



ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NA PRESENÇA DE SACAROSE

GUSTAVO A. TEIXEIRA^{1*}, EVANDRO R. ALVES¹, RICARDO A. MALAGONI², BEATRIZ S. FERRAZ¹

¹Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - ICTE,
Departamento de Engenharia de Alimentos

²Universidade Federal De Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: gustavo.teixeira@uftm.edu.br

RESUMO - 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 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 como peneiramento 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, 84% 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, conseqüentemente, com dimensões variadas à medida que houve o aumento da concentração da impureza à solução de ácido cítrico supersaturada.

INTRODUÇÃO

O ácido cítrico é caracterizado por ser um ácido orgânico tricarbônico fraco, frequentemente encontrado em frutas – especialmente nas cítricas como o limão e a laranja de acordo com Morais *et al.* (2008). Seu caráter inodoro e de sabor levemente ácido, assim como suas propriedades acidulante, antioxidante e de fácil assimilação pelo organismo, torna este composto amplamente empregado pela indústria de alimentos, bebidas e fármacos (Nothenberg, 1983; Soccol *et al.*, 2003).

Santos (2008) menciona que na indústria de alimentos e bebidas, este sólido cristalino branco é comumente utilizado como aditivo na fabricação de refrigerantes, sobremesas, conservas de frutas, geleias,

doces e vinhos, além de ser empregado como agente potencializador de aromas. Ademais, apresenta a capacidade de inibir a oxidação e ajustar o pH do produto a ser comercializado através do seu efeito tamponante. A indústria farmacêutica, por sua vez, faz aplicação do ácido cítrico em seus compostos com o intuito de obter sua ação anticoagulante e efervescente ao entrar em contato com bicarbonatos.

A síntese de ácido cítrico pode ocorrer via fermentação submersa – a partir de melaços de cana-de-açúcar, milho e beterraba, empregando-se o fungo filamentosso *Aspergillus niger*, seguida pelo método de cristalização. Yigitoglu (1992) explica que dentre os carboidratos mais utilizados no processo fermentativo, estão presentes a

sacarose e a frutose devido à rápida assimilação dos substratos pelos fungos.

A cristalização é uma importante operação unitária no ramo da Engenharia de Alimentos, sendo responsável por ocasionar a separação, purificação ou produção de uma grande variedade de materiais, provocando o surgimento de cristais estáveis, assim como o aumento do seu tamanho (Mullin, 1972; Mantilla, 2013). A obtenção do soluto em cristais acarreta na redução dos custos presentes em uma indústria, uma vez que seu manuseio, transporte e estocagem são facilitados pelo estado do produto (Moraes, 2007).

Segundo Mullin (1972), a hidrodinâmica do meio, bem como a temperatura e a presença de impurezas contidas na solução supersaturada ou aderidas às paredes do vaso de cristalização, são exemplos de variáveis que possibilitam a alteração da formação e do crescimento dos cristais desejados. Nývlt (1986) e Mantilla (2013) complementam que o aparecimento de partículas sólidas – macroscópicas ou microscópicas – na solução, como partículas submicroscópicas aderidas ao cristizador, também interfere substancialmente na velocidade de surgimento do material cristalino, assim como em sua pureza.

Dessa maneira, evidencia-se a notoriedade do estudo do processo de cristalização de ácido cítrico, bem como a distribuição de tamanho e a estrutura superficial dos seus cristais, na presença de sacarose, interferente empregado neste procedimento do presente trabalho, visando sua melhor qualidade e desempenho.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo de 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. (pré-análise). O ácido cítrico monohidratado foi fornecido pela UFTM.

Oliveira (2009) 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 ($^{\circ}\text{C}$) por T^* .

As respectivas massas de ácido cítrico monohidratado e água destilada foram medidas por meio de uma balança semianalítica da marca Shimadzu de série BL3200H, com capacidade máxima de pesagem de 3200 g, sendo calculadas em cada experimento conforme fluxograma da Figura 1.

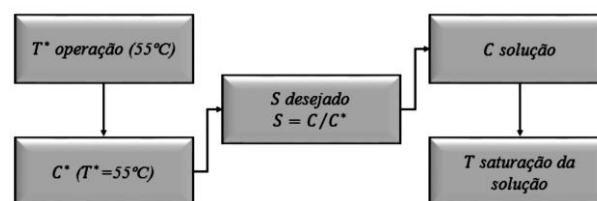


Figura 1: Fluxograma de preparo das soluções supersaturadas.

O grau de supersaturação (S) foi estabelecido no valor de 1,07 por meio da análise das condições operacionais da etapa de cristalização.

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°C com o auxílio de um banho ultratermostato 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 cristizador 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 e modelo HJ-5, com capacidade máxima de agitação de 5 L.

Em seguida a total dissolução do soluto, a temperatura do banho ultratermostato foi ajustada para a temperatura de operação da etapa de cristalização, cujo valor corresponde à 55°C (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.

Obtenção das Sementes de Cristalização

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.

Ensaio do Cristalizador com Agitador Magnético

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

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 2 apresenta o aparato.

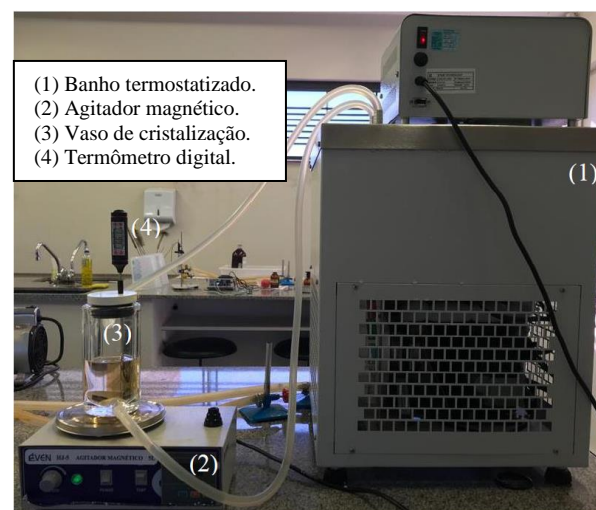


Figura 2: Aparato de cristalização.

A solução alcançou a temperatura de operação após, aproximadamente, um tempo de 30 min para sua correta estabilização. Logo depois, as sementes de ácido cítrico finogranular, previamente aquecidas em uma estufa da empresa Ethik Technology à 60°C, foram adicionadas ao sistema através de uma imediata abertura pela tampa do recipiente.

O tempo de duração da cristalização foi fixado em 30 min, ocorrendo a coleta de uma alíquota de 1 mL da solução supersaturada a cada intervalo de 10 min para posterior análise de concentração do ácido cítrico.

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 e código NOF-650, conforme Figura 3.

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 de acordo com Kirk e Othmer (1978), 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 60°C, 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 2, na qual m_s representa a massa de sementes (g) e m_f a massa final de cristais (g).



Figura 3: Vista do sistema de filtração dos cristais.

$$R(\%) = \frac{m_f}{m_s} - 1 \quad (2)$$

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°C, antes de sua adição ao sistema de cristalização.

Quantificação das Amostras

Análise granulométrica dos cristais: 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 A 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 min de operação sob velocidade constante de 4,5. Finalizado o procedimento, quantificou-se a massa de cristais retida em cada peneira (Mesh 10 – 25).

Por meio da relação das massas retidas neste experimento, tornou-se possível calcular a fração mássica retida (Δx_i), de acordo com a Equação 3, em termos de m_i , que denota a massa retida (g) em uma determinada unidade i , e p que representa o número de unidades (peneiras) total.

$$\Delta x_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^p m_i} \quad (3)$$

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 (\bar{D}), em mm, conforme Allen (1990).

Análise de Concentração do 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 pequena cristalização do meio. Dessa maneira, as alíquotas foram submetidas a uma temperatura de 75°C, em um banho de aquecimento redondo da empresa Fisatom e 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 de solução.

Em seguida, realizou-se a medição do pH de cada amostra por meio de um peagâmetro de bancada Tecnopon e modelo mPA-210. Hage e Carr (2012), apresentam a obtenção da concentração de uma solução através da definição notacional de pH descrita pela Equação 4, onde o conteúdo de íons hidrogênio (H^+) na amostra, em g/mol, pode

ser expresso em termos de atividade, a_{H^+} , ou concentração, $[H^+]$.

$$pH = -\log(a_{H^+}) \approx -\log([H^+]) \quad (4)$$

Por conseguinte, a medição do pH das amostras preparadas, relacionada à Equação 4, 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.

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 Biotika, 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 fotos, 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 a 0,85 mm, foram escolhidas para operar na obtenção dos cristais de ácido cítrico durante a etapa de cristalização. Através das equações descritas, obteve-se o diâmetro médio da semente de 1,02 mm.

A quantidade fixa de sementes de ácido cítrico inserida em todos os testes de cristalização foi de 0,50 g.

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 calculou-se o rendimento de cada cristalização realizada por meio da Equação 2. A Tabela 1 mostra a média do rendimento de cada operação efetuada.

Tabela 1: Média do rendimento da etapa de cristalização do ácido cítrico na presença de sacarose.

Amostra	Média do rendimento (%)	Desvio padrão (%)
Padrão	102,941	12,478
1% de sacarose	84,216	8,180
3% de sacarose	84,314	13,865
5% de sacarose	82,078	14,253

A análise da Tabela 1 permite observar que a incorporação de sacarose ao sistema de cristalização ocasionou a redução do rendimento cristalino. De acordo com Garside e Shah (1980), o aumento da concentração de impureza neste sistema, geralmente, diminui tanto a nucleação desta etapa como as taxas de crescimento dos

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 que o procedimento prossegue.

De acordo com os resultados evidenciados pela Tabela 3, 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 pHs das soluções supersaturadas e, conseqüentemente, a redução das concentrações de ácido cítrico no meio, demonstrando a ocorrência do crescimento dos cristais deste composto.

Embora exista aumento dos valores de pHs das soluções supersaturadas no decorrer das operações mencionadas, não foram observadas variações bruscas entre estes. Com isso, pode-se inferir que este comportamento deve-se ao fato do ácido cítrico apresentar ação tamponante conforme explica Santos (2008). Logo, a manutenção dos valores de pHs nos intervalos de tempo 10, 20 e 30 min pode ser justificada pela capacidade do ácido cítrico não sofrer mudanças significativas em seu pH. Segundo Hage e Carr (2012), 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 pHs. Por conseguinte, a solução supersaturada de ácido cítrico deste procedimento foi qualificada por apresentar maior acidez durante os 30 min de operação, denotando possível inexistência da transferência de íons hidrogênio (H^+) e ânions citrato ($Citri^-$) para a superfície cristalina.

Os resultados apresentados 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 pHs da soluções supersaturadas a partir do tempo de 10 min; enquanto que, a operação de cristalização padrão foi caracterizada por obter seu pH constante a partir do tempo de 20 min de procedimento.

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 da impureza 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.

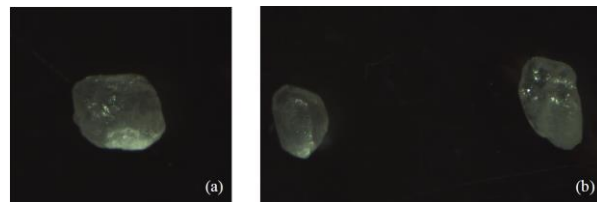


Figura 4: Sementes de ácido cítrico finogranular.

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 5 (a) e (d) 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.

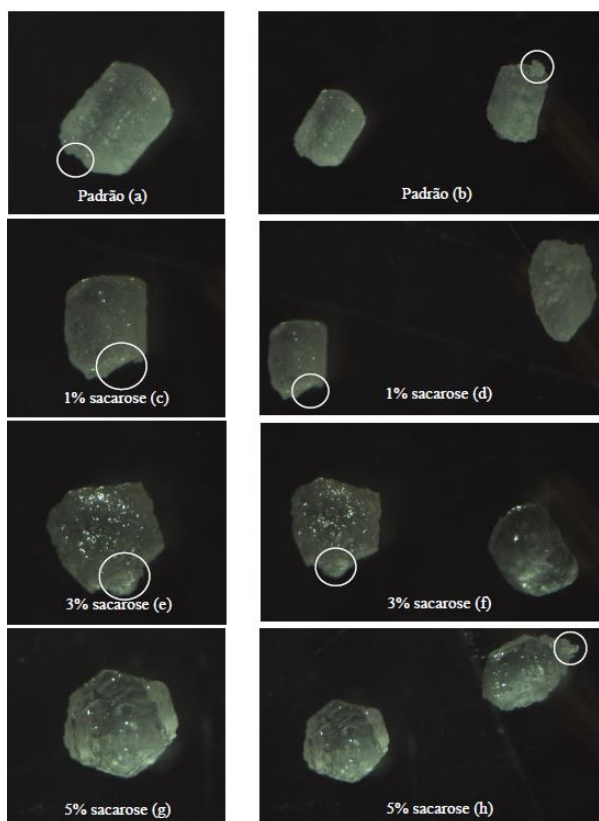


Figura 5: Cristais de ácido cítrico provenientes da etapa de cristalização na presença de sacarose.

A Figura 5 (b) indica pequena aglomeração de partículas em sua superfície; enquanto que, as Figuras 5 (f) e (h) apresentam formações policristalinas de dendritos provenientes do crescimento irregular do cristal. De acordo com Teixeira (2011), 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 pouca 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 (2007).

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 da impureza – nas concentrações denotadas anteriormente – influenciou de maneira indesejável no crescimento, em proporção desigual, das arestas dos cristais de ácido cítrico. Dessa maneira, em concordância às outras análises realizadas, constata-se que a adição da impureza à solução supersaturada de ácido cítrico tem significativa influência na obtenção dos cristais deste composto por meio da operação de cristalização.

CONCLUSÃO

O presente trabalho permite concluir que a adição de sacarose ao processo de cristalização do ácido cítrico com agitador magnético apresentou significativa influência 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, conseqüentemente, a diminuição da área superficial dos cristais resultantes, uma vez que obteve-se 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.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, T. (1990), Particle Measurement. 4 ed. London: Chapman and Hall. 806 p.
- FÉVOTTE, F.; FÉVOTTE G. (2010), A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 65, 10 ed., p. 3191-3198.
- GARSIDE, J.; SHAH, M. B. (1980), Crystallization Kinetics from MSMR Crystallizers. Department of Chemical and Biochemical Engineering, University College London, United Kingdom. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development*, v. 19, n. 4, p. 509-514.
- HAGE, D. S.; CARR, J. D. (2012), Química analítica e análise quantitativa. 1 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall.
- KIRK-OTHMER (1978), Encyclopedia of Chemical Technology. 3 ed. New York: Wiley-Interscience.
- MANTILLA, H. D. R. (2013), Estudo da cristalização da sacarose com adição de antissolvente. 2013. 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- MORAIS, A. S. (2007), Cristalização de ácido cítrico: otimização operacional. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- MORAIS, A. S.; FINZER, J. R. D.; LIMAVERDE, J. R. (2008) Cristalização de ácido cítrico: otimização operacional. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, v. 11, n. 4, p. 313-321.
- MULLIN, J. W. (1972), The measurement of supersaturation. *The Chemical Engineer*, n. 261, p. 186-193.
- NOTHENBERG, M. (1983), Novos mercados reativam a produção. *Química e derivados*, São Paulo, Editora QD, n. 205, p. 38-43.
- NÝVLT, J. (1986), The kinetics of industrial crystallization. *AIChE Journal*, Amsterdam, Elsevier. v. 32, n. 7.
- OLIVEIRA, M. L. N. (2009), Estudo experimental das solubilidades de alguns ácidos em misturas hidroalcoólicas. 340 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia.
- SANTOS, J. A. F. (2008), Avaliação dos resíduos dos processamentos de suco de laranja e de cerveja para obtenção de ácido cítrico por fermentação em estado sólido. 102 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial – Área de concentração: Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.
- SOCCOL, C. R. PRADO, F. C.; VANDENBERGHE, L. P. S.; PANDEY, A. (2003), General aspects in citric acid production by submerged and solid-state fermentation. In: *Encyclopedia on Bioresource Technology*. New York: Haworth Press, p. 652-664.
- TEIXEIRA, G. A. (2011), Estudo da produtividade no processo de cristalização de ácido cítrico em leito vibrado. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia.
- YIGITOGU, M. (1992), Production of citric acid by fungi. *Journal of Islamic Academy of Sciences*, Ankara, University of Saskatchewan, v. 5, n. 2, p. 100-106.