

CRISTALIZAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO EXTRAÍDO DO LIMÃO TAHITI (CITRUS LATIFÓLIA)

Sinara Aparecida Muniz¹; José Roberto Delalíbera Finzer².

^{1, 2} Universidade de Uberaba

sinara_muniz@hotmail.com; jrdfinzer@uol.com.br

Resumo

Neste trabalho foi realizada a operação unitária de cristalização do ácido cítrico extraído do limão Tahiti (*Citrus latifolia*). Na indústria, o ácido cítrico é bastante utilizado nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Antecedendo a cristalização foi efetuada a extração do suco do limão Tahiti; a formação do citrato de cálcio, adicionando hidróxido de cálcio a 1 mol/L no suco do limão. O citrato de cálcio passou pela etapa de secagem e em seguida foi realizada a etapa de reconstituição do ácido cítrico utilizando ácido sulfúrico P.A. Nesta reação obteve-se uma solução de ácido cítrico e gesso, a mistura foi filtrada e a solução de ácido cítrico foi separada. Logo após procedeu-se com a operação de cristalização. Inicialmente foi obtida uma solução supersaturada, a solução de ácido cítrico foi aquecida a uma temperatura de 69°C, que correspondeu à concentração de saturação; em seguida, a solução foi resfriada a temperatura de 55°C, obtendo assim um grau de supersaturação de 1,2545. Quando a solução atingiu a temperatura de 55°C, foi realizada a semeadura com sementes de ácido cítrico para que a solução de ácido cítrico cristalizasse. O rendimento da cristalização e extração do ácido cítrico obtido do limão Tahiti foi de 88,62%.

Palavras-chave: Ácido cítrico. Operação unitária. Cristalização. Limão Tahiti.

1 Introdução

A cristalização é uma operação unitária de separação muito utilizada na indústria química. Na cristalização, o soluto de uma solução homogênea passa para o estado cristalino com um elevado grau de pureza. A cristalização é uma etapa importante para indústria química devido a comercialização de vários produtos na forma cristalina como o ácido cítrico, acetato de sódio, sacarose e entre outras substâncias. A cristalização não tem só como objetivo a separação, mas também a purificação de uma determinada substância. Existem diversos métodos para realizar a cristalização de uma solução, pode ser simples, como apenas resfriar tabuleiros contendo soluções concentradas quentes, e alguns métodos mais complexos, como a utilização de cristalizadores contínuos, os quais são minuciosamente controlados para a obtenção das partículas com formas e tamanhos desejados, de acordo com as exigências do mercado (FOUST, 2011). Os cristais podem ser definidos como uma configuração organizada, em rede tridimensional regular, de átomos, moléculas ou íons. A distância e ângulos entre as partículas são influenciados pelas condições de crescimento dos cristais. Quando não há impedimento de outros cristais e sólidos, suas formas se mantêm fixas, porém, em um ambiente com obstáculos ou potenciais não homogêneos, o crescimento pode se

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

tornar mais rápido e os cristais formados, distorcidos (FOUST, 2011).

O ácido cítrico inicialmente era extraído de frutas cítricas em especial do limão. Após a extração realizava-se a etapa de purificação e passava pela operação de cristalização. Com a alta demanda comercial para esse produto foi necessário desenvolver-se um método com baixo custo de obtenção para a produção. O método é realizado por síntese, por fermentação cítrica por fungos em etapa submersa utilizando sacarose. Vários fungos são capazes de realizar a fermentação, porém o principal fungo utilizado é o *Aspergillus niger*. Sendo este método mais eficiente e mais econômico. Hoje cerca de 95% da produção de ácido cítrico no mundo é realizada por esse método, mesmo este apresentando desvantagens do processo cujos metais são interferentes em sua produção. Alguns estudos mostram que leveduras do gênero *Cândida*, podem produzir o ácido cítrico em quantidades apreciáveis (MATTEY, 1992). A produção de ácido cítrico por fermentação nos últimos anos vem aumentando devido a sua alta demanda pelas indústrias farmacêuticas, de produtos de limpeza, de cosméticos, de alimentos e de bebidas. A produção mundial de ácido cítrico ultrapassa 800.000 toneladas por ano sendo os maiores produtores, a Europa e os Estados Unidos, com um mercado crescente em cerca de 4%/ano (CARGILL, 2003). No Brasil, segundo Anderson Morais (2007), a maior produção é fornecida pela fábrica da Cargill Agrícola S/A, localizada em Uberlândia, Minas Gerais, que contribui com aproximadamente 10% da produção mundial. A fábrica realizou investimentos da ordem de R\$ 130 milhões e tem capacidade de processar 30 mil toneladas de ácido cítrico por ano (ADTP, 2002). Segundo FRANCIELO, (2008), o ácido cítrico é o segundo produto produzido a

partir de fermentação do mundo, ficando atrás somente da produção por fermentação do etanol industrial. E entre os ácidos orgânicos, está em primeiro lugar, e apresenta uma taxa anual de crescimento de 5%.

O objetivo deste trabalho foi estudar a extração do ácido cítrico do limão Tahiti e a sua cristalização. Foi elaborada uma prática didática da cristalização do ácido cítrico, sendo analisadas as etapas do processo, a extração do ácido cítrico do limão Tahiti, precipitação, rendimento da reação, regeneração do ácido cítrico, purificação e cristalização.

2 Materiais e Métodos

A metodologia deste trabalho é aplicada na extração e cristalização do ácido cítrico do limão Tahiti, tendo como finalidade obter um ácido cítrico livre de impurezas. Para obter-se o produto final com um grau de pureza elevado e com qualidade, deve-se realizar algumas etapas. Para o desenvolvimento desse trabalho os limões utilizados passaram por um pré-tratamento, selecionou-se limões que não estavam com a casca danificada, logo após procedeu-se a lavagem com detergente e água, para retirar sujeira grosseira dos limões. Posteriormente foi quantificada sua massa utilizando uma balança analítica, a massa quantificada dos limões foi de 4,310 Kg. Após toda etapa de pré-tratamento procedeu-se com a extração do suco do limão, utilizando um extrator de suco doméstico. Após a extração do suco realizou-se a separação do sobrenadante utilizando-se uma peneira de uso doméstico com intuito de obter um líquido límpido. O suco foi mantido em repouso em um recipiente de vidro fechado e armazenado em um refrigerador da marca Brastemp, a uma temperatura de 6°C, durante vinte e quatro horas para eliminar sólidos suspensos por decantação. O

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

suco foi separado do precipitado e submetido a filtração a vácuo utilizando uma bomba de vácuo.

Após a filtração o suco foi submetido a etapa de centrifugação. Para realizar essa etapa adicionou-se o suco filtrado em tubos de ensaio, em uma centrífuga operando a 12.500 rpm. Após etapa de centrifugação procedeu-se com a etapa de separação do ácido cítrico e formação do citrato de cálcio, para realizar essa etapa utilizou-se um reator de vidro, um banho termostático, um termômetro, e um agitador mecânico com impulsor. Adicionou-se o suco no béquer, e o mesmo foi submetido ao banho termostático operando a uma temperatura de 60°C, o suco demorou cerca de 30 minutos para atingir a temperatura de 60°C, logo após ligou-se o agitador mecânico esperou-se o líquido atingir o equilíbrio e adicionou o hidróxido de cálcio, com a relação estequiométrica, para ocorrer a reação do precipitado de citrato de cálcio.

Após a formação do precipitado em meio aquoso o mesmo foi submetido a filtração a vácuo utilizando-se os mesmos equipamentos utilizados para filtragem do suco. O citrato de cálcio foi lavado durante a filtração com água destilada para obter-se um precipitado incolor e livre de contaminantes.

Após a filtração o sal passou pelo processo de secagem, em uma estufa, a uma temperatura de 57°C durante quarenta e oito horas, segundo MAGALONI (2010), após quarenta e oito horas de secagem a massa do citrato de cálcio torna-se constante.

Etapa de reconstituição do ácido cítrico com ácido sulfúrico, adicionou-se o citrato de cálcio formado em um béquer com água e ácido sulfúrico, mantido em um banho termostático, efetuando-se agitação mecânica, a quantidade de ácido sulfúrico e água utilizados na reconstituição do ácido cítrico foi

determinada através de cálculos estequiométricos.

Após essa reação separou-se a solução de ácido cítrico do gesso e para essa etapa utilizou-se a mesma bomba a vácuo. Logo após o ácido cítrico foi submetido a algumas análises, como a análise de determinação de acidez da solução de ácido cítrico. Etapa de cristalização da solução de ácido cítrico para que se possa cristalizar a solução de ácido cítrico obtida a partir do limão Tahiti, é necessária que a mesma seja adicionada em um banho termostático para que passe por uma operação de evaporação a vácuo a uma temperatura de 69°C (MORAIS, 2007).

A saturação da solução foi determinada de acordo com a tabela de solubilidade do ácido cítrico (ver Tabela 3.2). De acordo com Moraes (2007), a temperatura de saturação foi de 69°C essa temperatura foi determinada para se trabalhar com a supersaturação em torno de 1,2545.

Para atingir o grau de supersaturação descrito a solução de ácido cítrico a temperatura de 69°C foi resfriada a uma temperatura de 55°C.

$$S = \frac{T_{sat}}{T}$$

Onde:

S = supersaturação;

T_{sat} = temperatura de saturação;

T = temperatura do sistema.

$$S = \frac{69}{55}$$

$$S = 1,2545$$

Tabela 2.1 – Solubilidade do ácido cítrico anidro em função da temperatura de saturação.

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

Temperatura °C	Solubilidade [Kg ác. Cítrico / Kg água]
0	96
10	118
20	146
30	183
40	215
60	277
80	372
100	526

Fonte: Adaptado por FINZER, 2016. (NÝVLT, 1971)

Durante o resfriamento da solução a mesma foi agitada com um agitador magnético. Após atingir a temperatura de 55°C o agitador foi desligado e procedeu-se com a etapa de sementeira que é a adição de sementes de ácido cítrico utilizados para que ocorra transferência de massa entre a solução e os cristais adicionados, assim formando cristais maiores. Após a adição das sementes o agitador magnético foi ligado novamente, a uma rotação de 190 rpm. As sementes utilizadas na etapa foram peneiradas e as sementes usadas foram as que ficaram retidas nas malhas Tyler 16 a 20, essas sementes foram submetidas a uma temperatura de 60°C por 24 horas (MALAGONI, 2010).

Após a adição das sementes a etapa de cristalização foi efetuada por cerca de 3 horas. Depois da cristalização os cristais de ácido cítrico foram filtrados em um papel de gramatura de 110 mm, e o excesso de solução líquida ainda presente nos cristais foi retirada com papel absorvente.

3 Resultados e Discussão

Para a realização deste trabalho foram utilizados 4,310 kg de limão Tahiti, a massa de suco extraída e filtrada foi de 2,345 kg. Porém após as etapas de extração e filtração o suco foi submetido a

etapa de centrifugação, ao final desta etapa pode-se observar que 9,83% da massa do suco era de materiais sólidos em suspensão no líquido, após a centrifugação foi quantificada a massa do suco que foi de 2,135 kg. O suco teve em média um percentual de 49,54% da massa total do limão, o restante é constituído da casca e de materiais sólidos que foram retirados do suco. Como foi descrito o limão Tahiti possui em média 6% de ácido cítrico, os limões utilizados para realização deste trabalho tinham 5,8% de ácido cítrico, determinado pelo método de titulação.

Na formação de citrato de cálcio a massa que deveria ser obtida é de 160,72 g, mas houve um desvio de 1,39%, este desvio pode ter ocorrido devido a impurezas de soluções utilizadas no processo ou contaminação nos materiais utilizados. Após a reação de formação de citrato de cálcio o mesmo permaneceu em uma estufa durante 48 horas a uma temperatura de 57°C, corresponde a etapa de secagem. Durante as 48 horas a massa do citrato foi quantificada por três vezes no tempo de zero, 24 horas e 48 horas como descrito na Tabela 3.1, a porcentagem de água evaporada do material foi de 1,3%. Não foram realizadas análises no citrato de cálcio.

Na recuperação do ácido cítrico o citrato de cálcio foi adicionado em um banho termostático a uma temperatura de 30°C, a solução permaneceu no banho termostático durante 30 minutos, com agitação constante. O ácido sulfúrico foi misturado com a água antes de ser adicionado ao citrato de cálcio. A massa de solução de ácido cítrico obtida foi de 108,16 g.

Na operação de cristalização a solução foi adicionada no aparato experimental a uma temperatura de 69°C, para obter uma solução supersaturada e após atingir esta temperatura a solução foi resfriada a temperatura de 55°C, obtendo assim um

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

grau de supersaturação de 1,2545. Observou-se que a produção de ácido cítrico alcançada foi de 88,62%, representado na Equação 3.1.

$$\eta = \frac{\text{Quantidade real produzida}}{\text{Quantidade teorica produzida}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\eta = \frac{108,12}{122,05} \times 100$$

$$\eta = 88,62\%$$

5 Conclusão

O ácido cítrico extraído a partir do limão Tahiti, obtido em cristais pela operação unitária de cristalização, apresentou um aspecto cristalino bem similar ao ácido cítrico comercial. A análise de pH realizada na solução de ácido cítrico recuperado indicou o valor de 3,3, o ácido comercial possui um pH variando de 2,5 a 3,5 sendo assim o material obtido está dentro do parâmetro.

O rendimento desse processo foi de 88,62%, e o desvio pode ter ocorrido devido a qualidade e estágio de maturação dos limões, contaminantes que possam estar presentes em materiais e soluções utilizados durante o experimento.

A utilização do limão Tahiti para ser uma fonte de produção do ácido cítrico é uma alternativa de utilização de um

produto, natural e de fácil obtenção. Portanto a utilização do limão Tahiti para produção de ácido cítrico demonstra ser uma possível alternativa, para produções de produtos naturais em pequenas escalas.

Referências

COELHO, Y. S.; Lima ácida tahiti para exportação: aspectos técnicos da produção. Brasília: EMBRAPA – SPI, 1993. 35 p. Série Publicações Técnicas FRUPEX, 1.

COELHO, Y. S., SOBRINHO, A. P. C., MAGALHÃES, A. F. G.; A cultura do limão-taiti. 2ª ed. Brasília: EMBRAPA – SPI, 1998. 69 p. Coleção plantar; 39.

MALAGONI, R. A. Cristalização de ácido cítrico em leite vibrado. 2010. 287f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

MORAIS, A. S. Cristalização de ácido cítrico: otimização operacional. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.