose crystallization¹', *Carbohydrate Polymers* **37**, 335–342.
- Maurandi, V., Mantovani, G. & Vaccari, G. (1984), 'Sucrose crystal growth activation energies from pure and impure solutions', *Zuckerindustrie* **109**, 734–739.
- Maurandi, V., Mantovani, G., Vaccari, G. & Rossi, A. (1988), 'Kinetics and technology of low boiling massecuite exhaustion', *Zuckerind.* **113**, 791–794.

- McGinnis, R. A. (1978*a*), 'Exhaustion of beet molasses', *Sugar Technology Reviews* **5**, 155–286.
- McGinnis, R. A. (1978*b*), 'Exhaustion of beet molasses', *Sugar Technology Reviews* **5**, 155–286.
- Meade-Chen (1985), *Cane Sugar Handbook*, 11th edn, Wiley-Interscience.
- Melia, T. P. & Moffitt, W. D. (1964), 'Secondary nucleation from aqueous solution', *Ind. Eng. Chem. Fund.* **3**(4), 313.
- Mersmann, A. (1994), *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York.
- Mitrović, M. M. (1995), 'Connection between growth rate dispersion of large rochelle salt crystals and growth rate dispersion of their seeds', *J. Phys. Chem.* **99**, 5438–5444.
- Mullin, J. (1993), *Crystallisation*, 3rd edition edn, Butterworth-Heinemann.
- Mullin, J. W. (2001), *Crystallization*, 4th edn, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Mullin, J. W. & Gaska, C. (1969), 'The growth and dissolution of potassium sulphate crystals in a fluidized bed crystallizer', *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **47**, 483–487.
- Noyes, A. A. & Whitney, W. R. (1897), 'The rate of solution of solid substances in their own solutions', *Journal of the American Chemical Society* **19**(12), 930–934.
- Pantaraks, P. & Flood, A. E. (2005), 'Effect of growth rate history on current crystal growth: A second look at surface effects on crystal growth rates', *Crystal Growth & Design* **5**(1), 365–371.
- Pautrat, C., Génotelle, J. & Mathlouthi, M., eds (1997), *Sucrose Crystal Growth: Effect of Supersaturation, Size and Macromolecular Impurities.*, Verlag Dr. A. Bartens. Berlin, Germany.
- Peres, A. M. & Macedo, E. A. (1996), 'Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: Correlation and prediction using a modified UNIQUAC model', *Fluid Phase Equilibria* **123**, 71–95.

- Peres, A. M. & Macedo, E. A. (1997), 'A modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars', *Fluid Phase Equilibria* **139**, 47–74.
- Peres, A. M. C. L. (1998), Equilíbrios Sólido-Líquido Em Misturas Contendo Açúcares, PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto, PORTUGAL.
- Pinho, S. P. A. (2000), Phase Equilibria in Electrolyte Systems, PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto, PORTUGAL.
- Polak, W. & Sangwal, K. (1996), 13th Symposium on Industrial crystallization proceedings, Toulouse.
- Pons, M. N. & Vivier, H. (1990), 'Crystallization monitoring by quantitative image analysis', *Analytica Chimica Acta* **238**, 243–249.
- Pons, M. N., Camarasa, E., Vivier, H., Faria, N., Rocha, F. & Feyer de Azevedo, S. (1998), Word Congress of Powder Technology, Brighton.
- Pons, M. N., Vivier, H. & Dodds, J. (1997), *Part. Part. Syst. Charact.* **14**, 272–277.
- Potter, R. W. & Clyne, M. A. (1978), *J. Research U. S. Geol. Survey* **6**(6), 701–705.
- R. S. Norrish, B. (1967), *Scientific and Technical Surveys - Selected Tables of Physical Properties of Sugar Solutions*, number 51, Leatherhead.
- Rashkovich, L. N., Gvozdev, N. V., Sil'nikova, M. I., Yaminski, I. V. & Chernov, A. A. (2001), 'Dependence of the step velocity on its length on the (010) face of the orthorhombic lysozyme crystal.', *Cryst. Rep.* **46**, 860–863.
- Rasmussen, A. G. (2001), Impurities, Thermodynamics, and Kinetics in the Process of Sucrose Crystallisation, PhD thesis, University of Denmark.
- Ristic', R. I., Sherwood, J. N. & Wojciechowski, K. (1988), 'Assessment of the strain in small sodium chlorate crystals and its relation to growth rate dispersion', *Journal of Crystal Growth* **91**, 163–168.

- Rozsa, L. (1997), 'Sensor performance in monitoring of supersaturation', *International Sugar Journal* **99**(1182B), 263–268.
- Saska, M. (2002), 'Boiling point elevation of technical sugarcane solutions and its use in automatic pan boiling', *International Sugar Journal* **102**(1217), 230–235.
- Saska, M. & Polack, J. A. (1982), Effects of dextran on sucrose crystal shape, in 'Proc. Of the 1982 Sugar Processing Research Conference', Louisiana, USA.
- Sereno, A. M., Hubinger, M. D., Comesana, J. F. & Correa, A. (2001), 'Prediction of water activity of osmotic solutions', *Journal of Food Engineering* **49**, 103–114.
- Shore, M. & Broughton, N. (1984), 'Factors affecting white sugar colour', *Sugar Tech. Revs.* p. 1.
- Skoog, D. A., West, D. M. & Holler, F. J. (1992), *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6 edn, Saunders College Publishing.
- Smith, J. M., Ness, H. C. V. & Abbott, M. M. (1996), *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th edn, McGraw-Hill.
- Smythe, B. M. (1967a), 'Sucrose crystal growth i. rate of crystal growth in pure solutions', *Aust. J. Chem.* **20**, 1087–1095.
- Smythe, B. M. (1967b), 'Sucrose crystal growth. II. rate of crystal growth in presence of impurities', *Aust. J. Chem.* **20**, 1097–1114.
- Söhnel, O. & Garside, J. (1992), *Precipitation - Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Sutherland, D. N. (1968), 'Dextran and crystal elongation', *The International Sugar Journal* pp. 355–358.
- Sutherland, D. N. & Paton, N. (1969), 'Dextran and crystal elongation: Further experiments', *The International Sugar Journal* pp. 131–135.
- Tanneberger, U., Lacmann, R., Herden, A., Klapper, H., Schmiemann, D., Becker, R., Mersmann, A. & Zacher, U. (1996), 'The dispersion of growth rate as a result of different crystal perfection', *Journal of Crystal Growth* **166**, 1074–1077.

- Teng, H. H. & Dove, P. M. (1998), 'Thermodynamics of calcite growth: Baseline for understanding biomineral formation.', *Science* **282**, 724–727.
- Vaccari, G., Mantovani, G. & Sgualdino, G. (1990), 'Inclusion of colouring matter inside sucrose crystals in relation to spontaneous nucleation or seeding', *Zuckerind* **115**(8), 651–654.
- Valeton, J. J. P. (1924), *Zeitschrift fur kristallographie* **59**, 483.
- Vivier, H., Pons, M. N., Bernard-Michel, B., Rolland, T., Voignier, L. & Vucak, M. (1996), 'Quantification of particle morphology in powder process technology', *Microsc. Microanal. Microstruct.* **7**, 467–475.
- Webster, G. (1988), Sucrose Crystal Growth Kinetics Using a Rotating Disc, PhD thesis, Manchester University, Manchester, UK.
- Yu, T. R. & Ji, G. L. (1993), *Electrochemical Methods in Soil and Water Research*, Pergamon, Oxford.
- Zacher, U. & Mersmann, A. (1995), 'The influence of internal crystal perfection on growth rate dispersion in a continuous suspension crystallizer', *Journal of Crystal Growth* **147**, 172–180.