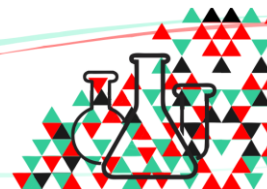




CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO

M. G. MORIMOTO¹, I. P. T. RABELO¹ e R. A. MALAGONI¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: malagoni@ufu.br

RESUMO – O ácido cítrico é um composto orgânico amplamente utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica. É um ácido encontrado na natureza e pode ser obtido a partir de uma via fermentativa. A cristalização é uma operação unitária que se mostra necessária quando existe a necessidade de se obter um produto com elevado grau de pureza e propriedades físico-químicas desejadas. Nesse trabalho estudou-se a cristalização do ácido cítrico pelo resfriamento controlado. O interesse desse estudo é compreender a influência das variáveis tempo e a população de cristais utilizando um Planejamento de Composto Central (PCC), obtendo como resposta o rendimento. O cristalizador operou em fase densa com semeadora e agitado. Os resultados obtidos mostraram um rendimento máximo de 287,65%, sendo que o tempo influenciou positivamente, enquanto a quantidade de cristais negativamente.

1. INTRODUÇÃO

O ácido cítrico é um composto natural e amplamente utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica. A operação de cristalização é utilizada quando existe o interesse de se obter um produto com um elevado grau de pureza e propriedades físico-químicas de interesse. A cristalização é composta principalmente por três etapas: Formação de uma solução supersaturada, nucleação e crescimento dos cristais (GIULIETTI *et al.*, 2001). Cristalizadores são vasos que podem operar de maneira contínua ou em batelada, isotermicamente ou não, e são utilizados nas operações de cristalização (MALAGONI, 2010). As operações em que se utiliza um cristalizador seja ele ou agitado continuamente ou em regime batelada apresentam resultados de rendimento elevados uma vez que ocorre uma maior transferência de massa.

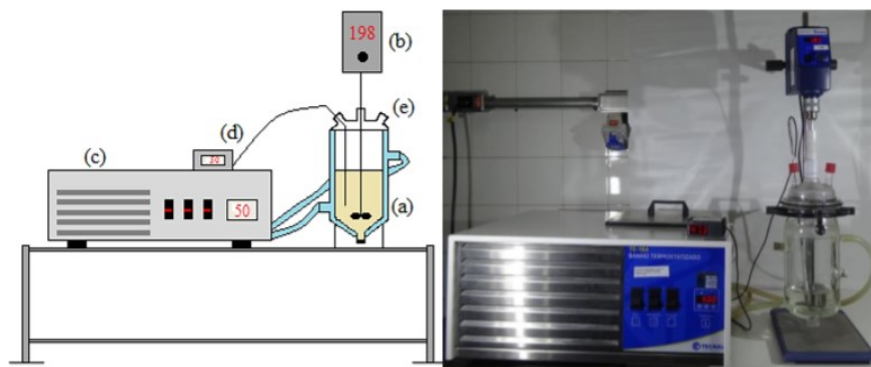
O cristalizador usado nesse estudo opera em fase densa, com semeadura, sendo mecanicamente agitado. O objetivo deste trabalho foi verificar a influência das variáveis (tempo e o número de cristais) de processo na cristalização do ácido cítrico, com a finalidade de encontrar condições de trabalho que maximizem o rendimento do produto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Unidade Experimental

Cidrão (2016) planejou uma unidade experimental com a finalidade de estudar e modelar a operação de cristalização do ácido cítrico em um cristalizador batelada mecanicamente agitado, conforme Figura 1.

Figura 1- Diagrama e unidade de cristalização: (a) cristalizador; (b) agitador; (c) banho termostatzado; (d) termopar; (e) ponto de Amostragem (CIDRÃO, 2016).



A unidade foi composta por um cristalizador de vidro borossilicato (pirex) encamisado com fundo cônico, a camisa do cristalizador foi conectada a um banho termostatzado da marca Tecnal, modelo TE-184. A agitação do cristalizador foi proporcionada por meio de uma hélice do tipo naval conectada a um agitador da marca Gehaka, modelo AM-20. A tampa de vidro do cristalizador foi composta por três entradas: uma para a hélice, uma para um termopar da marca Full Gauge, modelo TIC-17RGTi utilizado para monitorar a temperatura e uma última entrada para a retirada de amostras.

2.2. Obtenção de sementes

As sementes utilizadas nesse trabalho foram obtidas a partir do ácido cítrico granular fornecido pela empresa Cargill Agrícola S.A, localizada na cidade de Uberlândia-MG. O produto foi peneirado em peneiras da marca Bertel dispostas na ordem de Tyler 12, 14, 16 e 20. Foram peneirados 100 gramas de cristais por 30 minutos em frequência de 1,2 Hz utilizando um vibrador da marca Produtest, sendo que os cristais retidos na peneira de Tyler 20 foram usados como sementes. Antes de serem adicionadas no cristalizador, as sementes foram lavadas com uma solução de ácido cítrico quase saturada. Para determinar a massa média das sementes quarteou-se uma amostra de cristais selecionados até se obter 20 cristais, que foram então pesados. A massa média de uma semente é de $8,215 \cdot 10^{-4}$ gramas. A técnica de quarteamento foi descrita por Malagoni (2010).

2.3. Obtenção de uma solução supersaturada de ácido cítrico

O grau de supersaturação (S) é definido pela Equação 1 (MYERSON, 2002), nessa equação C é a concentração da solução na temperatura de operação e C^* é a concentração de saturação (g/100g de água). Neste estudo, o grau de supersaturação foi de 1,1. Para a determinação da solubilidade do ácido cítrico, Oliveira (2013) propôs uma correlação (Equação 2) em termos de fração molar (x_c) e temperatura de operação em Kelvin (T). A

Equação 3 representa a fração molar do ácido cítrico em uma mistura com água pura, em que m_1 e m_2 representam a massa de ácido cítrico e água (g), respectivamente, e M_1 e M_2 representam as massas molares do ácido cítrico e da água (g/mol), respectivamente.

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (1)$$

$$x_c = e^{2,053} - \frac{1204,74}{T} \quad (2)$$

$$x = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (3)$$

Para uma temperatura de operação inicial de 50°C, foi obtido, pela Equação 2, uma fração molar de 0,1873. Utilizando-se a Equação 3 e definindo-se uma massa de água de 110 gramas foi possível encontrar a massa de ácido cítrico utilizada para a obtenção de uma solução saturada ($m_1 = 270,2874$ g). Como o grau de supersaturação foi definido em 1,1, então, pela Equação 1, encontra-se um valor de 297,3161 gramas de ácido cítrico para a confecção da solução supersaturada.

2.4. Metodologia do Ensaio

Com o cristalizador devidamente conectado ao banho termostaticado e com uma solução supersaturada dentro dele à uma temperatura de 50°C, as sementes previamente lavadas foram adicionadas ao sistema e o agitador foi ligado e ajustado a 198 rpm e, então, o resfriamento controlado foi iniciado. O resfriamento ocorreu de 50°C a 40°C e o intervalo de tempo foi variado para cada experimento. Esse resfriamento seguiu a curva de resfriamento obtido pela Equação 4, proposta por Mullin (2001), onde T é a temperatura instantânea, T_0 é a temperatura de início da operação, T_f é a temperatura final (°C) e τ é o tempo de operação (min) e t é o tempo em um determinado instante.

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \cdot \left(\frac{t}{\tau} \right)^3 \quad (4)$$

2.5. Amostragem dos Cristais

Ao final do experimento, os cristais restantes dentro do cristalizador foram retirados. Uma peneira Tyler 48 (pré-aquecida a 60°C) foi posicionada de maneira que a solução fosse imediatamente drenada sobrando na peneira os cristais formados. Em seguida, os cristais foram lavados com uma solução de clorofórmio (98%), evitando que pequenos núcleos ficassem presos na superfície dos cristais. Por fim, os cristais foram levados à estufa por 24 horas à 60°C para posterior quantificação da massa de produto.

2.6. Análise dos resultados

Os cristais recolhidos ao final do experimento passaram por uma análise a fim de descobrir qual foi o rendimento de ácido cítrico obtido em cada ensaio. A quantificação do rendimento foi obtida utilizando a Equação 5 (TEIXEIRA, 2011). Na Equação 5, y representa o rendimento em termo percentual, m_f é a massa final dos cristais (g) após a cristalização e m_s é a massa de sementes que foi adicionado no experimento (g).

$$y(\%) = 100 \left(\frac{m_f}{m_s} - 1 \right) \quad (5)$$

2.7. Planejamento Composto Central

Para investigar a influência simultânea ou as interações entre essas variáveis é necessário um grande número de ensaios e, conseqüentemente, um planejamento de experimentos se mostra necessário. Nesse trabalho foi utilizado um planejamento de composto central (PCC), sendo que o objetivo desse método é compreender a influência das variáveis no processo de cristalização, o método se baseia em duas variáveis, três réplicas no ponto central e quatro experimentos nos pontos axiais totalizando 11 experimentos. As variáveis de estudo foram o tempo de agitação (X_1) e o número de sementes adicionadas no cristizador (X_2), representadas por t e N , respectivamente. A Tabela 1 mostra os valores utilizados.

Tabela 1 – Matriz do planejamento composto central com valores reais.

Experimento	$t (X_1)$ (min)	$N (X_2)$
1	15	28000
2	15	45000
3	90	28000
4	90	45000
5	9,5	37000
6	95,5	37000
7	52,5	26750
8	52,5	46250
9	52,5	37000
10	52,5	37000
11	52,4	37000

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados utilizando o planejamento composto central (PCC) foram realizados em duplicatas. A Tabela 2 apresenta o PCC, juntamente com o rendimento médio e o desvio padrão.

Tabela 2 – Matriz PCC e a resposta obtida em função do rendimento.

Experimento	$t (X_1)$ (min)	$N (X_2)$	$(\bar{y} \pm \delta)$ (%)
1	15	28000	$133,56 \pm 38,56$
2	15	45000	$89,15 \pm 46,46$
3	90	28000	$241,72 \pm 20,01$
4	90	45000	$153,65 \pm 10,52$
5	9,5	37000	$79,01 \pm 27,08$
6	95,5	37000	$173,70 \pm 63,00$
7	52,5	26750	$287,65 \pm 22,80$
8	52,5	46250	$124,20 \pm 63,41$
9	52,5	37000	$167,62 \pm 21,50$
10	52,5	37000	$153,25 \pm 33,50$
11	52,5	37000	$146,23 \pm 31,91$

Nota-se pela Tabela 2 que o experimento 7 alcançou o máximo rendimento médio com valor de 287,65%. Os estudos obtidos por Cidrão (2016) tiveram rendimento máximo de 272,62%, valor próximo ao atingido nesse estudo. Malagoni (2010) obteve 157% de rendimento utilizando um leito vibratório. A Equação 6 representa a equação do modelo obtida para o rendimento da cristalização. Os parâmetros dessa equação foram obtidos com o auxílio do *software Statistica®* utilizando um nível de significância de 10%. Obteve-se um coeficiente de determinação de 0,9222 e valor residual de 577,6824.

$$y = 699,715 - 0,0216X_1^2 + 4,6635X_1 - 0,0321X_2 \quad (6)$$

A Figura 2A mostra os valores preditos contra os valores observados e a Figura 2B mostra a superfície de resposta em que se verifica a influência da variável tempo e população de cristais.

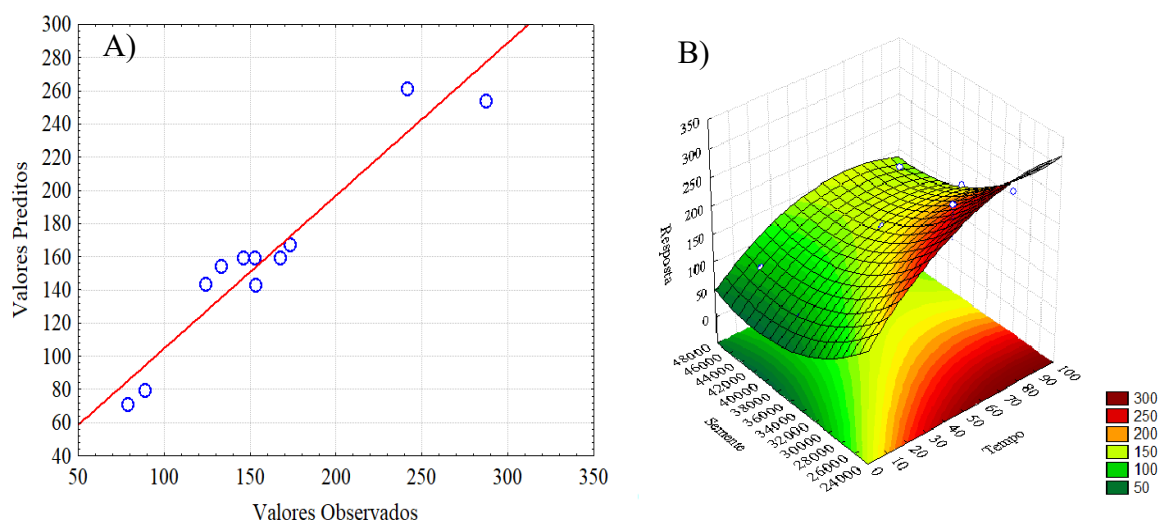


Figura 2. A: Valores preditos em função dos valores obtidos experimentalmente. B: Superfície de resposta.



Pela Figura 2A, verifica-se que o modelo estatístico descreveu de uma forma homogênea o processo. A superfície de resposta (Figura 2B) mostra um aumento do rendimento para valores menores de população de cristais e tempos de cristalização maiores, isso é explicado pelo fato de que quando existe um menor número de cristais existe menor competição entre eles em relação à transferência de massa do soluto para o cristal. Nas operações de cristalização, com resfriamento controlado, a condição de supersaturação é mantida, proporcionando um crescimento dos cristais ao longo de toda a operação.

4. CONCLUSÃO

Os experimentos indicaram que o rendimento médio máximo foi obtido no experimento 7, em que o tempo de agitação foi de 52,5 minutos (valor intermediário) e número de sementes de 26750 (menor valor). O rendimento aumenta para valores de tempo maiores e diminui para valores menores de população de sementes, isso significa que o tempo tem papel positivo no rendimento e o número de sementes tem papel negativo. O experimento 7 possui maior rendimento mesmo apresentando um tempo de operação intermediário, isso se deve ao fato de que o número de sementes exerce um papel mais significativo se comparado ao tempo. Para um nível de significância de 10%, a população de cristais apresentou um valor-p de 0,3569% e o tempo apresentou um valor-p de 0,6003%. A razão de que uma baixa população de sementes gera rendimentos maiores é explicado pelo fato de que quanto menor o número de sementes menor é a competição entre elas em relação a transferência de massa do soluto para o cristal. Neste trabalho, o resfriamento foi controlado, a fim de manter a supersaturação constante, acarretando no crescimento dos cristais ao longo de toda operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CIDRÃO, C. de C. **Estudo Numérico-Experimental Da Etapa de Cristalização do Ácido Cítrico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- GIULIETTI, M. SECKLER, M. M., DERENZO, S., RÉ, M. I., CEKINSKI, E. **Industrial Crystallization and Precipitation from solutions: state of the technique**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 423-440, 2001.
- MALAGONI, R. A. **Cristalização de ácido cítrico em leito vibrado**. 2010. 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa Pós-Graduação em Engenharia Química, Uberlândia, 2010.
- MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4. ed. Oxford: Butterworth- Heinemann, p. 181, 2001.
- MYERSON, A.S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2 ed. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 313, 2002.
- TEIXEIRA, G. A. **Estudo da rendimento no processo de cristalização de ácido cítrico em leito vibrado**. 2011, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.