SCIENTIA PLENA
www.scientiaplena.org.br
VOL. 22, NUM. 10 2026
doi: 10.14808/sci.plena.2026.104201

Estudo da cristalização de ácido cítrico na presença da molécula de sacarose como interferente

Study of citric acid crystallization in the presence of sucrose as an interfering molecule

G. A. Teixeira[1]*; R. A. Malagoni[2]; N. C. Silva[2]; B. S. Ferraz[1]

[1]*Departamento de Engenharia de Alimentos/Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200, Uberaba - MG, Brasil*
[2] *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100, Uberlândia - MG, Brasil*

**gustavo.teixeira@uftm.edu.br*
(Recebido em 27 de novembro de 2025; aceito em 29 de outubro de 2026)

O ácido cítrico é empregado, geralmente, pelas indústrias de alimentos, bebidas e fármacos, podendo ser obtido via fermentação submersa seguida pela cristalização. Impurezas presentes na solução supersaturada ou aderidas às paredes do vaso de cristalização afetam o desempenho da operação, assim como a morfologia e a pureza deste composto cristalino. Assim, a proposta deste trabalho foi avaliar o processo de cristalização do ácido cítrico, bem como o rendimento e a estrutura superficial dos cristais obtidos, na presença de diferentes concentrações de sacarose. Procedimentos de determinação do tamanho médio cristalino e análise de concentração das soluções supersaturadas utilizadas foram realizados com o intuito de quantificar as amostras cristalinas e estudar o comportamento desse ácido durante a etapa de cristalização. Observou-se que o incremento de sacarose ao processo foi responsável por promover a redução do crescimento cristalino, resultando na obtenção de aproximadamente 81,2% da produção de cristais e redução de 12% do tamanho das partículas, comparadas aos resultados obtidos pela cristalização sem o interferente. A superfície cristalina, por sua vez, apresentou-se rugosa, com crescimento irregular e, consequentemente, com dimensões variadas à medida que houve o aumento da concentração das impurezas à solução de ácido cítrico supersaturada.
Palavras-chave: ácido cítrico, cristalização, interferentes.

Citric acid is commonly used in the food, beverage, and pharmaceutical industries and can be obtained through submerged fermentation followed by crystallization. Impurities present in the supersaturated solution or adhering to the walls of the crystallization vessel affect the performance of the operation, as well as the morphology and purity of the crystalline compound. Therefore, the aim of this study was to evaluate the citric acid crystallization process, as well as the yield and surface structure of the resulting crystals, in the presence of different sucrose concentrations. Procedures for determining the mean crystal size and analyzing the concentrations of the supersaturated solutions were performed to quantify the crystalline samples and investigate the behavior of citric acid during the crystallization stage. It was observed that the addition of sucrose to the process promoted a reduction in crystal growth, resulting in approximately 81.2% of the crystal production and a 12% decrease in particle size compared with the results obtained from crystallization in the absence of the interfering compound. The crystal surfaces exhibited a rough morphology and irregular growth, resulting in crystals of varying dimensions as the impurity concentration in the supersaturated citric acid solution increased.
Keywords: citric acid, crystallization, interfering compounds.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção do ácido cítrico em larga escala é predominantemente realizada por fermentação submersa a partir de melaços de cana-de-açúcar, milho e beterraba, empregando o fungo filamentoso *Aspergillus niger*. De acordo com Baniel e Gonen (1991) [1], estes substratos impuros contêm altas porcentagens de orgânicos e eletrólitos, resultando em um caldo de fermentação composto por uma quantidade substancial de impurezas. Por outro lado, segundo Morais et al. (2008) [2], os substratos apresentam alto rendimento e caracterizam um processo econômico devido ao seu baixo custo.

O ácido cítrico pode se cristalizar nas formas anidra e monohidratada, sendo 36,6 ºC a temperatura de transição entre as duas fases [3]. A obtenção da forma anidra ocorre por

cristalização da solução aquosa quente; enquanto que, a forma monohidratada é adquirida por cristalização em temperaturas abaixo de 36,6 ºC. Sua comercialização ocorre na forma anidra nas especificações granular e finogranular. A diferença consiste na menor granulometria apresentada pelo ácido cítrico finogranular, além de sua maior pureza e menor nível de umidade, reduzindo a ocorrência de contaminações [4].

As impurezas são caracterizadas por alterarem a morfologia e a pureza do cristal. Sua presença implica no aumento ou diminuição da nucleação primária heterogênea e secundária quando incorporada ao sistema de maneira deliberada. Segundo Nývlt (1986) [5], o aparecimento de partículas sólidas, macroscópicas ou microscópicas, na solução, bem como partículas submicroscópicas aderidas às paredes do cristalizador, também interfere substancialmente na velocidade desta etapa de nucleação. Garside e Shah (1980) [6] complementam que o aumento da concentração de impurezas presentes em uma solução com determinada supersaturação promove a diminuição do processo de nucleação, assim como a redução da taxa de crescimento cristalino ocasionando, consideravelmente, a alteração das distribuições de tamanho dos cristais resultantes.

A morfologia dos cristais é significativamente influenciada pelo nível de supersaturação da solução, assim como sua pureza e temperatura de operação, uma vez que as taxas de crescimento das faces cristalinas estão relacionadas com a energia de inclusão do íon ou molécula às superfícies do cristal. Cristais de ácido cítrico puros são caracterizados por exibirem uma estrutura ortorrômbica. No entanto, a adição de impurezas é capaz de modificar este hábito cristalino, uma vez que em presença de sulfatos, por exemplo, ocorre a formação de cristais tipo agulha, os quais são suscetíveis à fragilidade [7].

Segundo Mersmann (1995) [8], a adsorção de impurezas na superfície cristalina possibilita a inibição da transferência de soluto para o cristal, ocorrência que dificulta seu processo de desenvolvimento e crescimento. Recomenda-se que as partículas estranhas sejam dessorvidas ou que o crescimento cristalino ocorra sobrepondo-as; processo possível de ser visualizado apenas em elevadas supersaturações da substância a ser cristalizada.

Alguns processos de purificação do ácido cítrico envolvem a necessidade de separação de duas variedades de impurezas presentes no licor-mãe, cujos compostos são caracterizados por serem principalmente açúcares e subprodutos de ácidos orgânicos (ácidos oxálico e málico). Os açúcares podem ser eliminados pelo método de precipitação, com o auxílio de uma solução de acetona, seguido pela operação de decantação, a qual promove a separação das impurezas do sobrenadante [9].

Industrialmente, é viável a separação do ácido cítrico das impurezas contidas na solução supersaturada, uma vez que estes interferentes são capazes de reduzir o rendimento da etapa de cristalização, diminuir as taxas de crescimento cristalino (exigindo o aumento da duração da operação de cristalização e, consequentemente, limitando a produtividade do processo), bem como dificultar o controle da pureza química final dos cristais devido à incorporação das partículas à superfície cristalina [10].

Dentro desse contexto, o presente trabalho objetiva a avaliação do processo de cristalização de ácido cítrico na presença da molécula interferente sacarose. A etapa é avaliada quanto ao rendimento, distribuição de tamanho de cristais e hábito cristalino com avaliação microscópica da estrutura cristalina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste item, apresentam-se os materiais empregados nos procedimentos de cristalização realizados, bem como as metodologias utilizadas em sua realização, na quantificação e análise superficial das amostras obtidas. Os equipamentos utilizados nos experimentos localizam-se na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), na cidade de Uberaba-MG.

2.1 Preparo das soluções

As soluções de ácido cítrico utilizadas nos processos de cristalização são de caráter supersaturado e foram preparadas com ácido cítrico monohidratado, com peso molecular de 210,1 g/mol, apresentando alto grau de pureza e elevada confiabilidade – P.A.

Oliveira et al. (2013) [11] realizou o ajuste dos dados de solubilidade do ácido cítrico anidro em água, em um polinômio de terceiro grau por meio do *software* Statistica e do método Quase – Newton com o propósito de se obter a solubilidade do ácido cítrico em água. O ajuste dos dados resultante é representado pela Equação 1, em que o coeficiente de correlação quadrático (R^2) foi de 0,9995.

$$C^* = 8{,}4123 + 9{,}3929.T - 0{,}1485.T^2 + 0{,}0011.T^3 \quad (1)$$

A concentração de saturação (g ácido/100 g água) é representada por C^* e a temperatura na condição de saturação (ºC) por T^*.

O nível de supersaturação também pode ser mensurado por meio do coeficiente de supersaturação (S) do sistema segundo a Equação 2, onde C e C^* representam a concentração do sistema e a concentração de saturação na temperatura do sistema respectivamente, ambas em kg/kg de água [4].

$$S = {}^{C}/_{C^*} \quad (2)$$

As respectivas massas de ácido cítrico monohidratado e água destilada foram medidas por meio de uma balança semi-analítica da marca Shimadzu de série BL3200H, com capacidade máxima de pesagem de 3200 g, sendo calculadas em cada experimento através das Equações 1 e 2, conforme denotado pelo fluxograma presente na Figura 1.

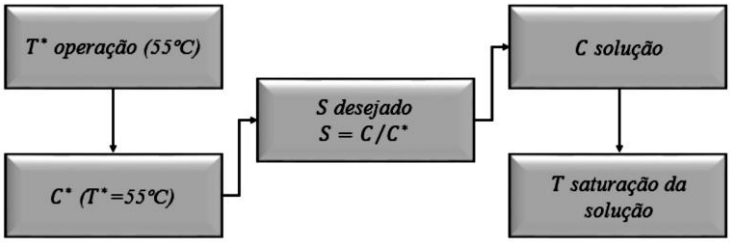

Figura 1: Fluxograma de preparo das soluções supersaturadas.

O grau de supersaturação (S) foi estabelecido no valor de 1,07 por meio da análise das condições operacionais da etapa de cristalização. O diagrama apresentado pela Figura 2 mostra que a condição de supersaturação na temperatura de operação definida encontra-se dentro da zona metaestável, ocorrendo a predominância do crescimento cristalino.

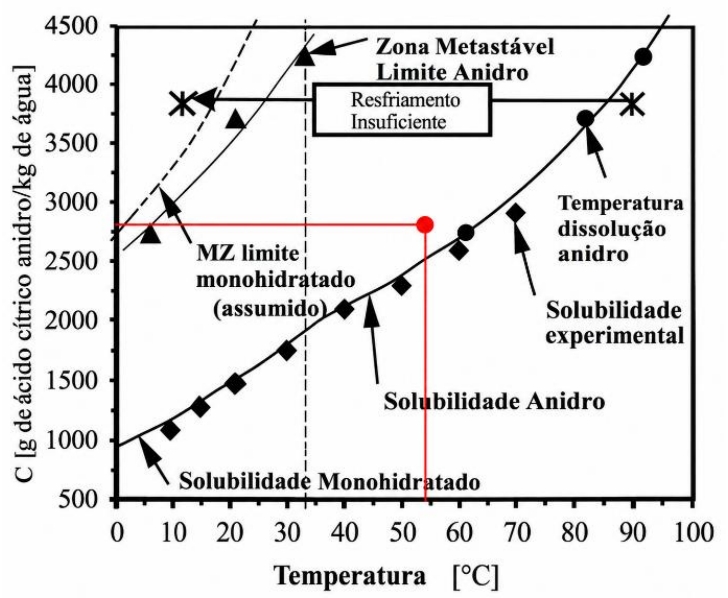

Figura 2: Diagrama de solubilidade-supersolubilidade de ácido cítrico em água. Fonte: Adaptado de Groen e Roberts (2001) [12].

Ulrich e Strege (2001) [13] explicam que mudanças na faixa da zona metaestável devido a diferentes concentrações de aditivo, à temperatura, bem como níveis de supersaturação que variam em função do crescimento cristalino, podem ser consideradas condições ótimas da operação, ocorrendo a visualização de máxima eficiência com obtenção de um produto de qualidade desejada.

Após a devida quantificação de massa de cada substância, as soluções de ácido cítrico monohidratado em água destilada foram preparadas a uma temperatura de 75 ºC com o auxílio de um banho ultratermostatizado da empresa Ethik Technology, permanecendo nesta condição até a total dissolução do soluto na solução, utilizando um vaso de cristalização encamisado com borossilicato da Per-Lab com capacidade de 300 mL sob agitação constante. O cristalizador empregado apresenta diâmetro interno de 5,50 cm, saída superior e entrada inferior de 1,20 cm, altura total de 16,50 cm e espessura de 1,50 cm. A agitação aplicada no preparo das soluções supersaturadas foi proveniente de um agitador magnético com aquecimento da marca Even, modelo HJ-5, com capacidade máxima de agitação de 5 L.

Em seguida à total dissolução do soluto, a temperatura do banho ultratermostatizado foi ajustada para a temperatura de operação da etapa de cristalização, cujo valor corresponde à 55 ºC (276,94 g ácido/100 g água), com a finalidade de obter uma solução supersaturada, visto que essa, por sua vez, é obtida pelo aquecimento de uma solução saturada com corpo de fundo, seguido por um resfriamento lento para evitar a precipitação de excesso de soluto.

2.2 Obtenção das sementes

As sementes utilizadas nos experimentos de cristalização foram provenientes de uma amostra do ácido cítrico finogranular fornecida pela empresa Cargill Agrícola S.A., situada na cidade de Uberlândia – Minas Gerais.

Os cristais empregados como sementes na etapa de cristalização foram obtidos por meio do peneiramento do ácido cítrico finogranular. O conjunto de peneiras utilizado no procedimento de peneiramento foi constituído pelas peneiras da empresa A Bronzinox: Mesh 20 (correspondendo à uma abertura de 0,85 mm), Mesh 16 (1,18 mm) e Mesh 14 (1,40 mm) conforme o diâmetro médio de cristais requerido. Utilizou-se um agitador de peneiras eletromagnético da marca Lab1000, operando na velocidade 4 durante 20 min.

2.3 Ensaios de cristalização

Após a total dissolução do soluto na solução supersaturada, a temperatura do banho ultratermostatizado foi ajustada para a temperatura de operação da etapa de cristalização, valor correspondente à 55 ºC.

Em seguida ao ajuste realizado, o vaso de cristalização encamisado foi imediatamente vedado com o auxílio de uma tampa com a finalidade de reduzir as perdas de calor e massa da solução para o ambiente. Por meio de um termômetro digital espeto da marca Unity e modelo TDU-300 acoplado à um pequeno orifício de amostragem, devidamente vedado, localizado na tampa do cristalizador, realizou-se o controle da temperatura de operação da solução supersaturada. A Figura 3 ilustra o diagrama esquemático da etapa de cristalização e o aparato empregado no procedimento.

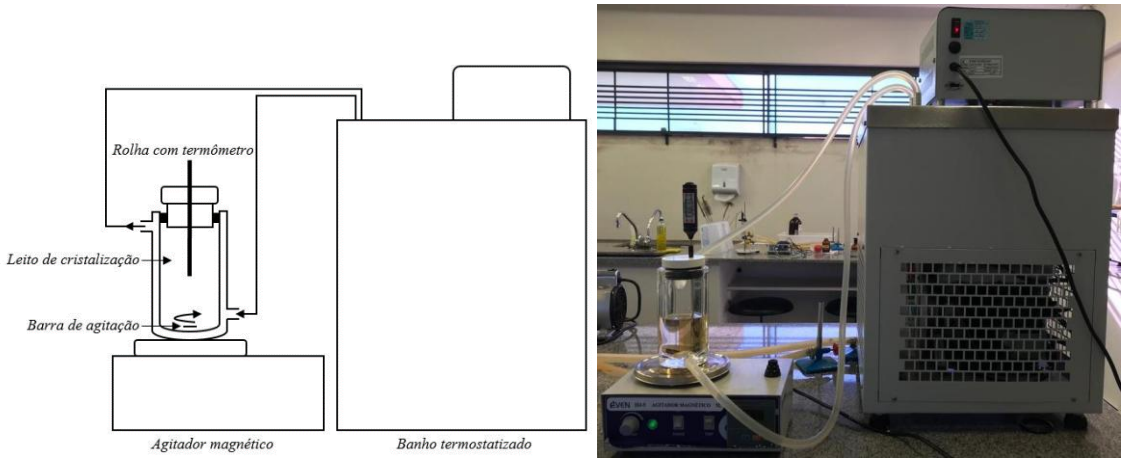

Figura 3: Diagrama esquemático e captura do aparato de cristalização.

Após a estabilização da temperatura da solução, as sementes de ácido cítrico finogranular selecionadas, previamente aquecidas em uma estufa da empresa Ethik Technology à 60 ºC, foram adicionadas ao sistema através de uma imediata abertura pela tampa do recipiente.

O tempo de duração da cristalização foi fixado em 30 minutos, ocorrendo a coleta de uma alíquota de 1 mL da solução supersaturada a cada intervalo de 10 minutos para posterior análise de concentração do ácido cítrico. Dessa maneira, quatro coletas foram realizadas, sendo a primeira no exato momento de inserção das sementes e as posteriores a cada 10 minutos de operação.

Finalizada a cristalização, todo o material contido no cristalizador foi retirado e simultaneamente filtrado a vácuo, com a finalidade de separar os cristais obtidos da solução mãe. O sistema de filtração foi composto por um funil de borossilicato com tela Tyler 600 acoplada, um kitassato de borossilicato da Per-Lab com capacidade de 1000 mL e uma bomba de vácuo da marca New Pump código NOF-650.

Os cristais filtrados foram rapidamente submetidos à lavagem com clorofórmio P.A., reagente caracterizado pela sua alta volatilidade e incapacidade de solubilização do ácido cítrico, sendo considerado ideal para a lavagem sem ocorrência de contaminação e perda do produto. Após a lavagem dos cristais, os mesmos foram transferidos para uma placa de Petri e submetidos à secagem por 20 h, a uma temperatura de 60ºC, na equivalente estufa especificada anteriormente. Realizada a secagem, quantificou-se a massa do material cristalino e calculou- se o rendimento, R (%), da operação conforme a Equação 3, na qual ms representa a massa de sementes (g) e mf a massa final de cristais (g).

$$R(\%) = (m_f - m_s)/m_s \tag{3}$$

A etapa de cristalização foi realizada em outras três variações com a inserção de sementes e quantidades de sacarose P.A. denotadas pela proporção de 1, 3 e 5% da massa total (massa de ácido + massa de água) empregada no sistema. Assim como as sementes, as respectivas massas de sacarose foram previamente aquecidas, a uma temperatura de 60 ºC, antes de sua adição ao sistema de cristalização.

2.4 Quantificação das amostras

Na análise granulométrica dos cristais por peneiramento, utilizou-se um agitador de peneiras da empresa Grupo Lucadema – apresentando temporizador e controle de velocidade. O conjunto de peneiras empregado neste equipamento foi constituído pelas peneiras da empresa Bronzinox: Mesh 25 (correspondendo à uma abertura de 0,71 mm), Mesh 20 (0,85 mm), Mesh 16 (1,18 mm), Mesh 14 (1,40 mm), Mesh 12 (1,70 mm) e Mesh 10 (2,00 mm), dispostas em ordem decrescente de granulometria.

Cada amostra foi submetida ao peneiramento durante 10 minutos de operação sob velocidade constante de 4,5. Finalizado o procedimento, quantificou-se a massa de cristais retida em cada peneira (Mesh 10 – 25).

Calculada a fração mássica (Δx_i) e o diâmetro médio da porção retida em cada peneira (D_i), obteve-se o diâmetro médio da amostra de cristais através da utilização do Diâmetro Médio de Sauter ($\overline{D}$), em mm, conforme Allen (1990) [14].

2.5 Análise da concentração de ácido cítrico

As alíquotas contendo 1 mL da solução supersaturada, coletadas durante a etapa de cristalização em intervalos de 10 min, foram armazenadas em frascos fechados sob temperatura ambiente. Uma vez que a solução empregada é supersaturada, seu armazenamento em temperatura ambiente ocasiona na cristalização do meio. Dessa maneira, as alíquotas foram submetidas à uma temperatura de 75 ºC, em um banho de aquecimento da empresa Fisatom modelo 550, para sua total dissolução.

Finalizada a dissolução, transferiram-se as alíquotas para balões volumétricos de 50 mL, sendo preenchidos com água destilada para a adequada obtenção de amostras contendo 50 mL. Em seguida, realizou-se a medição do pH de cada amostra por meio de um pHmetro de bancada Tecnopon e modelo mPA-210. Hage e Carr (2012) [15], apresentam a obtenção da concentração de uma solução através da definição notacional de pH, onde o conteúdo de íons hidrogênio ($H+$) na amostra, em g/mol, pode ser expresso em termos de atividade, a_{H+}, ou concentração $[H+]$.

Por conseguinte, a medição do pH das amostras preparadas, tornou possível a realização do cálculo para a obtenção das concentrações de ácido cítrico presentes na solução supersaturada durante a operação de cristalização em suas diferentes variações.

2.6 Análise da superfície dos cristais de ácido cítrico sob influência da sacarose

Com a finalidade de se verificar a presença de microestruturas e/ou imperfeições na superfície dos cristais, realizou-se a análise da superfície cristalina dos cristais de ácido cítrico nas variações do processo de cristalização por meio de um microscópio (lupa) estereoscópio binocular da marca Bioptika, equipado com uma câmera de vídeo digital.

Por meio da técnica de quarteamento, obteve-se uma amostra representativa dos cristais utilizados como sementes e dos produtos dos diversos ensaios de cristalização; amostras estas que continham em média cinco cristais representativos.

Em seguida, realizou-se a transferência de cada amostra, separadamente, para uma placa de petri e utilizou-se uma lente objetiva com o aumento de 20x para a realização da captura de imagens dos cristais amostrados. As capturas, por sua vez, foram gravadas para posterior análise

e comparação das estruturas superficiais cristalinas, averiguando a possível influência da sacarose no surgimento das estruturas que caracterizam crescimento irregular.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparo das soluções supersaturadas de ácido cítrico

As soluções de ácido cítrico utilizadas nos processos de cristalização correspondem ao grau de supersaturação (S) de 1,07, sendo a temperatura na condição de saturação (T^*) estabelecida em 55 ºC. Dessa maneira, por meio das Equações 1 e 2, obtiveram-se a concentração de saturação na temperatura do sistema (C^*) e a concentração da solução supersaturada (C) empregada na etapa de cristalização segundo ilustra a Tabela 1.

Tabela 1: Dados e resultados para a obtenção das soluções supersaturadas.

Parâmetro	Valor
T^*	55ºC
C^*	258,82 g ácido/100 g água
S	1,07
C	276,94 g ácido/100 g água

As massas de sacarose – $m1$, $m3$ e $m5$ (g) – adicionadas ao sistema durante a etapa de cristalização correspondem às proporções de 1, 3 e 5% da massa total da solução supersaturada.

3.2 Obtenção das sementes de cristalização

Os cristais empregados como sementes na etapa de cristalização foram obtidos pelo método de peneiramento de uma amostra de ácido cítrico finogranular. O conjunto de peneiras utilizado neste procedimento permitiu determinar a média granulométrica das sementes utilizadas. As sementes retidas na peneira de especificação Mesh 20, com abertura equivalente à 0,85 mm, foram escolhidas para operar na obtenção dos cristais de ácido cítrico durante a etapa de cristalização. O diâmetro médio de Sauter da semeadura foi de 1,02 mm. A quantidade fixa de sementes de ácido cítrico inserida em todos os testes de cristalização foi de 0,50 g.

3.3 Avaliação do rendimento da etapa de cristalização do ácido cítrico na presença de sacarose

Realizou-se a etapa de cristalização do ácido cítrico em diferentes condições. Estabeleceu-se uma cristalização, denominada padrão, operada apenas com a inserção da massa fixa de sementes de ácido cítrico finogranular, e outras três cristalizações com a adição de sementes juntamente com diferentes proporções, 1, 3 e 5%, de massa de sacarose.

A partir dos resultados apresentados, calculou-se o rendimento de cada cristalização realizada por meio da Equação 3. A Tabela 2 mostra a média do rendimento de cada operação efetuada.

Tabela 2: Média do rendimento da etapa de cristalização do ácido cítrico na presença de sacarose.

Amostra	Rendimento (%)
Padrão	102,941±12,478[a]
1% de sacarose	84,216±8,180[a]
3% de sacarose	84,314±13,865[a]
5% de sacarose	82,078±14,253[a]

[*]a – Teste de Tukey.

A análise da Tabela 2 permite observar que a incorporação das moléculas de sacarose ao sistema de cristalização ocasionou a redução do rendimento cristalino. De acordo com Garside e Shah (1980) [6], o aumento da concentração de impurezas neste sistema, geralmente, diminui tanto a nucleação desta etapa como as taxas de crescimento dos cristais. Porém, utilizando a análise de variância associada ao teste de Tukey, com nível de significância de 5%, não diferiram estatisticamente entre si. A realização de mais réplicas poderia melhorar a reprodutibilidade dos dados.

Através de estudos relacionados à adsorção de impurezas à superfície cristalina durante processos de cristalização, constatou-se que apenas 86% do rendimento máximo é esperado nesta operação quando há presença de interferentes no meio [10]. Por conseguinte, torna-se possível avaliar que os rendimentos adquiridos pela etapa de cristalização do ácido cítrico na presença de sacarose atenderam aos resultados esperados, uma vez que se observa a obtenção de aproximadamente 84% da produção de cristais comparada à média do rendimento resultante da operação padrão.

3.4 Análise granulométrica dos cristais de ácido cítrico resultantes da etapa de cristalização sob interferência da sacarose

Calculada a fração mássica e o diâmetro médio da porção cristalina retida em cada peneira, tornou-se possível obter o diâmetro médio da amostra de cristais, através da utilização do Diâmetro Médio de Sauter. A Tabela 3 mostra os valores obtidos para o Diâmetro Médio de Sauter dos testes de cristalização.

Tabela 3: Diâmetro Médio de Sauter dos cristais resultantes da etapa de cristalização.

Amostra	Diâmetro Médio de Sauter (mm)	Desvio padrão (mm)
Sementes	1,020 [a]	0
Padrão	1,303 [b]	0,055
1% sacarose	1,171 [c]	0,022
3% sacarose	1,152 [c]	0,017
5% sacarose	1,135 [a,c]	0,027

* a, b, c – Teste de Tukey.

A análise dos resultados permite observar que houve crescimento cristalino nas diferentes variações da etapa de cristalização, uma vez que as amostras avaliadas foram caracterizadas por apresentarem partículas de diâmetro médio superior ao das sementes inseridas, exceto na maior concentração de sacarose, considerando um nível de significância 5%. No entanto, o aumento da concentração de impureza à etapa de cristalização ocasiona a redução do rendimento e crescimento cristalino. Como resultado, ocorre a diminuição da área superficial dos cristais originados nesta operação [6].

Logo, por meio dos resultados apresentados pela Tabela 3, verifica-se uma média de redução de, aproximadamente, 12% do tamanho dos cristais à medida que ocorre o aumento da concentração de sacarose à solução de ácido cítrico supersaturada. Por este motivo, constata-se que a impureza adicionada ao sistema de cristalização atribui influência negativa à operação, pois conforme explicam Févotte e Févotte (2010) [10], reduções indesejáveis das taxas de crescimento cristalino demandam o aumento da duração do procedimento de cristalização, ocasionando a redução da produtividade do processo.

3.5 Análise de concentração do ácido cítrico durante a etapa de cristalização na presença de sacarose

Realizou-se a análise de concentração do ácido cítrico durante a etapa de cristalização na presença de sacarose com o intuito de acompanhar seu comportamento durante a operação.

No decorrer da cristalização, a concentração de ácido cítrico na solução supersaturada tende a diminuir, uma vez que ocorre o crescimento cristalino, ocasionando a transferência de íons hidrogênio ($H+$) e ânions citrato ($Citri-$) do ácido em solução para a superfície dos cristais resultantes. Dessa maneira, a solução supersaturada torna-se menos ácida à medida em que o procedimento prossegue.

A Tabela 4, apresenta os resultados obtidos conforme o método descrito na Seção 2.5.

Tabela 4: Resultados provenientes da análise de concentração do ácido cítrico durante a operação de cristalização na presença de sacarose.

	Padrão			**1% sacarose**		
Tempo (min)	**Média pH**	**Desvio padrão**	**Ácido cítrico (g ácido/100 g água)**	**Média pH**	**Desvio padrão**	**Ácido cítrico (g ácido/100 g água)**
0	2,11	0,01	164,346	2,15	0,03	147,602
10	2,13	0,02	155,749	2,16	0,04	145,354
20	2,15	0,02	149,885	2,16	0,03	144,242
30	2,15	0,02	148,739	2,16	0,04	144,242
	3% sacarose			**5% sacarose**		
Tempo (min)	**Média pH**	**Desvio padrão**	**Ácido cítrico (g ácido/100 g água)**	**Média pH**	**Desvio padrão**	**Ácido cítrico (g ácido/100 g água)**
0	2,17	0,02	143,139	2,16	0,02	146,474
10	2,15	0,03	149,885	2,17	0,02	140,959
20	2,15	0,02	149,885	2,17	0,03	140,959
30	2,16	0,03	145,354	2,17	0,03	140,959

De acordo com os resultados evidenciados pela Tabela 4, observa-se que os processos de cristalização padrão, assim como os procedimentos de cristalização com proporções de 1 e 5% de sacarose, ocorreram de maneira esperada, uma vez que houve o aumento dos valores de pH das soluções supersaturadas e, consequentemente, a redução das concentrações de ácido cítrico no meio, demonstrando a ocorrência do crescimento dos cristais deste composto.

Embora evidencia-se o aumento dos valores de pH das soluções supersaturadas no decorrer das operações mencionadas, não foram observadas variações bruscas entre estes. Com isso, pode-se inferir que este comportamento se deve ao fato de o ácido cítrico apresentar ação tamponante conforme explicado por Morais et al. (2008) [2]. Logo, a manutenção dos valores de pH nos intervalos de tempo 10, 20 e 30 minutos pode ser justificada pela capacidade do ácido cítrico não sofrer mudanças significativas em seu pH. Segundo Hage e Carr (2012) [15], ainda que pequenas quantidades extras de ácido, base ou água sejam adicionadas à solução, o composto de efeito tamponante tende a manter o mesmo pH.

A cristalização caracterizada por conter 3% de sacarose, por sua vez, resultou em uma análise representada pela redução dos valores de pH. Por conseguinte, a solução supersaturada de ácido cítrico deste procedimento foi qualificada por apresentar maior acidez durante os 30 minutos de operação, denotando possível inexistência da transferência de íons hidrogênio ($H+$) e ânions citrato ($Citri-$) para a superfície cristalina.

Os resultados apresentados pela Seção 3.4 confirmam a contradição do resultado proveniente da etapa de cristalização do ácido cítrico na presença de 3% de sacarose, uma vez que houve crescimento cristalino em todas as operações realizadas. Desta forma, a maior acidez da solução supersaturada de ácido cítrico contendo 3% de sacarose pode ser justificada pela possível degradação desse ácido em compostos que contribuem para a diminuição do pH da solução durante a etapa de cristalização e/ou de preparo das amostras.

Logo, a influência da impureza adicionada à etapa de cristalização consiste na manutenção dos valores de pH das soluções supersaturadas a partir do tempo de 10 minutos; enquanto que, a operação de cristalização padrão foi caracterizada por obter seu pH constante a partir do tempo de 20 minutos de procedimento.

3.6 Análise da superfície dos cristais de ácido cítrico sob influência da sacarose

A análise de superfície dos cristais de ácido cítrico resultantes da etapa de cristalização com agitador magnético na presença de sacarose foi efetuada com o intuito de avaliar a influência do interferente no hábito cristalino e na estrutura superficial.

A análise consistiu na captura de imagens superficiais, todas com o aumento de 20x, das sementes de ácido cítrico finogranular, utilizadas como indutoras do processo de cristalização, bem como dos cristais de ácido cítrico obtidos pela etapa de cristalização em suas diferentes variações.

A Figura 4 ilustra as sementes de ácido cítrico finogranular empregadas no procedimento de cristalização.

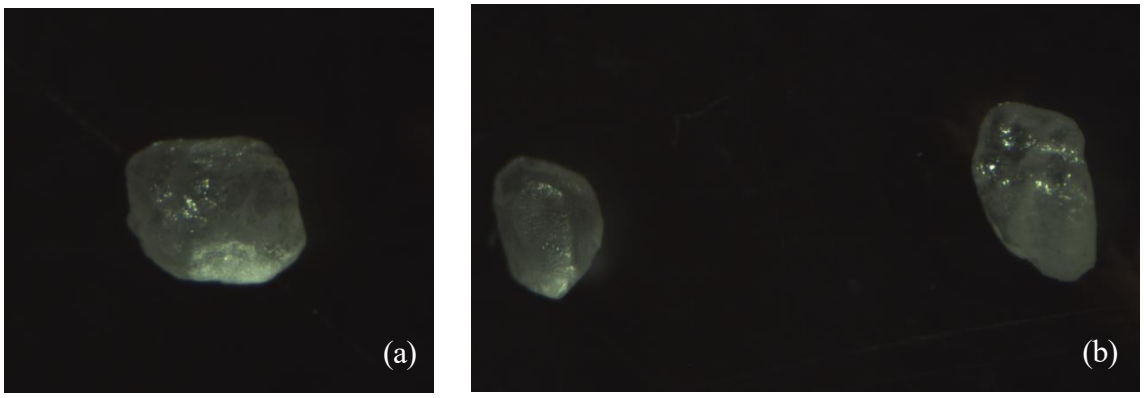

Figura 4: Sementes de ácido cítrico finogranular.

As imagens dos cristais mostram estruturas com diferentes dimensões cristalinas e formações superficiais lisas, ambas características utilizadas para comparação na análise dos cristais de ácido cítrico resultantes da etapa de cristalização na presença de diferentes concentrações de sacarose conforme ilustra a Figura 5.

As capturas ilustradas pelas Figuras 5a e 5d evidenciam a presença de imperfeições visíveis na superfície dos cristais provenientes da cristalização. Os danos apresentados são ocasionados devido à nucleação por contato, causados pelo cisalhamento entre os cristais, com as paredes do vaso de cristalização e/ou por colisões.

A Figura 5b indica pequena aglomeração de partículas em sua superfície; enquanto que as Figuras 5f e 5h apresentam formações policristalinas de dendritos provenientes do crescimento irregular do cristal. De acordo com Teixeira et al. (2012) [4], quando associados às ações mecânicas, agregados policristalinos podem atuar como pontos de nucleação, visto que possivelmente resultam na formação de novos cristais.

A análise geral da Figura 5 permite verificar que os cristais de ácido cítrico resultantes da etapa de cristalização padrão foram caracterizados por apresentarem crescimento cristalino com superfície bem formada e com baixa ocorrência de quebra. Enquanto que, os cristais provindos das cristalizações com diferentes concentrações de sacarose foram denotados pela presença de irregularidades ao longo de sua superfície e pelo crescimento rugoso conforme explica Morais et al. (2008) [2].

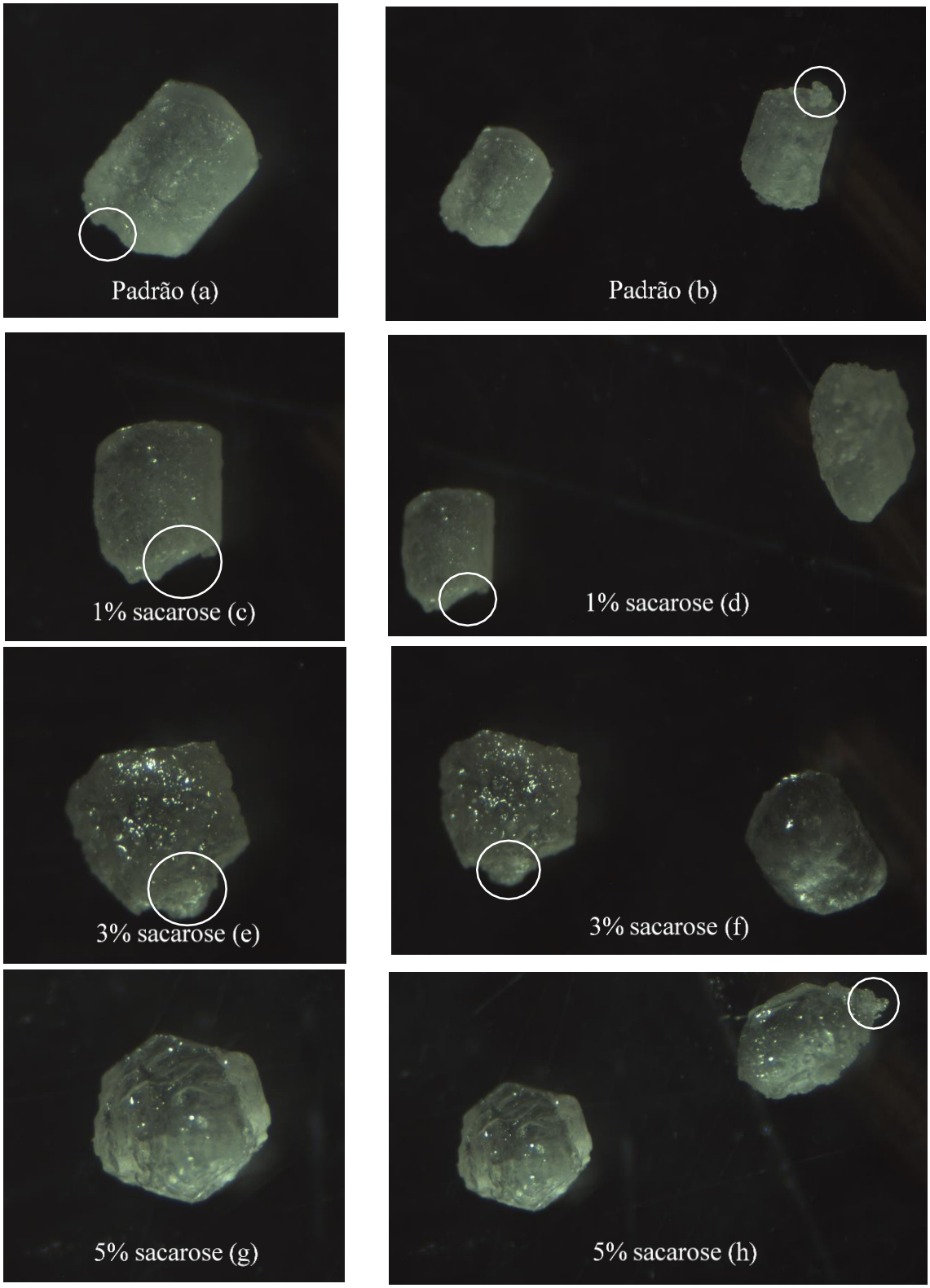

Figura 5: Cristais de ácido cítrico provenientes da etapa de cristalização na presença de sacarose.

Capellades et al. (2022) [16] analisaram os mecanismos de incorporação de impurezas durante processos de cristalização em solução, destacando que a presença de componentes secundários pode comprometer a pureza do produto cristalino por diferentes mecanismos. Segundo os autores, as impurezas podem ser incorporadas ao interior dos cristais, permanecer

adsorvidas em suas superfícies, ser retidas pela oclusão de solução-mãe ou formar fases sólidas adicionais por coprecipitação. O estudo também destaca que as interações entre impurezas e superfícies cristalinas podem variar entre diferentes faces do cristal, resultando em distribuições heterogêneas dessas substâncias no sólido. Os autores ressaltam, ainda, que a identificação dos mecanismos de incorporação é fundamental para a seleção de estratégias adequadas de prevenção e controle, visando à obtenção de produtos cristalinos com maior pureza.

Ademais, à medida que a concentração da impureza adicionada ao sistema de cristalização foi aumentada, observou-se um crescimento cristalino com diferentes dimensões, ou seja, a presença do interferente influenciou de maneira indesejável no crescimento, em proporção desigual, das arestas dos cristais de ácido cítrico.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho permite concluir que a adição de sacarose ao processo de cristalização do ácido cítrico com agitador magnético apresentou condição de impureza tanto no rendimento desta operação como na distribuição de tamanho e na estrutura superficial dos cristais obtidos.

O interferente ocasionou a redução do rendimento cristalino e, consequentemente, a diminuição da área superficial dos cristais resultantes, uma vez que se obteve apenas 84%, aproximadamente, da massa de cristais comparada ao valor apresentado pela etapa de cristalização padrão. O diâmetro das partículas, por sua vez, sofreu uma redução de 12% à medida que a concentração da impureza foi aumentada. A superfície cristalina, no que lhe confere, foi caracterizada pela presença de irregularidades, provocando um crescimento de caráter rugoso.

Dessa maneira, é possível inferir que a incorporação do interferente à etapa de cristalização, em concordância com os resultados obtidos pelo atual estudo, influenciou de maneira negativa esse processo, visto que diminuições indesejáveis, tanto no rendimento quanto no crescimento cristalino, demandam maior tempo de operação para alcançar características desejáveis, limitando sua produtividade.

5. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao CNPq pela concessão do incentivo no projeto de desenvolvimento e à UFTM pela disponibilização do laboratório de Operações Unitárias e Fenômenos de Transporte para realização da pesquisa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Baniel AM, Gonen D. US patent US4994609A: Production of citric acid; 1991 Feb 19. Available from: https://www.google.com.ar/patents/US4994609.
2. Morais AS, Finzer JRD, Limaverde JR. Cristalização de ácido cítrico: otimização operacional. Braz J Food Technol. 2008 Sep;11(4):313-21.
3. Mullin JW. Crystallization. 4th ed. Oxford (UK): Butterworth-Heinemann; 2001.
4. Teixeira GA, Vieira WF, Finzer JRD, Malagoni RA. Citric acid crystallization process in dense phase using vibrated bed. J Food Eng. 2012;111(2):458-65. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.01.015
5. Nývlt J. The kinetics of industrial crystallization. AIChE J. 1986 Jul;32(7):1193-9. doi: 10.1002/aic.690320725
6. Garside J, Shah MB. Crystallization kinetics from MSMPR crystallizers. Ind Eng Chem Process Des Dev. 1980;19(4):509-14. doi: 10.1021/i260076a001
7. Bravi M, Mazzarotta B. Primary nucleation of citric acid monohydrate: influence of selected impurities. Chem Eng J. 1998;70(3):197-202. doi: 10.1016/S1385-8947(98)00092-8
8. Mersmann A. Crystallization technology handbook. New York (US): Marcel Dekker; 1995.
9. Shishikura A, Kanamori K, Takahashi H, Kinbara H. Separation and purification of organic acids by gas antisolvent crystallization. J Agric Food Chem. 1994;42(9):1993-7. doi: 10.1021/jf00045a030

10. Févotte F, Févotte G. A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes. Chem Eng Sci. 2010;65(10):3191-8. doi: 10.1016/j.ces.2010.02.009
11. Oliveira MLN, Malagoni RA, Franco Jr MR. Solubility of citric acid in water, ethanol, n-propanol and in mixtures of ethanol + water. Fluid Phase Equilib. 2013;352:110-3. doi: 10.1016/j.fluid.2013.05.014
12. Groen H, Roberts KJ. Nucleation, growth, and pseudo-polymorphic behavior of citric acid as monitored in situ by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. J Phys Chem B. 2001;105(43):10723-30. doi: 10.1021/jp011128l
13. Ulrich J, Strege C. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers. J Cryst Growth. 2002;237-9(Part 3):2130-5. doi: 10.1016/S0022-0248(01)02284-9
14. Allen T. Particle measurement. 4th ed. London (UK): Chapman & Hall; 1990.
15. Hage DS, Carr JD. Química analítica e análise quantitativa. 1ª ed. São Paulo (SP): Pearson Prentice Hall; 2012.
16. Capellades G, Bonsu JO, Myerson AS. Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control. Cryst Eng Comm. 2022;24:1989-2001. doi: 10.1039/D1CE01721G