

DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE IMPUREZAS NA SUPERSATURAÇÃO CRÍTICA DE SOLUÇÕES DE SACAROSE

C. E. CRESTANI, A. BERNARDO, C. B. B. COSTA, M. GIULIETTI

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química.
E-mail para contato: cecrestani@yahoo.com.br

RESUMO – O presente trabalho é parte de um projeto que visa a modelagem matemática do processo de cristalização de sacarose em soluções contendo diferentes concentrações de impurezas, a partir de ensaios em reator de escala piloto com monitoramento tanto da suspensão quanto da solução. O objetivo do presente trabalho é a determinação da influência da presença de impurezas na supersaturação crítica das soluções de açúcar. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de impurezas, desde sacarose pura (açúcar refinado) até as maiores concentrações de impurezas encontradas nas indústrias (açúcar mascavo), passando por concentrações intermediárias (25, 50 e 75% de açúcar mascavo e o restante de açúcar refinado). Estas soluções foram submetidas a aquecimento com evaporação do solvente até que houvesse o surgimento dos primeiros cristais. Neste ponto, a supersaturação crítica pode ser determinada. Os resultados mostraram que, com o aumento da concentração de impurezas na solução, a largura da zona metaestável aumenta até a solução preparada com 75% de açúcar mascavo, havendo uma diminuição na solução contendo 100% de açúcar mascavo, demonstrando o efeito conjunto das impurezas solúveis e insolúveis presentes no açúcar mascavo.

1. INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira se apresenta como uma das mais importantes bases do setor agroindustrial brasileiro. A área cultivada com cana-de-açúcar destinada à indústria sucroalcooleira na safra 2013/2014 foi de 8.811.430 hectares e é estimada em 9.130.100 hectares para a safra 2014/2015, sendo previstas produções de 39,46 milhões de toneladas de açúcar e 28,37 bilhões de litros de etanol nesta safra (CONAB, 2014). Entretanto, houve muito pouco incentivo, por parte do setor sucroalcooleiro, no sentido de melhorar o processo produtivo, possivelmente devido à alta rentabilidade do processo em si. Todavia, a rentabilidade do processo pode ser aumentada a partir de estudos de otimização energética da usina, bem como da utilização do material lignocelulósico excedente. Um dos campos de estudo para melhorias no processo produtivo de indústrias de cana-de-açúcar é na cristalização de açúcar.

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

dos parâmetros da cristalização. A Figura 1 ilustra como as diferentes formas de criação da supersaturação interagem com o diagrama concentração versus temperatura. Pode-se observar nessa figura a região lábil, região na qual a solução nucleia espontaneamente; a região insaturada, na qual cristais presentes são dissolvidos; e a região metaestável, região supersaturada na qual os cristais crescem. Nessa região, a solução está a uma concentração maior do que a de equilíbrio, mas não nucleia espontaneamente devido à existência de uma barreira energética à formação de uma nova superfície. A nucleação em uma solução supersaturada ocorre mais facilmente quando cristais do soluto estão presentes em solução. A nucleação na presença de cristais do soluto é chamada nucleação secundária para ser diferenciada da nucleação que ocorre na ausência de cristais na solução, chamada de nucleação primária. A nucleação secundária pode ocorrer após a nucleação primária, ou, ainda, pela adição de cristais na solução, chamados de sementes. A largura da zona metaestável depende inversamente da temperatura e da quantidade de impurezas, pois a existência de outros corpos sólidos favorece a nucleação. Depende, ainda, da velocidade de resfriamento da solução, isto é, se o resfriamento ocorre muito lentamente essa solução tenderá a se distanciar pouco do equilíbrio. A hidrodinâmica da solução também influencia a largura da zona metaestável, soluções mais estagnadas possuem zonas metaestáveis mais largas. A história térmica da solução, a rugosidade e temperatura das paredes são outros dos diversos fatores que influenciam a largura da zona metaestável e fazem com que essa largura seja específica, não só para cada cristalizador, mas também, para cada diferente condição de operação em um mesmo equipamento.

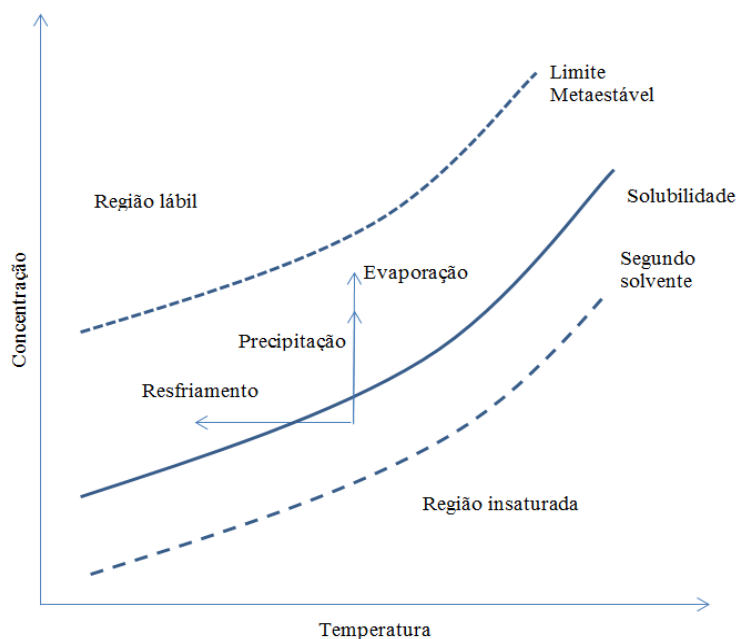


Figura 1: Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação (Jones, 2002).

O presente trabalho visou o estudo da supersaturação crítica, ou seja, da largura da zona metaestável para soluções aquosas de sacarose contendo diferentes concentrações de impurezas. A intenção do trabalho é entender como a presença de impurezas comuns em indústrias de cana-de-açúcar influencia a supersaturação de soluções de sacarose, e, portanto, entender como estas impurezas podem influenciar a cinética de nucleação de cristais de sacarose. A hidrodinâmica, história térmica, energia fornecida ao sistema e o reator utilizado foram os mesmos em todos os ensaios, não havendo, portanto, efeito destas variáveis nos estudos do presente trabalho.

1.1. Solubilidade de soluções de sacarose

A cristalização de sacarose a partir de sua solução aquosa é conhecida de longa data. Nas usinas de cana-de-açúcar, a supersaturação é, em geral, gerada por evaporação do solvente, podendo haver, posteriormente, uma etapa de cristalização por resfriamento. Dados de solubilidade da sacarose em água estão presentes na literatura, com dados desde a década de 1940 (Taylor, 1947). Van der Poel *et al.* (1998) apresentam diversas equações que podem ser utilizadas para cálculo da solubilidade da sacarose em água, sendo as equações recomendadas pela ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*) a Equação 1 para temperaturas até 100°C e a Equação 2 para temperaturas de 100 a 145°C. Estas equações foram utilizadas no presente trabalho para o cálculo da solubilidade de sacarose em soluções aquosas puras.

$$ws = 64,447 + 0,08222 \cdot T + 1,6169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,558 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (1)$$

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

Nas Equações 1 e 2, *ws* é a porcentagem em massa de sacarose solúvel e *T* é a temperatura em °C.

A solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras é um tema bem mais complexo. Martins *et al.* (2009) dizem ser impossível uma modelagem genérica de soluções de sacarose contendo impurezas, pois os tipos e concentrações de impurezas encontrados nos xaropes de cana-de-açúcar variam de região para região e em uma mesma região variam de safra para safra, sendo necessário sempre um estudo específico de cada xarope. Os dados experimentais dos autores mostraram uma variação no coeficiente de solubilidade (definido como o quociente das solubilidades de sacarose em soluções impuras e puras na mesma temperatura, em (g de sacarose)/(100 g de água)) em soluções contendo fécula, frutose e dextrano. A maior variação no coeficiente de solubilidade se deu pela adição do dextrano, com uma diminuição de até 10% do coeficiente de solubilidade. A presença de fécula pouco influenciou a solubilidade da sacarose, ocasionando uma pequena diminuição no coeficiente de solubilidade (0,98 em comparação com 1,00 da sacarose pura). A presença de frutose ocasionou um aumento no coeficiente de solubilidade havendo, entretanto, uma diminuição de sua influência com o aumento de sua concentração. O coeficiente de solubilidade foi de cerca 1,046 em soluções contendo cerca de 8% em massa de frutose, enquanto quando esta concentração era em torno de 26% o coeficiente encontrado foi de cerca de 1,005 (g de sacarose)/(100 g de água).

O presente trabalho efetuou o cálculo da supersaturação crítica sempre em relação à curva de solubilidade da sacarose pura. Ou seja, a supersaturação crítica foi calculada segundo a Equação 3:

$$\Delta c_{\text{máx}} = C - C^* \quad (3)$$

em que $\Delta c_{\text{máx}}$ é a supersaturação crítica da solução, *C* é a concentração da solução neste ponto em (g de soluto / g de solução) e *C** é a concentração de saturação da sacarose pura, calculada em (g de soluto / g de solução) a partir dos dados calculados pelas Equações 1 ou 2 na temperatura da solução.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: nos experimentos foram utilizados água deionizada tipo 2, açúcar refinado União com 99,5% de sacarose e açúcar mascavo Carefour de um mesmo lote. O aparato experimental foi montado utilizando-se um erlenmeyer de 500 mL, com um termômetro, conectado a um condensador, ligado a um erlenmeyer de 250 mL para coleta de vapor condensado. Foi utilizada uma bomba de vácuo provida de manômetro conectada ao sistema para geração e controle do vácuo. Uma chapa de aquecimento e um agitador magnético foram utilizados sempre com a mesma energia fornecida ao sistema e nível de agitação constante em todos os experimentos.

Metodologia: Foram preparadas cinco soluções aquosas de sacarose com diferentes valores de concentração de impurezas. Soluções de sacarose pura continham açúcar refinado como fonte de sacarose e as mais impuras utilizaram açúcar mascavo. Concentrações intermediárias de impurezas foram geradas utilizando-se misturas dos dois açúcares com 25%, 50 e 75% em massa de açúcar mascavo em relação ao refinado. As soluções de cada ensaio foram preparadas pesando-se 200 g de açúcar e 70 g de água, ou seja, todas as soluções foram preparadas com a mesma porcentagem de 74% em massa de açúcar solubilizado. Esta solução foi adicionada ao erlenmeyer de 500 mL sob vácuo constante de -500, -400 e -300 mmHg, sob agitação constante e aquecida sempre a uma mesma taxa, gerando evaporação do solvente até que os primeiros cristais fossem detectados. A detecção dos cristais foi realizada a olho nu. Nagy *et al.* (2008) mostraram ser pequena a diferença da detecção do aparecimento de cristais a olho nu, com monitoramento da solução com refratômetro, ou da suspensão com um FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*), validando a metodologia escolhida. Ao final do experimento a concentração da solução foi determinada a partir das massas pesadas da suspensão e do condensado. As condições experimentais podem ser visualizadas na Tabela 1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as condições experimentais utilizadas: a porcentagem em massa de açúcar mascavo na solução e a pressão (P) de operação do ensaio. Também na Tabela 1 apresentam-se os resultados de média dos valores obtidos de temperatura de nucleação (T^n), tempo de indução (t^n) e supersaturação crítica ($\Delta c_{máx}$) calculada pela Equação 3.

A Figura 2 apresenta os dados da temperatura de nucleação para cada uma das condições experimentais. É possível observar a variação da temperatura de nucleação em cada pressão em função do aumento da concentração de impurezas na solução. À pressão de -500 mmHg, nota-se um ligeiro aumento na T^n na solução contendo 25% de açúcar mascavo em relação à solução contendo açúcar refinado puro, havendo uma diminuição destes valores com o aumento da quantidade de açúcar mascavo utilizado no preparo da solução. Este comportamento pode ser explicado pela presença de impurezas solúveis comumente encontradas nas indústrias, como glicose e frutose, por exemplo, no açúcar mascavo. Estes açúcares possuem, em geral, zonas metaestáveis mais largas do que as da sacarose e sua presença aumentaria, portanto, a largura da zona metaestável da solução. Além disso, como a presença pequenas quantidades de frutose aumenta a solubilidade da sacarose, ocasiona uma diminuição da supersaturação efetiva da solução.

Tabela 1: Condições experimentais e resultados dos ensaios.

| Ensaio | % açúcar mascavo | P (mmHg) | T ⁿ (°C) | t ⁿ (min.) | Δc _{máx} (g açúcar/g solução) |
|--------|------------------|----------|---------------------|-----------------------|--|
| 1 | 0 | -500 | 79.00 | 14.00 | 0.028 |
| 2 | 25 | -500 | 84.00 | 20.00 | 0.049 |
| 3 | 50 | -500 | 82.75 | 22.25 | 0.066 |
| 4 | 75 | -500 | 79.50 | 22.00 | 0.075 |
| 5 | 100 | -500 | 78.00 | 21.50 | 0.064 |
| 6 | 0 | -400 | 91.50 | 20.00 | 0.034 |
| 7 | 25 | -400 | 95.00 | 22.00 | 0.053 |
| 8 | 50 | -400 | 113.00 | 29.00 | 0.078 |
| 9 | 75 | -400 | 120.00 | 29.00 | 0.084 |
| 10 | 100 | -400 | 123.00 | 29.50 | 0.080 |
| 11 | 0 | -300 | 121.00 | 24.50 | 0.070 |
| 12 | 25 | -300 | 117.00 | 41.00 | 0.081 |
| 13 | 50 | -300 | 125.00 | 40.00 | 0.098 |
| 14 | 75 | -300 | 131.00 | 38.50 | 0.102 |
| 15 | 100 | -300 | 122.00 | 38.00 | 0.085 |

O açúcar mascavo possui, também, impurezas não solúveis que pouco influenciam a solubilidade da sacarose, no entanto, estas partículas podem facilitar a formação de novos cristais, a nucleação. O aumento na quantidade de impurezas não solúveis pode diminuir, portanto, a energia requerida para formação dos primeiros cristais e, conseqüentemente, a temperatura de nucleação. À pressão de -400 mmHg, como a temperatura de ebulição da solução é maior quanto maior a pressão do sistema, a Tⁿ é sempre maior do que à -500 mmHg de pressão. Há, nestas soluções, um máximo de Tⁿ nas soluções com maior quantidade de impurezas, ou seja, nas soluções com 100% de açúcar mascavo. Possivelmente, o efeito das impurezas solúveis é dominante nestas soluções em relação ao das impurezas não solúveis, sendo sempre maiores os valores da Tⁿ em maiores concentrações de impurezas. Na pressão de -300 mmHg os valores de Tⁿ são os maiores encontrados e são praticamente constantes com o aumento da concentração de impurezas, revelando ser menor o efeito das impurezas nos valores de Tⁿ.

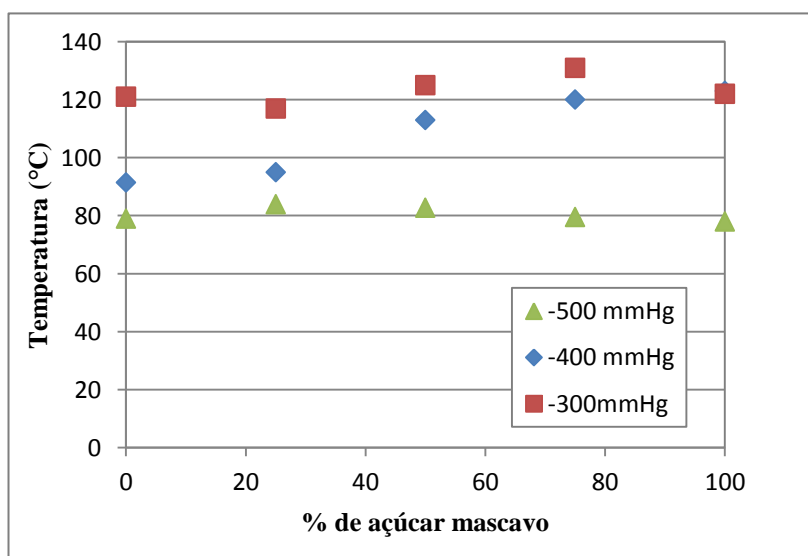


Figura 2: Temperatura de nucleação em função da porcentagem de açúcar mascavo em relação ao açúcar refinado na solução para diferentes pressões de operação do sistema.

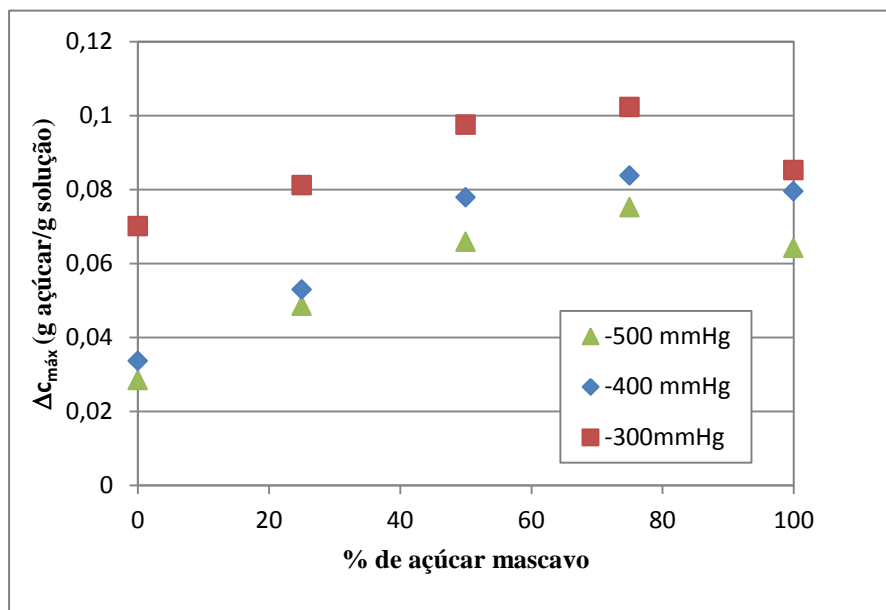


Figura 3: $\Delta c_{máx}$ em função da porcentagem de açúcar mascavo em relação ao açúcar refinado na solução para diferentes pressões de operação do sistema

A Figura 3 apresenta o comportamento da supersaturação supercrítica ($\Delta c_{máx}$) em função do aumento da concentração de impurezas para cada uma das pressões utilizadas. Pode-se observar, pela figura, que quanto maior a pressão de operação, maiores os valores da supersaturação crítica. Ou seja, quanto maior a temperatura da solução, mais esta se distancia da curva de solubilidade até aparecerem os primeiros cristais. Observando individualmente cada curva, percebe-se um ponto de máxima $\Delta c_{máx}$ nas soluções com 75% de açúcar mascavo, havendo uma diminuição dos valores com 100% de açúcar mascavo. O comportamento do tempo de indução das soluções, com valores apresentados na Tabela 1, é similar aos da T^n e da $\Delta c_{máx}$, havendo um aumento do tempo de indução com o aumento da pressão de trabalho. Ou seja, quanto maiores as pressões, maiores são as temperaturas de ebulição e a solução leva mais tempo para atingir o limite da zona metaestável. Devido ao efeito conjunto das impurezas solúveis e não solúveis na supersaturação supercrítica, o tempo de indução varia com o aumento da concentração de impurezas na solução, havendo um máximo em seu valor quando se tem 50% de cada açúcar na solução nos ensaios a -500 mmHg, com 100 % de mascavo nos ensaios a -400 mmHg e com 25% de mascavo nos ensaios a -300 mmHg.

Finalmente, a Figura 4 apresenta a curva de solubilidade, calculada pelas Equações 1 ou 2, juntamente com as curvas limite da zona metaestável, ou supersaturação crítica, para cada uma das concentrações de impurezas nas soluções. Nota-se, nas temperaturas mais baixas um distanciamento do limite da zona metaestável da curva de solubilidade progressivo com o aumento da concentração de impurezas até a solução com 75% de açúcar mascavo, havendo uma diminuição nas soluções com açúcar mascavo puro, comportamento já observado na Figura 3. Nota-se, ainda, na Figura 4, que, com o aumento da temperatura o efeito das impurezas na supersaturação crítica diminui, sendo que as curvas praticamente se misturam nas maiores temperaturas deste estudo.

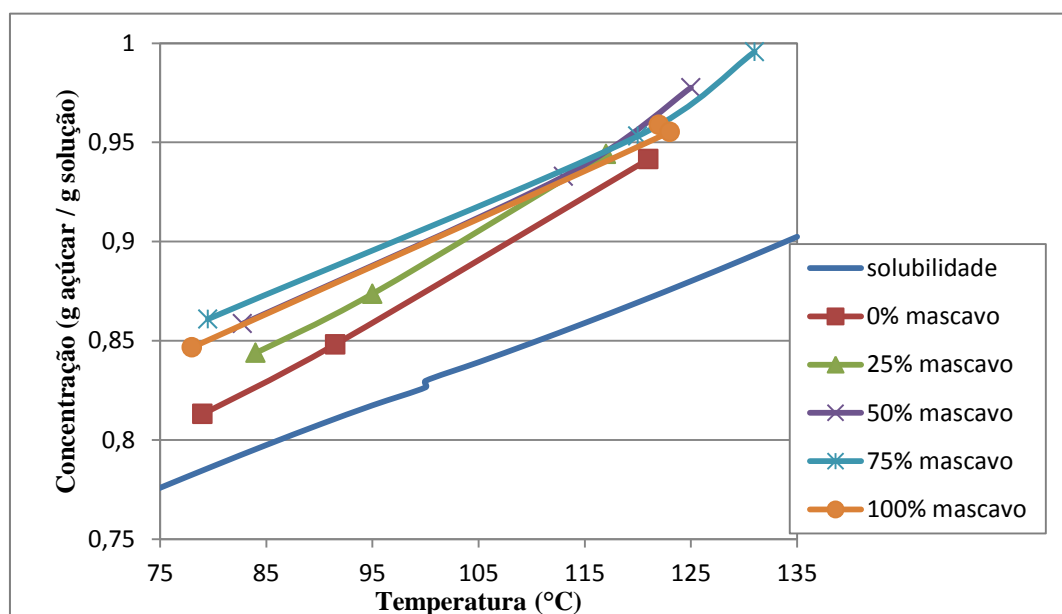


Figura 4: Solubilidade de soluções aquosas de sacarose e limite da zona metaestável em soluções com diferentes concentrações de impurezas.

4. CONCLUSÕES

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

Foram estudados os efeitos da variação da concentração de impurezas através da utilização de soluções aquosas de sacarose geradas com açúcar refinado, 25, 50 e 75% de açúcar mascavo e o restante de açúcar refinado e 100% de açúcar mascavo em ensaios de cristalização por resfriamento às pressões de -500, -400 e -300 mmHg. Os maiores tempos de indução foram encontrados em soluções com 50, 75 e 100% de açúcar mascavo, respectivamente, nos ensaios a -500, -400 e -300 mmHg. As maiores temperaturas de nucleação foram encontradas com 25, 100 e 75% de açúcar mascavo, respectivamente, nos ensaios a -500, -400 e -300 mmHg e a supersaturação crítica é maior sempre em soluções contendo 75% de açúcar mascavo, havendo uma diminuição no seu valor em soluções com 100% de açúcar mascavo, possivelmente explicado pelo maior efeito das impurezas não solúveis sobre a solução com 100% de açúcar mascavo. Os efeitos das impurezas sobre os valores de $\Delta c_{\text{máx}}$ são maiores nas temperaturas mais altas, se tornando bastantes próximos entre si com o aumento da temperatura.

Portanto, o presente trabalho cumpriu seu objetivo de determinar o efeito da presença de impurezas na supersaturação crítica de soluções aquosas de sacarose. O entendimento deste fenômeno é fundamental para o estudo dos diferentes tipos de influência que a presença de impurezas pode possuir nas cinéticas de cristalização da sacarose e no produto final produzido por processos de cristalização.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à CAPES pelo financiamento do doutorado, FAPESP pelo projeto temático do qual este projeto é parte integrante e ao DEQ/UFSCar pelo apoio e infraestrutura para desenvolvimento do trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. *Levantamentos de Safra*. Disponível em <www.conab.gov.br>. Acessado em abril de 2014.

BRAATZ, R.D.; FUJIWARA, M.; MA, D.L.; TOGKALIDOU, T. Simulation and new sensor technologies for industrial crystallization: A review. *International Journal of Modern Physics B*, v. 16, p. 346-353, 2002.

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

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

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

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

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

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