

Bruno Marcos Moreira de Araujo

**Influência de Impurezas na Cinética de
Cristalização de Sacarose Avaliada através
da Reologia de Solução de Sacarose**



*

1910001233



BRUNO MARCOS MOREIRA DE ARAUJO

BRUNO MARCOS MOREIRA DE ARAUJO

**INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS NA
CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE
SACAROSE AVALIADA ATRAVÉS DA
REOLOGIA DE SOLUÇÃO DE SACAROSE**

Paranaíba, 20 de Setembro de 2011. Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia de Alimentos, Instituto de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

ORIENTADOR: Prof. Dr. João Paulo de Lencastre (FEA/UFPA-USP)
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. João Paulo de Lencastre (FEA/UFPA-USP)

São José do Rio Preto - SP



BRUNO MARCOS MOREIRA DE ARAUJO

**INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS NA CINÉTICA
DE CRISTALIZAÇÃO DE SACAROSE
AVALIADA ATRAVÉS DA REOLOGIA DE
SOLUÇÃO DE SACAROSE**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São
José do Rio Preto, para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área
de Concentração: Engenharia de Alimentos)

Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero (IBILCE/UNESP)

Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas (ZEA/FZEA/USP)

São José do Rio Preto – SP

2003



t.1233/04



666.065
A663a

50703005

Araujo, Bruno Marcos Moreira.

Influência de impurezas na cinética de cristalização de sacarose avaliada através da reologia de solução de sacarose / Bruno Marcos Moreira de Araújo. – São José do Rio Preto : [s.n.], 2003.

159 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Javier Telis-Romero.

Co-Orientadora: Ana Lucia Gabas.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.

1. Cristalização. 2. Cana de açúcar. 3. Agitação. 4. Reologia
5. Cinética de cristalização. 6. Engenharia de Alimentos.
I. Telis-Romero, Javier. II. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU - 664



BRUNO MARCOS MOREIRA DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS NA CINÉTICA
DE CRISTALIZAÇÃO DE SACAROSE
AVALIADA ATRAVÉS DA REOLOGIA DE
SOLUÇÃO DE SACAROSE**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador

2º Examinador

3º Examinador

São José do Rio Preto, de de 2003.



DADOS CURRICULARES
BRUNO MARCOS MOREIRA DE ARAUJO

NASCIMENTO	27.06.1973
FILIAÇÃO	Josué Furtado de Araujo Matilde Mafalda Moreira de Araujo
1995/2000	Curso de Graduação Engenharia Química Faenquil – Lorena/SP
2001/2003	Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível de mestrado UNESP – S. J. Rio Preto/SP



Aos meus pais Josué e Matilde pelo apoio e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Javier Telis Romero, pela orientação e grande amizade.

À Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas, pela co-orientação e grande ajuda na finalização deste trabalho.

Aos Profs. Dr. Kil Jin Park e Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi, pelas valiosas sugestões que muito colaboraram para melhorar este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), pela oportunidade de obtenção deste título.

À Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis, pela cooperação no trabalho de reologia.

À Açúcar Guarani, pela oportunidade da realização do trabalho e doação de material para o desenvolvimento das atividades.

Aos Engenheiros Srs. Antônio Alberto Stuchi e João Eduardo Varalunga, pelo apoio e incentivo durante a realização dos trabalhos.

Ao Engenheiro Vicente Henrique Barros, pelas sugestões e pela disposição em compartilhar informações.

Ao amigo Engenheiro Zailer Astolfi Filho, pelas sugestões e troca de conhecimentos, apoio, incentivo, amizade e exemplo profissional e humano.



Ao técnico João Jesuíno Demílio, pelo auxílio na montagem do
cristalizador adaptado ao reômetro e ao Marcos Polizelli pelas dicas.

À minha avó e tias paternas.

Por fim, aos amigos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABELAS	12
NOMENCLATURA	15
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. CANA DE AÇÚCAR E AÇÚCAR	25
2.1.1. CANA DE AÇÚCAR	25
2.1.2. DETERIORAÇÃO DA CANA	26
2.1.3. AÇÚCARES E OUTROS CARBOIDRATOS	29
2.1.4. SACAROSE	30
2.1.5. GLICOSE (DEXTROSE)	31
2.1.6. FRUTOSE	33
2.1.7. DEXTRANAS E GOMAS	34
2.2. PROCESSAMENTO BÁSICO DE AÇÚCAR DE CANA	36
2.2.1. EXTRAÇÃO DO CALDO	37
2.2.2. TRATAMENTO DO CALDO	38
2.2.3. EVAPORAÇÃO	42
2.2.4. TRATAMENTO DO XAROPE	43
2.2.5. COZIMENTO	44
2.2.6. CRISTALIZADORES	46
2.2.7. CENTRIFUGAÇÃO	47
2.3. CRISTALIZAÇÃO	47
2.3.1. MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO – NUCLEAÇÃO	51
2.3.2. O FENÔMENO DA CRISTALIZAÇÃO	55
2.3.3. TAMANHO E FORMA DOS CRISTAIS	57
2.3.4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS CRISTAIS	62
2.3.5. CRISTALIZAÇÃO COM AGITAÇÃO	64
2.3.6. EFEITO DAS IMPUREZAS SOBRE A SOLUBILIDADE	66
2.4. REOLOGIA DE FLUIDOS ALIMENTÍCIOS	67
2.4.1. CLASSIFICAÇÃO DE FLUIDOS	67
2.4.2. MODELOS REOLÓGICOS	70



2.4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS LÍQUIDOS	74
2.4.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS LÍQUIDOS	76
2.4.5. INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS INSOLÚVEIS SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS LÍQUIDOS	77
2.5. EQUIPAMENTOS DE MEDIDA DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS	79
2.6. REÔMETRO DE AGITADOR	82
2.6.1. AGITAÇÃO COMERCIAL	83
2.6.2. CONSUMO DE POTÊNCIA EM MISTURA DE LÍQUIDOS	84
2.6.3. REÔMETRO DE TURBINA PARA FLUIDOS REPRESENTADOS PELO MODELO DE OSTWALD-DE WAELE	89
2.6.4. CONSUMO DE POTÊNCIA E TAXA DE DEFORMAÇÃO MÉDIA	89
3. MATERIAL E MÉTODOS	91
3.1. OBTENÇÃO DAS SEMENTES PARA A CRISTALIZAÇÃO	91
3.1.1. MASSA ADEQUADA DE SEMENTES	93
3.1.2. SEPARAÇÃO DOS CRISTAIS	95
3.1.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	95
3.2. PROCEDIMENTO PARA OS ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO	96
3.3. REOLOGIA DE FLUIDOS PADRÃO UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DO REÔMETRO DE TURBINA	100
3.3.1. REÔMETRO ROTACIONAL DE CILINDROS CONCÊNTRICOS	101
3.3.2. DETERMINAÇÃO DA TENSÃO DE CISLHAMENTO E TAXA DE DEFORMAÇÃO	102
3.4. PARÂMETROS REOLÓGICOS DE SOLUÇÕES DE SACAROSE	108
3.4.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS Ξ E A NO REÔMETRO DE TURBINA	108
3.4.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DAS SOLUÇÕES DE SACAROSE UTILIZANDO OS PARÂMETROS " Ξ " E "A"	109
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	112
4.1. CRISTALIZAÇÃO	112
4.1.1. SEMENTES	112
4.1.2. ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO AFETADOS PELA ADIÇÃO DE IMPUREZAS	114
4.2. REOLOGIA	125
4.2.1. REOLOGIA DE FLUIDOS PADRÃO PARA A OBTENÇÃO DE Ξ E A DO AGITADOR UTILIZANDO UM REÔMETRO DE CILINDROS CONCÊNTRICOS	125
4.2.2. REOLOGIA DAS SOLUÇÕES DE SACAROSE COM IMPUREZAS UTILIZANDO UM REÔMETRO DE TURBINA	130
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	146
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	149
APÊNDICE	154



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Produção anual dos maiores exportadores de açúcar no período de 1997 a 2001	21
Figura 2.1: Fluxograma básico do processo de açúcar.....	36
Figura 2.2: Curva de saturação de soluções de sacarose	45
Figura 2.3: Diagrama solubilidade-supersolubilidade (Mullin, 1972)	48
Figura 2.4: Diagrama de Düring para sacarose (Mullin, 1972)	51
Figura 2.5: Curvas características de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos independentes do tempo (τ = tensão de cisalhamento, τ_0 = tensão residual e $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação).....	70
Figura 2.6: Instrumentos reológicos divididos em duas categorias: tipo rotacional e tubular.....	80
Figura 2.7: Reômetro tipo de turbina com camisa termostático para controlar a temperatura.....	86
Figura 3.1: Reo-cristalizador	97
Figura 3.2: Reômetro rotacional de cilindros concêntricos: a) vista lateral b) vista superior	102
Figura 4.1: Cinética de crescimento dos cristais de sacarose em uma solução aquosa de sacarose pura	116
Figura 4.2: Cinética de crescimento dos cristais de sacarose em uma solução aquosa de sacarose com frutose utilizada como impureza.....	117
Figura 4.3: Cinética de crescimento dos cristais de sacarose em uma solução aquosa de sacarose com glicose utilizada como impureza.	118
Figura 4.4: Comparação da cinética de crescimento dos cristais de sacarose em soluções aquosas de sacarose, frutose e glicose.....	119
Figura 4.5: Cristal de Sacarose.....	120

Figura 4.6: Comparação da cinética de crescimento dos cristais de sacarose em soluções aquosas de sacarose e sacarose/dextrana	122
Figura 4.7: Influência de impurezas na taxa de crescimento dos cristais de sacarose	125
Figura 4.8: Dados necessários na determinação das constantes do reômetro de turbina utilizando o método da pendente	129
Figura 4.9: Representação do comportamento reológico de soluções de sacarose utilizando o modelo de Ostwald-De Waele	131
Figura 4.10: Ajuste do modelo exponencial (Eq. 4.13) para as 4 soluções. ...	138
Figura 4.11: Efeito da temperatura sobre o índice de comportamento para diferentes soluções de sacarose – ajuste da equação (4.14)	140
Figura 4.12: Influência da temperatura no cristalizador e tempo de processo na viscosidade aparente das soluções de sacarose	142
Figura 4.13: Influência do tamanho dos cristais e do tempo de processo na viscosidade aparente de soluções de sacarose	143
Figura 4.14: Influência das impurezas na viscosidade aparente das soluções ao longo da cristalização	143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Especificação das peneiras utilizadas para a análise granulométrica dos cristais, onde L_{pi} é o comprimento característico.....	96
Tabela 3.2: Cristalização de sacarose com concentração de 78,74% referente à temperatura de saturação de 80°C	98
Tabela 3.3: Cristalização de sacarose de uma solução saturada com concentração de 72% de sacarose e 6,74% de frutose referente à temperatura de saturação de 80°C	99
Tabela 3.4: Cristalização de sacarose de uma solução saturada com concentração de 72% de sacarose e 6,74% de glicose referente à temperatura de saturação de 80°C	99
Tabela 3.5: Cristalização de sacarose com uma solução saturada de 76% de sacarose e 2,74% de dextrana referente à temperatura de saturação de 80°C	100
Tabela 3.6: Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose com concentração de 78,74% referente à temperatura de saturação de 80°C	110
Tabela 3.7: Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose em solução saturada de 72% e 6,74% de frutose referente à temperatura de saturação de 80°C.....	110
Tabela 3.8: Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose em solução saturada de 72% e 6,74% de glicose referente à temperatura de saturação de 80°C.....	111
Tabela 3.9: Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose em solução saturada de 76% de sacarose e 2,74% de dextrana referente à temperatura de saturação de 80°C.....	111



Tabela 4.1: Análise granulométrica dos produtos comerciais utilizados para obtenção de sementes.....	113
Tabela 4.2: Resultados obtidos com o ajuste do modelo de Rossin-Rammler	113
Tabela 4.3: Crescimento dos cristais em soluções saturadas de 78,74% de sacarose ao longo de 6 horas em triplicata e sem impurezas	114
Tabela 4.4: Crescimento dos cristais em soluções com 72% de sacarose (triplicatas) ao longo de 6 horas, utilizando-se como impureza 6,74% de frutose.....	115
Tabela 4.5: Crescimento dos cristais em soluções com 72% de sacarose (triplicatas) ao longo de 6 horas com 6,74% de glicose utilizada como impureza.....	115
Tabela 4.6: Crescimento dos cristais em soluções com 76% de sacarose (triplicatas) ao longo de 6 horas com 2,74% de dextrana utilizada como impureza.....	115
Tabela 4.7: Taxa de crescimento dos cristais de sacarose em diferentes soluções aquosas de sacarose com diferentes teores de impurezas ao longo de 6 horas	124
Tabela 4.8: Parâmetros reológicos de soluções poliméricas obtidos no reômetro rotacional de cilindros concêntricos e dados manipulados para a determinação das constantes do reômetro de turbina.	127
Tabela 4.9: Parâmetros reológicos de fluidos comerciais obtidos no reômetro rotacional de cilindros concêntricos e dados manipulados para a determinação das constantes do reômetro de turbina	128
Tabela 4.10: Índice de consistência de soluções saturadas de 78,74% de sacarose (triplicata) sem nenhuma impureza.....	132
Tabela 4.10a: Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 78,74% de sacarose (triplicata) sem nenhuma impureza	132
Tabela 4.11: Índice de consistência de soluções saturadas de 78,74% de sacarose (triplicata) sem nenhuma impureza.....	133

Tabela 4.11a: Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de frutose utilizada como impureza	133
Tabela 4.12: Índice de consistência de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de glicose utilizada como impureza	134
Tabela 4.12a: Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de glicose utilizada como impureza	134
Tabela 4.13: Índice de consistência de soluções saturadas de 76% de sacarose (triplicata) com 2,74% de dextrana utilizada como impureza	135
Tabela 4.13a: Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 76% de sacarose (triplicata) com 2,74% de dextrana utilizada como impureza	135
Tabela 4.14: Parâmetros da Equação (4.13) e coeficientes de correlação para os índices de consistência	138
Tabela 4.15: Parâmetros da Equação (4.14) e coeficientes de correlação para os índices de comportamento	140
Tabela 4.16: Influência do tempo, temperatura e comprimento característico, na viscosidade aparente de soluções de sacarose durante a cristalização	144
Tabela 4.17: Influência do tempo, temperatura e comprimento característico, na viscosidade aparente de soluções de sacarose e frutose durante a cristalização	144
Tabela 4.18: Influência do tempo, temperatura e comprimento característico, na viscosidade aparente de soluções de sacarose e glicose durante a cristalização	145
Tabela 4.19: Influência do tempo, temperatura e comprimento característico na viscosidade aparente de soluções de sacarose e dextrana durante a cristalização	145

NOMENCLATURA

a = área do cristal, $[L^2]$

A = constante do reômetro de turbina, adimensional

C = concentração, $[M]$

E_a = energia de ativação, $[H.mol^{-1}T^{-1}]$

g = aceleração gravitacional, $[L.\theta^{-2}]$

G = taxa linear de crescimento do cristal, $[L.\theta^{-1}]$

L = diâmetro equivalente do cristal, $[L]$

L_p = comprimento característico médio, $[L]$

m = massa do cristal, $[M]$

K = índice de consistência, $[F.\theta^n]$

K_∞ = fator pré-exponencial, $[F.\theta^n]$

n = índice de comportamento do fluido, adimensional

N = número, adimensional

P = potência, $[H]$

R = constante universal dos gases ($R = 1,987 \text{ cal/mol K}$), $[H.M^{-1}\theta^{-1}]$

R_b = raio do cilindro, $[L]$

R_c = raio do copo, $[L]$

r = raio, $[L]$

S = coeficiente de saturação, adimensional

T = temperatura absoluta, $[T]$

t = tempo, $[\theta]$

V = volume dos cristais, $[L^3]$

Letras Gregas

ϕ = esfericidade da partícula, adimensional

α = fator de forma de volume, adimensional

β = fator de forma de área superficial, adimensional



τ, σ = tensões de cisalhamento, [FL⁻²]

τ_o = tensão inicial de escoamento, [FL⁻²]

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação, [θ^{-1}]

μ = viscosidade, [FL⁻² θ]

η_p = viscosidade plástica de Bingham, [FL⁻² θ]

ρ = densidade do fluido, [M.L⁻³]

Ξ = constante do reômetro de turbina, adimensional

ω = velocidade angular do fluido, [L. θ^{-1}]

Ω = velocidade angular de rotação do cilindro, [L. θ^{-1}]

Sub-índices

a = aparente

Fr = Froude

n = componente

o = inicial

Po = potência

Re_i = Reynolds do agitador

We = Weber

Wi = Weissenberg

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a cinética de crescimento de cristais de sacarose em soluções saturadas de sacarose puras e com adição de impurezas encontradas freqüentemente no processo industrial de açúcar, tais como: frutose, glicose e dextrana. Considerando que a viscosidade é um dos fatores mecânicos que limita a cristalização da sacarose e uma variável que pode ser controlada através da temperatura e pureza, estudou-se também a influência de impurezas na reologia de soluções saturadas de sacarose utilizando um reômetro de turbina. Analisaram-se os efeitos da temperatura e das três impurezas sobre o tamanho dos cristais, assim como nos parâmetros reológicos das soluções de sacarose. Em geral, o decréscimo no crescimento dos cristais com impurezas foi observado após duas horas do processo de cristalização. Todos os reogramas das soluções durante o processo de cristalização apresentaram um comportamento não-Newtoniano, representado pelo modelo de Ostwald-De Waele. Os coeficientes de determinação para estes ajustes situaram-se na faixa entre 0,978 e 0,995. A influência das impurezas foi menor quando comparada com a temperatura. O índice de consistência variou de 20,5 a 67,4 $\text{Newton.s}^n/\text{m}^2$. Houve um aumento da viscosidade aparente, devido ao aumento do tamanho dos cristais, que crescem ao longo do processo de cristalização.

ABSTRACT

In this work it was studied the kinetics of growing the sucrose crystals in saturated solutions of pure saccharose and with addition of impurity solutions frequently founded in the sugars industrial process such as fructose, glucose and dextrana. By considering that the viscosity is one of the mechanical factors that limit the crystallization of sucrose and one variable that can be controlled with temperature and purity, It was also studied the influence of the impurity in the rheology of saturated solutions of sucrose by using a turbine rheometer. The effect of temperature, the three impurities in the crystals size and the rheological parameters of sucrose solutions were analyzed. In general, after two hours of the crystallization process it was observed a decrease of the growing of crystals. All the rheograms of the solutions during the crystallization process presented a non-Newtonian behavior, which was represented by the Ostwald-De Waele model. The determination coefficients for these fits were situated between 0.978 and 0.995. The influence of impurities was smaller when compared with the temperature. The consistency index varied between 20.5 to 67.4 $\text{Newton.s}^n/\text{m}^2$. There was an increase of the apparent viscosity due to increase of the crystals size, that grow up during the crystallization process.

1. INTRODUÇÃO

O horizonte entre as safras 1992/93 e 2001/02 fornece algumas evidências interessantes sobre a produção e o consumo de açúcar no âmbito mundial. Já no começo dos anos 90 o Brasil figurava entre os 10 principais produtores. Na safra 2002/03, a exemplo da temporada anterior, ocupou a liderança. De modo geral, o crescimento global no consumo do produto está solidificado e, com a expansão populacional, aumenta ao redor de 1,5% ao ano. O aumento da produção praticamente ficou concentrado na América do Sul e na Ásia, e permanece estável nos demais continentes.

Com cerca de 35% de participação no mercado livre (volume transacionado no exterior), o Brasil é o maior exportador mundial de açúcar e com menor custo da matéria-prima. As usinas da região Centro-Sul conseguem produzir açúcar a US\$180 por tonelada - em São Paulo, o custo cai para US\$165/t. Na Austrália e Tailândia, outros grandes produtores mundiais, as despesas atingem US\$335/t, com matéria-prima de cana-de-açúcar. Na UE, o custo de produção bate US\$710/t, com a beterraba como matéria-prima, segundo o Netherlands Economic Institute (UNICA, 2003).

Pelo menos metade da energia necessária para um indivíduo tocar seu dia-a-dia pode ser encontrada na natureza, sob a forma de açúcares e amidos. O Brasil, por sua longa relação com a cana,

transformou-se no maior produtor e exportador de açúcar de cana do mundo, com os menores custos de produção, em consequência do uso de tecnologia e gestão de vanguarda.

Metade da produção brasileira vai para o exterior, o que gerou, no ano 2000, 1,2 bilhões de dólares para a balança comercial. Exporta-se açúcar branco (refinado), cristal e demerara, há pelo menos cinco anos, e a Rússia é o maior importador. Em São Paulo, fabrica-se 60% de todo o açúcar brasileiro, sendo responsável por 70% das exportações nacionais. Consome-se, a cada ano no Brasil, 52 quilos de açúcar per capita (a média mundial é de 22 quilos), utilizando a cana plantada em 2,35 milhões de hectares de terra (UNICA, 2003).

De acordo com a União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (UNICA), os maiores exportadores de açúcar (em toneladas) são mostrados na Figura 1.1.

A cristalização industrial do açúcar pode ser vista como uma operação ao mesmo tempo muito simples assim como muito complexa. Simples, pois pode-se observar com que simplicidade podem-se separar cristais de açúcar de uma solução industrial concentrada colocada em tanques de estocagem ou deixada em um recipiente na bancada de um laboratório. Complexa, pois sabe-se que é com dificuldade que se consegue obter, através de uma solução industrial, um produto que possua as características exigidas pelo mercado. Processos complicados, caros e freqüentemente poluentes devem ser aplicados para

se obter, da cana do açúcar e da beterraba, açúcar branco com as características químicas, microbiológicas e visuais adequadas para a sua colocação no mercado. A compreensão dos fenômenos que ocorrem no processo de cristalização ajuda na otimização ou simplificação das instalações, reduzindo o consumo energético e os problemas relativos ao impacto no meio ambiente e na obtenção de um produto de melhor qualidade (VACCARI, 2000).

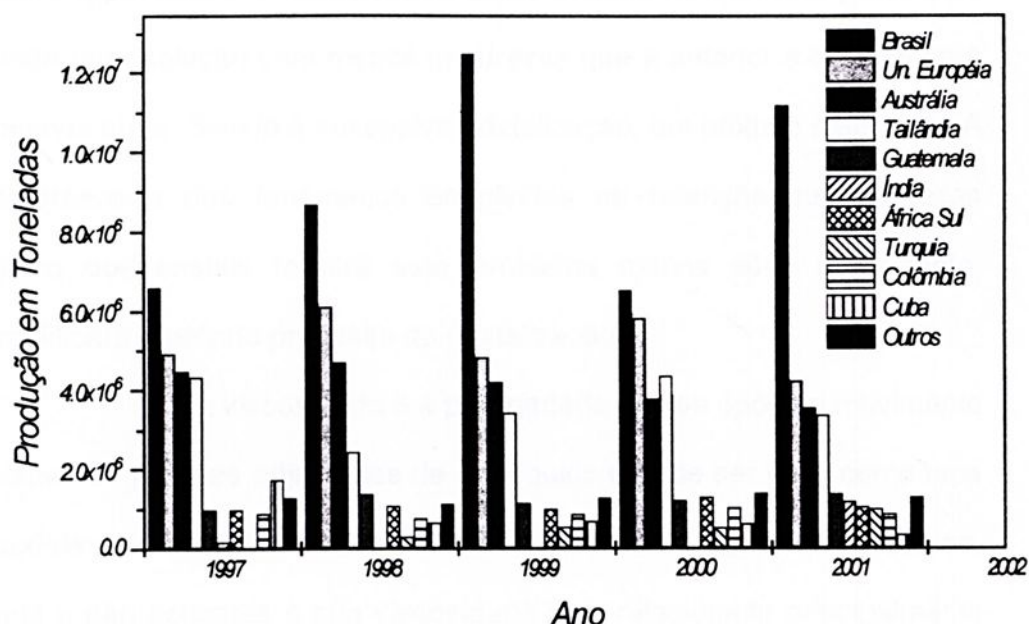


Figura 1.1 Produção anual dos maiores exportadores de açúcar no período de 1997 a 2001 (UNICA, 2003).

O processo de cristalização, de fato, deve ser visto como um processo de “purificação”, isto porque, infelizmente, as soluções das

quais obtém-se o açúcar comercial contém uma relevante quantidade de compostos não-sacarose (impurezas: glicose, frutose, dextrana, amido, etc.) provenientes da matéria prima de origem, que não se consegue eliminar nem mesmo através dos tratamentos de depuração complicados e freqüentemente caros e poluentes. Certamente, não é novidade do setor açucareiro que a cristalização é um processo de "purificação". Isto porque, durante a cristalização, uma parte das impurezas que está na solução, dependendo das condições da cristalização, irá se encontrar dentro dos cristais, e dissolvendo estes cristais no solvente puro, será obtida uma solução com menos impurezas que a anterior e da qual será possível obter, devido à sucessiva cristalização, um produto mais puro. A compreensão dos fenômenos envolvidos na retenção de impurezas dentro dos cristais tornará este problema menos sério e, portanto, simplificará o próprio processo de cristalização.

A viscosidade é a propriedade que se opõe ao movimento relativo de porções adjacentes de um líquido e pode ser vista como uma espécie de atrito interno. O mel final é uma mistura líquida de sacarose, água e não açucares e sua viscosidade está relacionada principalmente com a natureza e concentração de compostos não-sacarose (impurezas: glicose, frutose, dextrana, amido, etc.), o teor de sólidos totais e a temperatura. A concentração nos vácuos, o resfriamento e a movimentação da massa cozida nos cristalizadores, e a centrifugação são limitadas pela viscosidade da massa e do mel. Assim, em uma usina cujo



setor de vácuos e cristalizadores esteja bem dimensionado, a viscosidade da massa cozida será sempre o fator limitante para o esgotamento do mel final (MORITSUGU, 1974).

De acordo com VAN HOOK (1952), ela não é o fator importante na taxa de cristalização absoluta da sacarose, mas é importante do ponto de vista do trabalho nos cristalizadores, devido a sua influência na taxa de transferência de calor, e seu marcante efeito na circulação e então na distribuição uniforme dos cristais no meio, evitando estagnação da massa.

O fator dominante na tecnologia do cristalizador é a viscosidade, que estabelece as condições limitantes de trabalho no processamento e no equipamento. Os parâmetros principais que podem ser controlados, para manter a viscosidade dentro de uma faixa aceitável, são o teor de sólidos solúveis (brix) e a temperatura, já que não é possível controlar a composição dos não-açúcares.

A viscosidade também influencia consideravelmente a centrifugação das massas cozidas, sendo responsável pela maior ou menor separação dos méis nesta etapa de processo, além de modificar a capacidade das centrifugas. O conhecimento da viscosidade permite o dimensionamento de tubulações, bombas e inclusive o cálculo do torque necessário para os cristalizadores, evitando o superdimensionamento de equipamentos.



O objetivo do presente trabalho foi determinar a cinética de crescimento de cristais de sacarose em soluções saturadas de sacarose puras e com adição de impurezas encontradas freqüentemente no processo industrial de açúcar, tais como: frutose, glicose e dextrana. Considerando que a viscosidade é um dos fatores mecânicos que limita a cristalização da sacarose do mel final e uma variável que pode ser controlada através da temperatura e pureza, o segundo objetivo foi estudar a influência de impurezas na reologia de soluções saturadas de sacarose utilizando um reômetro de turbina.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CANA DE AÇÚCAR E AÇÚCAR

2.1.1 Cana de Açúcar

O mel recolhido nas colméias das árvores não foi suficiente para satisfazer a avidez por açúcar do homem primitivo, por isso, aprendeu a preparar açúcar cru a partir de fontes vegetais. Todas as plantas verdes produzem alguma forma de açúcar, geralmente em quantidades suficientes para seu crescimento e metabolismo, porém, somente algumas o armazenam em excesso. O açúcar acumulado pode ser armazenado nas folhas de tabaco, nos capulhos de certas palmas, nos talhos de algumas variedades de cana de açúcar, milho, sorgo, e nas raízes de beterraba (CHEN, 1997).

A agricultura teve origem há aproximadamente 9000 anos, no entanto, o cultivo da cana de açúcar não é tão antigo. Na literatura hindu, o registro mais antigo data de 3000 anos, e a obtenção de açúcar cru desenvolveu-se ao redor do ano 400 a.C. (CHEN, 1997). O cultivo da cana de açúcar estendeu-se lentamente, e chegou a Pérsia ao redor do ano 500 d.C. A Guerra Santa do Islam permitiu que os árabes conhecessem a cana de açúcar, e estabelecessem plantações, com a construção de moinhos de pedra. Após derrotarem os egípcios, os árabes introduziram a cana de açúcar no Egito ao redor de 710 d.C., e por serem um povo evoluído na agricultura e na química, desenvolveram as etapas



de processamento como a clarificação, cristalização e refinação. A cana de açúcar chegou ao oeste através do Norte da África até o Marrocos, atravessou o Mediterrâneo até Rodas, o sul da Espanha (755 d.C.) e a Sicília (950 d.C.). A rota para o Oeste continuou e a cana de açúcar chegou a Madeira (1420) e as Ilhas Canárias, desde onde Cristóvão a levou até o Novo Mundo em 1493. O cultivo da cana estendeu-se no século XVI de Santo Domingo ao México, Brasil, Peru, e nas ilhas das Índias Ocidentais ou Antilhas como mais recente colonização. Independente deste movimento para o Oeste, realizou-se a introdução da cana de açúcar em Maurício, Reunião e Havaí ao redor do ano de 1700, na Austrália, Fiji e África do Sul próximo de 1800.

2.1.2 Deterioração da Cana

A qualidade da cana no campo tende a melhorar com a idade, chega a um máximo e logo declina. Qualquer que seja a qualidade no momento do corte, a partir dessa etapa, inicia-se uma rápida deterioração da cana, constituindo um fato reprovável para toda a indústria açucareira: os agricultores perdem em tonelagem e os processadores o açúcar (UNICA, 2003).

A deterioração ocorrida antes da coleta pode ser devido aos danos causados por doenças, pragas ou mesmo o clima. Após o corte, a cana de açúcar perde água (1 a 2% diariamente na primeira semana). Quando a cana é queimada antes do corte, as perdas de água



são mínimas, especialmente se a cana é moída dentro do primeiro dia após o seu corte. A perda de água cria um aumento aparente no teor de açúcar.

Em geral, a deterioração ocorre mediante processos enzimáticos, químicos e microbianos. A enzima invertase, que se encontra naturalmente na cana, converte a sacarose (dissacarídeo) em açúcares monossacarídeos invertidos (glicose e frutose) diminuindo assim a sua pureza. A taxa de inversão, que constitui uma característica genética que pode ser diminuída através da seleção de variedades, muda por sua vez com a temperatura e a umidade, e é mais rápida nos períodos quentes e secos (HUGOT, 1977).

A deterioração química inclui a inversão causada tanto pelas condições ácidas, às quais aumentam na medida em que a cana se deteriora, como por um efeito secundário causado por microrganismos. Os produtos microbianos mudam ainda mais com o tempo para formar ácidos e compostos coloridos (CHEN, 1997).

Apesar da existência de vários tipos de bactérias que podem invadir a cana cortada, a deterioração microbiana é causada principalmente por uma bactéria do gênero *Leuconostoc*. Pesquisas realizadas em Queensland na década de 1960 sobre as altas perdas de açúcar observadas com a introdução da tecnologia de picar a cana ao mesmo tempo da coleta, demonstraram que *Leuconostoc mesenteroides* (e algumas vezes *Leuconostoc dextranicum*) eram os microorganismos



responsáveis pela fermentação da cana, pela perda de sacarose e a formação de dextrana (CHEN, 1997). Os microrganismos do gênero *Leuconostoc* consomem sacarose, produzindo longas cadeias de glicose (polímeros com enlace na sua maior parte α -1,6) e fermentam a frutose a ácidos orgânicos como produtos secundários. Quantidades relativamente pequenas de dextrana presentes no caldo da cana (da ordem de 10^3 ppm) aumentam a viscosidade, retardam a cristalização e a filtração e diminuem o rendimento de sacarose. Estes e outros efeitos que afetam a maioria das etapas da produção de açúcar ainda não foram estudados com clareza. As bactérias do gênero *Leuconostoc*, que se encontram em quase todos os tipos de solo, invadem os tecidos internos expostos do talo. Os danos mecânicos, causados pelo fogo, corte, vento, geadas, doenças e insetos, também causam feridas nos talos que permitem a entrada de *Leuconostoc*, propiciando a formação de dextranas. O intervalo entre o corte e a moenda é o período onde os níveis de dextrana alcançam seus valores mais altos. Foster citado por CHEN (1997) observou que os níveis de dextrana na cana picada durante a coleta aumenta em até 7000 ppm em dois dias. A redução a um tempo mínimo entre o corte e a moenda constitui a medida mais efetiva e prática no controle da formação de dextranas. Além disso, a aplicação de bactericidas no moinho tem apresentado bons resultados neste controle.



2.1.3 Açúcares e Outros Carboidratos

A sacarose no caldo e a celulose na fibra são os principais constituintes químicos da cana de açúcar; cada um deles composto de açúcares simples. Os açúcares simples, glicose (dextrose) e frutose (levulose) não estão na forma de cadeia na cana de açúcar, e comumente apresentam-se em quantidades menores que a sacarose. A produção de açúcar a partir do caldo de cana baseia-se na capacidade da sacarose em se cristalizar a partir de um xarope espesso, enquanto que a glicose e a frutose permanecem dissolvidas. Outros açúcares estão presentes na cana como constituintes das gomas ou das paredes celulares.

Os açúcares são carboidratos compostos pelos elementos carbono, hidrogênio e oxigênio, onde o hidrogênio e o oxigênio estão presentes na mesma proporção que na água (CHEN, 1997). Os açúcares simples, glicose e frutose, classificam-se como monossacarídeos, uma vez que não podem ser hidrolisados em moléculas menores de carboidratos por ácidos ou enzimas. Em um monossacarídeo, um átomo de carbono se encontra unido seja a um grupo aldeído (aldosas) ou cetônico (cetosas), e outros átomos de carbono estão acoplados a grupos hidroxila.

A sacarose é um dissacarídeo como a maltose e a lactose. Quando são atacados por ácidos ou enzimas, os dissacarídeos se hidrolisam em seus monossacarídeos correspondentes. Os tri-



sacarídeos produzem três monossacarídeos por hidrólise e os tetra-sacarídeos quatro. Os compostos formados de três ou mais monossacarídeos chamam-se também oligossacarídeos. O trissacarídeo rafinose é um produto decorrente da deterioração da beterraba açucareira. Só tem-se informado de um oligossacarídeo no caldo da cana, e tem sido isolado a partir da cana passada. Vários oligossacarídeos (rafinose, 6-cestose, planteose e nistose) têm sido isolados do melaço final da cana. Muitas moléculas de monossacarídeos condensam-se para formar polissacarídeos, tais como amido, celulose, goma, polissacarídeos das paredes celulares e dextrana. Um ou mais monossacarídeos podem se condensar com outras moléculas orgânicas para formar carboidratos compostos, como os taninos e os glicosídeos.

2.1.4 Sacarose

A sacarose é o açúcar de uso doméstico e industrial, além de ser o açúcar mais comum no reino vegetal. A sacarose é encontrada em todas as partes da planta de cana de açúcar, porém em maior quantidade no talo, onde se situam os vacúolos de armazenamento da célula (parênquima). A sacarose é menos abundante nas regiões que se encontram em crescimento ativo, especialmente as porções brandas do extremo do talo e as folhas enroladas.

Os açúcares monossacarídeos, glicose e frutose, condensam-se para formar sacarose e água. Portanto, a sacarose tem



uma fórmula empírica $C_{12}H_{22}O_{11}$ e um peso molecular de 342,3. Os cristais são prismas monoclinicos com densidade de 1,588; uma solução a 26% (p/p) possui uma densidade de 1,18175 a 20°C (CHEN, 1997). Seu ponto de fusão é de 188°C e se decompõe ao se fundir. O índice de refração é de 1,374 para uma solução a 26% (p/p) (CHEN, 1997). A sacarose é solúvel tanto em água como em etanol; as soluções saturadas a 20°C contém 67,09 e 0,9% p/p, respectivamente, sendo ligeiramente solúvel em metanol e insolúvel em éter ou clorofórmio.

Quando se hidrolisa a sacarose mediante um ácido ou uma invertase, quantidades equimolares de glicose e frutose são produzidas, e a mistura é conhecida como invertida. Porém, estes açúcares não se apresentam sempre em quantidades iguais no caldo. Apesar da sacarose ser dextrógira, e esta característica ser utilizada para medir a quantidade de sacarose na solução, a rotação específica da frutose é $[\alpha]_D^{20} - 39,7$ devido ao fato da atividade levógira da frutose ser maior que a atividade dextrógira da glicose.

2.1.5 Glicose (Dextrose)

A glicose é metabolicamente o açúcar mais importante nas plantas e nos animais, e sua ampla distribuição tanto no reino vegetal como no animal é indicada por sinônimos como açúcar de milho, açúcar de uva e açúcar do sangue. Só na porção em crescimento ativo da planta que o conteúdo de glicose excede o de sacarose. No começo da safra, o



conteúdo de glicose na garapa é alto e diminui com o amadurecimento. Apesar das quantidades iguais de glicose e frutose (levulose) estarem implicadas na hidrólise e condensação da sacarose, a relação dextrose-levulose (D/L) raras vezes é igual à da garapa crua (CHEN, 1997).

A fórmula empírica da glicose é $C_6H_{12}O_6$ e o peso molecular é 180,2. Os cristais anidros de glicose são rômnicos, se fundem a $146^{\circ}C$ e tem uma densidade de 1,544; uma solução a 26% tem uma densidade de 1,10643. O monohidrato de glicose ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) produz um cristal monoclinico esfenoidal, um extremo do qual dissolve-se com muito maior rapidez que o outro; se funde a $83^{\circ}C$. A glicose é menos solúvel em água que a sacarose; ainda a $30^{\circ}C$, uma solução saturada contém somente 57,6%. É solúvel em etanol e insolúvel em éter. As moléculas de glicose condensam-se de diferentes maneiras para formar amido, dextrana e celulose.

A glicose se apresenta em solução em três formas e todas podem aparecer ao mesmo tempo. A forma de cadeia tem livre o grupo aldeído e reduz uma solução alcalina de sais cúpricos, dando positiva a prova para os açúcares redutores. A forma de anéis existe nas configurações α e β que em solução estão em equilíbrio. As soluções de glicose mostram muta-rotação, que significa que a rotação específica muda quando a solução fica em repouso durante algum tempo. Uma solução recém preparada de α - D - glicose tem uma rotação específica de $[\alpha]_D^{20} + 112,2$ graus enquanto que a de β - D - glicose é de $[\alpha]_D^{20} +$



18,7 graus. Pelo fato das formas α e β serem interconvertíveis, tais soluções tem uma rotação específica de $[\alpha]_D^{20} + 52,7$ graus quando alcançam o equilíbrio.

É costume efetuar a determinação da glicose mediante diversos métodos baseados nas reações redutoras de seu grupo aldeído. As determinações mais específicas da glicose em misturas com outros açúcares podem ser realizadas utilizando-se técnicas com cromatografia líquida de alta eficiência ou métodos enzimáticos.

2.1.6 Frutose

A frutose, também conhecida como açúcar das frutas, é mais doce que a sacarose e a glicose, e é encontrada em maior quantidade na cana. A semelhança com a glicose é maior nas partes em crescimento da planta e menor na parte inferior do talo e raízes. A frutose diminui com a maturação e pode ser impossível detectá-la em algumas variedades. As moléculas de frutose se polimerizam para formar levân e inulina, um produto de armazenamento de determinadas plantas.

A fórmula empírica da frutose é a mesma que a da glicose ($C_6H_{12}O_6$) e o peso molecular é de 180,2. Os cristais ortorrômnicos de glicose têm uma densidade de 1,598 e uma solução 26% (p/p) possui uma densidade de 1,1088 e se fundem a 105°C. A frutose é muito solúvel em água e ligeiramente solúvel em etanol; uma solução saturada em água a 20°C contém 78,94 p/p. Da mesma forma que a glicose, a frutose



é um açúcar redutor, que possui um grupo cetona no lugar do grupo aldeído, além disso, também possui formas α e β , com formas de anéis tanto de cinco como de seis membros (furanose ou piranose). Na forma sólida, existe principalmente como piranose, porém em solução se estabelece o equilíbrio entre os quatro tipos. A rotação específica inicial de $[\alpha]_D^{20} - 132,2$ muda a $[\alpha]_D^{20} - 92,4$ no equilíbrio. Os métodos de detecção da frutose em misturas são similares aos da glicose.

2.1.7 Dextranas e Gomas

As dextranas e as gomas são polissacarídeos que diferentemente do amido são solúveis na garapa fria. A dextrana é o produto da infecção microbiana das células danificadas. O termo geral gomas, utilizado com frequência para incluir as dextranas e que originalmente definia-se como aqueles materiais que poderiam ser precipitados com álcool a 75%, refere-se a polissacarídeos solúveis que ocorrem naturalmente, como os polissacarídeos estruturais das paredes celulares, ISP "indigenous sugarcane polysaccharide": polissacarídeo natural da cana de açúcar, um polímero de arabinose, galactose e ácido glucônico) e sarkarân (um polímero de glicose).

Se a cana se deteriora e forma dextrana, o nível de goma excede a 1%. As dextranas constituem uma série de polímeros de glicose com cerca de 50% de enlaces $\alpha - 1,6$. As dextranas presentes na cana de açúcar, originadas por *Leuconostoc mesenteroides*, contêm



aproximadamente 90% de enlaces α - 1,6. Outros enlaces α - 1,4 ou α - 1,3 ocorrem nos pontos de ramificação da cadeia. As dextranas formam-se rapidamente em condições de pH ácido, baixo Brix e temperatura ligeiramente elevada, como as que se encontram na garapa e nos materiais de baixa pureza presentes na fábrica e refinaria.

2.2 PROCESSAMENTO BÁSICO DE AÇÚCAR DE CANA

A indústria açucareira é considerada a pioneira na implantação das demais indústrias químicas e posteriormente das indústrias de processamento de alimentos. A maior parte dos equipamentos básicos foi desenvolvida especificamente para a produção açucareira e mais tarde foram adaptados para usos gerais. A produção de açúcar foi a primeira indústria alimentícia a empregar químicos, e a tecnologia empregada por muitos anos se adiantou às modernas idéias de controle técnico e químico tão corriqueiros hoje nas grandes indústrias.

O fluxograma da Figura 2.1 representa os processos de açúcar de forma geral, sem incluir os refinamentos e as possíveis variações que estão sendo aplicadas em vários países.



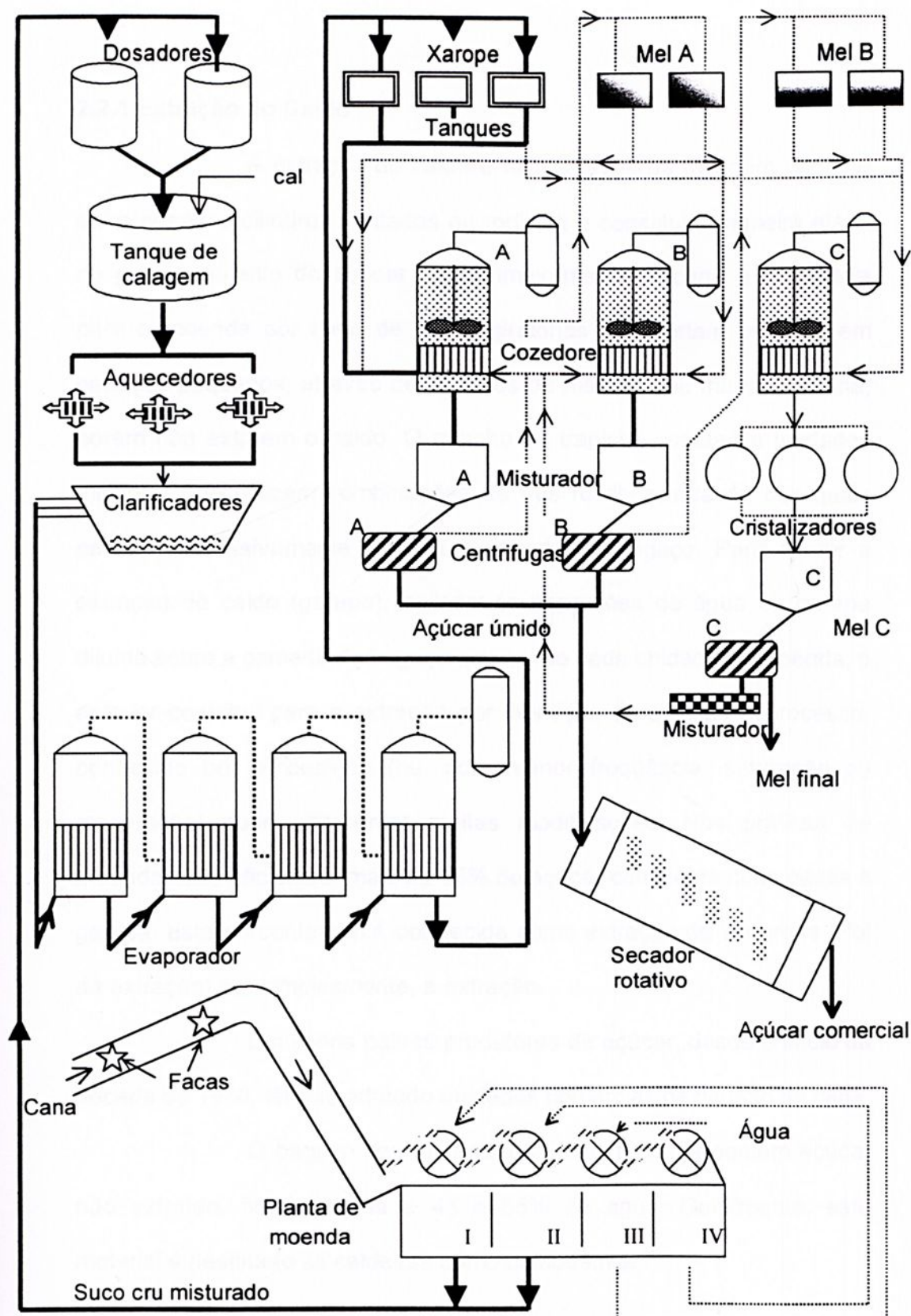


Figura 2.1 Fluxograma básico do processo de açúcar.

2.2.1 Extração do Caldo

A extração do caldo é feita através da moagem da cana entre pesados cilindros dentados ou rodilhos e constitui a primeira etapa do processamento do açúcar cru. Primeiramente, a cana é preparada para a moenda por meio de facas giratórias que cortam os talos em pedaços pequenos, através de moinhos de martelo que trituram a cana, porém não extraem o caldo. O moinho ou trapiche consta de unidades múltiplas que utilizam combinações de três rodilhos, através dos quais passam sucessivamente a cana exprimida ou bagaço. Para ajudar a extração do caldo (garapa), aplicam-se aspersões de água ou garapa diluída sobre a camada de bagaço que sai de cada unidade de moenda; o anterior contribui para a extração por lixiviação do açúcar. O processo, conhecido por embebição (ou, com menor frequência, saturação ou maceração) pode apresentar muitas modificações. Nas práticas de moenda mais eficientes, mais de 95% do açúcar contido na cana passa à garapa; esta porcentagem é conhecida como extração de sacarose (Pol da extração) ou, simplesmente, a extração.

Em vários países produtores de açúcar, desde o início da década de 1960, têm-se adotado unidades comerciais de difusão da cana.

O bagaço final que sai da última moenda contém açúcar não extraído, fibra lenhosa e 45 a 55% de água. Geralmente, este material é destinado às caldeiras como combustível.



2.2.2 Tratamento do Caldo

Nesta etapa, deseja-se retirar a maior quantidade possível de impurezas presentes no caldo misto, mantendo-se apenas a sacarose. Para isso, várias operações são utilizadas, como sulfitação, neutralização (dosagem), aquecimento, decantação, filtração e flotação.

a) Sulfitação

Nesta etapa, ocorre a absorção de anidrido sulfuroso (SO_2) pelo caldo. Este anidrido sulfuroso é obtido através da queima de enxofre em um forno rotativo. Os principais objetivos da sulfitação são:

- fazer com que os colóides presentes no caldo atinjam seu ponto isoelétrico e, dessa forma, tornem-se insolúveis;
- destruir eventuais microorganismos presentes no caldo, os quais podem fermentá-lo;
- gerar íons sulfito (HSO_3^-), importantes na etapa de dosagem;
- oxidar substâncias corantes (íons ferrosos, por exemplo).

Dois aspectos importantes a serem observados nesta etapa são a formação de anidrido sulfúrico (SO_3) e a sublimação de enxofre. A formação de anidrido sulfúrico pode ser evitada operando-se o forno de queima de enxofre com pequena quantidade de excesso de ar. A sublimação de enxofre é reduzida resfriando-se os gases de combustão, dessa forma, o enxofre sublimado não entra em contato com o caldo.



b) Dosagem

A dosagem (ou neutralização) nada mais é que a adição de uma suspensão de hidróxido de cálcio (chamada leite de cal), obtida misturando-se óxido de cálcio e água.

O leite de cal, ao ser adicionado no caldo sulfitado, irá reagir com os íons sulfito gerados na sulfitação formando o sulfito de cálcio. Este composto é insolúvel e, à medida que decanta, arrasta consigo os colóides insolúveis formados na sulfitação. Além disso, é importante aumentar o pH do caldo que, após a sulfitação, permaneceu muito baixo (em torno de 4,0). Em pH's ácidos, o processo de inversão é acelerado. A dosagem faz com que o pH retorne para valores entre 6,8 e 7,2. Para isso, um controle automático de adição de leite de cal e leitura de pH é necessário.

c) Aquecimento

O aquecimento do caldo também auxilia na separação dos colóides. Isto porque muitas destas substâncias, quando submetidas a altas temperaturas, sofrem o processo de desnaturação e se tornam insolúveis. A temperatura do caldo deve chegar a 110-105°C.

Após o aquecimento, é importante a retirada de vapores formados, para que não prejudiquem a decantação das substâncias insolúveis. Uma opção para auxiliar na etapa seguinte (decantação) é a



adição de floculante, cuja função é aglomerar as partículas insolúveis formando aglomerados maiores.

d) Decantação

Aqui é realizada a separação do caldo (caldo clarificado) do material insolúvel (lodo). O equipamento em que a separação é feita chama-se decantador e constitui-se de, basicamente, quatro ou cinco compartimentos colocados um acima do outro, nos quais o caldo vindo dos aquecedores entra por um tubo central e é distribuído para cada compartimento a partir do fundo. As partículas do caldo permanecem no fundo do compartimento enquanto o caldo clarificado sai por tubulações localizadas no topo de cada compartimento. No fundo de cada compartimento pode haver uma saída para o lodo (Decantador 4x4x4) ou todos os compartimento podem ter a mesma saída (Decantador Multifeed).

Após a decantação, o caldo clarificado segue para a evaporação e o lodo passará por outras etapas de separação.

e) Filtração

Nesta etapa, o lodo é misturado ao bagacilho (parte mais fina do bagaço) e também ao resíduo da flotação, antes de se dirigir aos filtros. O bagacilho é utilizado como meio filtrante. Também é feita a adição de vapor, a fim de facilitar a filtração (maior temperatura, menor



viscosidade do lodo, maior facilidade do caldo escoar através do bagacilho).

São utilizados filtros rotativos a vácuo, os quais estão acoplados a ejetores (multijato) para a formação de vácuo e, conseqüentemente, sucção do caldo. Nos filtros, também é adicionada água quente sobre a camada de bagacilho e resíduos (torta) aderida sobre a tela dos filtros. Isto para reduzir ao máximo a quantidade de sacarose perdida na torta. A torta é enviada para a lavoura onde é utilizada como adubo. O caldo filtrado passará por um processo de aeração e adição de mais floculante, seguindo posteriormente para o flotador.

f) Flotação

O objetivo desta etapa é retirar as partículas insolúveis presentes no caldo filtrado que não foram retiradas nos filtros rotativos. Estas partículas são aglomeradas em flocos por ação do floculante e estes flocos, quando entram no flotador, se deslocam até a superfície porque dentro deles existe ar (proveniente da aeração do caldo filtrado). Assim, forma-se na superfície do flotador uma camada de flocos, que é retirada através de raspadores rotativos. Estes flocos retornam a etapa de filtração para serem misturados ao lodo e ao bagacilho.

O caldo, já sem a maioria dos flocos, é retirado por uma tubulação localizada no fundo do flotador, abaixo de um cone. O cone



ajuda a diminuir o arraste de flocos juntamente com o caldo. Porém, o arraste ocorre e este é um dos principais motivos pelo qual o caldo não é enviado a etapa de evaporação (assim como o caldo clarificado) e sim retorna a etapa de dosagem.

2.2.3 Evaporação

É uma das etapas fundamentais dentro do processo de fabricação de açúcar. Na evaporação, os objetivos são:

- concentração do caldo (ao final da evaporação, o caldo concentrado é chamado de xarope);
- produção de vapor vegetal.

A concentração do caldo é importantíssima, pois reduzindo ao máximo a quantidade de água, diminui-se o tempo de cozimento, realizado posteriormente. Porém, a concentração não deve ser grande demais a ponto de iniciar a cristalização.

Toda a água retirada do caldo é utilizada como vapor vegetal ou condensado (água quente) em várias outras etapas do processo. Apenas o primeiro efeito utiliza vapor vindo das caldeiras. O segundo estágio é alimentado com o vapor gerado no primeiro; o terceiro com vapor gerado no segundo e assim sucessivamente.

Para que isso seja possível, deve-se fazer com que a temperatura de ebulição do caldo sempre esteja abaixo da temperatura de vaporização do vapor vegetal. Nos três primeiros efeitos, esta condição



é satisfeita devido às pressões dos vapores vegetais (maior pressão, maior temperatura de vaporização). Porém, o vapor produzido no terceiro efeito apresenta pressão próxima a atmosférica. Por isso, no quarto e quinto efeitos é necessário que se faça vácuo para diminuir a temperatura de ebulição do caldo (menor pressão, menor temperatura de ebulição do caldo).

Apenas o vapor vegetal produzido no quinto efeito é descartado. Os vapores vegetais do primeiro e segundo efeitos também são utilizados nas etapas de aquecimento e cozimento. Todo o condensado proveniente dos vapores vegetais é utilizado no processo, nas etapas de filtração (água de embebição da torta), extração (embebição da cana), centrifugação e produção de leite de cal.

Para maximizar a produção de vapor vegetal utilizam-se vários balões "flash", instalados nas tubulações de condensado dos evaporadores.

2.2.4 Tratamento do xarope

Na etapa de tratamento de xarope, várias operações unitárias estão presentes, como aquecimento, aeração e flotação.

Quando o xarope sai da evaporação, ele passa por um trocador de calor com injeção direta de vapor. O objetivo é aumentar a temperatura do xarope e, dessa forma, diminuir sua viscosidade. Com uma viscosidade menor, as reações químicas que ocorrerão



posteriormente são mais rápidas. A seguir, o xarope passa por um tanque de reação onde são adicionados ácido fosfórico (fonte de P_2O_5) e leite de cal (fonte de cálcio).

O ácido fosfórico e o leite de cal são adicionados nesta sequência, para que o pH do xarope permaneça entre 6,8 e 7,2. O objetivo disto é produzir o fosfato de cálcio, um composto insolúvel. Durante o processo de formação deste composto, muitas impurezas acabam se ligando ao fosfato.

A etapa posterior é a aeração seguida da adição de floculante. Isto porque, misturando-se ar ao xarope depois da adição do polímero, o fosfato de cálcio se aglomera em flocos (ação do polímero) e o ar dissolvido anteriormente no xarope permanece no interior destes flocos (aeração). Assim, a separação do fosfato de cálcio e as impurezas ligadas a ele pode ser feita em um flotador. Os flocos sobem até a superfície do equipamento e são retirados pelos raspadores. O xarope sai pelo fundo do flotador, através de várias tubulações perfuradas colocadas radialmente em toda a extensão do flotador, conectadas a um coletor central.

2.2.5 Cozimento

A etapa de cozimento é aquela em que os cristais de sacarose são formados e aumentam de tamanho (crescimento de cristais). O processo físico envolvido é a saturação onde se realiza a



retirada de água do xarope até que a quantidade de sacarose presente não seja mais solúvel no mesmo e, dessa forma, cristaliza-se.

Dependendo da temperatura e concentração de soluções de sacarose, podem ser identificadas quatro regiões distintas, mostradas na Figura 2.2.

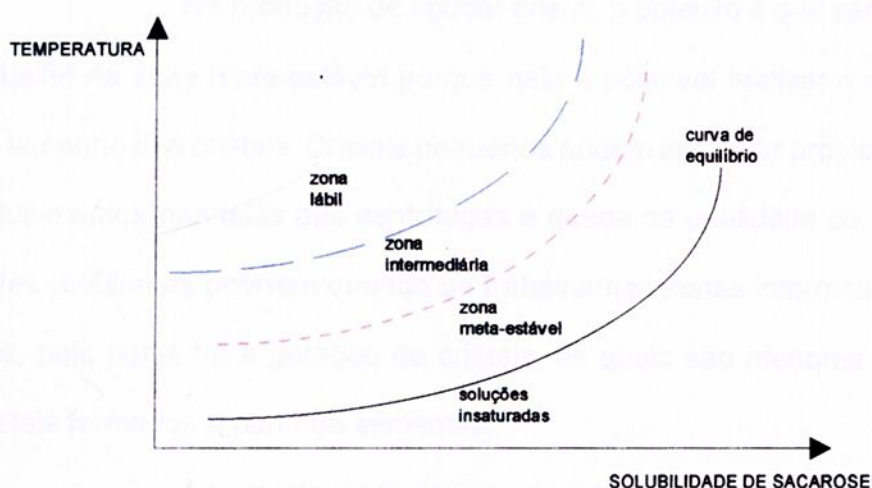


Figura 2.2 Curva de saturação de soluções de sacarose.

- ♦ A uma determinada temperatura, abaixo da curva de equilíbrio, toda a sacarose presente no xarope está dissolvida, sendo ainda possível a dissolução de mais sacarose até que se atinja o ponto de saturação.
- ♦ Zona Meta-estável: nesta região, ocorre o crescimento de cristais de sacarose, desde que existam alguns presentes (sementes).

- ♦ Zona Intermediária: pode tanto ocorrer o crescimento como também a geração de cristais, desde que existam sementes presentes.
- ♦ Zona Lábil: ocorre a geração espontânea de cristais.

Na produção de açúcar cristal, o objetivo é que sempre se trabalhe na zona meta-estável porque nela é possível realizar o controle do tamanho dos cristais. Cristais pequenos podem acarretar problemas de entupimentos nas telas das centrífugas e queda na qualidade do açúcar. Estes problemas ocorrem quando se trabalha nas zonas intermediárias e lábil, pois nelas há a geração de cristais, os quais são menores que os cristais formados a partir de sementes.

A semente nada mais é que cristais de sacarose, os quais deseja-se que cresçam. A semente é obtida moendo-se cristais de sacarose juntamente com álcool e glicerina por longos períodos.

2.2.6 Cristalizadores

Saindo dos cozedores, as massas são descarregadas nos cristalizadores os quais nada mais são que tanques dotados de agitadores mecânicos para evitar incrustações e também auxiliar no resfriamento das massas. Eles funcionam como tanques-pulmão alimentando as centrífugas, as quais funcionam em batelada para a massa A e continuamente para a massa B. Nos cristalizadores também



ocorre um pequeno crescimento dos cristais, em virtude do resfriamento da massa.

2.2.7 Centrifugação

Nesta etapa se separa a parte sólida das massas (cristais de sacarose) da parte líquida (mel). No mel estão presentes muitas impurezas, além de açúcares dissolvidos (glicose, sacarose e frutose). Dependendo da massa a ser centrifugada, têm-se diferentes açúcares e méis.

2.3. Cristalização

A cristalização é uma importante operação de separação, na qual o produto é obtido de uma solução e apresenta alto grau de pureza.

Para que ocorra a cristalização a partir de um soluto, é necessário que haja três fatores, que são: supersaturação, formação de um núcleo cristalino e o crescimento do cristal. A supersaturação é o potencial ou força motriz do fenômeno da cristalização em soluções. Através do diagrama de solubilidade-supersolubilidade mostrado na Figura 2.3, pode-se observar a existência de três regiões, sendo que a curva de saturação, divisória de duas dessas regiões, nem sempre é bem definida podendo ser uma faixa. WILHELM OSTWALD, em 1987, foi o



primeiro a utilizar os termos instável (lábil) e metaestável em supersaturação (NYVLT, 1985).

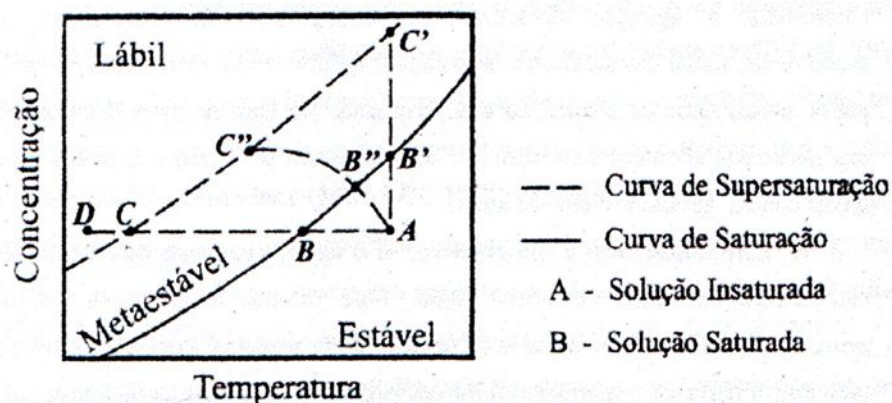


Figura 2.3 Diagrama solubilidade-supersolubilidade (MULLIN, 1972)

A zona estável é caracterizada pelo fato da solução estar em estado insaturado e nela é impossível a ocorrência de cristalização. Na região metaestável, compreendida entre a curva de solubilidade (curva de saturação) e supersolubilidade (curva de supersaturação), a ocorrência da cristalização de forma espontânea é pouco provável. Nesta região, cristais existentes na solução ou sementes (que são porções diminutas do soluto em fase sólida) sofrem evoluções direcionadas para o crescimento.

Na região instável ou lábil, a nucleação ocorre espontaneamente e cristais e sementes aumentam de tamanho, porém existe uma competição destes com os pequenos cristais oriundos dos núcleos na incorporação de soluto.

A linha ABC, representada na Figura 2.3, ilustra que é necessário um resfriamento do ponto A até o ponto C para ocorrer a cristalização espontânea. No ponto C, a cristalização pode ser espontânea ou induzida através de agitação e choques mecânicos. A supersaturação pode ser alcançada pela remoção de solvente da solução por evaporação. A linha AB'C' representa esta operação à temperatura constante. Cristais que surgem na superfície, eventualmente, penetram na solução e semeiam a mesma. Na prática, a combinação entre resfriamento e evaporação é empregada, e esta operação é representada pela linha AB''C''.

A supersaturação é um estado de desequilíbrio que não necessariamente provoca a precipitação espontânea de soluto (MULLIN, 1972). Na supersaturação, a solução possui soluto numa quantidade superior à sua máxima concentração possível de dissolução.

Um método de efetuar a medida da supersaturação é através do coeficiente de supersaturação S , definido na equação (2.1), onde C^C e C^{CS} são respectivamente a concentração no sistema e a concentração de saturação à temperatura do sistema, ambas em kg/100kg de solvente. Os termos C e C^S possuem respectivamente o mesmo significado, porém dados em kg/100 kg de solução.

Quando $C^C = C^{CS}$ (ou $C = C^S$), $S = 1$, a solução corresponde ao estado de saturação.



$$S = \frac{C^C}{C^{CS}} = \frac{C(100 - C^S)}{C^S(100 - C)} \quad (2.1)$$

As concentrações podem ser determinadas através de análises diretas ou indiretas, medindo-se algumas propriedades do sistema as quais são funções da concentração.

As propriedades freqüentemente escolhidas para este propósito são densidade, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica. Os resultados obtidos com a medição destas propriedades são precisos, desde que a técnica seja aplicada sob condições laboratoriais cuidadosamente controladas.

A supersaturação também pode ser determinada pelo princípio de Düring, que possibilita a quantificação da temperatura do ponto de ebulição de uma solução, em função do ponto de ebulição do solvente puro na mesma pressão. A Figura 2.4 ilustra o diagrama de Düring para soluções de sacarose (MULLIN, 1972).



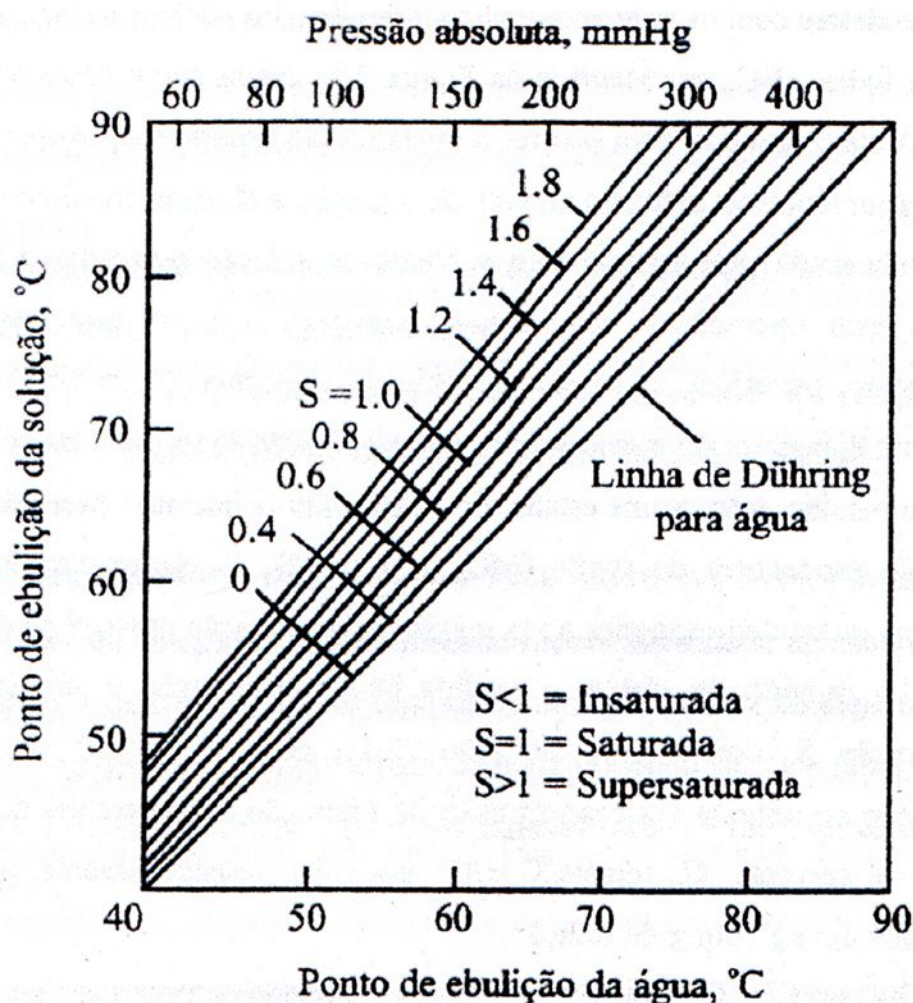


Figura 2.4 Diagrama de Dühring para sacarose (MULLIN, 1972)

2.3.1 Mecanismos de Cristalização - Nucleação

Somente a condição de supersaturação não é suficiente para conduzir a cristalização. Para que os cristais cresçam, é necessário que exista na solução um número de corpos sólidos que atuem como centros de cristalização. O núcleo de cristalização possui um arranjo estável de moléculas de soluto, cujo número é variável em uma estrutura espacial bastante uniforme e ordenada (PEREIRA, 1997). A nucleação

pode ocorrer espontaneamente ou ser induzida artificialmente, sendo estes casos referidos, respectivamente, como nucleação homogênea e heterogênea, cujas especificações são citadas no trabalho de PEREIRA (1997).

A nucleação é de fundamental importância nos processos de cristalização, por muitas vezes responsável pela produção indesejável de um número exagerado de partículas pequenas que competem com os cristais, afetando o tamanho final dos mesmos, a distribuição granulométrica, a pureza, o rendimento do produto final e o processo posterior de separação. Este processo inicia-se pela associação ocasional de moléculas de soluto, provocada pelo seu movimento caótico normal. Na maioria das vezes, este aglomerado se dissocia pela ação da atividade molecular. Em alguns casos, no entanto, juntam-se ao aglomerado, moléculas adicionais e este inicia um processo, no qual as moléculas assumem um espaçamento regular e forma uma nova fase. Neste ponto, o aglomerado é denominado embrião. O embrião tem usualmente uma vida curta, podendo redissolver-se com facilidade, sobretudo se o gradiente de concentração favorecer a transferência de massa deste para a solução. Na medida em que a supersaturação aumenta, a adição de maior número de moléculas ao embrião torna-se mais provável. Então o embrião cresce e se estabiliza, formando o núcleo (FOUST et al., 1982).



A velocidade com que ocorre o fenômeno de nucleação num sistema é avaliada pela chamada taxa de nucleação, B_n , definida através da Equação (2.2), em que N^0 é o número de núcleos (partículas de tamanho zero) por unidade de volume da suspensão.

$$B_n = \frac{dN^0}{dt} \quad (2.2)$$

A taxa de nucleação de uma solução pode aumentar ou ser afetada consideravelmente pela presença de traços de impurezas no meio. Conforme o caso, a impureza pode atuar como inibidor ou acelerador. Cuidados com a filtração na preparação da solução podem fazer com que esta fique menos sujeita à nucleação "espontânea" (MULLIN, 1972). Quando um sistema sofre nucleação "espontaneamente", devido a um pequeno decréscimo de temperatura, há uma grande chance de o sistema estar contaminado com heteronúcleos ativos. Corpos com tamanho de 0.1 a 1 μm sugerem uma heteronucleação mais ativa (MULLIN, 1972).

Provavelmente, o melhor método para indução de cristalização é a adição de sementes a uma solução supersaturada, as quais constituem pequenas partículas do material a ser cristalizado. Este método é freqüentemente empregado na cristalização industrial, para controle da distribuição de tamanho dos cristais produzidos. Os cristais semeados (sementes) não são, obrigatoriamente, do mesmo material a ser cristalizado, podendo ser utilizadas substâncias isomorfas. Como exemplo, fosfatos podem freqüentemente nuclear soluções de arsenatos;



tetraborato de sódio decahidratado pode nuclear sulfato de sódio decahidratado.

A formação de um núcleo pelo mecanismo secundário pode ocorrer através da formação de partículas finas geradas pela desagregação de parte dos cristais, devido a diferentes mecanismos tais como: abrasão, atrito e fratura (CHIANESE et al., 1993).

Na abrasão, a energia aplicada é insuficiente para causar fratura significativa das partículas, provocando apenas a remoção de partes muito pequenas do cristal em crescimento, sobretudo nas bordas ou cantos, os quais são bem menores que o cristal de origem. O atrito causa a desintegração do cristal de origem em duas partes distintas: os finos e o cristal residual que apresenta tamanho menor que o cristal original. A fratura é usada para especificar a fragmentação do cristal em dois ou mais pedaços de dimensões comparativamente iguais.

Em alguns estudos relacionados ao comportamento de quebra de cristais suspensos em vaso agitado, os termos abrasão e atrito foram usados para denotar os fragmentos, cuja dimensão é pouco superior a $10\text{ }\mu\text{m}$ (CHIANESE et al., 1993).

Na cristalização em laboratório e em larga escala, o primeiro traço de nucleação, freqüentemente, aparece numa dada região do vaso onde é alto o grau de supersaturação, tais como perto da superfície de resfriamento ou na superfície do líquido. A presença de um



corpo sólido pode induzir a nucleação em graus de superresfriamento menores que os requeridos para nucleação espontânea.

2.3.2 O Fenômeno da Cristalização

A cristalização é um processo de criação (nucleação) e aumento de tamanho das partículas. Para que haja uma adequada compreensão, é necessário entender o processo de formação do núcleo e o acúmulo de moléculas de soluto na superfície do retículo cristalino, além das peculiaridades do fenômeno difusivo em um sistema cristalizante. A compreensão completa do fenômeno, em seu aspecto quantitativo, requer a resolução das equações da continuidade e da conservação de energia. Os sistemas de cristalização apresentam tamanhos diferentes de partículas, ainda que em um elemento infinitesimal de volume. A equação diferencial do balanço de população descreve as variações da densidade de partículas, n , em função do tempo, t e da dimensão linear de referência da partícula, L_p , assumindo ou não a invariabilidade da mesma através dos volumes infinitesimais no interior do sistema considerado. Na equação geral, outros termos são passíveis de variação com t e L_p tais como: a taxa de crescimento linear, G , o volume total do sistema, V_{total} , e os termos relativos ao crescimento e morte de partículas representadas por B e D respectivamente, ocasionadas por nucleação, aglomeração e quebra. Desta forma ficam considerados no balanço outros fenômenos responsáveis pela modificação da função densidade de partículas, os



quais estão muitas vezes presentes num sistema em cristalização, além do fenômeno de crescimento ou cristalização propriamente dita. As equações cinéticas para G, B e D devem, portanto, ser necessariamente acopladas às equações de balanço para permitir a resolução matemática do sistema. A Equação (2.3) é a equação geral de balanço populacional aplicada ao volume global de um sistema (MULLIN, 1972). Nesta equação, Q_e e Q_s são as taxas volumétricas de alimentação e descarga, V_{total} é o volume total, n é a densidade populacional no sistema, e n_e e n_s são as densidades populacionais no material que entra e que sai do sistema respectivamente.

$$\frac{Q_e n_e}{V_{total}} + B = \frac{Q_s n_s}{V_{total}} + D + \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nG)}{\partial L_p} + n \frac{\partial (\ln V_{total})}{\partial t} \right] \quad (2.3)$$

A dimensão de um cristal formado ao longo de um processo de cristalização depende, logicamente, da velocidade com que este cresce e do tempo disponível para desenvolver-se. Comumente, avalia-se esta velocidade de crescimento, calculando-se a taxa de crescimento linear do cristal, G , ou a taxa específica de deposição de massa na superfície cristalina, R_G , definidas respectivamente conforme as equações (2.4) e (2.5). Nestas equações, a_s é a área superficial do cristal, m_e é sua massa e L_c é a sua dimensão linear de referência (MULLIN, 1972).

$$G = \frac{dL_c}{dt} \quad (2.4)$$



$$R_G = \frac{1}{a_s} \frac{dm_c}{dt} \quad (2.5)$$

2.3.3 Tamanho e Forma dos Cristais

O tamanho e a forma de produtos cristalinos são importantes tendo em vista sua utilização na cristalização industrial. Há na literatura, um grande número de possibilidades de como definir o tamanho característico do cristal, os correspondentes fatores de forma e, para materiais polidispersos, a distribuição de tamanhos. Geralmente essas diferentes possibilidades correspondem aos métodos individuais de medida do tamanho ou da distribuição de tamanhos das partículas, bem como a utilização final do produto. Por exemplo, o tamanho da partícula na análise granulométrica feita em peneiras é caracterizado pelo menor tamanho da malha pela qual a partícula pode passar. O diâmetro de Stokes resulta da análise sedimentométrica – é o diâmetro equivalente a uma esfera de igual densidade, a qual possui a mesma velocidade de sedimentação que a partícula na mesma solução. A análise de imagem (microscópio) usualmente utiliza a definição de tamanho de partícula como o diâmetro do círculo que possui a mesma área que a projetada pela partícula medida. Essa definição é freqüentemente utilizada na medida de partículas de pigmentos; na medida de partículas de catalisadores, nas quais a reação se processa em sua superfície o diâmetro equivalente da esfera de idêntica área superficial é aceitável, enquanto para outros propósitos o diâmetro equivalente relativo ao



volume (massa) da partícula é mais conveniente. É importante que na relação produtor-usuário haja um acordo sobre a definição correta do tamanho de partículas e também de suas formas, para que se evite possíveis distorções nesse entendimento.

É necessário escolher a posição básica da partícula, ou do cristal, para as definições de tamanho e forma. Por razões de ordem prática, essa posição corresponde à máxima estabilidade mecânica. O comprimento do cristal "a" é então, definido como a distância entre dois planos paralelos, perpendiculares à base, que tocam o cristal na face, no canto ou na aresta mais distante. A largura do cristal "b" é definida como sendo a distância entre dois planos paralelos, perpendiculares à base e aos planos que definem o comprimento do cristal, que tocam o cristal em cantos, arestas ou planos opostos. A espessura do cristal "c" é a distância mínima entre dois planos paralelos que tocam o cristal em cantos, planos ou arestas opostas, sendo um dos planos congruente à base.

O tamanho da partícula, ou do cristal, pode ser definido utilizando-se os seguintes parâmetros:

a – comprimento do cristal;

b – largura do cristal;

L_A – diâmetro equivalente relativo à área superficial do cristal, isto é, o diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial do cristal:

$$L_A = \left(\frac{A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$



L_V – diâmetro equivalente relativo ao volume (massa) do cristal, isto é, o diâmetro da esfera que possui o mesmo volume do cristal:

$$L_V = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.7)$$

L_a – diâmetro equivalente relativo à projeção do cristal, isto é, o diâmetro do círculo que possui a mesma área da projeção do cristal em sua posição de máxima estabilidade:

$$L_a \approx \left(\frac{4ab}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

L_{St} – diâmetro de Stokes, isto é, o diâmetro da esfera que possui a mesma densidade e a mesma velocidade de sedimentação da medida na partícula, em um mesmo ambiente;

L_{VA} – diâmetro equivalente relativo à superfície específica da partícula:

$$L_{VA} = \frac{L_V^3}{L_A^2} \quad (2.9)$$

L_s – diâmetro da peneira, aresta da menor malha pela qual a partícula pode passar.

A forma do cristal pode ser caracterizada pela utilização das chamadas razões de Heywood:

Razão de alongamento $n = a/b$



Razão de achatamento = b/c

Ou por alguns fatores de forma:

$$\alpha_a = V/a^3 \quad (2.10)$$

$$\alpha_b = V/b^3 \quad (2.11)$$

$$\beta_a = A/a^2 \quad (2.12)$$

$$\beta_b = A/b^2 \quad (2.13)$$

$$F_a = \beta_a/\alpha_a \quad (2.14)$$

$$F_b = \beta_b/\alpha_b \quad (2.15)$$

O fator de forma de volume α e o de forma de área superficial β podem ser relacionados não somente ao comprimento "a" ou à largura "b" do cristal, mas também a outros de seus diâmetros característicos. Além disso, algumas vezes a forma da partícula é definida por sua esfericidade:

$$\phi = \left(L_V / L_A \right)^2 \quad (2.16)$$

Visando comparar os modos individuais de caracterização do tamanho e da forma dos cristais, calcularam-se valores individuais para diversos corpos geométricos típicos:

I. esfera: $A = \pi a^2$; $V = \frac{\pi a^3}{6}$



II. octaedro: $A = 2a^2\sqrt{3}$; $V = a^3\sqrt{\frac{2}{3}}$

III. cubo: $A = 6a^2$; $V = a^3$

IV. Prisma em forma de agulha ($b=c=1$); $A = 4a \cdot 1 + 2$; $V = a \cdot 1$

O diâmetro característico do corpo IV foi escolhido como dez vezes o comprimento básico.

Para uma população de cristais, a maneira mais simples de determinar os fatores de forma é pesar um número conhecido de cristais selecionados a partir de duas peneiras próximas:

$$\alpha_a = \frac{m_c}{N_c \rho_c L_a^3} \quad (2.17)$$

$$\beta_a = 6 \alpha_a^{\frac{2}{3}} \quad (2.18)$$

ou

$$\alpha_b = \frac{m_c}{N_c \rho_c L_b^3} \quad (2.19)$$

$$\beta_b = 2 + 4 \alpha_b \quad (2.20)$$

Tendo em vista que a maioria das medidas de tamanho de cristais e de distribuição de tamanhos de cristais é realizada por peneiramento, recomenda-se utilizar as peneiras Taylor.



2.3.4 Distribuição de Tamanho dos Cristais

A distribuição de tamanho de cristais – DTC (crystal size distribution, CSD) – de um processo é extremamente importante para os estudos de cristalização, pois é um critério decisivo para os tratamentos subsequentes do produto, como a separação do licor-mãe, a secagem e mesmo para utilização e o destino final. A distribuição de tamanhos de cristais pode ser uma forma conveniente de diagnóstico da operação do cristalizador e sua utilização pode fornecer uma estimativa de inúmeros parâmetros da cristalização, muito apropriados ao bom entendimento e à descrição do processo de cristalização, bem como ao projeto de cristalizadores.

É praticamente impossível assegurar idênticas condições de crescimento para os cristais no volume inteiro do cristalizador. Além disso, há novos cristais nascendo durante o processo de cristalização, o que somando, resultará sempre em um produto que possuirá tamanho diferente de cristais. A composição granulométrica ou, em outras palavras, a distribuição de tamanhos de cristais do produto cristalino será, portanto, interessante para a caracterização desse produto. De acordo com o método de determinação da DTC, pode-se distinguir a distribuição do número de cristais obtida, por exemplo, pela medida de um grande número de cristais sob o microscópio, e a distribuição da massa dos cristais, obtida, por exemplo, pela pesagem das frações do produto retidas em peneiras de tamanhos determinados. Essas DTCs podem ser



representadas como distribuições cumulativas, isto é, como os dados das frações de maiores tamanhos $M(L)$, sendo a massa dos cristais (em % mássica) maior que a abertura da peneira L , e a distribuição diferencial ou de freqüências, $M'(L) = dM(L)/dL$, isto é, a massa de cristais correspondente a um intervalo unitário de tamanho L . Enquanto a distribuição cumulativa de tamanhos é caracterizada pelo tamanho do cristal (ou malha da peneira) L , a distribuição diferencial deve ser caracterizada por ambos os tamanhos vizinhos L_1 e L_2 , o que leva à necessidade de caracterizar também a distribuição de tamanhos dentro desse intervalo, que normalmente não é conhecida. Por isso prefere-se, em geral, utilizar a distribuição cumulativa obtendo-se a distribuição diferencial pela derivação da primeira.

A análise granulométrica em peneiras é o método mais freqüentemente utilizado, na prática da cristalização, para determinar a DTC. Por esse método, o tamanho característico dos cristais é dado pela mínima abertura da peneira através da qual a partícula pode passar. Como a forma das partículas, em geral, difere daquela de uma esfera, a dimensão que melhor se ajusta a esse requisito é o segundo maior diâmetro b , definido no item 2.3.3. A análise em peneiras é adequada para partículas superiores a 40 ou 70 μm . Em geral, utiliza-se uma série de peneiras para as quais existe uma relação definida; entre a abertura de duas peneiras próximas pode ser dada, por exemplo, pela série geométrica com quociente $2^{1/2}$ ou $2^{1/4}$. As peneiras geralmente possuem



aberturas entre 0,040 e 4,00 mm. O peneiramento pode ser efetuado manualmente ou por meio de equipamentos mecânicos de peneiramento, que fornecem resultados mais reprodutíveis para uma série de medidas. O tempo ideal de peneiramento, normalmente de dez minutos, pode ser determinado experimentalmente para cada material. Se o tempo de peneiramento é muito curto, a separação das partículas é incompleta e, se muito longo, pode ocasionar um atrito exagerado das partículas, com a subsequente alteração da distribuição de seus tamanhos.

2.3.5 Cristalização com Agitação

A função dos cristalizadores é reduzir as perdas de sacarose nos méis ou melaços. Na prática o esgotamento dos xaropes compreende quatro etapas: (1) evaporar uma massa cozida à consistência máxima possível em um cozedor a vácuo, (2) resfriar a massa cozida no cristalizador para que cristalice a sacarose que permanece em solução e é recuperável, (3) re-aquecer a massa cozida fria até sua temperatura de saturação para reduzir a viscosidade e (4) separar por centrifugação os cristais dos méis esgotados. É fundamental integrar e controlar todas as etapas, com o auxílio de equipamentos e tecnologia adequados.

As águas mães nas massas cozidas finais de baixa pureza não podem ser esgotadas de maneira adequada nos cozedores, principalmente por causa da rápida diminuição da velocidade de



cristalização e as altas viscosidades dessas águas ao se aproximarem do estado de esgotamento. Por consequência, após atingir a consistência máxima possível no cozedor, a massa cozida é descarregada no cristalizador onde continua a cristalização com agitação até que as águas mões se convertam num mel consideravelmente esgotado. Porém, o esgotamento completo, é muito raro.

A cristalização em movimento é uma operação na qual se agita a massa cozida lentamente à medida que se resfria. A lenta diminuição da temperatura reduz a solubilidade e faz com que a cristalização continue. A agitação constante diminui as diferenças internas da temperatura e a sobre-saturação e assim reduz o perigo da formação de novos cristais (grão falso).

A sobre-saturação que se origina pela diminuição da solubilidade é a força impulsora da cristalização, tanto no cozedor como no cristalizador. Na operação dos cozedores, a solubilidade é reduzida evaporando-se água da solução, enquanto que nos cristalizadores a solubilidade se reduz pelo esfriamento da massa cozida. As condições de operação do cristalizador contrastam com o processo isotérmico que se efetua no cozedor, porém o mecanismo de cristalização da sacarose é o mesmo.

A velocidade de cristalização é determinada pelo grau de sobre-saturação, temperatura, área superficial dos cristais, natureza e concentração das impurezas. A viscosidade também é afetada pelos



mesmos fatores, e o limite no qual a massa cozida pode ser resfriada depende da capacidade física do cristizador para trabalhar com material de alta viscosidade. Portanto, a viscosidade é um fator dominante na tecnologia do processo.

Após a massa cozida ter reduzido a sua temperatura na mínima ótima e as águas mães terem sido praticamente esgotadas, a massa torna-se demasiadamente viscosa para atingir uma separação satisfatória dos cristais a partir dos méis por centrifugação. Como neste ponto as águas mães da massa cozida seguem sobre-saturadas, é possível reduzir a viscosidade sem que se produza uma nova dissolução dos cristais, levando-as a um estado de saturação, seja por aquecimento ou adição de água; o anterior permite uma separação mais efetiva dos cristais e os méis.

2.3.6 Efeito das Impurezas sobre a Solubilidade

O que ocorre com a morfologia do cristal se na solução de crescimento há impurezas? Esse assunto sempre despertou a curiosidade e o interesse, tanto do ponto de vista teórico quanto tecnológico, de muitos pesquisadores. Os resultados, obtidos pelos diversos pesquisadores, nem sempre foram convergentes, portanto também as interpretações de como as impurezas interagem com o cristal, nem sempre foram unívocas. O problema situa-se no fato de que as impurezas podem agir de modo diverso com a variação das condições de



crescimento (temperatura, supersaturação, concentração), podem agir nas características da solução e/ou podem interagir com a superfície das diversas fases, e, enfim podem ter efeitos sinérgicos positivos ou negativos quando estão presentes de modo concomitante na solução de crescimento. Estas impurezas também podem agir na solubilidade da sacarose, portanto é necessário avaliar o valor correto da supersaturação nas várias concentrações de impurezas.

2.4. Reologia de Fluidos Alimentícios

2.4.1 Classificação de fluidos

Os fluidos, do ponto de vista reológico, podem ser classificados em diferentes categorias. Os que obedecem à lei de Newton, isto é, aqueles fluidos cuja razão entre tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade (taxa de deformação) é constante (sem a τ_0), para determinadas condições de temperatura e pressão, sendo denominados Newtonianos. Esses são geralmente fluidos como: água, óleos, solventes orgânicos e soluções de compostos de baixo peso molecular, como a glicose, sacarose, entre outros (RAO, 1986).

Os líquidos que exibem desvio da lei de Newton são denominados não-newtonianos.

A grande maioria dos fluidos não-Newtonianos é independente do tempo e, denomina-se pseudoplástico quando a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de



deformação. Essa classe de fluidos é representada por produtos como polpas e sucos concentrados de frutas (TELIS-ROMERO, 1992, ADORNO, 1997, TELIS-ROMERO et al. 1998).

De acordo com HOLDSWORTH (1971), o comportamento pseudoplástico é explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. Em altos gradientes de velocidade, esses fluidos tendem a um comportamento Newtoniano, devido à completa orientação das cadeias ou partículas. Entretanto, para gradientes baixos de velocidade, esses fluidos também apresentam comportamento Newtoniano devido à completa distribuição ao acaso da orientação das partículas.

Uma outra categoria de fluidos não-newtonianos independentes do tempo são chamados dilatantes e exibem um comportamento oposto ao pseudoplástico, ou seja, a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação. Esses fluidos são mais raros, e podem ser representados por: méis de abelha de flores de certas espécies de eucaliptos, suspensões de areia, de amido, entre outros.

O fenômeno da dilatância é explicado pela existência, no líquido, de um sistema de partículas densamente empacotado. Se esse sistema for submetido ao cisalhamento, deverá ocorrer uma certa



separação das partículas, antes que elas comecem a deslizar umas sobre as outras. Como consequência, ocorrerá um aumento global de volume. À medida que as tensões aumentam, as partículas passam a interagir entre si, aumentando a viscosidade do sistema.

Os fluidos de Bingham também são não-Newtonianos independentes do tempo, no entanto, apresentam tensão residual, a partir da qual o fluido apresenta um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Geralmente, são soluções concentradas de polímeros ou dispersões concentradas de proteínas.

Existem também os fluidos pseudoplásticos que apresentam uma tensão residual como os fluidos de Bingham, porém apresentam um comportamento reológico semelhante ao dos pseudoplásticos após ultrapassar a tensão residual. As curvas características de cada um dos fluidos citados são apresentadas na Figura 2.5.

Os fluidos não-Newtonianos cuja viscosidade para um gradiente de velocidade constante aumenta ou diminui com o tempo são denominados reopéticos ou tixotrópicos.

Uma classe de fluidos que não se enquadra nas anteriores é a dos fluidos viscoelásticos, os quais podem agir como sólidos hookeanos ou fluidos puramente viscosos não-Newtonianos, conforme as tensões aplicadas.



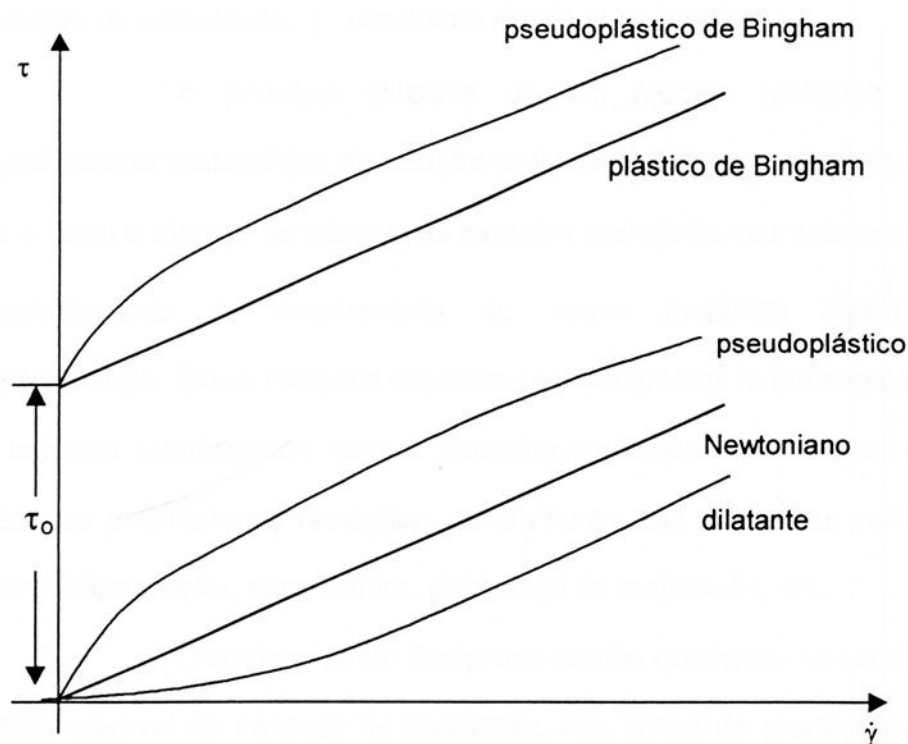


Figura 2.5 Curvas características de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos independentes do tempo (τ = tensão de cisalhamento, τ_0 = tensão residual e $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação) (CABRAL, 2000).

2.4.2 Modelos Reológicos

As medidas reológicas padrões são obtidas em equipamentos cuja geometria produz um escoamento cisalhante simples, em estado estacionário. As propriedades reológicas dos fluidos podem, em geral, ser definidas pela equação:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (2.21)$$

relacionando-se a tensão de cisalhamento, τ , aplicada ao fluido, com o gradiente de velocidade, $\dot{\gamma}$, resultante (BIRD et al., 1960).

A principal utilidade de um modelo reológico é a representação matemática da relação entre os valores experimentais de $\dot{\gamma}$ e τ . Com o avanço da ciência, os modelos reológicos que descrevem o comportamento de escoamento de novos materiais foram se aperfeiçoando. Esses modelos baseiam-se em aspectos fenomenológicos ou teóricos relacionados com a estrutura do fluido, e são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura, pH, índice de maturação, etc.

O conhecimento das propriedades reológicas de um fluido é indispensável no controle de qualidade, nas linhas de produção e no projeto e dimensionamento de equipamentos e processos. Dessa forma, é fundamental a disponibilidade de equações matemáticas entre forças de cisalhamento e deformações, para os cálculos relacionados com o projeto de tubulações, bombas, trocadores de calor, tanques de mistura, evaporadores, entre outros exemplos.

De um modo geral, os modelos reológicos são isotérmicos, já que descrevem o comportamento de um fluido a uma temperatura fixa, e os parâmetros do modelo são relacionados com a temperatura através de equações específicas. Entretanto, alguns modelos já incluem as relações com a temperatura e são conhecidos como não-isotérmicos.



Modelos sem Tensão Residual

Neste caso, dois modelos são normalmente utilizados: Newtoniano e o da Lei da Potência.

a) Modelo Newtoniano: Para fluidos Newtonianos, em determinadas condições de pressão e temperatura, a relação entre gradiente de velocidade e tensão de cisalhamento, é descrita matematicamente pela equação:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.22)$$

onde η é a viscosidade do fluido.

No caso de fluidos não-Newtonianos, a relação:

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \quad (2.23)$$

denominada viscosidade aparente passa a ser função do próprio gradiente de velocidade e/ou tensão de cisalhamento.

b) Modelo da Lei da Potência: O comportamento dos fluidos não-Newtonianos é descrito pela equação empírica de Ostwald-De-Waele, conhecida como lei da potência.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2.24)$$

onde: K = índice de consistência e n = índice de comportamento do escoamento

Neste caso, a viscosidade aparente é dada pela equação:

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.25)$$

e mostra que a viscosidade aparente é função de $\dot{\gamma}$ e/ou tensão de cisalhamento.



O parâmetro n pode assumir valores menores, iguais ou maiores que a unidade. Para o valor unitário, tem-se o caso de fluido newtoniano, com o parâmetro K igual à viscosidade. Para valores de n menores que a unidade, a viscosidade aparente decresce com o aumento do gradiente de velocidade e o fluido é caracterizado como pseudoplástico. Quando n for maior que a unidade, a viscosidade aparente aumenta com o aumento do gradiente de velocidade e o fluido é dilatante.

Modelos com Tensão Residual

Se o comportamento de um fluido não-newtoniano possui uma tensão inicial de escoamento, este não poderá ser representado pelo modelo da lei da potência. Os modelos geralmente utilizados são descritos a seguir:

- a) Modelo de Bingham: A representação matemática dos fluidos de comportamento reológico que seguem o modelo de Bingham é dada por:

$$\tau - \tau_0 = \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (2.26)$$

onde: τ_0 = tensão de cisalhamento residual e η_p = viscosidade plástica de Bingham.

- b) Modelo de Herschel-Bulkley: Análogo ao modelo de Bingham, é uma extensão do modelo da lei da potência, e é representado pela seguinte equação:

$$\tau - \tau_{0H} = K_H \dot{\gamma}^{n_H} \quad (2.27)$$



onde: τ_{oH} = tensão residual; K_H = índice de consistência; n_H = índice de comportamento do escoamento.

2.4.3 Influência da Temperatura sobre o Comportamento Reológico dos Líquidos

Durante o processamento, os alimentos fluidos são submetidos a diversas temperaturas nos evaporadores, cristalizadores, pasteurizadores e desaeradores. A temperatura exerce grande influência sobre os parâmetros reológicos desses alimentos. A viscosidade aparente pode ser representada por uma equação análoga à de Arrhenius (RAO, 1986).

$$\eta_a = \eta_\infty \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.28)$$

onde: η_∞ = constante; E_a = energia de ativação do escoamento; R = constante dos gases; T = temperatura absoluta.

Esta equação se aplica bem para líquidos apolares. Para fluidos constituídos de moléculas que interagem através de pontes de hidrogênio, dipolos, ligações covalentes, por exemplo, ocorre geralmente um desvio deste modelo devido, principalmente, à influência da temperatura (MOORE, 1972).

De acordo com EWELL (1938), o desvio dos dados experimentais em relação à equação de Arrhenius deve-se às pontes de hidrogênio e a ligações, como por exemplo, de soluções aquosas de sacarose, ácidos e polissacarídeos. Para esses fluidos, quanto maior a

temperatura, menor o número de ligações intermoleculares e menor a força dessas ligações devido ao aumento no grau de dissociação. Essas transformações tendem a diminuir a viscosidade dos líquidos cuja interação é devido exclusivamente às forças intermoleculares indiretas (Van der Waals, forças dipolares e repulsivas).

De maneira geral, um aumento na temperatura resulta na diminuição do valor do índice de consistência (K), enquanto que o índice de comportamento do fluido (n) é pouco afetado (TELIS-ROMERO, 1992). Os modelos reológicos, combinados com a equação de Arrhenius, apresentam uma relação entre $\dot{\gamma}$, τ , energia de ativação e temperatura, e são úteis na aplicação de cálculos de operações de troca de calor.

Para o caso de fluidos não-newtonianos que obedecem à lei da potência (Eq. 2.24), o efeito da temperatura é incorporado pelo uso da equação de Arrhenius descrita a seguir:

$$\tau = [K_T \exp(E_K/RT)] \dot{\gamma}^{\bar{n}} \quad (2.29)$$

onde:

$\bar{n}$ = valor médio do índice de comportamento do escoamento (n), da lei da potência.

K_T = índice de consistência ($\text{Pa.s}^{\bar{n}}$)

E_K = energia de ativação (cal/mol K).

Essa equação foi empregada com sucesso, para o estudo reológico de purê de goiaba (VITALI e RAO, 1982).



2.4.4 Influência da Concentração de Sólidos Solúveis sobre o Comportamento Reológico dos Líquidos

A viscosidade torna-se maior com o aumento da concentração de sólidos solúveis, e deve-se a dois aspectos interdependentes. O primeiro diz respeito à redução de fluido para a “lubrificação” intermolecular, de tal forma que aumenta o atrito. O outro aspecto relaciona-se com a formação de hidratos pelos íons e moléculas, pois, em altas concentrações, o solvente não é mais suficiente para saturar todas as moléculas, e essas formam agregados. Esses dois aspectos somam-se, introduzindo um rápido aumento da viscosidade, como ocorre em soluções de sacarose (AHMAD e WILLIAMS, 1999).

A dependência da viscosidade aparente com a concentração de sólidos solúveis pode ser representada por dois diferentes tipos de relações matemáticas. A primeira é escrita na forma potencial:

$$\eta_a = \eta_{\infty}' c^{a_1} \quad (2.30)$$

onde: c = concentração de sólidos solúveis em °Brix

η_{∞}' e a_1 = parâmetros da equação (2.30)

A segunda, do tipo exponencial, é apresentada por GENOTELLE (1978) para representar o comportamento de soluções de sacarose na faixa de 0 a 85°Brix:

$$\eta_a = \eta_{\infty}'' \exp(b_1.N) \quad (2.31)$$

onde: η_{∞}'' e b_1 = parâmetros da equação



N = concentração molar de sólidos solúveis

A viscosidade aparente de soluções que contêm açúcar aumenta rapidamente nas altas concentrações, uma vez que as moléculas de sacarose formam agregados hidratados em altas concentrações e baixas temperaturas, diminuindo a quantidade de água livre disponível. Com o aumento da temperatura, esses agregados são destruídos rapidamente, diminuindo de modo acentuado a viscosidade aparente. Como resultado, a viscosidade varia bastante com a temperatura em altas concentrações, indicando uma alta energia de ativação, sendo menor quando a concentração diminui.

2.4.5 Influência do Teor de Sólidos Insolúveis sobre o Comportamento Reológico dos Líquidos

As partículas insolúveis desempenham um importante papel no comportamento reológico de suspensões, modificando as características de escoamento dos fluidos, aumentando a viscosidade aparente e, dependendo da concentração, conferindo-lhes tensão residual.

Existem vários trabalhos que tratam do estudo do comportamento reológico de suspensões de partículas rígidas de características definidas, geralmente num meio Newtoniano (GINER et al., 1996; FURUTA e MAEDA, 1999). Estes trabalhos mostram que as partículas suspensas introduzem um comportamento não-newtoniano e



uma tensão residual no sistema. Esse comportamento é influenciado por um grande número de fatores, como concentração do material em suspensão, distribuição de tamanhos, formato de partículas, efeitos eletroviscosos, efeitos de superfície, espessantes, envelhecimento e histórico da suspensão, etc.

Para o caso da reologia de alimentos líquidos, não há uma teoria geral para predizer o comportamento de suspensões para quaisquer concentrações de partículas suspensas, devido à complexidade desses sistemas. O comportamento de suspensões concentradas é geralmente descrito por relações não-lineares entre a viscosidade relativa (relação entre a viscosidade aparente da suspensão e a viscosidade do meio dispersante) e a concentração volumétrica das partículas (VITALI, 1981).

HOLDSWORTH (1971) afirmou que a temperatura possui um pequeno efeito sobre as propriedades de escoamento de suspensões, além disso, mostrou que a energia de ativação decresce com o aumento da concentração de partículas suspensas. Dessa forma, os valores mais altos de energia de ativação são obtidos com sucos concentrados clarificados de várias frutas e com soluções de sacarose concentradas, e os mais baixos com purês de frutas que possuem um alto teor de polpa.

Para purês de frutas que exibem comportamento pseudoplástico, HOLDSWORTH (1971) concluiu que existe uma relação



direta entre o índice de comportamento do escoamento que segue a lei da potência (n) e a energia de ativação.

2.5. Equipamentos de Medida dos Parâmetros Reológicos

A determinação dos parâmetros reológicos fundamentais de um material independe do instrumento nos quais são medidos, já que a utilização de diferentes instrumentos fornece os mesmos resultados. Este é um conceito ideal, e a utilização de diferentes instrumentos raramente fornece resultados idênticos, porém, a idéia é que se possa distinguir as propriedades verdadeiras dos materiais, da caracterização subjetiva dos mesmos (empírica e geralmente dependente do instrumento, entretanto, freqüentemente útil). Exemplos de instrumentos que fornecem resultados subjetivos incluem (STEFFE, 1996): Farinógrafo, Extensógrafo, Viscoamilógrafo, Consistômetro Bostwick, entre outros.

Instrumentos comuns, capazes de medir os parâmetros reológicos fundamentais de alimentos fluidos ou semi-sólidos, podem ser colocados em duas categorias gerais (Fig. 2.6): do tipo rotacional e tubular. Muitos desses equipamentos são disponíveis comercialmente, outros são facilmente fabricados. Os custos variam desde os mais baratos, como os viscosímetros capilares de vidro, até os instrumentos rotacionais de maior custo, capazes de medir as propriedades dinâmicas e as diferenças das tensões normais.



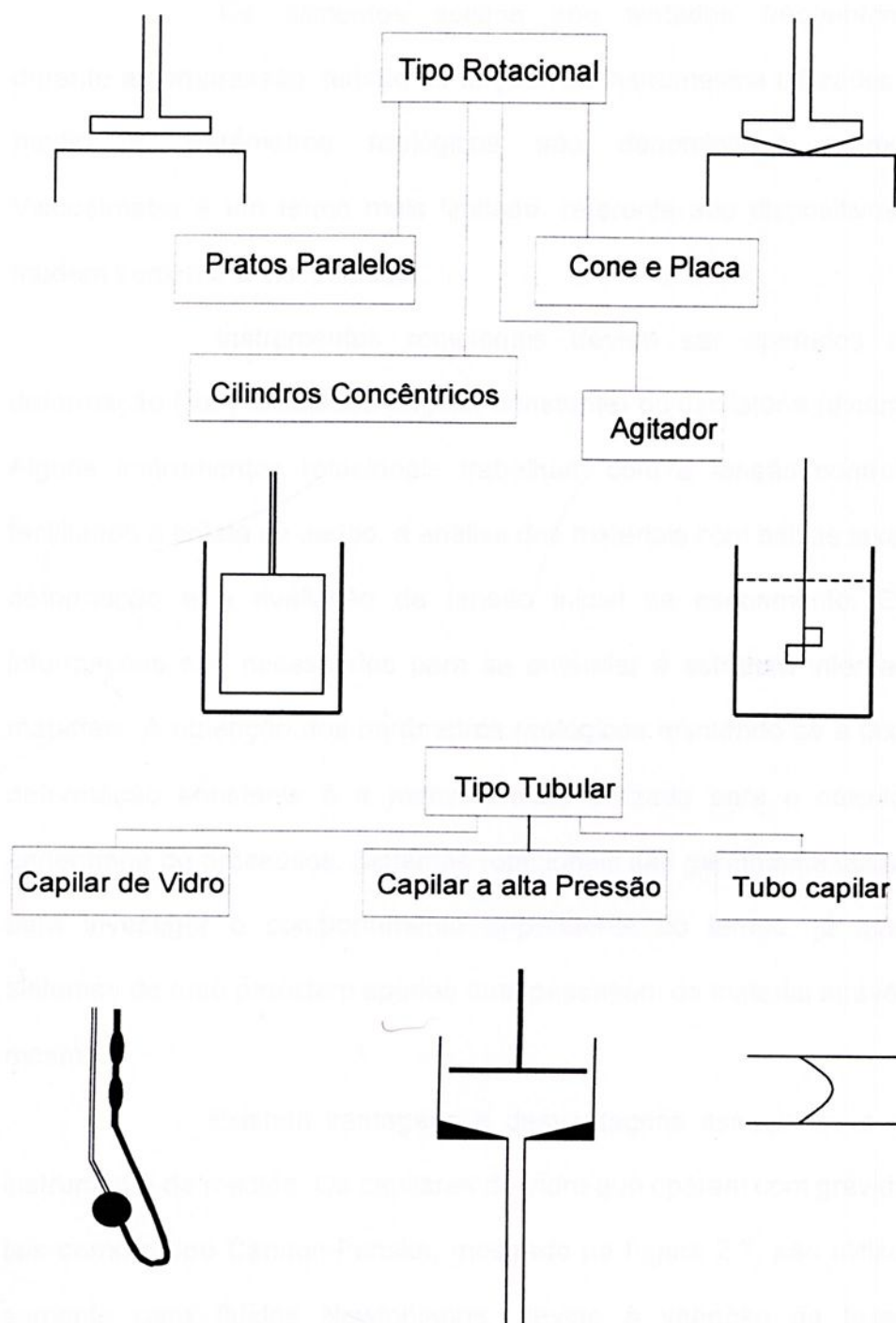


Figura 2.6 Instrumentos reológicos divididos em duas categorias: tipo rotacional e tubular (STEFFE, 1996).

Os alimentos sólidos são testados freqüentemente durante a compressão, tensão ou torção. Os instrumentos utilizados para medir os parâmetros reológicos são denominados reômetros. Viscosímetro é um termo mais limitado, referente aos dispositivos que medem somente a viscosidade.

Instrumentos rotacionais devem ser operados numa deformação fixa (velocidade angular constante) ou oscilatória (dinâmico). Alguns instrumentos rotacionais trabalham com a tensão controlada, facilitando a coleta de dados, a análise dos materiais com baixas taxas de deformação e a avaliação da tensão inicial de escoamento. Essas informações são necessárias para se entender a estrutura interna dos materiais. A obtenção dos parâmetros reológicos mantendo-se a taxa de deformação constante é a maneira mais utilizada para o cálculo na engenharia de processos. Sistemas rotacionais são geralmente utilizados para investigar o comportamento dependente do tempo, já que os sistemas de tubo permitem apenas uma passagem do material através do mesmo.

Existem vantagens e desvantagens associadas a cada instrumento de medida. Os capilares de vidro que operam com gravidade, tais como o tipo Cannon-Fenske, mostrado na Figura 2.7, são utilizados somente para fluidos Newtonianos, devido à variação da taxa de cisalhamento durante a descarga. A vantagem do reômetro de tubo capilar é que pode operar com altas tensões de cisalhamento e altas



taxas de deformação. Os sistemas de cone e placa são limitados para taxas moderadas de deformação, porém os cálculos (para cone de ângulos pequenos) são relativamente simples. Reômetros tubulares e de turbina são melhores para trabalhar com partículas grandes em suspensão quando comparados com os reômetros de cone e placa ou de placas paralelas. Problemas associados ao escorregamento e com materiais sensíveis à degradação estrutural podem ser minimizados com a utilização de reômetros de turbina. Os reômetros tubulares podem ser construídos para serem operados com condições semelhantes às da produção.

2.6 Reômetro de Agitador

Vários trabalhos têm sido realizados sobre reômetros de agitador. A técnica é muito utilizada para materiais biológicos que não reagem, porém também é aplicável na reologia de cimento fresco (TATTERSAL and BANFILL, 1983), e em estudos químico-reológicos envolvendo gelatinização de amido (DOLAN and STEFFE, 1990). O reômetro de agitador pode ser muito útil ao engenheiro de alimentos na avaliação de fluidos de estrutura complexa que exibem escorregamento, comportamento dependente do tempo e aqueles que apresentam partículas grandes ou com problemas de partículas que sedimentam. Alguns conceitos, como o método da viscosidade "matching" para determinar a constante do reômetro de agitador, são úteis para



desenvolver modelos que simulem a história do cisalhamento encontrado em equipamentos complexos de processamento de alimentos, como trocadores de calor de superfícies raspadas.

Um tipo não usual de reômetro de agitador, conhecido como reômetro de hélice helicoidal foi proposto por KRAYNIK et al. (1984) e utilizado com sucesso para produtos de tomate. O instrumento consiste de uma hélice helicoidal em um compacto cilindro de ajuste e assemelha-se a uma hélice individual com uma descarga compacta. A rotação da hélice mantém as partículas em suspensão e as propriedades reológicas são correlacionadas com a perda de pressão em todo o processo. Este reômetro não é disponível comercialmente, mas possui um potencial de aplicações futuras na viscometria on-line (STEFFE, 1996).

Nos últimos anos, avanços significativos têm sido realizados em reômetros de agitador comerciais e os processos envolvidos.

2.6.1. Agitação comercial

Os termos agitação, mistura e dispersão são algumas vezes utilizados inadequadamente. Agitação pode ser definida como uma operação unitária que envolve dois ou mais materiais diferentes para obter uma homogeneidade desejada. É acompanhada normalmente por agitação mecânica a qual produz o movimento no material sendo processado.



Na agitação, um agitador induz o material a escoar fornecendo forças inerciais ao fluido, o qual, se não depender significativamente das forças viscosas, causa movimento no fluido a uma determinada distância do agitador. Quando os materiais são tão viscosos de tal maneira que o fluido não causa convecção ao longo do agitador, a mistura é acompanhada pelo movimento global do material devido ao deslocamento físico causado pelo agitador.

Agitadores para fluidos com baixas viscosidades podem ser divididos em duas amplas classes: agitadores de escoamento axial e agitadores de escoamento radial. Com agitadores de escoamento axial, tais como hélice marina e turbina de palhetas inclinadas, o movimento é realizado de cima para baixo. Os agitadores de escoamento radial, incluindo turbinas de palhetas curvas e planas, são de extrema eficiência para caldos de fermentação. Agitador tipo âncora são comumente utilizados para materiais altamente viscosos.

2.6.2 Consumo de Potência em Mistura de Líquidos

Agitação é uma operação unitária complexa que dificilmente possui tratamento analítico. A maioria dos estudos teóricos e práticos sobre este tópico tem resultado a partir de análises dimensionais e teoria da similaridade (GUPTA, 1984). A teoria mais comum utilizada é a do teorema dos π 's de Buckingham.



A prática da engenharia de alimentos depende, muitas vezes, de correlações empíricas que são constituídas por grupos adimensionais de variáveis elevadas a diversas potências.

Na agitação, a análise adimensional mostra que o número de potência é uma função de diversas variáveis adimensionais:

$$N_{Po} = f(N_{Re,l}, N_{Fr}, N_{We}, N_{Wi}, d/D, \text{Número geométrico adimensional}) \quad (2.32)$$

onde:

$$\text{Número de potência} = N_{Po} = \frac{P}{\rho \Omega^3 d^5} \quad (2.33)$$

$$\text{Número de Reynolds do Agitador} = N_{Re,l} = \frac{\rho \Omega d^2}{\mu} \quad (2.34)$$

$$\text{Número de Froude} = N_{Fr} = \frac{\Omega^2 d}{g} \quad (2.35)$$

$$\text{Número de Weber} = N_{We} = \frac{\Omega^2 d^3 \rho}{\sigma_{st}} \quad (2.36)$$

$$\text{Número de Weissenberg} = N_{Wi} = \left(\frac{\Psi_1}{\eta} \right) \Omega \quad (2.37)$$

Potência é igual ao produto do torque e a velocidade angular: $P=M\Omega$. η e Ψ_1 são a função viscosidade e o primeiro coeficiente da tensão normal, respectivamente (STEFFE, 1996). Numerosos números adimensionais geométricos podem ser considerados para um típico agitador (Fig. 2.8); d/D ($Z_1 + Z_2 + h$)/ d , Z_1/d , Z_2/d , h/d , W/d , número de

palhetas da turbina, distância entre palhetas e número de chicanas. Para ser consistente com trabalhos anteriores de reômetros rotacionais, a velocidade angular é dada em unidades de radianos por segundo (rad/s) ao invés de revoluções por segundo (rev/s), as quais são freqüentemente utilizadas em pesquisas envolvendo reômetros rotacionais.

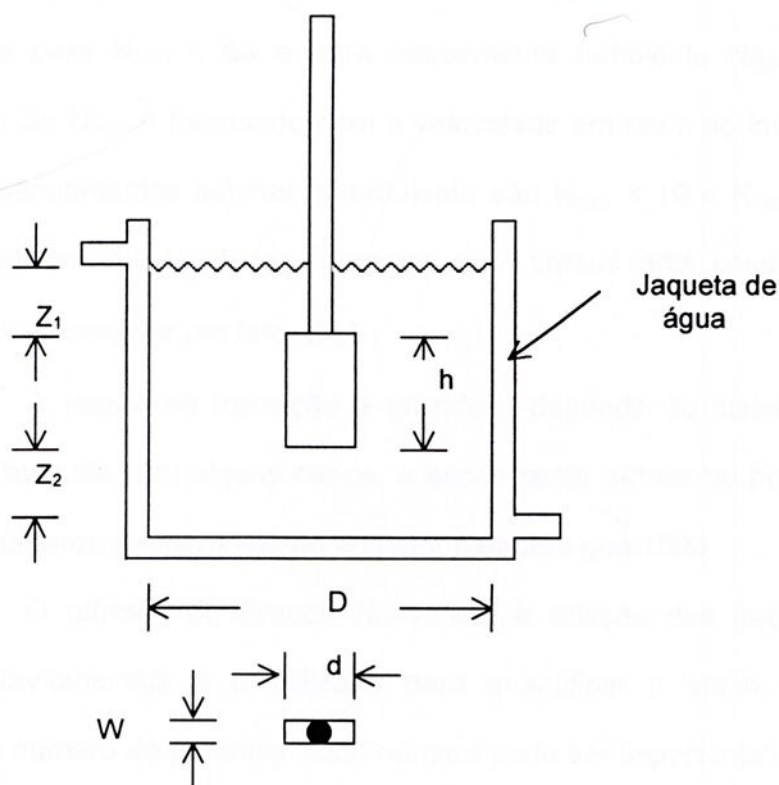


Figura 2.7 Reômetro tipo de turbina com camisa termostática para controlar a temperatura.

Em sistemas geometricamente similares, a Equação (2.32) pode ser simplificada para:

$$N_{Po} = f(N_{Re,l}, N_{Fr}, N_{We}, N_{Wi}) \quad (2.38)$$

onde o número de potência N_{Po} representa a relação da força aplicada à força inercial de oposição. O número de Reynolds do agitador ($N_{Re,l}$) representa a relação de forças inerciais e forças viscosas de oposição no sistema agitado e define escoamento laminar, de transição e turbulento no recipiente agitado. Normalmente, assume-se que o escoamento laminar existe para $N_{Re,l} < 63$ e para escoamento turbulento $N_{Re,l} > 63.000$. [Nota: Se $N_{Re,l}$ é formulado com a velocidade em rev/s ao invés de rad/s, os escoamentos laminar e turbulento são $N_{Re,l} < 10$ e $N_{Re,l} > 10.000$, respectivamente. Unidades diferentes, rev/s versus rad/s, causam diferenças nos valores por um fator 2π .]

A região de transição é grande e depende do sistema particular em questão. Em alguns casos, o escoamento turbulento pode ocorrer com números de Reynolds do agitador menores que 1900.

O número de Froude N_{Fr} reflete a relação das forças inerciais e gravitacionais e é utilizado para quantificar o efeito de vorticidade no número de potência. Este número pode ser importante em sistemas sem chicanas operando em altos Reynolds do agitador, porém pode ser ignorada em baixas velocidades, e em sistemas com chicanas. O número de Weber N_{We} representa a relação das forças inerciais e as forças de tensão superficial. Deve ser considerado em sistemas onde efeitos interfaciais são importantes tais como os encontrados em dispersões bifásicas. O comportamento viscoelástico é caracterizado pelo

número de Weissenberg (N_{Wi}) definido como a relação do coeficiente da tensão normal primária vezes a velocidade angular dividida pela função viscosidade aparente.

Com fluidos monofásicos operando em baixas velocidades, ou em sistemas com chicanas, o número de potência pode ser expresso somente em função do número de Reynolds do agitador:

$$N_{Po} = f(N_{Re,l}) \quad (2.39)$$

ou

$$\frac{P}{\rho \Omega^3 d^5} = f\left(\frac{d^2 \Omega \rho}{\mu}\right) \quad (2.40)$$

Uma relação geral pode ser encontrada como segue:

$$\frac{P}{\rho \Omega^3 d^5} = A \left(\frac{d^2 \Omega \rho}{\mu} \right)^B \quad (2.41)$$

onde A e B dependem da geometria do sistema e do regime do escoamento durante a agitação. $B = -1$ quando $N_{Re,l} < 63$, e $B = 0$ quando $N_{Re,l} > 63.000$. Os valores de A e B na região intermediária dependem da região intermediária do sistema particular de mistura em estudo.

Curvas de número de potência em função do número de Reynolds do agitador são independentes da escala e só dependem da geometria do sistema. Quando uma curva de potência é determinada para uma configuração particular, essa pode ser utilizada para determinar a potência requerida para diferentes velocidades do agitador e diversos líquidos com diferentes viscosidades e densidades (STEFFE, 1996).

2.6.3 Reômetro de Turbina para Fluidos Representados pelo Modelo de Ostwald-De Waele

Reômetros de turbina utilizando agitadores de pás ou de bandeira tem sido muito utilizados para determinar parâmetros reológicos de fluidos pseudoplásticos representados pelo modelo de Ostwald-De Waele (CASTELL-PEREZ and STEFFE, 1990; 1992). Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para determinar parâmetros reológicos de fluidos úteis em aplicações de controle de qualidade e dimensionamento de equipamentos. Este tipo de equipamento é útil para determinar parâmetros reológicos de suspensões como caldos de fermentação e sorvetes.

2.6.4 Consumo de Potência e Taxa de Deformação Média

Reometria de mistura é uma importante ferramenta para investigar fluidos Ostwald-De Waele. Primeiramente as equações são desenvolvidas considerando fluidos Newtonianos em regime laminar ($N_{Re,l} < 63$). Quando N_{We} , N_{Wi} e N_{Fr} podem ser desprezados (tensão superficial, elasticidade e efeitos de vorticidade insignificantes), a equação do consumo de potência (Eq. 2.41) pode ser escrita como:

$$N_{Po} = \frac{A}{N_{Re,l}} \quad (2.42)$$

ou, substituindo as equações (2.33) e (2.34) em (2.42) tem-se:

$$\frac{P}{\rho \Omega^3 d^5} = \frac{A \mu}{d^2 \Omega \rho} \quad (2.43)$$



A Equação (2.43) pode ser utilizada para fluidos Ostwald-De Waele ($\tau = K \dot{\gamma}^n$) se a viscosidade do fluido Newtoniano (μ) for substituída por uma viscosidade aparente ($\mu_a = K \dot{\gamma}_a^{n-1}$) determinada numa taxa de deformação média ($\dot{\gamma}_a$) definida como:

$$\dot{\gamma}_a = \Xi \Omega \quad (2.44)$$

onde Ξ é a constante do reômetro de turbina tendo unidades de 1/rad (unidades de 1/rev são encontradas em alguns trabalhos publicados). Ξ é única para qualquer sistema físico particular e deve ser determinada a partir de dados experimentais.

Substituindo $P=M\Omega$ e $\mu = \eta_a$ na Equação (2.43), obtém-se uma relação entre o torque (M) e a velocidade angular (Ω).

$$M = A\eta_a d^3 \Omega \quad (2.45)$$

Combinando as equações (2.44) e (2.45) e substituindo $\sigma = \eta_a \dot{\gamma}_a$, resulta na tensão de cisalhamento:

$$\sigma = \frac{M \Xi}{A d^3} \quad (2.46)$$

Na reometria de mistura, o método do coeficiente angular é utilizado para determinar Ξ e A.



3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção das Sementes para a Cristalização

As sementes utilizadas como inóculo nas soluções para induzir o processo de cristalização foram obtidas a partir do peneiramento do produto comercial. Realizou-se o peneiramento de açúcar refinado, da marca Guarani, cuja análise granulométrica foi de extrema importância para o estudo da cinética de crescimento dos cristais. Nestes experimentos, foi determinada a dimensão linear da partícula, L_p , dada pela média das aberturas de duas peneiras consecutivas. A classificação foi realizada com massa de aproximadamente 1kg em conjunto de peneiras Tyler, submetidas à agitação por 10 minutos sob condição de vibração máxima da escala do agitador (Granutest). Neste método, as peneiras foram empilhadas, de modo que sobre uma peneira estava outra de furos maiores. Na peneira do fundo, foi colocada uma bandeja cega. A amostra previamente pesada foi colocada na peneira do topo, a qual foi devidamente tampada e submetida a um aparelho vibratório. O movimento vibratório deve ser constante, uma vez que a agitação do conjunto influencia a eficiência do ensaio. O movimento das peneiras faz com que as partículas passem através delas, até que a abertura seja pequena demais e a partícula fica então retida. A determinação da fração retida em cada peneira foi realizada após o ensaio. Vale ressaltar que



somente a amostra que passou pela peneira de número 6 ($d = 3,327$) foi utilizada nos experimentos, sendo descartadas as que ficaram retidas.

A equação utilizada para determinação do diâmetro, ou neste caso específico, comprimento característico médio L_p é dada por:

$$L_p = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{L_{pi}}} \quad (3.1)$$

onde: x_i é a fração da amostra retida na peneira i e L_{pi} é o comprimento característico médio ou diâmetro médio entre as peneiras i e $i - 1$ dado por:

$$L_{pi} = \frac{(L_{pi} + L_{pi-1})}{2} \quad (3.2)$$

As equações utilizadas para determinação da distribuição de tamanho da partícula foram (STEFFE, 1996):

Equação de Rossin – Rammler

$$P(L_{pi}) = \exp \left[- \left(\frac{L_{pi}^n}{b} \right) \right] \quad (3.3)$$

Equação de Gaudin

$$P(L_{pi}) = \left(\frac{L_{pi}}{b_1} \right)^{n_1} \quad (3.4)$$

Equação de Gaudin – Melloy

$$P(L_{pi}) = 1 - \left[1 - \left(\frac{L_{pi}}{b_2} \right)^{n_2} \right] \quad (3.5)$$

Equação de probabilidade e logarítmica

$$P(L_{pi}) = \text{erf} \left[\frac{\ln \left(\frac{L_{pi}}{b_3} \right)}{b_4} \right] \quad (3.6)$$

Sendo que n , n_1 , n_2 , b , b_1 , b_2 , b_3 e b_4 são constantes empíricas a serem determinadas e $P(L_{pi})$ é a distribuição cumulativa, ou seja, a porcentagem de partículas que possuem tamanho menor que L_{pi} . L_{pi} é o diâmetro ou abertura da peneira em metros.

3.1.1 Massa Adequada de Sementes

A adição de sementes sobre as quais se deposita o soluto durante a cristalização é bastante associada com o desempenho dos cristalizadores em batelada. Na situação idealizada de cristalização por resfriamento programado, de maneira que a supersaturação permanece constante durante a operação, é possível determinar a massa ótima de sementes, m_o , com tamanho L_{po} , que propicia um incremento de massa Δm no cristal, ou seja:

$$m_o = \frac{L_{po}^3}{L_f^3 - L_{po}^3} \Delta m \quad (3.7)$$

onde L_f é a dimensão representativa do tamanho dos cristais produzidos durante a operação.

Caso seja utilizado um valor menor que a quantidade limite de sementes, o tamanho médio do produto cristalino irá decrescer



devido à ocorrência de nucleação. Quando um número exagerado de sementes for utilizado, o tamanho final do cristal será menor devido à competição de incorporação do soluto pela grande população de cristais (NYVLT, 1982).

A semeadura deve ser efetuada ao alcançar supersaturação suficiente para operar na região metaestável, para evitar que ocorra a dissolução das sementes e a nucleação primária, o que prejudica o desenvolvimento dos cristais.

No processo industrial de cristalização de sacarose, os melhores resultados são obtidos quando a semeadura é efetuada com uma massa de pó de sacarose, muito fina, gerada em pequenos moinhos de esferas de aço, onde a moagem é efetuada no meio de um fluido orgânico que não dissolve a sacarose, como álcool isopropílico, álcool etílico e benzina. O tamanho médio das sementes preparadas por este método é de $4,5 \mu\text{m}$ (HUGOT, 1977). Normalmente, trabalha-se com um coeficiente de supersaturação para adição das sementes entre 1,25 e 1,40 (HUGOT, 1977).

Na cristalização, deve-se recorrer à prática experimental para determinar a quantidade adequada de sementes de um tamanho inicial, para produção de cristais em uma faixa de tamanho desejada. Baseado nas dimensões do cristalizador e de experimentos preliminares, foi previsto um aumento idealizado de 50% no seu comprimento característico, e variação da massa de 200g.



3.1.2 Separação dos Cristais

A separação dos cristais de sacarose, formada no processo de cristalização da fase líquida, foi efetivada pela técnica de lavagem com etanol 75°GL, seguida de lavagem com etanol 96°GL, precedida da centrifugação em centrífuga de cubetas (Marca Fanem modelo 215). Esta técnica foi baseada no trabalho realizado por Pereira e FINZER (1997) com cristalização de sacarose utilizando um leite vibro-jorrado. Após a centrifugação dos cristais, fez-se a filtração a vácuo dessa massa de cristais, para em seguida serem levados à estufa para secagem, à qual foi conduzida na temperatura de 50°C.

3.1.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica dos cristais de sacarose obtidos nos ensaios de cristalização foi realizada por peneiramento. Os cristais provenientes do tratamento das amostras foram classificados em conjunto de peneiras de padrão Taylor. A série de pequenas peneiras citadas é apresentada na Tabela 3.1. Em todos os casos as peneiras foram submetidas à agitação por 10 minutos sob condição de vibração máxima na escala do agitador (Granutest).



Tabela 3.1 Especificação das peneiras utilizadas para a análise granulométrica dos cristais, onde L_{pi} é o comprimento característico.

Peneira	Abertura (m.10 ³)	Peneira	L_{pi} (m.10 ³)
8	2,362	+ 8	$\geq 2,362$
12	1,397	- 8 + 12	1,880
14	1,168	- 12 + 14	1,283
16	0,991	- 14 + 16	1,080
20	0,833	- 16 + 20	0,912
28	0,589	- 20 + 28	0,711
35	0,417	- 28 + 35	0,503

3.2 Procedimento para os Ensaios de Cristalização

Os experimentos de cristalização foram realizados utilizando-se um cristalizador que consiste de um recipiente de 870 ml equipado com um agitador tipo turbina de 6 pás do tipo Rushton e 4,8 cm de diâmetro. O agitador é adaptado na haste com um reômetro rotacional de cilindros concêntricos marca Rheotest 2.1, como mostra a Figura 3.1. Por essa razão, o agitador fica adaptado num dispositivo que permite a sua variação de 0.028 a 243 rpm e é equipado com uma camisa termostática situada ao redor do recipiente e em cujo interior circula uma solução de etanol/água para resfriamento ou aquecimento do fluido. Este banho possui um dispositivo de controle para se programar o resfriamento do cristalizador.

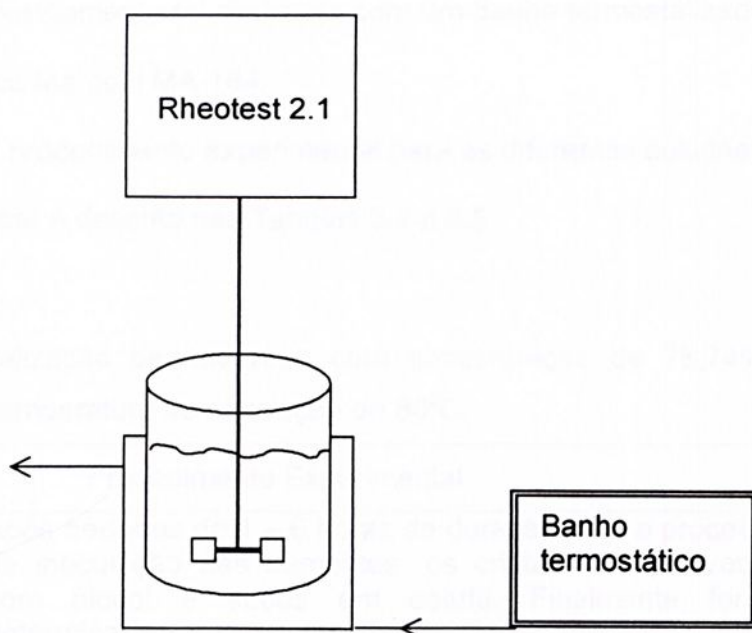


Figura 3.1. Reo-cristalizador

Os ensaios de cristalização foram realizados utilizando uma solução aquosa de sacarose de massa total de 640 g e concentração de 78,74% referente à temperatura de saturação de 80°C, sendo preparada no próprio cristalizador onde atingiu a temperatura de 114°C. Por resfriamento, esta atingiu a temperatura de 60°C e o valor do coeficiente de saturação (S) foi:

$$S = \frac{C(100 - C^*)}{C^*(100 - C)} = \frac{78,74 \cdot (100 - 74,20)}{74,20 \cdot (100 - 78,74)} = 1,2878$$

A partir desse instante, 100 g de sementes de dimensão $L_s = 0,277 \times 10^{-3}$ m foram inoculadas na solução. O agitador operou a 121,5 rpm, a taxa de resfriamento foi de 3°C/h e a temperatura final foi de

42°C. A taxa de resfriamento foi realizada com um banho termostatzado programável marca Marconi MA-184.

O procedimento experimental para as diferentes soluções saturadas de açúcar é descrito nas Tabelas 3.2 a 3.5:

Tabela 3.2 Cristalização de sacarose com concentração de 78,74% referente à temperatura de saturação de 80°C.

Procedimento Experimental	
Ensaio A	Após períodos de 1 – 6 horas de duração para o processo de inoculação das sementes, os cristais foram lavados com álcool e secos em estufa. Finalmente foram determinadas as suas dimensões por peneiramento.
1a, 2a e 3a	Processo de inoculação das sementes: 1 hora
4a, 5a e 6a	Processo de inoculação das sementes: 2 horas
7a, 8a e 9a	Processo de inoculação das sementes: 3 horas
10a, 11a e 12a	Processo de inoculação das sementes: 4 horas
13a, 14a e 15a	Processo de inoculação das sementes: 5 horas
16a, 17a e 18a	Processo de inoculação das sementes: 6 horas

Tabela 3.3 Cristalização de sacarose de uma solução com concentração de 72% de sacarose e 6,74% de frutose.

Procedimento Experimental	
Ensaio B	Após períodos de 1 – 6 horas de duração para o processo de inoculação das sementes, os cristais foram lavados com álcool e secos em estufa. Finalmente foram determinadas as suas dimensões por peneiramento.
1b, 2b e 3b	Processo de inoculação das sementes: 1 hora
4b, 5b e 6b	Processo de inoculação das sementes: 2 horas
7b, 8b e 9b	Processo de inoculação das sementes: 3 horas
10b, 11b e 12b	Processo de inoculação das sementes: 4 horas
13b, 14b e 15b	Processo de inoculação das sementes: 5 horas
16b, 17b e 18b	Processo de inoculação das sementes: 6 horas

Tabela 3.4 Cristalização de sacarose de uma solução com concentração de 72% de sacarose e 6,74% de glicose.

Procedimento Experimental	
Ensaio C	Após períodos de 1 – 6 horas de duração para o processo de inoculação das sementes, os cristais foram lavados com álcool e secos em estufa. Finalmente foram determinadas as suas dimensões por peneiramento.
1c, 2c e 3c	Processo de inoculação das sementes: 1 hora
4c, 5c e 6c	Processo de inoculação das sementes: 2 horas
7c, 8c e 9c	Processo de inoculação das sementes: 3 horas
10c, 11c e 12c	Processo de inoculação das sementes: 4 horas
13c, 14c e 15c	Processo de inoculação das sementes: 5 horas
16c, 17c e 18c	Processo de inoculação das sementes: 6 horas

Tabela 3.5 Cristalização de sacarose de uma solução com concentração de 76% de sacarose e 2,74% de dextrana.

Procedimento Experimental	
Ensaio D	Após períodos de 1 – 6 horas de duração para o processo de inoculação das sementes, os cristais foram lavados com álcool e secos em estufa. Finalmente foram determinadas as suas dimensões por peneiramento.
1d, 2d e 3d	Processo de inoculação das sementes: 1 hora
4d, 5d e 6d	Processo de inoculação das sementes: 2 horas
7d, 8d e 9d	Processo de inoculação das sementes: 3 horas
10d, 11d e 12d	Processo de inoculação das sementes: 4 horas
13d, 14d e 15d	Processo de inoculação das sementes: 5 horas
16d, 17d e 18d	Processo de inoculação das sementes: 6 horas

As análises foram realizadas em triplicatas devido à dispersão, cuja ocorrência é comum no processo de cristalização.

3.3 Reologia de Fluidos Padrão Utilizados na Determinação das Constantes do Reômetro de Turbina

Os fluidos pseudoplásticos de comportamento reológico conhecido utilizados nos experimentos foram soluções aquosas de dois polímeros amplamente utilizados como aditivos na indústria de alimentos; goma xantana e carboximetilcelulose. Essas soluções foram preparadas dissolvendo-se goma xantana de grau alimentar (Star & Art) e carboximetilcelulose (Sigma, Chemical Co.).

Além disso, foram utilizados os seguintes fluidos comerciais: Pasta de dentes da marca Tandy sabor Uva e mel Karo.



3.3.1 Reômetro Rotacional de Cilindros Concêntricos

Os parâmetros reológicos dos fluidos foram determinados utilizando-se um reômetro rotacional de cilindros concêntricos, com sistema Searle marca Rheotest 2.1. Este equipamento possui um dispositivo que permite a variação da velocidade de rotação do cilindro interno de 0.028 a 243 rpm.

O reômetro é equipado com uma camisa termostática que envolve cilindro externo e em cujo interior circula uma solução de etanol/água para resfriamento ou aquecimento do fluido. A temperatura da amostra foi mantida constante durante cada experimento com o auxílio de um banho termostático. O equipamento possui vários sistemas de medidas que diferem entre si no raio do cilindro interno (R_b). A Figura 3.2 ilustra o sistema de cilindros concêntricos deste equipamento. O sistema utilizado foi o denominado S1, que serve para medir parâmetros reológicos de fluidos com viscosidade aparente média. Estes cilindros são de aço inoxidável e a relação entre o raio do copo (R_c) e o raio do cilindro interno (R_b) é 1,02 para o sistema S1. A quantidade de amostra para o ensaio varia de acordo com o cilindro interno a ser utilizado, sendo de 25 ml para o sistema S1.

Após o cilindro de medição ter sido acoplado ao reômetro, a amostra foi introduzida vagarosamente no copo do cilindro externo e este também conectado ao equipamento. O sistema ficou em repouso por aproximadamente 30 minutos para o equilíbrio da temperatura da



amostra. Iniciaram-se então as medidas reológicas, variando-se a velocidade de rotação de forma crescente e, em seguida, decrescente. Os valores das leituras para as velocidades crescentes não foram diferentes dos valores observados para velocidades decrescentes, verificando-se assim a não dependência do tempo.

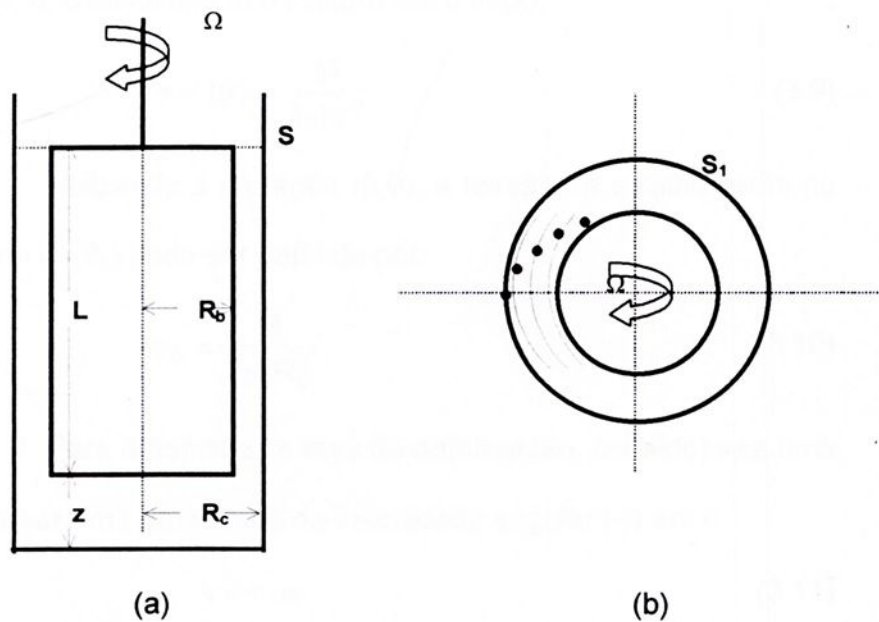


Figura 3.2 Reômetro rotacional de cilindros concêntricos: a) Vista lateral; b) Vista superior.

3.3.2 Determinação da Tensão de Cisalhamento e Taxa de Deformação

Quando o cilindro gira numa velocidade constante e o copo é estacionário, o instrumento mede o torque requerido para manter

constante a velocidade angular do cilindro interno (Ω). A oposição ao torque (M) é devido à tensão de cisalhamento (σ) exercida sobre o cilindro interno pelo fluido. Um balanço de forças leva a:

$$M = 2\pi r h r \sigma = 2\pi h r^2 \sigma \quad (3.8)$$

onde r está localizado em qualquer posição do fluido, $R_b \leq r \leq R_c$.

Pela equação (3.8), observa-se que a tensão de cisalhamento, σ , diminui desde o cilindro até o copo:

$$\sigma = f(r) = \frac{M}{2\pi h r^2} \quad (3.9)$$

Utilizando a equação (3.9), a tensão de cisalhamento no cilindro interno ($r=R_b$) pode ser definida por:

$$\sigma_b = \frac{M}{2\pi h R_b^2} \quad (3.10)$$

Para determinar a taxa de deformação, considera-se uma velocidade linear em r em termos da velocidade angular (ω) em r :

$$v = r \cdot \omega \quad (3.11)$$

A derivada da velocidade em relação ao raio é dada por:

$$\frac{dv}{dr} = \omega + r \frac{d\omega}{dr} \quad (3.12)$$

O primeiro termo, ω , poderia ser a velocidade angular do cilindro interno se este não estivesse sendo submetido ao cisalhamento, assim, a tensão interna é derivada do segundo termo a seguir:

$$\frac{dv}{dr} = r \frac{d\omega}{dr} \quad (3.13)$$



Utilizando-se a definição de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$ pode ser definido em termos de ω :

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr} = -r \frac{d\omega}{dr} \quad (3.14)$$

Para relacionar velocidade angular com a tensão de cisalhamento, percebe-se que o torque é constante com escoamento em estado estacionário, de tal maneira que uma expressão para "r" pode ser determinada da equação (3.9):

$$r = \left(\frac{M}{2\pi h \sigma} \right)^{1/2} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{1/2} (\sigma)^{-1/2} \quad (3.15)$$

Diferenciando-se a equação (3.15) em relação à tensão de cisalhamento, tem-se a equação (3.16):

$$\frac{dr}{d\sigma} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \right) (\sigma)^{-3/2} \quad (3.16)$$

Substituindo-se o valor do torque definido na equação (3.8) na equação (3.16) tem-se:

$$\frac{dr}{d\sigma} = \left(\frac{2\pi h r^2 \sigma}{2\pi h} \right)^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \right) (\sigma)^{-3/2} = \frac{-r}{2\sigma} \quad (3.17)$$

ou

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\sigma}{2\sigma} \quad (3.18)$$

A taxa de deformação é função da tensão de cisalhamento, então:

$$\dot{\gamma} = -r \frac{d\omega}{dr} = f(\sigma) \quad (3.19)$$

Resolvendo-se a Eq. (3.19) para $d\omega$, tem-se:

$$d\omega = -\frac{dr}{r} f(\sigma) \quad (3.20)$$

A qual pode ser expressa em termos de $d\sigma$, substituindo-se a Eq (3.18) na Eq. (3.20):

$$d\omega = \frac{1}{2} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3.21)$$

Integrando-se a equação (3.21) sobre o fluido presente no ânulo, resulta numa expressão geral para velocidade angular do cilindro interno (Ω) como função da tensão de cisalhamento no ânulo:

$$\int_{\omega=\Omega}^{\omega=0} d\omega = \frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3.22)$$

Percebe-se que os limites de integração são uma expressão do não escorregamento na parede: velocidade angular é zero no copo (superfície estacionária) e igual a Ω no cilindro interno (superfície em movimento). O lado esquerdo da Eq. (3.22) é facilmente integrado resultando na seguinte equação:

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3.23)$$

A solução da Eq. (3.23) depende do conhecimento de $f(\sigma)$ a qual depende do comportamento do fluido.

A eq. (3.22) é uma solução geral para reômetro de cilindros concêntricos, já que os limites de integração podem ser facilmente mudados, no caso onde o cilindro interno é estático e o copo gira. É importante ressaltar que a Eq. (3.23) é análoga à Eq. de Rabinowitsch-Mooney.

A relação entre σ e $\dot{\gamma}$ para fluidos pseudoplásticos é definida por:

$$\dot{\gamma} = f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{K} \right)^{1/n} \quad (3.24)$$

Substituindo eq. (3.24) na expressão geral para Ω :

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} \left(\frac{\sigma}{K} \right)^{1/n} \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3.25)$$

Integrando,

$$\Omega = \frac{n}{2K^{1/n}} \left[(\sigma_b)^{1/n} - (\sigma_c)^{1/n} \right] \quad (3.26)$$

Utilizando-se a equação (3.10) para σ a equação (3.26)

fica em termos da geometria do reômetro:

$$\Omega = \frac{n}{2K^{1/n}} \left[\left(\frac{M}{2\pi h R_b^2} \right)^{1/n} - \left(\frac{M}{2\pi h R_c^2} \right)^{1/n} \right] \quad (3.27)$$



Re-arranjando chega-se a:

$$\Omega = \frac{n}{2K^{1/n}} \left(\frac{M}{2\pi h R_b^2} \right)^{1/n} \left[1 - \left(\frac{R_b}{R_c} \right)^{2/n} \right] \quad (3.28)$$

em função do torque a equação fica,

$$M = \left(\frac{2\Omega K^{1/n}}{n} \right)^n \cdot \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{R_b}{R_c} \right)^{2/n}} \right)^n 2\pi h R_b^2 = \left(\frac{2\Omega K^{1/n}}{n} \right)^n \cdot \left(\frac{\alpha^{2/n}}{\alpha^{2/n} - 1} \right)^n 2\pi h R_b^2 \quad (3.29)$$

onde $\alpha = R_c / R_b$.

Combinando as equações (3.10), (3.24) e (3.29), tem-se a expressão para taxa de deformação no cilindro interno:

$$\dot{\gamma}_b = f(R_b) = \frac{2\Omega}{n} \left(\frac{\alpha^{2/n}}{\alpha^{2/n} - 1} \right) \quad (3.30)$$

A equação (3.30) requer valores numéricos do índice de comportamento do fluido. Este é determinado diretamente considerando o modelo de Ostwald-de Waele com a equação (3.27) utilizada como expressão para taxa de deformação:

$$\sigma_b = K (\dot{\gamma}_b)^n = \Omega^n \left[K^{1/n} \left(\frac{2}{n} \right) \left(\frac{\alpha^{2/n}}{\alpha^{2/n} - 1} \right) \right]^n \quad (3.31)$$

Considerando-se logaritmo de ambos os lados na equação (3.31) tem-se:



$$\ln(\sigma_b) = n \cdot \ln(\Omega) + n \cdot \ln \left[K^{1/n} \left(\frac{2}{n} \right) \left(\frac{\alpha^{2n}}{\alpha^{2n} - 1} \right) \right] \quad (3.32)$$

Aplicando-se a derivada na equação (3.32) com relação a $\ln \Omega$, resulta numa simples expressão para o índice de comportamento do fluido:

$$n = \frac{d(\ln \sigma_b)}{d(\ln \Omega)} \quad (3.33)$$

3.4 Parâmetros Reológicos de Soluções de Sacarose

3.4.1 Determinação dos Parâmetros Ξ e A no Reômetro de Turbina.

Substituindo-se $\dot{\gamma}_a = \Xi \Omega$, e a viscosidade aparente do fluido Ostwald-De Waele ($\eta = K \dot{\gamma}_a^{n-1}$) pela viscosidade Newtoniana, na forma simplificada da equação (2.43) chega-se a:

$$\frac{P}{\Omega^2 d^3} = A\eta = AK(\dot{\gamma}_a)^{n-1} = AK(\Xi \Omega)^{n-1} \quad (3.34)$$

ou, após simplificações e aplicando-se logaritmo de ambos os lados,

$$\log_{10} \left(\frac{P}{K \Omega^{n+1} d^3} \right) = \log_{10}(A) - (1-n) \log_{10}(\Xi) \quad (3.35)$$

Utilizando-se fluidos pseudoplásticos representados pelo modelo de Ostwald-De Waele com diferentes valores conhecidos (item 3.3) de K e n, um gráfico de $\log_{10}(P/[K \Omega^{n+1}(d)^3])$ versus $(1-n)$ é utilizado para determinar Ξ do coeficiente angular da reta que é igual a $-\log_{10}(\Xi)$.

Se o gráfico é uma linha reta, então a proposta aproximada $\dot{\gamma}_a = \Xi \Omega$ é válida. É necessário ter cuidado na utilização deste método, uma vez que pequenos erros na determinação do coeficiente angular resultam em grandes erros na determinação de Ξ , devido à relação logarítmica entre as duas variáveis.

3.4.2 Determinação dos Parâmetros Reológicos das Soluções de Sacarose utilizando os Parâmetros “ Ξ ” e “A”.

A partir das equações (2.44) e (2.46), determina-se o reograma dos magmas, na mesma seqüência dos ensaios de cristalização. A partir dos reogramas, obtém-se os parâmetros reológicos dos magmas puros e impuros.

As medidas reológicas foram realizadas alguns minutos antes da retirada das amostras para os ensaios de cristalização, uma vez que o cristalizador já se encontrava acoplado no reômetro, também conhecido como reômetro de turbina. As Tabelas 3.6 a 3.9 apresentam o procedimento experimental para as análises reológicas, às quais diferem das Tabelas 3.2 a 3.5 para a cristalização pelo fato de apresentarem o comportamento reológico no tempo zero.



Tabela 3.6 Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose com concentração de 78,74% referente à temperatura de saturação de 80°C.

Procedimento Experimental	
Ensaio A	Após 0 – 6 horas de duração do processo de inoculação das sementes, foram determinados os parâmetros reológicos on-line com 8 velocidades angulares. Duração aproximada dos ensaios: 4 minutos.
0a	Processo inicial de inoculação das sementes: T = 60,0°C
1a, 2a e 3a	Processo de inoculação das sementes: 1 hora; T = 57,1°C
4a, 5a e 6a	Processo de inoculação das sementes: 2 horas; T = 54,2°C
7a, 8a e 9a	Processo de inoculação das sementes: 3 horas; T = 51,1°C
10a, 11a e 12a	Processo de inoculação das sementes: 4 horas; T = 48,0°C
13a, 14a e 15a	Processo de inoculação das sementes: 5 horas; T = 45,1°C
16a, 17a e 18a	Processo de inoculação das sementes: 6 horas; T = 42,0°C

Tabela 3.7 Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose com concentração de 72% e 6,74% de frutose.

Procedimento Experimental	
Ensaio B	Após 0 – 6 horas de duração do processo de inoculação das sementes, foram determinados os parâmetros reológicos on-line com 8 velocidades angulares. Duração aproximada dos ensaios: 4 minutos.
0b	Processo inicial de inoculação das sementes: T = 60,0°C
1b, 2b e 3b	Processo de inoculação das sementes: 1 hora; T = 57,3°C
4b, 5b e 6b	Processo de inoculação das sementes: 2 horas; T = 54,0°C
7b, 8b e 9b	Processo de inoculação das sementes: 3 horas; T = 51,0°C
10b, 11b e 12b	Processo de inoculação das sementes: 4 horas; T = 48,2°C
13b, 14b e 15b	Processo de inoculação das sementes: 5 horas; T = 45,1°C
16b, 17b e 18b	Processo de inoculação das sementes: 6 horas; T = 42,0°C

Tabela 3.8 Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose com concentração de 72% e 6,74% de glicose.

Procedimento Experimental	
Ensaio C	Após 0 – 6 horas de duração do processo de inoculação das sementes, foram determinados os parâmetros reológicos on-line com 8 velocidades angulares. Duração aproximada dos ensaios: 4 minutos.
0c	Processo inicial de inoculação das sementes: T = 60,0°C
1c, 2c e 3c	Processo de inoculação das sementes: 1 hora; T= 56,8°C
4c, 5c e 6c	Processo de inoculação das sementes: 2 horas; T= 54,0°C
7c, 8c e 9c	Processo de inoculação das sementes: 3 horas; T=51,3°C
10c, 11c e 12c	Processo de inoculação das sementes: 4 horas; T=48,2°C
13c, 14c e 15c	Processo de inoculação das sementes: 5 horas; T=45,4°C
16c, 17c e 18c	Processo de inoculação das sementes: 6 horas; T=42,0°C

Tabela 3.9 Determinação dos parâmetros reológicos durante a cristalização de sacarose com concentração de 76% de sacarose e 2,74% de dextrana.

Procedimento Experimental	
Ensaio D	Após 0 – 6 horas de duração do processo de inoculação das sementes, foram determinados os parâmetros reológicos on-line com 8 velocidades angulares. Duração aproximada dos ensaios: 4 minutos.
0d	Processo inicial de inoculação das sementes: T = 60,0°C
1d, 2d e 3d	Processo de inoculação das sementes: 1 hora; T= 57,1°C
4d, 5d e 6d	Processo de inoculação das sementes: 2 horas; T= 54,2°C
7d, 8d e 9d	Processo de inoculação das sementes: 3 horas; T=51,2°C
10d, 11d e 12d	Processo de inoculação das sementes: 4 horas; T=48,1°C
13d, 14d e 15d	Processo de inoculação das sementes: 5 horas; T=45,2°C
16d, 17d e 18d	Processo de inoculação das sementes: 6 horas; T=42,2°C

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CRISTALIZAÇÃO

4.1.1 Sementes

As análises para a determinação do comprimento característico médio foram realizadas em triplicata. As Tabelas 4.1 e 4.2, apresentam alguns dos resultados, bem como as constantes da equação de Rossin-Rammler, respectivamente.

O modelo que melhor representou as sementes de açúcar foi a equação de Rossin-Rammler. O comprimento característico médio foi determinado pelas equações (3.1) e (3.2). As demais análises forneceram resultados semelhantes e são apresentadas no Apêndice A.



Tabela 4.1 Análise granulométrica dos produtos comerciais utilizados para obtenção de sementes.

Peneiras	L_p (m.10 ³)	Fração ponderal	Fração acumulada
+ 10	$\geq 1,651$	0,000	1,000
- 10 + 14	1,410	0,000	1,000
- 14 + 20	1,001	0,125	0,875
- 20 + 28	0,711	0,094	0,781
- 28 + 32	0,542	0,069	0,712
- 32 + 35	0,456	0,081	0,631
- 35 + 42	0,384	0,099	0,532
- 42 + 48	0,323	0,112	0,420
- 48 + 60	0,272	0,116	0,304
- 60 + 65	0,228	0,105	0,199
- 65 + 80	0,192	0,088	0,111
- 80 + 100	0,161	0,063	0,048
- 100 + 115	0,136	0,032	0,016
- 115 + 150	0,114	0,013	0,003
- 150 + 170	0,096	0,003	0,000
- 170 + 200	0,081	0,000	0,000
- 200 + 230	0,068	0,000	0,000
- 230 + 270	0,057	0,000	0,000
- 270 + 325	0,048	0,000	0,000
Fundo	$\leq 0,043$	0,000	0,000

Tabela 4.2 Resultados obtidos com o ajuste do modelo de Rosin-Rammler

Parâmetros da Equação de Rosin-Rammler

$n = -1,880$

$b = 5060542,6 \text{ m}^n$

$r^2 = 0,997$

Comprimento característico médio: $\overline{L_p} = 0,276 \text{ mm}$



4.1.2 Ensaios de Cristalização Afetados pela Adição de Impurezas

Após a adição das sementes, as moléculas de sacarose passaram pouco a pouco da solução para o cristal que, portanto, começou a crescer (Tabelas 4.3 a 4.6). Na passagem das moléculas da solução para o cristal, foram atendidas as seguintes condições:

- difusão das moléculas da solução para o cristal;
- inserção das moléculas no retículo cristalino satisfazendo os adequados critérios de tipo cristalográfico.

Com relação à segunda condição, considerou-se que as moléculas se ligaram umas às outras no núcleo cristalino como consequência da capacidade de formarem pontes de hidrogênio entre si.

Tabela 4.3. Crescimento dos cristais em soluções saturadas de 78,74% de sacarose ao longo de 6 horas em triplicata e sem impurezas.

Ensaio A	tempo (h)	L_{p1} (mm)	L_{p2} (mm)	L_{p3} (mm)	$\overline{L_p}$ (mm)	sd	se
	0	0,276	0,276	0,276	0,276	0,000	0,000
1a, 2a e 3a	1	0,368	0,375	0,366	0,370	0,005	0,003
4a, 5a e 6a	2	0,407	0,412	0,406	0,408	0,003	0,002
7a, 8a e 9a	3	0,427	0,426	0,439	0,431	0,007	0,004
10a, 11a e 12a	4	0,438	0,449	0,438	0,442	0,007	0,004
13a, 14a e 15a	5	0,446	0,446	0,450	0,447	0,003	0,001
16a, 17a e 18a	6	0,450	0,458	0,458	0,455	0,005	0,003

Tabela 4.4. Crescimento dos cristais em soluções com 72% de sacarose (triplicatas) ao longo de 6 horas, utilizando-se como impureza 6,74% de frutose.

Ensaio B	tempo (h)	L_{p1} (mm)	L_{p2} (mm)	L_{p3} (mm)	$\bar{L}_p$ (mm)	sd	se
	0	0,276	0,276	0,276	0,276	0,000	0,000
1b, 2b e 3b	1	0,320	0,331	0,318	0,323	0,007	0,004
4b, 5b e 6b	2	0,394	0,402	0,393	0,396	0,005	0,003
7b, 8b e 9b	3	0,415	0,433	0,413	0,420	0,011	0,006
10b, 11b e 12b	4	0,426	0,439	0,425	0,430	0,008	0,005
13b, 14b e 15b	5	0,431	0,440	0,435	0,435	0,005	0,003
16b, 17b e 18b	6	0,439	0,459	0,448	0,449	0,010	0,006

Tabela 4.5. Crescimento dos cristais em soluções com 72% de sacarose (triplicatas) ao longo de 6 horas com 6,74% de glicose utilizada como impureza.

Ensaio C	tempo (h)	L_{p1} (mm)	L_{p2} (mm)	L_{p3} (mm)	$\bar{L}_p$ (mm)	sd	se
	0	0,276	0,276	0,276	0,276	0,000	0,000
1c, 2c e 3c	1	0,315	0,322	0,330	0,322	0,008	0,004
4c, 5c e 6c	2	0,386	0,392	0,398	0,392	0,006	0,003
7c, 8c e 9c	3	0,409	0,422	0,407	0,413	0,008	0,005
10c, 11c e 12c	4	0,419	0,428	0,444	0,431	0,013	0,007
13c, 14c e 15c	5	0,424	0,431	0,423	0,426	0,004	0,002
16c, 17c e 18c	6	0,437	0,452	0,455	0,448	0,009	0,005

Tabela 4.6. Crescimento dos cristais em soluções com 76% de sacarose (triplicatas) ao longo de 6 horas com 2,74% de dextrana utilizada como impureza.

Ensaio D	tempo (h)	L_{p1} (mm)	L_{p2} (mm)	L_{p3} (mm)	$\bar{L}_p$ (mm)	sd	se
	0	0,276	0,276	0,276	0,276	0,000	0,000
1d, 2d e 3d	1	0,365	0,383	0,373	0,374	0,009	0,005
4d, 5d e 6d	2	0,395	0,407	0,401	0,401	0,006	0,003
7d, 8d e 9d	3	0,411	0,409	0,423	0,414	0,008	0,004
10d, 11d e 12d	4	0,437	0,464	0,446	0,449	0,014	0,008
13d, 14d e 15d	5	0,424	0,423	0,430	0,426	0,004	0,002
16d, 17d e 18d	6	0,434	0,452	0,448	0,444	0,009	0,005

Os ensaios 1a a 18a (Tabela 4.3) relacionados com a cristalização de sacarose pura sem aditivos foram utilizados para se estudar a cinética de cristalização.

A Figura 4.1 apresenta o comprimento característico médio versus o tempo de cristalização para a solução de sacarose pura. Observa-se um aumento acentuado do tamanho dos cristais em relação ao tempo. Apesar dos dados experimentais apresentarem uma razoável dispersão, os cristais seguiram uma seqüência lógica de crescimento.

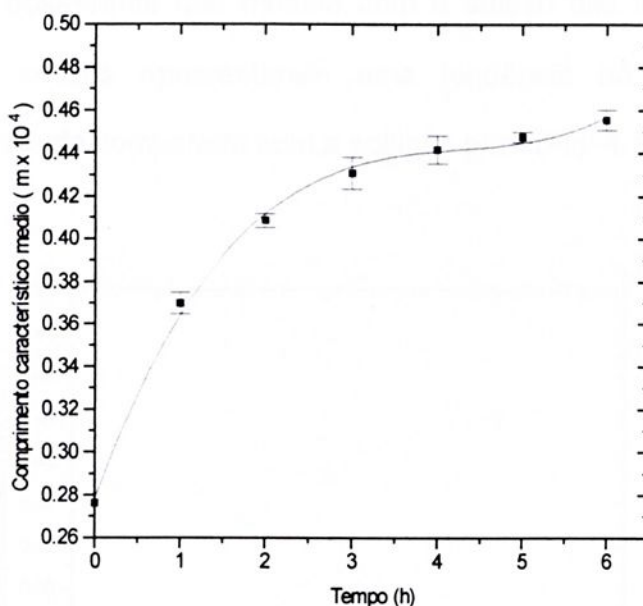


Figura 4.1 Cinética de crescimento dos cristais de sacarose em uma solução aquosa de sacarose pura

A cinética foi representada por uma equação polinomial, descrita pela Equação (4.1).

Para solução aquosa de sacarose:

$$\bar{L}_p(\text{mm}) = 0,278 + 0,108 \cdot \theta - 0,025 \cdot \theta^2 + 0,002 \cdot \theta^3 \quad (4.1)$$

$$r^2 = 0,997$$

onde: θ = tempo em horas.

Os monossacarídeos presentes em maior quantidade nas soluções industriais são glicose e frutose. Por esta razão estudou-se a influência desses dois açúcares na cinética de crescimento dos cristais de sacarose, através dos ensaios B e C (Tabelas 4.4 e 4.5). Nas Figuras (4.2) e (4.3) observa-se que mesmo com a adição das impurezas na solução, os cristais apresentaram uma tendência ao crescimento semelhante quando comparada com a solução pura (Fig. 4.1).

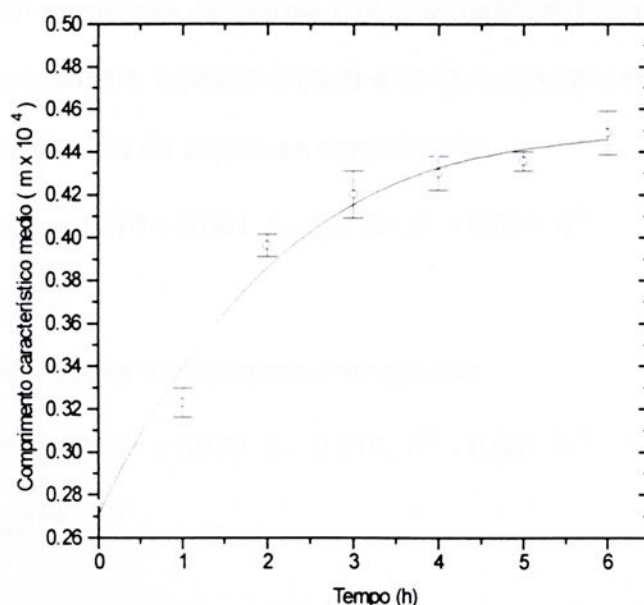


Figura 4.2 Cinética de crescimento dos cristais de sacarose em uma solução aquosa de sacarose com frutose utilizada como impureza.

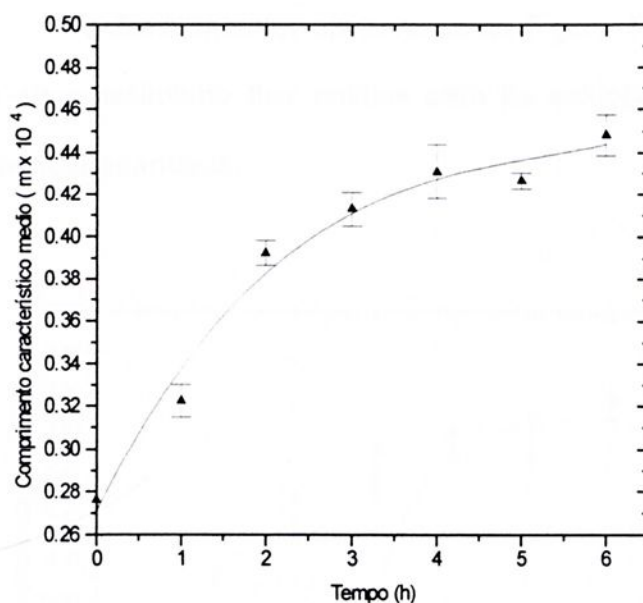


Figura 4.3 Cinética de crescimento dos cristais de sacarose em uma solução aquosa de sacarose com glicose utilizada como impureza.

A cinética para representar a curva de crescimento em soluções com impurezas de frutose e glicose também foi representada por equações polinomiais, equações (4.2) e (4.3), respectivamente.

Para solução aquosa de sacarose com frutose:

$$\bar{L}_p(\text{mm}) = 0,270 + 0,081 \cdot \theta - 0,013 \cdot \theta^2 + 0,001 \cdot \theta^3 \quad (4.2)$$

$$r^2 = 0,982$$

Para solução aquosa de sacarose com glicose

$$\bar{L}_p(\text{mm}) = 0,271 + 0,079 \cdot \theta - 0,013 \cdot \theta^2 + 0,001 \cdot \theta^3 \quad (4.3)$$

$$r^2 = 0,979$$

Qualitativamente, observa-se na Figura 4.4 um pequeno decréscimo no crescimento dos cristais para as soluções que contêm estes dois monossacarídeos.

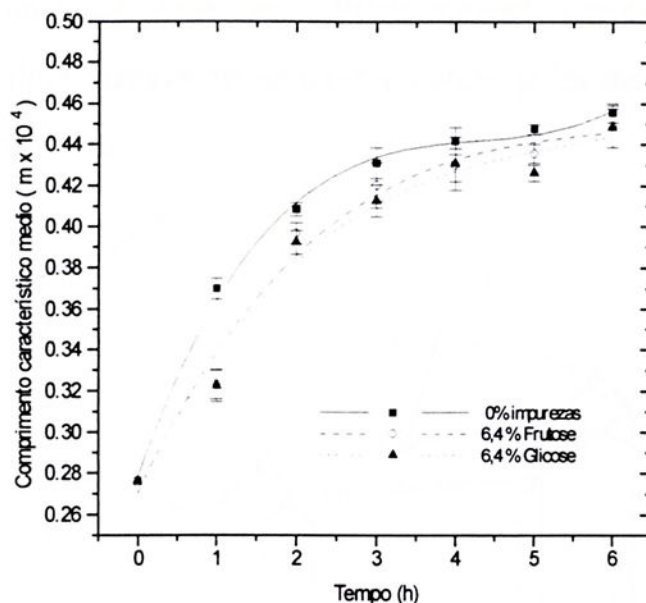


Figura 4.4. Comparação da cinética de crescimento dos cristais de sacarose em soluções aquosas de sacarose, frutose e glicose.

A diminuição do crescimento dos cristais na presença de impurezas (frutose e glicose) pode ser explicada de acordo com o trabalho de VACCARI (2000). Ao se examinar a Figura 4.5 que coloca em evidência o perfil das fases p' e p (respectivamente do lado direito e esquerdo do cristal de sacarose), verifica-se que à direita são expostas as unidades glicosídicas da molécula de sacarose (disponíveis para a união de uma outra molécula do lado frutósido), enquanto que à esquerda são

expostas as unidades frutósílicas (disponíveis, portanto para a união de uma outra molécula de sacarose do lado glicosídico). Torna-se assim, bastante razoável concluir que, se na solução de crescimento há a presença de frutose, esta poderia interferir (com a porção frutósídica da sacarose) com o pólo direito; ao contrário, a eventual presença de glicose poderia interferir razoavelmente (com a porção glicosídica da sacarose) com o pólo esquerdo.

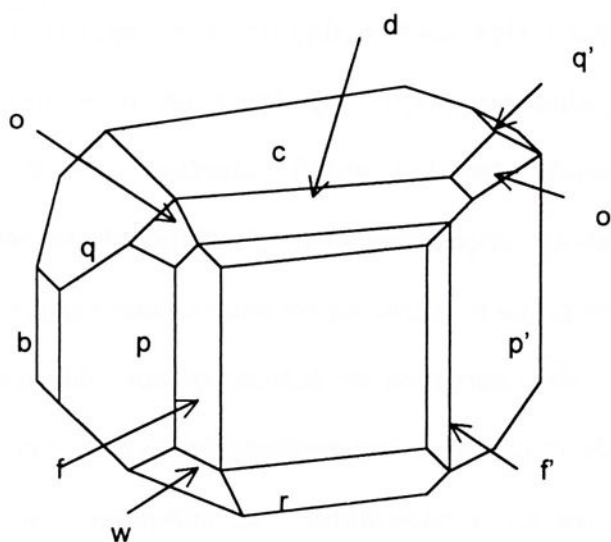


Figura 4.5 Cristal de Sacarose

De acordo com VACCARI (2000), quando a concentração dos dois monossacarídeos não alcança uma concentração acima de 50g/100g de água, os efeitos morfológicos não são particularmente evidentes. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, mesmo

com uma concentração de 6,74%, observou-se uma diminuição do tamanho do cristal. Isto ocorre devido ao fato da glicose bloquear o crescimento do pólo esquerdo, especialmente na face p, portanto o cristal cresce somente ao longo do eixo c e ao longo da direção +b; a frutose bloqueia o crescimento das faces do pólo direito, especialmente as faces que normalmente não estão presentes na morfologia de crescimento, ou seja, as faces o', q', w'. Sendo assim, estas faces acabam ficando não somente presentes, mas até dominantes no pólo direito.

O interesse pelos polissacarídeos está muito ligado ao campo do processamento da cana que, como se sabe, pode ser particularmente rica em dextrana. Estes polissacarídeos, além de provocarem problemas do ponto de vista tecnológico, podem interferir fortemente na morfologia dos cristais de sacarose, mesmo com algumas discrepâncias mostradas nos resultados de pesquisadores. Talvez isso possa ser devido às várias características químicas das dextranas (peso molecular), às várias condições de cristalização e ao eventual efeito sinérgico por parte de outros não-carboidratos presentes nas soluções industriais. Entretanto, é certo que estes polímeros tem um papel importante ao provocar a formação de cristais alongados no eixo c (VACCARI, 2000). No estudo da influência da dextrana no crescimento de cristais de sacarose em soluções aquosas, observou-se que os cristais sem impureza tiveram um maior crescimento quando comparado aos cristais com adição de dextrana (Figura 4.6). O decréscimo no



crescimento dos cristais com impurezas pode ser observado claramente após duas horas do processo de cristalização, mesmo com um formato de ajuste semelhante.

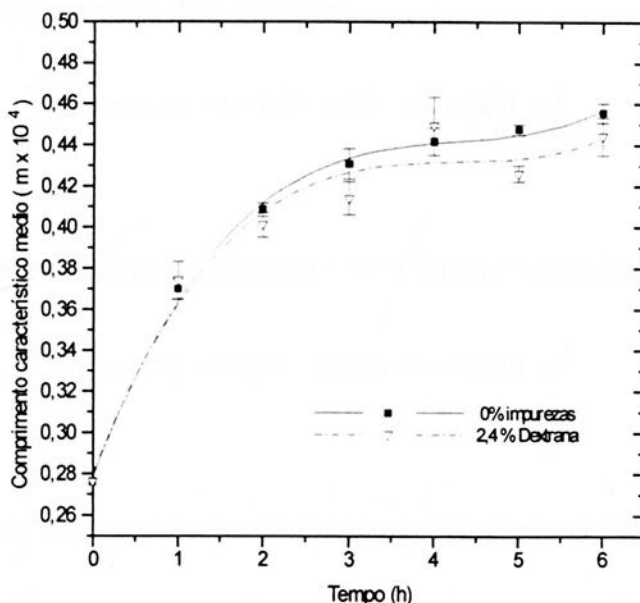


Figura 4.6 Comparação da cinética de crescimento dos cristais de sacarose em soluções aquosas de sacarose e sacarose/dextrana.

A equação que representa a cinética de crescimento dos cristais de sacarose em soluções com impurezas de dextrana é apresentada na equação (4.4).

Para solução aquosa de sacarose com dextrana:

$$\bar{L}_p(\text{mm}) = 0,280 + 0,104 \cdot \theta - 0,024 \cdot \theta^2 + 0,002 \cdot \theta^3 \quad (4.4)$$

$$r^2 = 0,966$$

A taxa de crescimento dos cristais foi quantificada utilizando polinômios de ordem 2 (derivada dos polinômios de ordem 3 da cinética de crescimento dos cristais de sacarose). As equações das taxas são representadas pelas equações (4.5) a (4.8).

Para soluções aquosas de sacarose:

$$\frac{d\bar{L}_p}{d\theta} (\text{mm/h}) = 0,108 - 0,05 \cdot \theta + 0,006 \cdot \theta^2 \quad (4.5)$$

Para soluções aquosas de sacarose com frutose como impureza:

$$\frac{d\bar{L}_p}{d\theta} (\text{mm/h}) = 0,081 - 0,026 \cdot \theta + 0,003 \cdot \theta^2 \quad (4.6)$$

Para soluções aquosas de sacarose com glicose como impureza:

$$\frac{d\bar{L}_p}{d\theta} (\text{mm/h}) = 0,079 - 0,026 \cdot \theta + 0,003 \cdot \theta^2 \quad (4.7)$$

Para soluções aquosas de sacarose com dextrana como impureza:

$$\frac{d\bar{L}_p}{d\theta} (\text{mm/h}) = 0,104 - 0,048 \cdot \theta + 0,006 \cdot \theta^2 \quad (4.8)$$

Os valores obtidos para cada um dos tempos encontram-se na Tabela (4.7). Outros modelos foram testados, porém os dados experimentais não se ajustaram.



Na Tabela 4.7, observa-se que, em uma hora de crescimento dos cristais, houve um aumento maior por parte dos cristais das soluções de sacarose puras e das soluções de sacarose com dextrana quando comparado com as soluções de sacarose com os monossacarídeos. Por outro lado, a partir de 2 horas de processamento, o aumento da taxa de crescimento foi maior nas soluções que contém impurezas de monossacarídeos. Essas características podem ser visualizadas na Figura 4.7, que apresenta a taxa de crescimento dos cristais. Observa-se que nas últimas duas horas houve um aumento não esperado da taxa de crescimento, devido provavelmente ao cálculo da derivada do polinômio de terceira ordem, ajustado ao polinômio de segunda ordem. Porém, a partir de uma hora, o que menos afetou o crescimento dos cristais foram os monossacarídeos frutose e glicose.

Tabela 4.7. Taxa de crescimento dos cristais de sacarose em diferentes soluções aquosas de sacarose com diferentes teores de impurezas ao longo de 6 horas.

Tempo (h)	$\frac{d\bar{L}_p}{d\theta}$ (mm/h)			
	Sacarose 78,74%	72% Sacarose 6,74% Frutose	72% Sacarose 6,74% Glicose	76% Sacarose 2,74% Dextrana
0	0,108	0,081	0,079	0,104
1	0,064	0,058	0,056	0,062
2	0,032	0,041	0,039	0,032
3	0,012	0,030	0,028	0,014
4	0,004	0,025	0,023	0,008
5	0,008	0,026	0,024	0,014
6	0,024	0,033	0,031	0,032



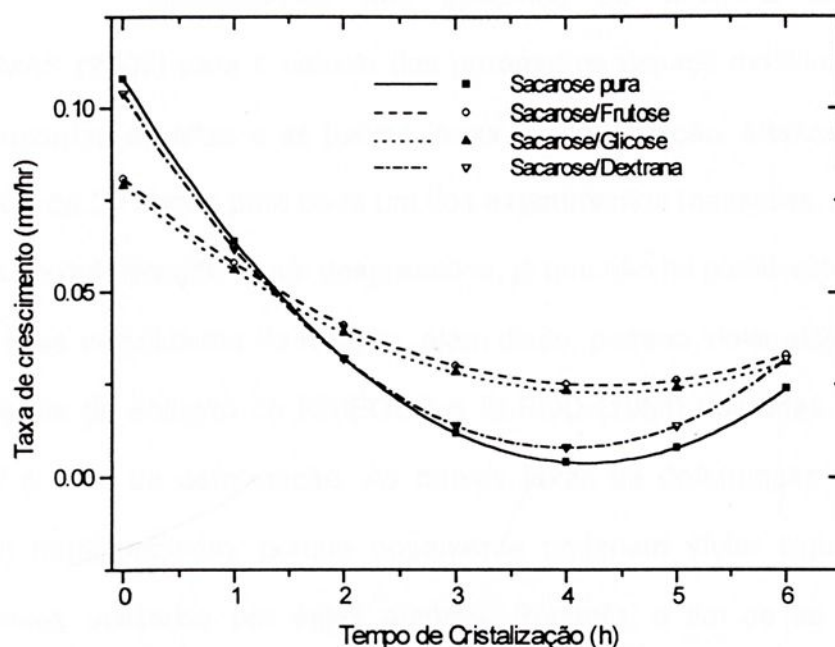


Figura 4.7 Influência de impurezas na taxa de crescimento dos cristais de sacarose.

4.2 REOLOGIA

4.2.1 Reologia de Fluidos Padrão para a Obtenção de Ξ e A do Agitador Utilizando um Reômetro de Cilindros Concêntricos

Reogramas de seis fluidos padrão na temperatura de 30°C foram obtidos para a determinação dos valores de Ξ (ksi) e da constante "A". Todas as amostras apresentaram um comportamento não-Newtoniano, pseudoplástico. Os dados experimentais foram ajustados através do modelo de Ostwald-De Waele utilizando as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação.

Baseando-se nos trabalhos de CABRAL (2000) e THOMAS (2002) para o cálculo dos parâmetros desses modelos, foram desprezadas as altas e as baixas taxas de deformação, totalizando um número de 29 dados para cada um dos experimentos realizados. As altas taxas de deformação foram desprezadas, já que não foi possível trabalhar com altas velocidades de rotação, além disso, poderia violar alguma das hipóteses da solução de KRIEGER e ELROD (1953) utilizadas para se obter a taxa de deformação. As baixas taxas de deformação também foram negligenciadas porque novamente poderiam violar alguma das hipóteses utilizadas por estes autores. Portanto, a fim de se obter a mesma representatividade dos dados experimentais, utilizou-se a mesma faixa de taxa de deformação nas seis amostras.

As Tabelas (4.8) e (4.9) apresentam os resultados obtidos da reologia dos fluidos utilizados como padrão, juntamente com os dados já manipulados para a determinação das constantes do reômetro de turbina.



Tabela 4.8 Parâmetros reológicos de soluções poliméricas obtidos no reômetro rotacional de cilindros concêntricos e dados manipulados para a determinação das constantes do reômetro de turbina.

Fluido	K (Pa.s ⁿ)	n (-)	M (N.m)	Ω (rad/s)	P=M Ω (N.m/s)	1-n (-)	$\frac{P}{K\Omega^{n+1}d^3}$	$\log\left(\frac{P}{K\Omega^{n+1}d^3}\right)$
0,4% Goma xantana	0,89	0,410	0,00025	0,785	0,0002	0,590	2,8586	0,4562
	0,89	0,410	0,00032	0,942	0,0003	0,590	3,3159	0,5206
	0,89	0,410	0,00032	1,571	0,0005	0,590	2,6869	0,4293
	0,89	0,410	0,00038	2,356	0,0009	0,590	2,7313	0,4364
	0,89	0,410	0,00043	2,545	0,0011	0,590	2,9941	0,4763
	0,89	0,410	0,00042	2,827	0,0012	0,590	2,8164	0,4497
	0,89	0,410	0,00052	4,241	0,0022	0,590	2,9146	0,4646
	0,89	0,410	0,00053	4,712	0,0025	0,590	2,8550	0,4556
0,5% Goma xantana	1,48	0,360	0,00038	0,785	0,0003	0,640	2,5475	0,4061
	1,48	0,360	0,00042	0,942	0,0004	0,640	2,6507	0,4234
	1,48	0,360	0,00051	1,571	0,0008	0,640	2,6443	0,4223
	1,48	0,360	0,00059	2,356	0,0014	0,640	2,6668	0,4260
	1,48	0,360	0,00059	2,545	0,0015	0,640	2,5726	0,4104
	1,48	0,360	0,00064	2,827	0,0018	0,640	2,6760	0,4275
	1,48	0,360	0,00073	4,241	0,0031	0,640	2,6547	0,4240
	1,48	0,360	0,00076	4,712	0,0036	0,640	2,6715	0,4268
0,3% CMC	0,95	0,534	0,00038	0,785	0,0003	0,466	4,1395	0,6169
	0,95	0,534	0,00032	0,942	0,0003	0,466	3,1295	0,4955
	0,95	0,534	0,00045	1,571	0,0007	0,466	3,3321	0,5227
	0,95	0,534	0,00059	2,356	0,0014	0,466	3,5790	0,5538
	0,95	0,534	0,00059	2,545	0,0015	0,466	3,4066	0,5323
	0,95	0,534	0,00064	2,827	0,0018	0,466	3,4793	0,5415
	0,95	0,534	0,00080	4,241	0,0034	0,466	3,5277	0,5475
	0,95	0,534	0,00085	4,712	0,0040	0,466	3,5311	0,5479
0,6% CMC	2,14	0,478	0,00064	0,785	0,0005	0,522	3,0214	0,4802
	2,14	0,478	0,00074	0,942	0,0007	0,522	3,2308	0,5093
	2,14	0,478	0,00095	1,571	0,0015	0,522	3,2509	0,5120
	2,14	0,478	0,00115	2,356	0,0027	0,522	3,2148	0,5072
	2,14	0,478	0,00118	2,545	0,0030	0,522	3,1870	0,5034
	2,14	0,478	0,00124	2,827	0,0035	0,522	3,1833	0,5029
	2,14	0,478	0,00151	4,241	0,0064	0,522	3,1963	0,5046
	2,14	0,478	0,00159	4,712	0,0075	0,522	3,2057	0,5059

Tabela 4.9 Parâmetros reológicos de fluidos comerciais obtidos no reômetro rotacional de cilindros concêntricos e dados manipulados para a determinação das constantes do reômetro de turbina.

Fluido	K (Pa.s ⁿ)	n (-)	M (N.m)	Ω (rad/s)	P=MΩ (N.m/s)	1-n (-)	$\frac{P}{K\Omega^{n+1}d^3}$	$\log\left(\frac{P}{K\Omega^{n+1}d^3}\right)$
Mel "Karo"	2,74	0,994	0,00178	0,785	0,0014	0,006	7,4866	0,8743
	2,74	0,994	0,00212	0,942	0,0020	0,006	7,4353	0,8713
	2,74	0,994	0,00350	1,571	0,0055	0,006	7,3742	0,8677
	2,74	0,994	0,00522	2,356	0,0123	0,006	7,3504	0,8663
	2,74	0,994	0,00566	2,545	0,0144	0,006	7,3781	0,8679
	2,74	0,994	0,00626	2,827	0,0177	0,006	7,3545	0,8666
	2,74	0,994	0,00938	4,241	0,0398	0,006	7,3661	0,8672
	2,74	0,994	0,01042	4,712	0,0491	0,006	7,3661	0,8672
Pasta Tandy Gel sabor uva	114,10	0,294	0,02803	0,785	0,0220	0,706	2,3848	0,3775
	114,10	0,294	0,02962	0,942	0,0279	0,706	2,3888	0,3782
	114,10	0,294	0,03437	1,571	0,0540	0,706	2,3852	0,3775
	114,10	0,294	0,03875	2,356	0,0913	0,706	2,3871	0,3779
	114,10	0,294	0,03965	2,545	0,1009	0,706	2,3874	0,3779
	114,10	0,294	0,04089	2,827	0,1156	0,706	2,3874	0,3779
	114,10	0,294	0,04605	4,241	0,1953	0,706	2,3864	0,3777
	114,10	0,294	0,04752	4,712	0,2239	0,706	2,3874	0,3779

A Figura (4.8) apresenta as análises de regressão de $\log_{10}(P/[K\Omega^{n+1}(d)^3])$ versus (1-n) como especificado pela equação (3.35), fornecendo uma linha reta ($r^2 = 0,988$) com $\log_{10} A = 0,872$, e o coeficiente angular igual a $-0,702$ levando a:

$$-\log_{10}(\Xi) = -0,702$$

de tal maneira que:

$$\Xi = 5,035 \text{ rad}^{-1}$$

também do $\log_{10}(A) = 0,872$, $A = 7,447 \text{ rad}^{-1}$.

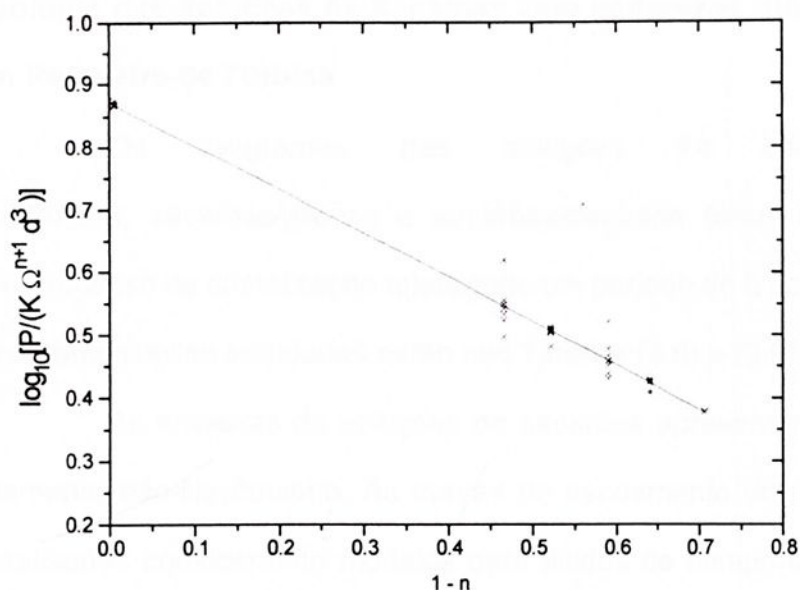


Figura 4.8 Dados necessários na determinação das constantes do reômetro de turbina utilizando o método da pendente.

A partir dos valores das constantes do reômetro e com o auxílio das equações (2.44) e (2.46), tem-se as equações para a determinação das tensões de cisalhamento e das taxas de deformação:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{5,035}{\text{rad}} \Omega \quad (4.9)$$

onde Ω é dado em radianos/s e $\dot{\gamma}_a$ em s^{-1} .

$$\sigma = \frac{0,676 \cdot M}{d^3} \quad (4.10)$$

onde M é o torque dado em N.m, d é o diâmetro da turbina em m e σ a tensão de cisalhamento em Pa.

4.2.2 Reologia das Soluções de Sacarose com Impurezas Utilizando um Reômetro de Turbina

Os reogramas das soluções de sacarose, sacarose/frutose, sacarose/glicose e sacarose/dextrana foram obtidos durante o processo de cristalização totalizando um período de 6 horas. As diferentes composições estudadas estão nas Tabelas (3.6) a (3.9).

As amostras de soluções de sacarose apresentaram um comportamento não-Newtoniano. As curvas de escoamento do material foram analisadas considerando modelos para fluidos de comportamento reológico independente do tempo, isto é, os dados experimentais foram ajustados através do modelo de Ostwald-De Waele utilizando as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação. Este modelo reológico foi utilizado para analisar os dados experimentais, devido ao fato de ser relativamente simples, de fácil compreensão e com algumas bases em aplicações de hidrodinâmica, transferência de calor, transferência de massa e, principalmente nesse caso, na determinação de parâmetros reológicos utilizando o reômetro de turbina.

Os reogramas das soluções aquosas de sacarose, assim como de sacarose com impurezas, em temperaturas variando de 60 a 42°C, apresentaram um comportamento pseudoplástico. Na Figura (4.9), observa-se o comportamento pseudoplástico de soluções aquosas de sacarose em função da temperatura do processo. As soluções com impurezas tiveram resultados semelhantes (Apêndice B).



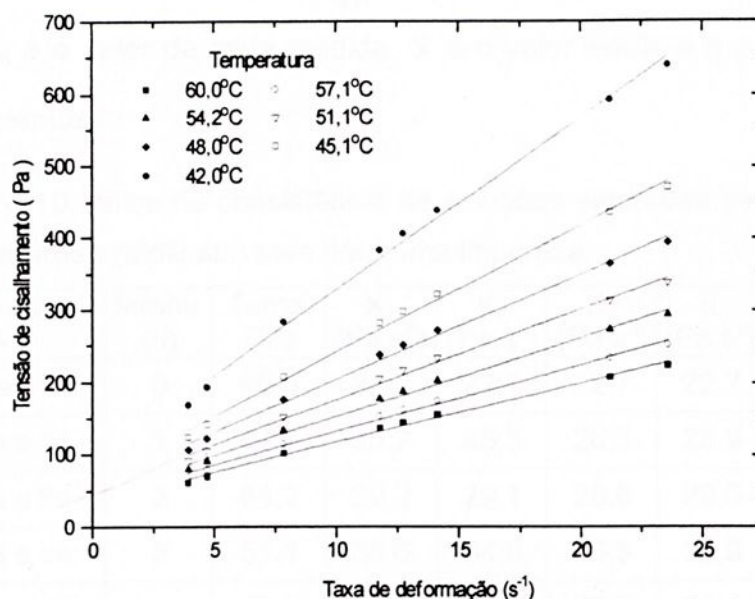


Figura 4.9 Representação do comportamento reológico de soluções de sacarose utilizando o modelo de Ostwald-De Waele.

O ajuste do modelo de Ostwald-De Waele permitiu o cálculo dos parâmetros reológicos do fluido, índice de consistência (K) e índice de comportamento (n), os quais foram determinados utilizando-se este modelo nas diferentes temperaturas e soluções de sacarose. Tais parâmetros podem ser vistos nas Tabelas (4.10) a (4.13a). Os valores de desvio padrão (sd) e erro padrão (se), também são apresentados nessas tabelas, e foram calculados a partir das equações (4.11) e (4.12), respectivamente.

$$sd = \sqrt{\frac{\sum (x_n - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (4.11)$$

$$se = \frac{sd}{\sqrt{n}} \quad (4.12)$$

onde x_n é o valor de cada medida, $\bar{x}$ é o valor médio e n o número de experimentos.

Tabela 4.10 Índice de consistência de soluções saturadas de 78,74% de sacarose (triplicata) sem nenhuma impureza.

Ensaio A	tempo (h)	Temp. (°C)	K ₁ (Pa.s ⁿ)	K ₂ (Pa.s ⁿ)	K ₃ (Pa.s ⁿ)	$\bar{K}$ (Pa.s ⁿ)	sd	se
0a	0	60,0	22,7	22,7	22,7	22,7	0	0
1a, 2a e 3a	1	57,1	25,7	25,5	26,3	25,9	0,408	0,236
4a, 5a e 6a	2	54,2	29,2	29,1	29,6	29,3	0,282	0,163
7a, 8a e 9a	3	51,1	33,6	34,6	33,5	33,9	0,613	0,354
10a, 11a e 12a	4	48,0	38,7	38,7	39,9	39,1	0,682	0,394
13a, 14a e 15a	5	45,1	44,3	44,7	44,3	44,4	0,269	0,156
16a, 17a e 18a	6	42,0	60,6	61,8	61,8	61,4	0,700	0,404

Tabela 4.10a. Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 78,74% de sacarose (triplicata) sem nenhuma impureza.

Ensaio A	tempo (h)	Temp. (°C)	n ₁ (-)	n ₂ (-)	n ₃ (-)	$\bar{n}$ (-)	sd	se
0a	0	60,0	0,724	0,724	0,724	0,724	0	0
1a, 2a e 3a	1	57,1	0,722	0,739	0,718	0,726	0,011	0,007
4a, 5a e 6a	2	54,2	0,73	0,741	0,728	0,733	0,007	0,004
7a, 8a e 9a	3	51,1	0,731	0,729	0,753	0,738	0,013	0,008
10a, 11a e 12a	4	48,0	0,734	0,756	0,733	0,741	0,013	0,007
13a, 14a e 15a	5	45,1	0,748	0,747	0,755	0,750	0,005	0,003
16a, 17a e 18a	6	42,0	0,746	0,761	0,761	0,756	0,009	0,005

Tabela 4.11. Índice de consistência de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de frutose utilizada como impureza.

Ensaio B	tempo (h)	Temp. (°C)	K ₁ (Pa.s ⁿ)	K ₂ (Pa.s ⁿ)	K ₃ (Pa.s ⁿ)	$\bar{K}$ (Pa.s ⁿ)	sd	se
0b	0	60,0	20,5	20,5	20,5	20.5	0	0
1b, 2b e 3b	1	57,3	23,2	23,6	23,8	23.5	0,289	0,167
4b, 5b e 6b	2	54,0	26,4	26,7	26,8	26.6	0,209	0,121
7b, 8b e 9b	3	51,0	32,4	34,4	32,3	33.0	1,168	0,675
10b, 11b e 12b	4	48,2	35,0	35,7	36,1	35.6	0,539	0,311
13b, 14b e 15b	5	45,1	40,1	41,1	40,1	40.4	0,594	0,343
16b, 17b e 18b	6	42,0	54,8	57,7	55,9	56.1	1,486	0,858

Tabela 4.11a. Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de frutose utilizada como impureza.

Ensaio B	tempo (h)	Temp. (°C)	n ₁ (-)	n ₂ (-)	n ₃ (-)	$\bar{n}$ (-)	sd	se
0b	0	60,0	0,724	0,724	0,724	0,724	0	0
1b, 2b e 3b	1	57,3	0,739	0,757	0,735	0,743	0,012	0,007
4b, 5b e 6b	2	54,0	0,741	0,752	0,739	0,744	0,007	0,004
7b, 8b e 9b	3	51,0	0,729	0,727	0,751	0,736	0,013	0,008
10b, 11b e 12b	4	48,2	0,756	0,779	0,755	0,763	0,013	0,008
13b, 14b e 15b	5	45,1	0,747	0,746	0,754	0,749	0,005	0,003
16b, 17b e 18b	6	42,0	0,761	0,776	0,776	0,771	0,009	0,005

Tabela 4.12. Índice de consistência de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de glicose utilizada como impureza.

Ensaio C	tempo (h)	Temp. (°C)	K ₁ (Pa.s ⁿ)	K ₂ (Pa.s ⁿ)	K ₃ (Pa.s ⁿ)	$\bar{K}$ (Pa.s ⁿ)	sd	se
0c	0	60,0	20,5	20,5	20,5	20,5	0	0
1c, 2c e 3c	1	56,8	23,5	23,9	24,6	24,0	0,577	0,333
4c, 5c e 6c	2	54,0	26,6	26,9	27,4	27,0	0,405	0,234
7c, 8c e 9c	3	51,3	33,0	35,0	32,8	33,6	1,221	0,705
10c, 11c e 12c	4	48,2	35,6	36,3	37,8	36,6	1,101	0,636
13c, 14c e 15c	5	45,4	40,4	41,4	40,3	40,7	0,611	0,353
16c, 17c e 18c	6	42,0	56,1	59,1	58,4	57,9	1,568	0,905

Tabela 4.12a. Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 72% de sacarose (triplicata) com 6,74% de glicose utilizada como impureza.

Ensaio C	tempo (h)	Temp. (°C)	n ₁ (-)	n ₂ (-)	n ₃ (-)	$\bar{n}$ (-)	sd	se
0c	0	60,0	0,724	0,724	0,724	0,724	0	0
1c, 2c e 3c	1	56,8	0,743	0,779	0,743	0,755	0,021	0,012
4c, 5c e 6c	2	54,0	0,744	0,766	0,744	0,751	0,013	0,008
7c, 8c e 9c	3	51,3	0,736	0,732	0,738	0,735	0,003	0,002
10c, 11c e 12c	4	48,2	0,763	0,809	0,763	0,778	0,027	0,016
13c, 14c e 15c	5	45,4	0,749	0,748	0,750	0,749	0,001	0,001
16c, 17c e 18c	6	42,0	0,771	0,802	0,773	0,782	0,018	0,010

Tabela 4.13. Índice de consistência de soluções saturadas de 76% de sacarose (triplicata) com 2,74% de dextrana utilizada como impureza.

Ensaio D	tempo (h)	Temp. (°C)	K ₁ (Pa.s ⁿ)	K ₂ (Pa.s ⁿ)	K ₃ (Pa.s ⁿ)	$\bar{K}$ (Pa.s ⁿ)	sd	se
0d	0	60,0	23,8	23,8	23,8	23,8	0	0
1d, 2d e 3d	1	57,1	27,3	28,4	27,9	27,9	0,578	0,334
4d, 5d e 6d	2	54,2	30,8	31,7	31,3	31,3	0,419	0,242
7d, 8d e 9d	3	51,2	38,3	41,8	38,2	39,4	2,083	1,203
10d, 11d e 12d	4	48,1	41,3	43,1	42,5	42,3	0,918	0,530
13d, 14d e 15d	5	45,2	46,9	48,8	46,8	47,5	1,110	0,641
16d, 17d e 18d	6	42,2	65,1	70,8	66,4	67,4	3,017	1,742

Tabela 4.13a. Índice de comportamento do fluido de soluções saturadas de 76% de sacarose (triplicata) com 2,74% de dextrana utilizada como impureza.

Ensaio D	tempo (h)	Temp. (°C)	n ₁ (-)	n ₂ (-)	n ₃ (-)	$\bar{n}$ (-)	sd	se
0d	0	60,0	0,712	0,712	0,712	0,712	0	0
1d, 2d e 3d	1	57,1	0,731	0,767	0,731	0,743	0,021	0,012
4d, 5d e 6d	2	54,2	0,732	0,754	0,732	0,739	0,013	0,007
7d, 8d e 9d	3	51,2	0,724	0,720	0,726	0,723	0,003	0,002
10d, 11d e 12d	4	48,1	0,751	0,797	0,751	0,766	0,026	0,015
13d, 14d e 15d	5	45,2	0,737	0,736	0,738	0,737	0,001	0,001
16d, 17d e 18d	6	42,2	0,759	0,789	0,760	0,769	0,017	0,010

As leituras no reômetro foram realizadas de forma contínua desde a menor taxa de deformação até a maior na forma

ascendente. Os coeficientes de correlação para todos os ajustes situaram-se na faixa entre 0,978 e 0,995.

Observa-se nas Tabelas (4.10a), (4.11a), (4.12a) e (4.13a) que o índice de comportamento variou de 0,712 a 0,782, valores menores que a unidade, indicando que, nesta faixa de concentração de sacarose, glicose, frutose, dextrose e de temperatura, as soluções são de natureza pseudoplástica. Verifica-se também que a influência das impurezas foi menor quando comparada com a temperatura.

O índice de consistência variou de 20,5 a 67,4 $\text{Newton.s}^n/\text{m}^2$.

A fim de se analisar a influência da temperatura sobre os parâmetros reológicos do modelo de Ostwald-De Waele, foram testadas quatro funções clássicas, utilizadas na área de engenharia para correlacionar a reologia dos fluidos em função da temperatura e da concentração. Estas equações foram do tipo linear, exponencial, potencial e parabólica. Além disso, a escolha das mesmas deveu-se ao fato de serem relativamente simples, de fácil aplicação e com uma base teórica no caso da relação exponencial. As regressões para o ajuste das referidas equações foram realizadas com auxílio do software *Microcal Origin*.

Algumas dessas equações já foram testadas para outros fluidos alimentícios como suco de cereja clarificado (GINER et al., 1996), extrato de café (CABRAL, 2000), leite concentrado (VÉLEZ-RUIZ &



BARBOSA-CÁNOVAS, 1998) e purê de pimenta verde (AHMED et al., 2000).

Para o índice de consistência, o melhor ajuste foi obtido pelo uso de um modelo exponencial dado pela equação (4.13), sendo os resultados apresentados a seguir.

$$K = K_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.13)$$

onde:

K = índice de consistência

K_{∞} = fator pré-exponencial.

E_a = energia de ativação do escoamento;

R = constante universal dos gases (1,987 cal/mol K);

T = temperatura absoluta.

A Figura (4.10) mostra o ajuste da equação (4.13) ao índice de consistência do fluido em função da temperatura. Observa-se o bom ajuste desta equação para toda a faixa estudada. Pode ser visto também que o efeito da temperatura foi considerável em todas as soluções.

Os parâmetros da equação (4.13) e os respectivos coeficientes de correlação para as soluções são mostrados na Tabela 4.14. Os valores determinados para a energia de ativação foram aproximadamente duas vezes maiores do que os valores obtidos por

HERNÁNDEZ et al. (1995) para suco de laranja e TANG et al. (1993) para soluções de proteína concentrada.

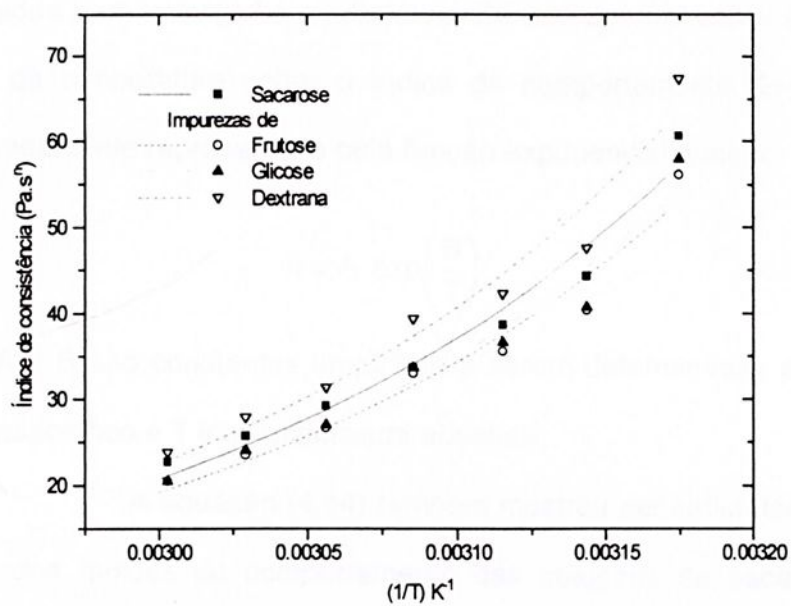


Figura 4.10 Ajuste do modelo exponencial (Eq. 4.13) para as 4 soluções.

Tabela 4.14 Parâmetros da Equação (4.13) e coeficientes de correlação para os índices de consistência.

Solução	E_a (cal/mol)	K_∞ (Newton.s ⁿ /m ²)	R^2
Sacarose: 78,74%	11.572,5	$5,35 \times 10^{-7}$	0,969
Sacarose: 72% Frutose: 6,74%	11.560,3	$5,05 \times 10^{-7}$	0,964
Sacarose: 72% Glicose: 6,74%	11.781,6	$3,64 \times 10^{-7}$	0,958
Sacarose: 76% Dextrana: 2,74%	11.805,9	$4,08 \times 10^{-7}$	0,957

VÉLEZ-RUIZ and BARBOSA-CÁNOVAS (1998)

estudaram o efeito da temperatura nos parâmetros reológicos do leite concentrado utilizando o modelo de Ostwald-De Waele e obtiveram resultados com valores bem inferiores. De acordo com estes autores, o efeito da temperatura sobre o índice de comportamento do fluido foi adequadamente representado pela função exponencial abaixo:

$$n = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4.14)$$

onde A e B são constantes empíricas a serem determinadas para cada fluido específico e T é a temperatura absoluta.

A equação (4.14) também mostrou ser satisfatória para o ajuste dos índices de comportamento das soluções de sacarose. Os resultados são apresentados na Figura 4.11. Observa-se que a temperatura exerceu pouca influência no índice de comportamento do fluido nas soluções estudadas.

Nos trabalhos de REDDY and DATTA (1994) e VÉLEZ-RUIZ and BARBOSA-CÁNOVAS (1998), observou-se que o efeito da temperatura sobre o índice de comportamento do fluido também foi mínimo.



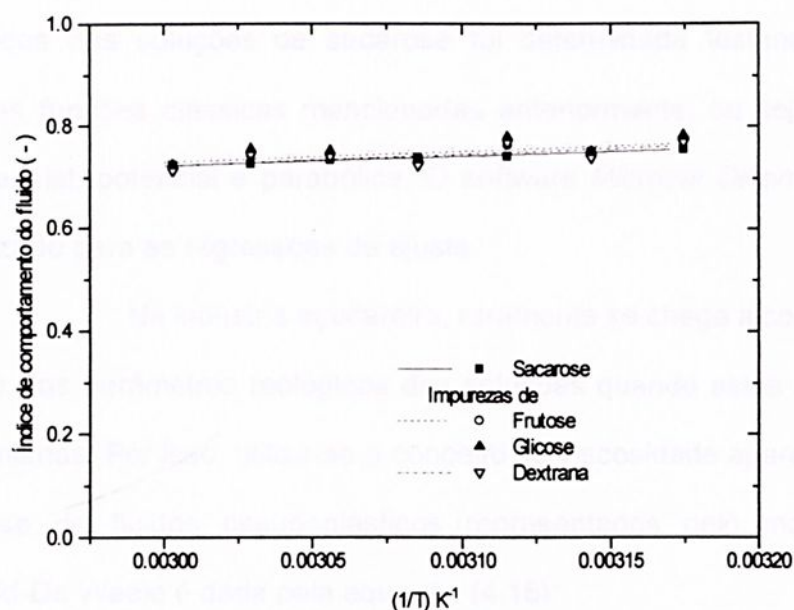


Figura 4.11 Efeito da temperatura sobre o índice de comportamento para diferentes soluções de sacarose – ajuste da equação (4.14).

A Tabela 4.15 apresenta os valores determinados para as constantes empíricas da equação (4.14).

Tabela 4.15 Parâmetros da Equação (4.14) e coeficientes de correlação para os índices de comportamento.

Solução	A	B (K)	R ²
Sacarose: 78,74%	0,339	256,99	0,984
Sacarose: 72% Frutose: 6,74%	0,307	287,34	0,702
Sacarose: 72% Glicose: 6,74%	0,286	313,19	0,483
Sacarose: 76% Dextrana: 2,74%	0,282	313,10	0,478

A influência das impurezas sobre os parâmetros reológicos das soluções de sacarose foi determinada testando-se as mesmas funções clássicas mencionadas anteriormente, ou seja, linear, exponencial, potencial e parabólica. O software *Microcal Origin* também foi utilizado para as regressões de ajuste.

Na indústria açucareira, raramente se chega a conclusões a partir dos parâmetros reológicos das soluções quando estas são não-Newtonianas. Por isso, utiliza-se o conceito de viscosidade aparente, que no caso de fluidos pseudoplásticos representados pelo modelo de Ostwald-De Waele é dada pela equação (4.15):

$$\mu_{ap} = K \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (4.15)$$

A Figura (4.12) apresenta o comportamento da viscosidade aparente de uma solução de sacarose pura e da temperatura no cristalizador durante o processo de cristalização. A viscosidade aparente foi determinada com uma taxa de deformação de 10s^{-1} (média dos valores apresentados pelo agitador, no processo de cristalização industrial). De acordo com o esperado, ocorreu um aumento da viscosidade aparente da solução de sacarose devido à diminuição da temperatura da solução.



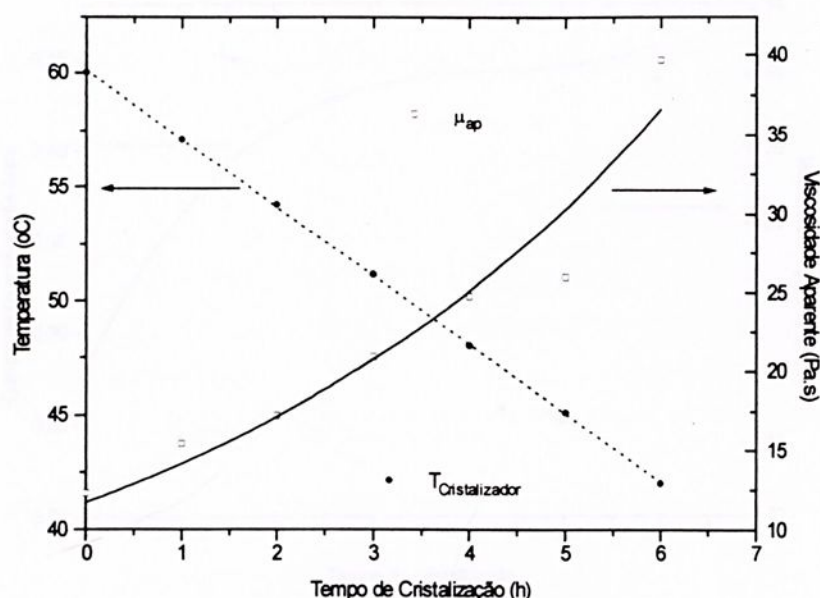


Figura 4.12 Influência da temperatura no cristalizador e tempo de processo na viscosidade aparente das soluções de sacarose.

Na Figura (4.13) é mostrada o aumento da viscosidade aparente, devido ao aumento do tamanho dos cristais, que crescem ao longo do processo de cristalização.

A influência das impurezas na viscosidade aparente das soluções de sacarose pode ser observada na Figura (4.14). A solução de sacarose contendo dextrana apresentou maior viscosidade aparente, uma vez que esta impureza, apesar de não aumentar muito o tamanho dos cristais durante o processo de cristalização, é caracterizada por ser um polímero de cadeia longa que, em solução, aumenta a viscosidade do produto.

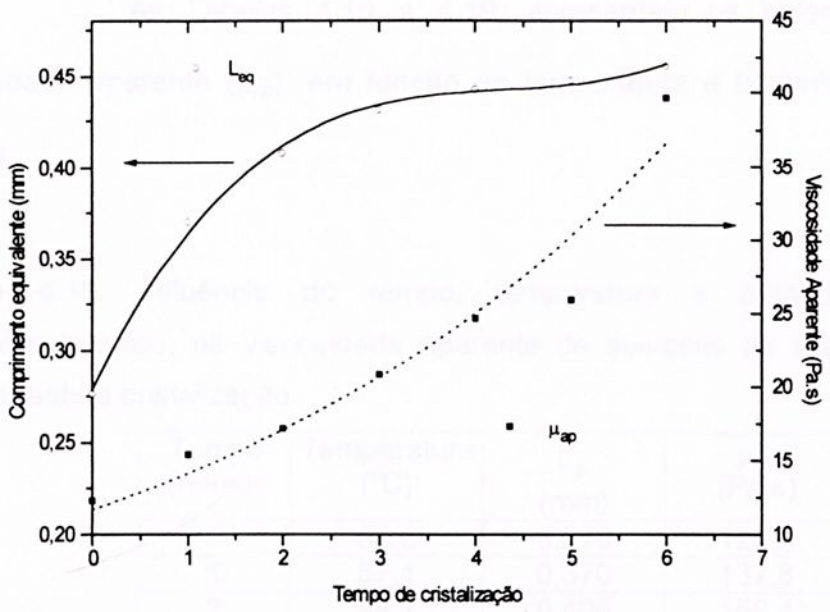


Figura 4.13 Influência do tamanho dos cristais e do tempo de processo na viscosidade aparente de soluções de sacarose.

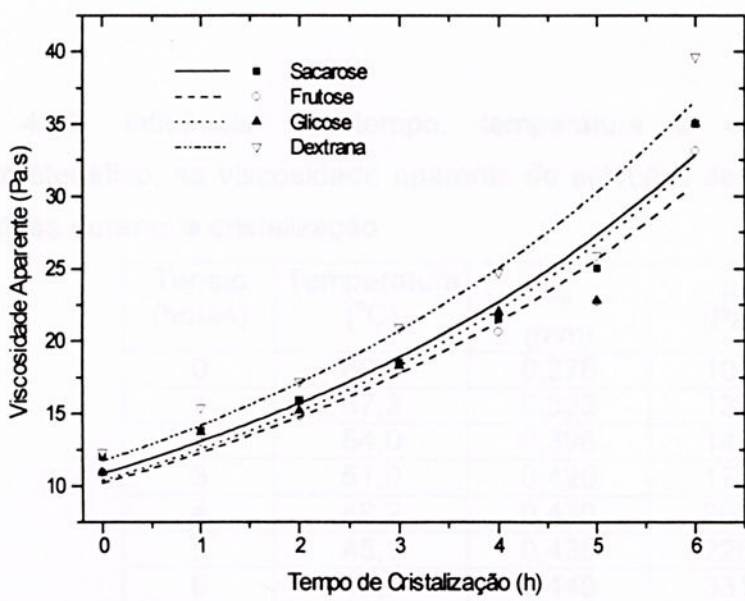


Figura 4.14 Influência das impurezas na viscosidade aparente das soluções ao longo da cristalização.

As Tabelas 4.16 a 4.19, apresentam os valores de viscosidade aparente (μ_{ap}), em função da temperatura e tamanho dos cristais.

Tabela 4.16. Influência do tempo, temperatura e comprimento característico, na viscosidade aparente de soluções de sacarose durante a cristalização.

Tempo (horas)	Temperatura (°C)	$\bar{L}_p$ (mm)	μ_{ap} (Pa.s)
0	60,0	0,276	120,2
1	57,1	0,370	137,8
2	54,2	0,408	158,4
3	51,1	0,431	185,4
4	48,0	0,442	215,4
5	45,1	0,447	249,7
6	42,0	0,455	350,1

Tabela 4.17. Influência do tempo, temperatura e comprimento característico, na viscosidade aparente de soluções de sacarose e frutose durante a cristalização.

Tempo (horas)	Temperatura (°C)	$\bar{L}_p$ (mm)	μ_{ap} (Pa.s)
0	60,0	0,276	108,6
1	57,3	0,323	130,0
2	54,0	0,396	147,5
3	51,0	0,420	179,7
4	48,2	0,430	206,3
5	45,1	0,435	226,7
6	42,0	0,449	331,1

Tabela 4.18. Influência do tempo, temperatura e comprimento característico, na viscosidade aparente de soluções de sacarose e glicose durante a cristalização.

Tempo (horas)	Temperatura (°C)	$\bar{L}_p$ (mm)	μ_{ap} (Pa.s)
0	60,0	0,276	108,6
1	56,8	0,322	136,5
2	54,0	0,392	152,2
3	51,3	0,413	182,5
4	48,2	0,431	219,5
5	45,4	0,426	228,3
6	42,0	0,448	350,5

Tabela 4.19 Influência do tempo, temperatura e comprimento característico na viscosidade aparente de soluções de sacarose e dextrana durante a cristalização.

Tempo (horas)	Temperatura (°C)	$\bar{L}_p$ (mm)	μ_{ap} (Pa.s)
0	60,0	0,276	122,6
1	57,1	0,374	154,4
2	54,2	0,401	171,6
3	51,2	0,414	208,2
4	48,1	0,449	246,8
5	45,2	0,426	259,2
6	42,2	0,444	396,0

A influência da temperatura e tamanho dos cristais na viscosidade aparente foi representada de forma satisfatória pela equação 4.14, determinada para a taxa de deformação de 10 s^{-1} .

$$\mu_{ap} = 4 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{3826,9}{T + 273}\right) \cdot \exp\left(\frac{189,8}{\bar{L}_p}\right) \quad (4.14)$$

onde: μ_{ap} = viscosidade aparente (Pa.s), T = temperatura (°C) e $\bar{L}_p$ = comprimento característico (mm).

5. CONCLUSÕES

1. A cinética de crescimento dos cristais em soluções de sacarose puras ou com impurezas foram bem representadas por uma equação polinomial de ordem 3, com coeficientes de determinação entre $r^2 = 0,997$ e $0,966$. Esta equação permitiu a obtenção da taxa de crescimento dos cristais, pela derivada destes polinômios.
2. Observou-se que, em uma hora de crescimento dos cristais, houve um aumento maior por parte dos cristais das soluções de sacarose puras e das soluções de sacarose com dextrana quando comparado com as soluções de sacarose com frutose e glicose. Por outro lado, a partir de 2 horas de processamento, o aumento da taxa de crescimento foi maior nas soluções que contém impurezas de monossacarídeos.
3. O decréscimo no crescimento dos cristais com impurezas pôde ser observado claramente após duas horas do processo de cristalização.
4. As constantes de um reômetro de turbina podem ser obtidas utilizando fluidos modelos de reologia pseudoplástica conhecida.
5. Todos os reogramas das soluções de sacarose, sacarose/frutose, sacarose/glicose e sacarose/dextrana durante o processo de cristalização apresentaram um comportamento não-Newtoniano. O modelo de Ostwald-De Waele representou bem os dados



experimentais. Os coeficientes de determinação para todos os ajustes situaram-se na faixa entre 0,978 e 0,995.

6. O índice de comportamento variou de 0,712 a 0,782, indicando que nesta faixa de concentração de sacarose, glicose, frutose, dextrose e temperatura, as soluções são de natureza pseudoplástica.
7. A influência das impurezas no índice de consistência foi menor quando comparada com a temperatura. O índice de consistência variou de 20,5 a 67,4 $\text{Newton.s}^n/\text{m}^2$.
8. O melhor ajuste para o índice de consistência em função da temperatura foi um modelo exponencial, apresentando as energias de ativação das soluções semelhantes para os 4 casos estudados.
9. Houve um aumento da viscosidade aparente, devido ao aumento do tamanho dos cristais, que crescem ao longo do processo de cristalização.
10. A solução de sacarose contendo dextrana apresentou maior viscosidade aparente, por esta impureza ser um polímero de cadeia longa.



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante o desenvolvimento dos resultados, e as conclusões deste trabalho, novas investigações mostram-se interessantes para ampliar a compreensão de outros fenômenos envolvendo a cristalização sob a presença de impurezas, e as sugestões são as seguintes:

1) Determinar experimentalmente o aumento de tamanho de cristais de sacarose em função de outras concentrações de impurezas diferentes da realizada neste trabalho, tais como o amido, impureza amplamente encontrada nas indústrias de açúcar de cana.

2) Determinar uma equação que possa prever o tamanho dos cristais em função das impurezas presentes no caldo de cana e testar com caldos de cana.

3) Determinar a reologia de soluções de sacarose utilizando um reômetro de espiral dupla, uma vez que este possui maior facilidade de fornecer escoamento axial, e não radial como é o caso do agitador de turbina.

4) Determinar a reologia de caldo de cana utilizando um reômetro de agitador de turbina e helicoidal, visando maior aproximação com os processos industriais.

5) Determinar experimentalmente o aumento de tamanho de cristais de sacarose em função de diversas impurezas utilizando um cristalizador de leite fluidizado.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ADORNO, R.A.C. Reologia de Sucos de Frutas Tropicais: Manga, Maracujá, Mamão e Goiaba. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1997.
- AHMAD, F.B., WILLIAMS, P.A. Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch. Biopolymers, v.50(4), 401-412, 1999.
- AHMED, J., SHIVHARE, U.S., RAGHAVAN, G.S.V. Rheological characteristics and kinetics of colour degradation of green chilli puree. Journal of Food Engineering, 44, 239-244, 2000.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. Transport Phenomena John Wiley & Sons, Inc, New York – London, 1960.
- CABRAL, R.A.F. Influência da Temperatura e Fração de Água nos Parâmetros Reológicos do Extrato de Café. Tese de Mestrado. Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, UNESP, 2000.
- CASTELL-PEREZ, M.E., STEFFE, J.F. Evaluating shear rates for power law fluids in mixer viscometry. Journal of Texture Studies, 21, 439-453, 1990.
- CASTELL-PEREZ, M.E., STEFFE, J.F. Using mixing to evaluate rheological properties. In: Rao, A.M. and Steffe, J.F. (editors). Viscoelastic Properties of Food. Elsevier Applied Sci.Pub., Ltd., Barking, England. p. 247-284, 1992.

- CHEN, J.C.P. Manual Del Azúcar de Caña. Editorial Limusa, S.A., México, D.F. 1200p. 1997.
- CHIANESE, A., DI BERNARDINO, F., JONES, A.G. On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer. Chemical Engineering Science, 48(3), 551-560, 1993.
- DOLAN, K.D., STEFFE, J.F. Modeling the rheological behavior of gelatinizing starch solutions using mixer viscometry data. Journal of Texture Studies, 21, 265-294, 1990.
- EWELL, R.H. The reaction rate theory of viscosity and some of its applications. Journal of Applied Physics, 9(4), 252-269, 1938.
- FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B., Principles of Unit Operations, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- FURUTA, H., MAEDA, H. Rheological properties of water-soluble soybean polysaccharides extracted under weak acid condition. Food Hydrocolloids, v.13(3), 267-274, 1999.
- GENOTELLE, J. Expression de la viscosité des solutions sucrées. Indust. Alim. et Agric., Paris, 95(7/8): 747-755, 1978.
- GINER, J., IBARZ, A., GARZA, S., XHIAN-QUAN, S. Rheology of clarified cherry juices. Journal of Food Engineering, 30, 147-154, 1996.
- GUARANI (Açúcar Guarani S/A) – Comunicação Pessoal, 2003.
- GUPTA, B.P. Dimensional analysis. In: Hill, H.E. and Prane, J.W. (editors). Applied Statistical Techniques for Selected Industries. John Wiley and Sons, New York, 211-246, 1984.



- HOLDSWORTH, S.D. Dehydration of food products. A review. Journal of Food Technology, 6: 331- 370, 1971.
- HERNÁNDEZ, E., CHEN, C.S., JONHSON, J., CARTER, R.D. Viscosity changes in orange juice after ultrafiltration and evaporation. Journal of Food Engineering, 25, 387-392, 1995.
- HUGOT, E. Manual de engenharia açucareira, v.2, São Paulo, Mestre Jou, 653p, 1977.
- KRAYNIK, A.M., AUBERT, J.H., CHAPMAN, R.N., GYURE, D.C. The helical screw rheometer: a new concept in rotational rheometry. Proc. Ann. Tech. Conf. Soc. Plastics Engrs., 405-408, 1984.
- KRIEGER, L.M., ELROD, H. Direct determination of the flow curves of non-newtonian fluids. II. Shearing rate in the concentric cylinder viscometer. Journal of Applied Physics, v.2, n.24, 134-136, 1953.
- MOORE, W.J. Physical Chemistry. 4.ed. Englewood Chiffs, NJ, Prentice Hall, Inc., 1972.
- MORITSUGU, T. Exhaustibility of cane molasses. Sugar Technol. Reviews, 2, 73-93, 1974.
- MULLIN, J.W. Crystallization. 2ed. London, CRC Press, 480p., 1972.
- NÝVLT, J. Industrial crystallization – The state of the art. 2ed. Weinheim, Verlag Chemie, 180p., 1982.
- NÝVLT, J. The kinetics of industrial crystallization. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 350p., 1985.
- PEREIRA, A. Cristalização de Sacarose em Leito Vibro-jorrado, Tese de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 144p., 1997.



- PEREIRA, A., FINZER, J.R. Influência das condições de operação na taxa de crescimento de cristais de sacarose, In: XXV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Carlos, v.2, 703-710, 1997.
- RAO, M.A. Rheological properties of fluid foods. In Engineering Properties of Foods, edited by M.A. Rao & S.S.H. Rizvi. Marcel Dekker, New York, 1-47, 1986.
- REDDY, C.S., DATTA, A.K. Thermophysical properties of concentrated reconstituted milk during processing. Journal of Food Engineering, 21, 31-40, 1994.
- STEFFE, J.F. Rotational Viscometry. In.: Rheological Methods in Food Process Engineering. Freeman Press, USA, 158-254, 1996.
- TANG, Q., MUNRO, P.A., MCCARTHY, O.W. Rheology of whey protein concentrate solutions as a function of concentration, temperature, pH and salt concentration. J. Dairy Res. 60, 49-361, 1993.
- TATTERSALL, G.H., BANFILL, P.F.G. The Rheology of Fresh Concrete. Pitman Publishing Inc., Boston, 1983.
- TELIS-ROMERO, J. Hidrodinâmica e Transferência de Calor do Escoamento Laminar de Fluidos Não-Newtonianos em Tubos. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1992
- TELIS-ROMERO, J., TELIS, V.R.N., GABAS, A.L., YAMASHITA, F. Thermophysical properties of brazilian orange juice as affected by temperature and water content. Journal of Food Engineering, 38, 27-40, 1998.



THOMAZ, C.E.P. Reologia e Hidrodinâmica do Escoamento de Ovo Líquido. Tese de Mestrado. Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, UNESP, 2002.

UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Homepage service: <http://www.unica.com.br> (21/08/03), 2003.

VACCARI, G. Cristalização da sacarose – Base teórica e aplicações industriais. Apostila da 21ª Reunião Anual da Fermentec, 46p., 2000.

VAN HOOK, A. The place of viscosity in sugar boiling and crystallizing. *Sugar J.* 14(8), 9-10,32, 1952.

VÉLEZ-RUIZ, J.F., BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time. Journal of Food Engineering, 35, 177-190, 1998.

VITALI, A.A. Comportamento reológico de purê de goiaba (*Psidium guajava* L.) em função da concentração e temperatura. Tese de Mestrado. Escola Politécnica – USP, 1981.

VITALI, A.A., RAO, M.A. Flow behaviour of guava purée as a function of temperature and concentration. Journal of Texture Studies, v.13, n.13, 275-289, 1982.

YANG, T.M.T., KRIEGER, I.M. Comparison of methods for calculating shear rates in coaxial viscometers. Journal of Rheology, 22(4), 413-421, 1978.



APÊNDICE A

CRISTALIZAÇÃO

As Tabelas A.1 a A.4 mostram os demais resultados da análise granulométrica (realizada em triplicata) para o processo de cristalização, bem como os parâmetros da equação de Rossim-Rammler.

Tabela A.1. Análise granulométrica dos produtos comerciais utilizados para obtenção de sementes.

Peneiras	$L_p (m.10^3)$	Fração ponderal	Fração acumulada
+ 10	$\geq 1,651$	0,000	1,000
- 10 + 14	1,410	0,000	1,000
- 14 + 20	1,001	0,121	0,879
- 20 + 28	0,711	0,095	0,784
- 28 + 32	0,542	0,067	0,717
- 32 + 35	0,456	0,084	0,633
- 35 + 42	0,384	0,100	0,533
- 42 + 48	0,323	0,108	0,425
- 48 + 60	0,272	0,118	0,307
- 60 + 65	0,228	0,103	0,204
- 65 + 80	0,192	0,091	0,113
- 80 + 100	0,161	0,062	0,051
- 100 + 115	0,136	0,031	0,020
- 115 + 150	0,114	0,013	0,007
- 150 + 170	0,096	0,003	0,004
- 170 + 200	0,081	0,000	0,000
- 200 + 230	0,068	0,000	0,000
- 230 + 270	0,057	0,000	0,000
- 270 + 325	0,048	0,000	0,000
Fundo	$\leq 0,043$	0,000	0,000

Tabela A.2 Resultados obtidos com o ajuste do modelo de Rossin-Rammler

Parâmetros da Equação de Rossin-Rammler
$n = -1,882$
$b = 5217985,7 \text{ m}^n$
$r^2 = 0,994$
Comprimento característico médio: $\overline{L_p} = 0,277 \text{ mm}$

Tabela A.3. Análise granulométrica dos produtos comerciais utilizados para obtenção de sementes.

Peneiras	$L_p \text{ (m.}10^3\text{)}$	Fração ponderal	Fração acumulada
+ 10	$\geq 1,651$	0,000	1,000
- 10 + 14	1,410	0,000	1,000
- 14 + 20	1,001	0,124	0,876
- 20 + 28	0,711	0,096	0,78
- 28 + 32	0,542	0,067	0,713
- 32 + 35	0,456	0,083	0,630
- 35 + 42	0,384	0,096	0,534
- 42 + 48	0,323	0,111	0,423
- 48 + 60	0,272	0,118	0,305
- 60 + 65	0,228	0,103	0,202
- 65 + 80	0,192	0,091	0,111
- 80 + 100	0,161	0,061	0,050
- 100 + 115	0,136	0,032	0,018
- 115 + 150	0,114	0,013	0,005
- 150 + 170	0,096	0,003	0,002
- 170 + 200	0,081	0,000	0,000
- 200 + 230	0,068	0,000	0,000
- 230 + 270	0,057	0,000	0,000
- 270 + 325	0,048	0,000	0,000
Fundo	$\leq 0,043$	0,000	0,000

Tabela A.4. Resultados obtidos com o ajuste do modelo de Rossim-Rammler

Parâmetros da Equação de Rossim-Rammler
$n = -1,877$
$b = 4965030,7 \text{ m}^n$
$r^2 = 0,996$
Comprimento característico médio: $\overline{L_p} = 0,276 \text{ mm}$



Figura B.1. Representação do comportamento realístico de distribuição de sacos de açúcar com falhas que se repetem utilizando o modelo de Oroszt-Da-Wasch.

APÊNDICE B

REOLOGIA

As Figuras B.1, B.2 e B.3 mostram os resultados do comportamento pseudoplástico das soluções de sacarose com impurezas.

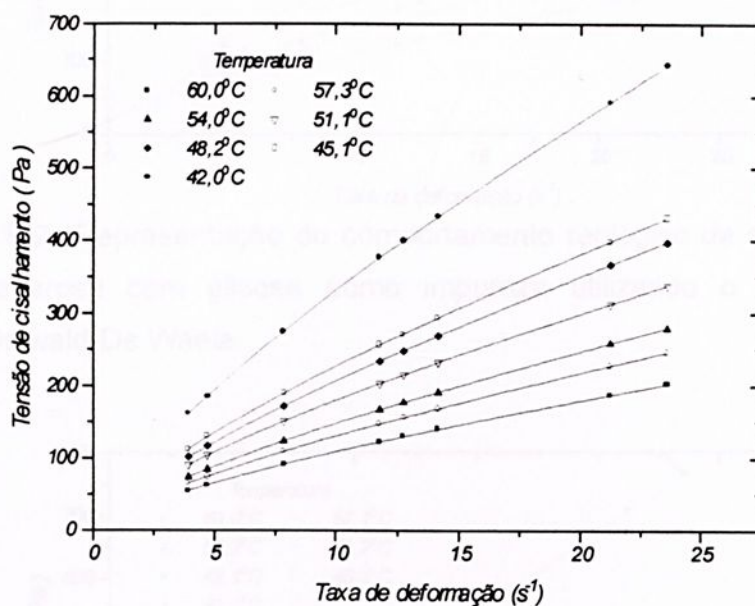


Figura B.1 Representação do comportamento reológico de soluções de sacarose com frutose como impureza utilizando o modelo de Ostwald-De Waele.

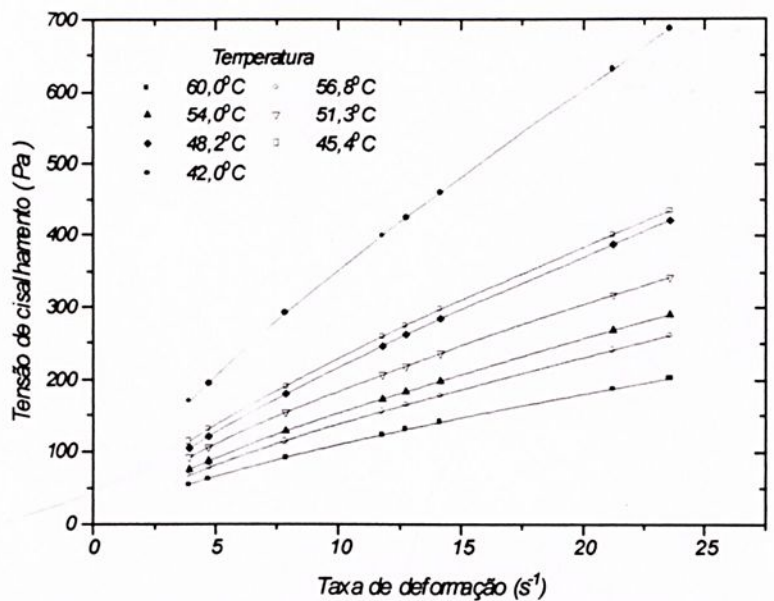


Figura B.2 Representação do comportamento reológico de soluções de sacarose com glicose como impureza utilizando o modelo de Ostwald-De Waele.

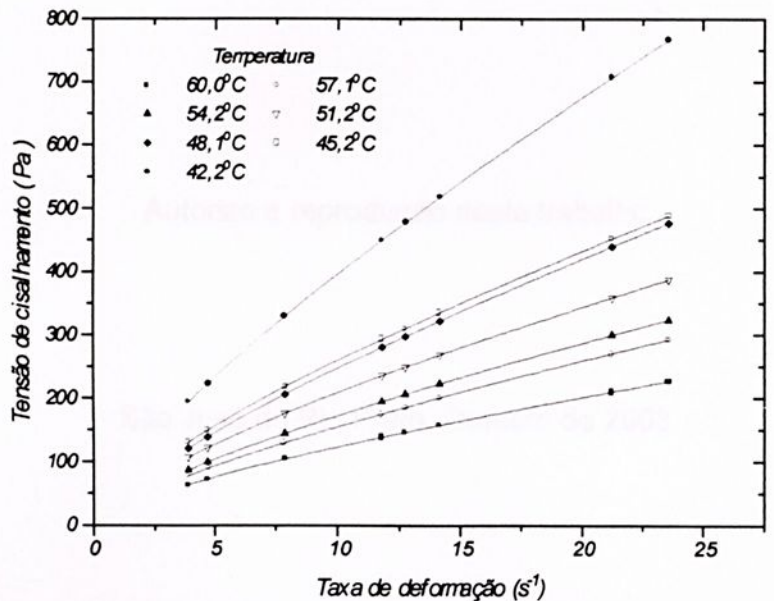


Figura B.3 Representação do comportamento reológico de soluções de sacarose com dextrana como impureza utilizando o modelo de Ostwald-De Waele.

Autorizo a reprodução deste trabalho.

São José do Rio Preto, Outubro de 2003.

BRUNO MARCOS MOREIRA DE ARAUJO



