

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Gizele Aparecida Belliero

Estudo da cinética de cristalização do ácido fumárico em batelada
por resfriamento

São Paulo

2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

GIZELE APARECIDA BELLIERO

Estudo da cinética de cristalização do ácido fumárico em batelada
por resfriamento

Dissertação apresentada ao Instituto de
Pesquisas Tecnológicas do Estado de São
Paulo - IPT, para obtenção do título de Mestre
em Processos Industriais.

Área de concentração: Desenvolvimento e
otimização de processos industriais.

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti

São Paulo

Dezembro / 2005

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Centro de Informação Tecnológica do
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

B443e Belliero, Gizele Aparecida
Estudo da cinética de cristalização do ácido fumárico em batelada por resfriamento. / Gizele Aparecida Belliero. São Paulo, 2005.
117p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti

1. Cinética 2. Cristalização 3. Ácido fumárico 4. Resfriamento 5. Tese I.
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Centro de Aperfeiçoamento Tecnológico II. Título

06-55

CDU 547.462.3:66.065(043)

Dedico este trabalho aos meus pais,
Leonilda e Gildo Belliero,
por sua ajuda e apoio incondicionais.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Marco Giulietti, pela orientação e dedicação, tornando possível a realização deste trabalho.

Ao IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, por permitir o uso de seus laboratórios para a realização dos ensaios.

Ao Prof Dr. Silas Derenzo, e ao pesquisador André Bernardo, pelas discussões técnicas e incentivo.

A Pierre Delmório, por sua disposição em ajudar com as análises de imagens.

Ao Prof. Dr. Marcelo Seckler e ao Dr. Wagner Aldeia, pelo incentivo dado durante os ensaios.

A Gunther Zaremba e Gislaine Belliero, pelo apoio recebido.

À Nathaly Belliero, pela ajuda com a formatação das figuras.

A Dimitrios Tsiaprakas, pela amostragem do processo industrial.

À Elekeiroz S.A., pelo fornecimento do ácido fumárico.

Finalmente, a todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido visando a obtenção de parâmetros cinéticos em escala de laboratório. Foi estudada a cristalização do ácido fumárico em batelada por resfriamento.

O sistema utilizado é composto por um cristalizador de tanque agitado provido de controle de resfriamento e temperatura (LabMax[®] - METTLER Toledo). Foram realizados ensaios sem sementeira com resfriamento linear e com resfriamento otimizado.

Os resultados foram utilizados para obtenção dos parâmetros cinéticos a partir da distribuição granulométrica final. Considerando nulo o expoente da concentração mássica na nucleação ($c = 0$), foram obtidos os expoentes cinéticos de nucleação ($n = 5,88$), de crescimento ($g = 3,81$) e a constante cinética do sistema ($B_N = 1,85 \cdot 10^{-13}$ em unidades do SI). Quando esses valores foram utilizados para calcular o tamanho médio dos cristais, foi obtido um erro médio de 5,5 % e máximo de 15,3 %.

Foram comparados os resultados de granulometria quando se usava como solvente água desmineralizada e água clarificada. Observou-se que apesar de os cristais apresentarem maior aglomeração quando se usava água clarificada, sua distribuição granulométrica não sofria muita influência das impurezas.

Quando os cristais obtidos em escala de laboratório foram comparados com os obtidos em escala industrial, notou-se que a aglomeração é maior para o segundo caso. A partir dos resultados obtidos, algumas sugestões de melhorias foram feitas para o processo industrial em questão.

Palavras-chave: cristalização, ácido fumárico, cinética, resfriamento.

Abstract

This work aimed to define the kinetics parameters in laboratory scale. The fumaric acid batch cooling crystallization was studied.

The equipment consists of a stirred tank crystallizer, equipped with a cooling and temperature control system (LabMax[®] - METTLER Toledo). Experiments without seeds were done with linear and optimized cooling.

The results were used to obtain the kinetics parameters from the final size distribution. Considering the exponent of mass concentration as zero ($c = 0$), results on the exponents for nucleation ($n = 5,88$), growth ($g = 3,81$) and the system constant ($B_N = 1,85 \cdot 10^{-13}$ in SI units) were obtained. When these values were used to calculate the mean crystal size, an average deviation of 5,5 % and a maximum of 15,3 % was found.

A comparison of the crystal size distribution results for experiments done with demineralized and treated water was conducted. Despite the crystals, which were formed with treated water, showed agglomeration, the CSD was not affected considerably by the solvent impurities.

Comparing the crystals obtained in laboratory scale with crystals obtained in industrial scale, a greater agglomeration was observed in the second case. Some suggestions to improve the industrial process were made regarding the results obtained.

Keywords: crystallization, fumaric acid, kinetic, cooling.

Lista de ilustrações

Figura 2.1: Solubilidade do ácido fumárico em água	23
Figura 2.2: Representação da zona metaestável de um sistema	24
Figura 2.3: Criação da supersaturação..	27
Figura 2.4: Curvas de solubilidade típicas.....	29
Figura 2.5: Classificação dos tipos de nucleação.....	32
Figura 2.6: Dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho da partícula	34
Figura 2.7: Geração de dendritos.....	37
Figura 2.8: Ilustração do desaparecimento da face de maior velocidade de crescimento de um cristal	40
Figura 2.9: Cristais de ácido fumárico aglomerados.	44
Figura 2.10: Distribuição cumulativa de tamanho dos cristais.....	48
Figura 2.11: Linearização da composição granulométrica (coordenadas z-L)	50
Figura 3.1: Equipamento utilizado nos ensaios.	58
Figura 4.1: Distribuição granulométrica dos ensaios.....	66
Figura 4.2: Representação da linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 1A.	67
Figura 4.3: Linearização da equação (2.64) para a obtenção da relação n/g.	71
Figura 4.4: Relação entre os valores de L_m calculados e obtidos experimentalmente.	73
Figura 4.5: Distribuição granulométrica dos ensaios Ext_finos (a) e Ext_agl. (b).....	75
Figura 4.6: Distribuição granulométrica para os ensaios 1A, 2A, 3A e 4A.	75
Figura 4.7: Determinação da largura da zona metaestável pelo método visual.	77
Figura 4.8: Determinação do ponto de nucleação através da diferença entre as temperaturas do cristalizador e do banho de resfriamento.....	77
Figura 4.9: Determinação da largura da zona metaestável pelo método gráfico.	78
Figura 4.10: Determinação do valor de $1/m$	79
Figura 4.11: Distribuição granulométrica dos ensaios EK1 e 1D.....	80
Figura 4.12: Distribuição granulométrica dos ensaios EK2 e 4A.....	81
Figura 4.13: Comparação de granulometria para resfriamento linear (4B) e otimizado (Otim).	82
Figura 4.14: Curva de resfriamento do ensaio Otim.....	82

Figura 4.15: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,106 mm.....	84
Figura 4.16: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,106 mm.	84
Figura 4.17: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,300 mm.....	85
Figura 4.18: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,300 mm.	85
Figura 4.19: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,420 mm.....	86
Figura 4.20: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,420 mm.	86
Figura 4.21: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,710 mm.....	87
Figura 4.22: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,710 mm.	87
Figura 4.23: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,850 mm.....	88
Figura 4.24: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 1,000 mm.....	88
Figura 4.25: Ensaio EK2; cristais retidos na malha de 0,106 mm.	89
Figura 4.26: Ensaio EK1; cristais retidos na malha de 0,300 mm.	89
Figura 4.27: Ensaio EK1; cristais retidos na malha de 0,600 mm.	90
Figura 4.28: Distribuição granulométrica dos cristais obtidos em condições industriais.	91
Figura 4.29: Curva de resfriamento natural obtida em condições industriais.	91
Figura 4.30: Cristais obtidos em escala industrial, retidos na malha de 0,250 mm ..	92
Figura 4.31: Cristais obtidos em escala industrial, retidos na malha de 0,350 mm ..	92
Figura 4.32: Representação de um cristalizador industrial.....	93
Figura E.1: Medidas consideradas no aspecto de um cristal.	103
Figura E.2: Cristais de ácido fumárico utilizados para a determinação do fator de forma. (Seleção dos objetos).....	104
Figura E.3: Cristais de ácido fumárico utilizados para a determinação do fator de forma.	106
Figura F.1: Solubilidade do ácido fumárico, comparação com valores experimentais.....	107
Figura G.1: Comparação entre os tamanhos médios experimentais e calculados para $L_N = 0$	110
Figura H.1: Comparação entre os tamanhos médios experimentais e calculados para $L_N \neq 0$	112

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Resultados apresentados por KIBLER (1972) para a cristalização em batelada.....	17
Tabela 2.2: Matérias-primas para a produção de ácido fumárico.....	17
Tabela 2.3: Solubilidade do ácido fumárico em água.....	23
Tabela 2.4: Métodos de criação da supersaturação	28
Tabela 3.1: Relação das peneiras utilizadas.....	59
Tabela 3.2: Análise da amostra de ácido fumárico.....	59
Tabela 3.3: Concentração das soluções iniciais de ácido fumárico.	60
Tabela 3.4: Indicação das velocidades de resfriamento.....	61
Tabela 4.1: Principais parâmetros de operação dos ensaios.....	63
Tabela 4.2: Resultados obtidos com a linearização da distribuição granulométrica..	67
Tabela 4.3: Valores obtidos para as velocidades médias de crescimento e de nucleação.	69
Tabela 4.4: (a)Valores obtidos para a constante B_N . (b) Cálculo de L_m a partir de B_N médio e comparação com o resultado experimental.	72
Tabela 4.5: Resultados obtidos na extrapolação da cinética levantada.....	74
Tabela 4.6: Valores obtidos para m	79
Tabela 4.7: Valores dos parâmetros cinéticos obtidos.....	80
Tabela 4.8: Comparação entre os ensaios com água desmineralizada e água de processo.....	81
Tabela E.1: Resultados fornecidos pelo software IMAGE PLUS para a determinação do fator de forma.....	103
Tabela E.2: Determinação do fator de forma pela pesagem dos cristais.	105
Tabela F.1: Solubilidade do ácido fumárico.....	107
Tabela G.1: Resultados obtidos para $L_N = 0$	109
Tabela G.2: Parâmetros cinéticos obtidos para $L_N = 0$	109
Tabela H.1: Resultados obtidos para $L_N \neq 0$	111
Tabela H.2: Valores obtidos para B_N e tamanho médio.....	111
Tabela H.3: Parâmetros cinéticos obtidos para $L_N \neq 0$	112
Tabela I.1: Distribuição granulométrica dos ensaios.....	113

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

a	atividade
A, B, C	constantes da equação de solubilidade
A_C	área do cristal
B_N	constante cinética de cristalização do sistema
c	expoente da concentração mássica dos cristais na cinética de nucleação
C	concentração da solução
ΔC_p	variação de capacidade térmica
f	fugacidade
g	ordem de crescimento
G	velocidade de crescimento do cristal
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
H	entalpia
ΔH	variação de entalpia
ΔH_{pt}	variação de entalpia no ponto triplo
k_d	coeficiente de transferência de massa relacionado à unidade de concentração kg de hidrato / kg de solvente livre
k_G	constante cinética de crescimento
k_i	constante de crescimento relacionada à incorporação de partículas no retículo cristalino
k_N	constante cinética da nucleação
L	tamanho dos cristais
L_N	menor tamanho de cristal – tamanho inicial
m	ordem aparente da nucleação
$M(L)$	distribuição cumulativa dos cristais – massa
$M'(L)$	distribuição de tamanho diferencial ou de frequências

m_c	massa de cristais
n	ordem da nucleação
N^0	densidade de população de cristais iniciais
n_N^0	densidade de população de cristais iniciais com tamanho L_N
N_c	número de cristais
N_N	velocidade de nucleação
P_1^S	pressão de vapor do soluto
R	constante universal dos gases
T	temperatura
t	tempo
T_N	temperatura de nucleação
T_{pt}	temperatura do ponto triplo
v	volume
Δv	variação de volume
VR	velocidade de resfriamento
x	fração molar
y	fator que expressa a uniformidade da distribuição granulométrica
z	número adimensional de tamanho

Letras gregas

μ	potencial químico
μ^0	potencial químico no estado padrão
γ	coeficiente de atividade
Ω	função da temperatura na equação de SINOWIEC
α	fator de forma de volume

ρ_c	densidade dos cristais
β	fator de forma de superfície
$\Phi(\Theta)$	termo de correção para a nucleação heterogênea
σ	dispersão (parâmetro de ajuste da distribuição normal de Randolph e Larson)
σ_{sl}	energia específica de superfície
τ	tempo de residência
τ_c	tempo de batelada

Subscrito

cr	crítico
eq	equilíbrio
f	fusão
m	médio
max	máximo
sat	saturação
sol	solução

Abreviaturas

BCF	Burton, Cabrera e Frank
CSD	Crystal Size Distribution
DTC	Distribuição de Tamanho dos Cristais
RRS	Rosin-Rammler-Sperling

Sumário

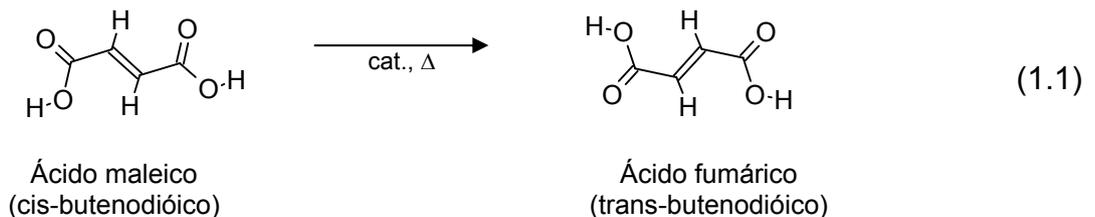
1	Introdução.....	14
2	Revisão Bibliográfica.....	16
2.1	Introdução	16
2.2	Propriedades do sistema solução-soluto.....	18
2.2.1	Equilíbrio de fases e solubilidade.....	18
2.2.1.1	Solubilidade de Orgânicos.....	19
2.2.2	Supersaturação e zona metaestável	24
2.3	Cristalização em solução.....	27
2.4	Mecanismos de cristalização.....	31
2.4.1	Introdução	31
2.4.2	Nucleação primária	32
2.4.3	Nucleação secundária	35
2.4.4	Crescimento	40
2.4.5	Aglomerção	43
2.5	Funções de distribuição de tamanho dos cristais.....	44
2.6	Metodologia experimental de cristalização em batelada.....	47
2.6.1	Recomendações quanto à metodologia de ensaios em batelada	47
2.6.2	Distribuição de tamanho de cristal e a cinética de cristalização.....	47
2.6.3	Cálculo da cinética de nucleação e crescimento.....	50
2.6.4	A constante cinética de cristalização do sistema - B_N	53
2.6.5	Simplificação para o caso de $L_N = 0$	54
2.6.6	Determinação do expoente n da nucleação	55
3	Materiais e métodos.....	57
3.1	Introdução	57
3.2	Descrição dos equipamentos	57
3.2.1	Cristalizador	57
3.2.2	Equipamentos auxiliares	58
3.3	Reagentes	59
3.4	Descrição do procedimento experimental de cristalização.....	60
3.5	Verificação da curva de solubilidade	61

4	Resultados e tratamento dos dados.....	62
4.1	Introdução	62
4.2	Apresentação dos resultados experimentais.....	62
4.3	Tratamento dos dados	66
4.3.1	Linearização da distribuição granulométrica	66
4.3.2	Obtenção dos parâmetros cinéticos	69
4.3.2.1	Determinação de c , da relação g/n e de B_N	69
4.3.2.2	Determinação dos expoentes n e g	76
4.4	Ensaio com solução industrial	80
4.5	Ensaio com resfriamento otimizado	81
4.6	Comentários sobre o aspecto dos cristais.....	83
4.7	Considerações sobre o processo industrial.....	90
5	Conclusão.....	95
	Referências bibliográficas.....	97
	Anexo A: Propriedades do ácido fumárico	99
	Anexo B: Representação do processo de obtenção de ácido fumárico.	100
	Anexo C: Exemplo de seqüência de resfriamento – interface do software WinRCLM.	101
	Anexo D: Macro utilizado para os cálculos de z	102
	Anexo E: Determinação do fator de forma	103
	Anexo F: Determinação da curva de solubilidade	107
	Anexo G: Tratamento dos dados obtidos para $L_N = 0$ através da linearização da distribuição granulométrica.....	109
	Anexo H: Tratamento dos dados obtidos para $L_N \neq 0$ através da linearização da distribuição granulométrica.....	111
	Anexo I: Distribuições granulométricas dos ensaios.....	113

1 Introdução

O ácido fumárico, trans-butenodióico, é obtido através da isomerização do ácido maleico, cis-butenodióico. Esse sólido cristalino de coloração branca é utilizado na fabricação de resinas poliéster, resinas alquídicas, resinas fenólicas, plastificantes, elastômeros, adesivos, inseticidas, fungicidas e na indústria de alimentos como acidulante. O ácido fumárico de alta pureza utilizado na indústria de alimentos é obtido através do anidrido maleico refinado, mas para as outras aplicações pode-se utilizar ácido fumárico produzido a partir do ácido maleico que é gerado durante o processamento do anidrido maleico ou anidrido ftálico. No segundo caso, é necessário que seja feita a purificação do ácido fumárico, que consiste na retirada de cor resultante das impurezas presentes, geralmente feita com carvão ativado, seguido da cristalização (TRIVEDI, 1982).

Muitos estudos têm sido publicados sobre métodos para se promover a isomerização, representada pela equação (1.1), e sobre como obter o produto puro quando se parte de resíduo como matéria-prima, mas pouco tem sido feito para a determinação da cinética de cristalização e formação de cristais na presença das impurezas contidas no licor quando se utiliza resíduos como matéria-prima. (TRIVEDI, 1982)



A falta de conhecimento sobre as velocidades de nucleação e crescimento dos cristais dificulta a otimização do processo e o projeto de equipamentos, bem como impossibilita a especificação de tamanho do produto sólido.

Com a crescente necessidade de economia de energia e tempo de processo, tornam-se relevantes as etapas subseqüentes à cristalização, como a separação e a secagem do sólido. A diminuição da geração de finos traz alguns benefícios como diminuição das perdas na etapa de separação e otimização do tempo de secagem.

Uma distribuição granulométrica bem definida também traz benefícios na aplicação do produto, como tempos de dissolução dos cristais mais uniformes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é fornecer algumas informações necessárias para a manipulação da cristalização do ácido fumárico

Para a execução deste estudo foi realizada uma busca literária sobre cinética de cristalização do ácido fumárico em bases de dados como ERL, *Web of Science*, *Chemical Abstracts*, Portal Capes e em *sítes* de patentes e não foi encontrado nenhum trabalho a respeito. A revisão bibliográfica, então, apresenta de forma resumida os principais conceitos sobre cristalização e sobre determinação da cinética. O estudo feito por DERENZO (1994), foi usado como guia para a realização deste trabalho por se tratar de um ácido orgânico cristalizado em meio aquoso.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados conceitos sobre cristalização, sendo incluídas propriedades do ácido fumárico relevantes ao processo, mecanismos e outros efeitos que ocorrem numa cristalização em batelada. Também são incluídas algumas técnicas utilizadas para a obtenção dos parâmetros cinéticos de cristalização. Algumas funções de distribuição granulométrica, necessárias para a análise da fase sólida obtida na cristalização, são apresentadas.

2.1 Introdução

Como já citado no capítulo 1, os estudos realizados sobre ácido fumárico focam a reação de isomerização do ácido maleico e métodos para a obtenção de ácido fumárico com maior pureza a partir de resíduos.

No trabalho apresentado por TAMAS (1989), a obtenção de ácido fumárico puro a partir de resíduos é proposta fazendo-se um tratamento da solução contendo o ácido maleico com carvão ativado, seguido da isomerização catalisada por tiuréia na presença de NaHSO_3 e HCl ou Na_2SO_3 e HCl , em concentrações ajustáveis à concentração de ácido maleico.

TERUAKI (1991) propõe a cristalização de ácido fumárico em pequenas partículas esféricas através do resfriamento rápido da solução. Essa forma de cristal melhoraria sua dissolução nos processos subseqüentes.

KIBLER (1972) apresenta em seu trabalho a variação de tamanho de cristais de ácido fumárico, obtidos com diferentes velocidades de resfriamento, após a isomerização do ácido maleico. Ele mostra que, para evitar a dispersão de tamanho e a produção de finos, a agitação do vaso deve ser branda, suficiente apenas para manter os cristais em suspensão, e a velocidade de resfriamento não deve passar de $1,50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Alguns de seus resultados são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Resultados apresentados por KIBLER (1972) para a cristalização em batelada.

velocidade de resfriamento (°C/min)	% retida em peneira (Mesh)				
	30	50	100	325	< 325 (finos)
1,0 - 1,4	0	14,88	79,2	3,84	0
6,2	0,2	18,48	67,52	11,84	0
10	0	0	77,82	20,52	0,28
7	0	0	35,1	62,1	0,28

O trabalho de KIBLER (1972) ajudou a definir quais velocidades de resfriamento seriam adotadas no presente estudo, ou seja, velocidades que não excedam 1,5°C/min, para evitar a formação de finos.

A tabela 2.2 cita as principais matérias-primas para a obtenção do ácido fumárico, bem como seus produtores no Brasil, tanto para grau técnico como alimentício.

Tabela 2.2: Matérias-primas para a produção de ácido fumárico.

Empresa	Principais matérias-primas	Principais aplicações	Capacidade instalada (t/ano)
Elekeiroz	subprodutos	resinas	2.800
Intercontinental	anidrido maleico	alimentício	3.600
Petrom	anidrido maleico, o-xileno	poliéster insaturado, resinas sintéticas	4.000
Proaroma	anidrido maleico	alimentício	4.200

O anexo A apresenta as propriedades do ácido fumárico e o anexo B exemplifica o processo de obtenção de ácido fumárico tanto a partir de anidrido maleico como a partir de resíduos.

2.2 Propriedades do sistema solução-soluto

O processo de cristalização em solução é um exemplo típico de transição de fases que ocorre em sistemas condensados, obedecendo portanto as regras gerais aplicáveis ao aparecimento e desenvolvimento de uma nova fase, no caso sólida, no sistema (DERENZO, 1994).

Uma solução é um meio homogêneo contendo dois ou mais constituintes onde um entre eles, ao qual se dá o nome de soluto, apresenta uma propriedade particular, denominando-se os demais de agentes de solubilização. Em geral, o termo solvente é reservado à substância presente em maior proporção (LAGUERIE, 1991, apud DERENZO 1994).

2.2.1 Equilíbrio de fases e solubilidade

Um sistema condensado com dois componentes, solvente (0) e soluto (1), e duas fases coexistentes em equilíbrio tem um grau de liberdade. Considerando que o componente (1) cristaliza como uma espécie química, significa que ele não forma solução sólida com o solvente. Para essa situação, a condição termodinâmica de equilíbrio isobárico pode ser expressa como uma igualdade de potenciais químicos dos componentes em ambas as fases:

$$\mu_{1(\text{solução})} = \mu_{1(\text{sólido})} \quad (2.1)$$

em que μ_1 é o potencial químico do componente 1 no líquido e na fase sólida, para o qual vale:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (2.2)$$

onde μ_1^0 é o potencial químico no estado padrão, T a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases.

Podemos escolher o componente anidro puro, na temperatura e na pressão do sistema, como estado padrão; a_1 é a sua atividade, γ_1 seu coeficiente de atividade e x_1 sua fração molar na solução:

$$\left(\frac{\partial \ln a_{1(\text{sol})}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{1(\text{sol})}}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln x_{1(\text{sol})}}{\partial T} \right)_P \quad (2.3)$$

dessa forma:

$$\left(\frac{\partial \ln x_{1(sol)}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{sol}}{RT^2(1+\kappa)} \quad (2.4)$$

em que:

$$\kappa = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{1(sol)}}{\partial \ln x_{1(sol)}} \right)_P \quad (2.5)$$

Sob a condição de que ΔH_{sol} é uma função linear da temperatura dentro de um intervalo suficientemente grande:

$$\Delta H_{sol} = K_1 + K_2 T \quad (2.6)$$

onde K_1 e K_2 são constantes ajustáveis. Considerando que κ é independente da temperatura para soluções concentradas de eletrólitos, pode-se integrar a equação anterior com o seguinte resultado:

$$\log x_{1(sol)} = \frac{-K_1}{2,303R(1+\kappa)T} + \frac{K_2 \log T}{(1+\kappa)R} + K_3 \quad (2.7)$$

A equação (2.7) pode ser reescrita como,

$$\log x_1 = A + \frac{B}{T} + C \log T \quad (2.8)$$

onde as constantes A , B e C são determinadas experimentalmente. Alguns valores podem ser encontrados em NÝVLT et al. (2001).

2.2.1.1 Solubilidade de Orgânicos

Nos processos de cristalização de inorgânicos o principal solvente empregado é a água, então reações de dissociação, interações iônicas e pH são as principais características que determinam a solubilidade; já nos compostos orgânicos (ou inorgânicos em solvente não-aquoso), o que determina a solubilidade é a interação entre o material e o solvente (MYERSON, 2002).

Então para o segundo caso o solvente deve ser escolhido criteriosamente, considerando os seguintes aspectos:

a) Conceitos termodinâmicos e solubilidade ideal

Como já foi visto, a condição de equilíbrio entre a solução e o soluto é dada pela equação (2.1):

$$\mu_{i(\text{sólido})} = \mu_{i(\text{solução})} \quad (2.1)$$

Introduzindo o conceito de fugacidade, para fases em equilíbrio tem-se: (PRAUNITZ, apud MYERSON, 2002)

$$f_{i(\text{sólido})} = f_{i(\text{solução})} \quad (2.9)$$

e

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.10)$$

A fugacidade é entendida como uma “pressão corrigida” e é igual à pressão quando a solução é ideal.

Combinado a equação (2.9) com as equações (2.1) e (2.2), tem-se a equação (2.11):

$$f_{1(\text{sólido})} = x_1 \gamma_1 f_1^0 \quad (2.11)$$

onde: γ_1 = coeficiente de atividade do soluto

x_1 = fração molar do soluto na solução

f_1^0 = fugacidade no estado padrão

$f_{1(\text{sólido})}$ = fugacidade do sólido

O estado padrão de fugacidade para o equilíbrio sólido-líquido é a fugacidade do soluto puro no líquido sub-resfriado acima de seu ponto de fusão.

Rearranjando (2.11),

$$x_1 = \frac{f_{1(\text{sólido})}}{f_1^0} \cdot \frac{1}{\gamma_1} \quad (2.12)$$

A equação (2.12) é uma equação geral para qualquer soluto em qualquer solvente. Pode-se simplificar essa equação assumindo que o sólido e o líquido sub-resfriado têm baixa pressão de vapor. Se também assumirmos que o soluto e o solvente são quimicamente similares, então $\gamma_1 = 1$, e a equação (2.12) torna-se:

$$x_1 = \frac{P^S_{1(\text{sólido})}}{P^S_{1(\text{sólido_líquido_subresfriado})}} \quad (2.13)$$

onde P_1^S = pressão de vapor do soluto.

A equação (2.13) representa a solubilidade ideal. Essa equação nos informa que a solubilidade ideal não depende do solvente, depende apenas das propriedades do soluto. A solubilidade ideal pode ser usada para estimar as diferenças de solubilidade de espécies químicas similares com estruturas diferentes.

Para soluções não ideais, deve-se introduzir o conceito de fugacidade, como mostra a equação (2.14)

$$\ln \frac{f_1}{f_{1(\text{sólido_líquido_subresfriado})}} = \frac{\Delta H_{pt}}{R} \left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta Cp}{R} \left(\ln \frac{T_{pt}}{T} - \frac{T_{pt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{pt}) \quad (2.14)$$

ΔH_{pt} = mudança de entalpia para a transformação do soluto líquido no ponto triplo (pt)

T_{pt} = temperatura no ponto triplo

ΔCp = diferença entre o Cp do líquido e do sólido

ΔV = variação de volume

Substituindo a equação (2.14) em (2.12), obtém-se a equação (2.15):

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{pt}}{R} \left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta Cp}{R} \left(\ln \frac{T_{pt}}{T} - \frac{T_{pt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{pt}) \right] \quad (2.15)$$

A equação (2.15) é a forma geral da equação de solubilidade. Em muitas situações, o efeito da pressão na solubilidade é desprezível. O termo de capacidade térmica também pode ser desprezado, então:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{pt}}{R} \left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.16)$$

Em muitos casos a temperatura do ponto triplo não é conhecida. Então a entalpia de fusão e a temperatura de fusão são usadas, desde que estejam perto do ponto triplo, então:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.17)$$

b) Teoria da solução regular

Em soluções não eletrolíticas as interações entre solvente e molécula são devido a forças eletrostáticas, forças de dispersão e forças químicas.

Mesmo que a solução não contenha íons, interações eletrostáticas podem ser significantes, devido à polaridade das moléculas.

As interações eletrostáticas são importantes porque modificam o coeficiente de atividade e então afetam a solubilidade. A não idealidade do sistema pode ser resultante das forças eletrostáticas e de dispersão.

Geralmente $\gamma < 1$ quando existem interações polares, resultando num aumento da solubilidade comparado com a solubilidade ideal, e para compostos não polares, nos quais as forças de dispersão são importantes, $\gamma > 1$.

c) Contribuição de Grupos

Para compostos orgânicos, dados sobre a solubilidade em um determinado solvente são raros, enquanto que os efeitos de uma outra espécie na solubilidade são quase inexistentes.

Os principais métodos disponíveis para o cálculo do coeficiente de atividade de uma mistura são chamados *Métodos de Contribuição de Grupos*. Recebem esse nome porque são baseados na idéia de tratar uma molécula como uma combinação de grupos funcionais e somar a contribuição de cada grupo. Esses métodos podem ser usados para calcular a solubilidade em sistemas binários soluto-solvente.

Exemplos desses métodos são ASOG (Analytical Solution of Groups) e UNIFAC.

d) Solubilidade em solventes compostos

Geralmente, as propriedades desejadas em uma cristalização são difíceis de serem obtidas utilizando um solvente puro. Por questões econômicas, de segurança

e de estabilidade do produto, poucos solventes são utilizados na cristalização (MYERSON, 2002). O soluto nesses solventes pode não apresentar as propriedades esperadas, nesse caso faz-se necessário a mistura de solventes para se obter uma solução com as propriedades desejadas.

A tabela 2.3 e a figura 2.1 mostram a solubilidade do ácido fumárico em água para temperaturas de 0 a 100 °C.

Tabela 2.3: Solubilidade do ácido fumárico em água (Mullin, 2001).

Temperatura (°C)	0	10	20	30	40	60	80	100
Solubilidade (g anidro/100g de água)	0,23	0,35	0,50	0,72	1,10	2,30	5,20	9,80

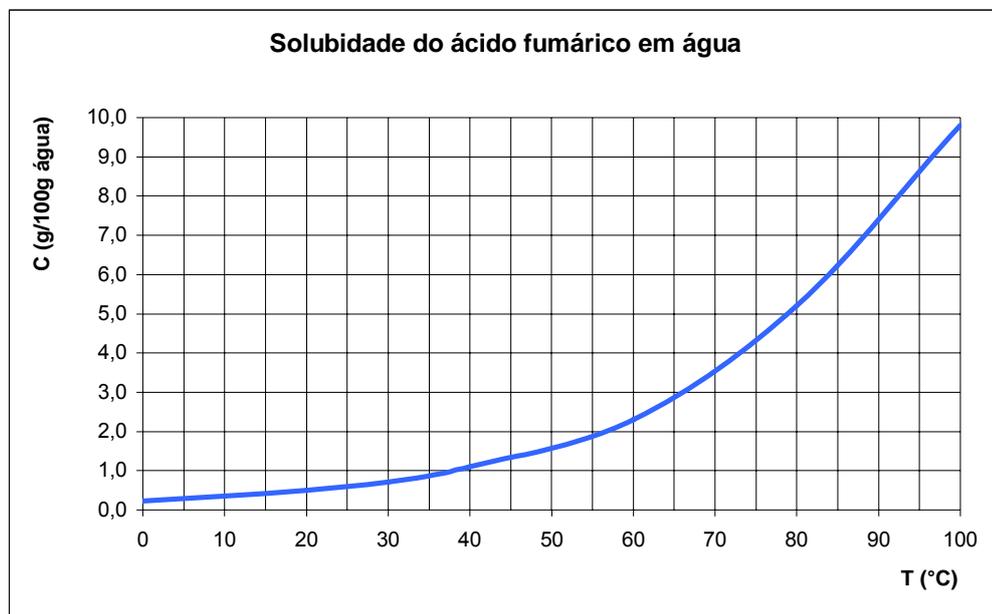


Figura 2.1: Solubilidade do ácido fumárico em água (Mullin, 2001).

2.2.2 Supersaturação e zona metaestável

Define-se solução supersaturada aquela que contém um teor de soluto acima do equilíbrio, nas mesmas condições de temperatura e concentração dos demais componentes (JANCIC; GROOTSCHOLTEN, 1984, apud DERENZO 1994).

Uma solução pode atingir vários níveis de supersaturação a uma dada temperatura (DERENZO, 1994). OSTWALD (1897), citado por MULLIN (1961) utilizou os termos lábil (instável) e metaestável para definir o grau de supersaturação. Esses termos se referem respectivamente ao estado onde ocorrerá ou não a deposição espontânea de sólidos (MULLIN, 1961, apud DERENZO, 1994). Zona metaestável é a faixa de supersaturação compreendida entre esses dois estados.

A figura 2.2 representa a curva de saturação e a curva onde ocorrerá a cristalização. A zona metaestável do sistema é a região do gráfico representada pela letra d.

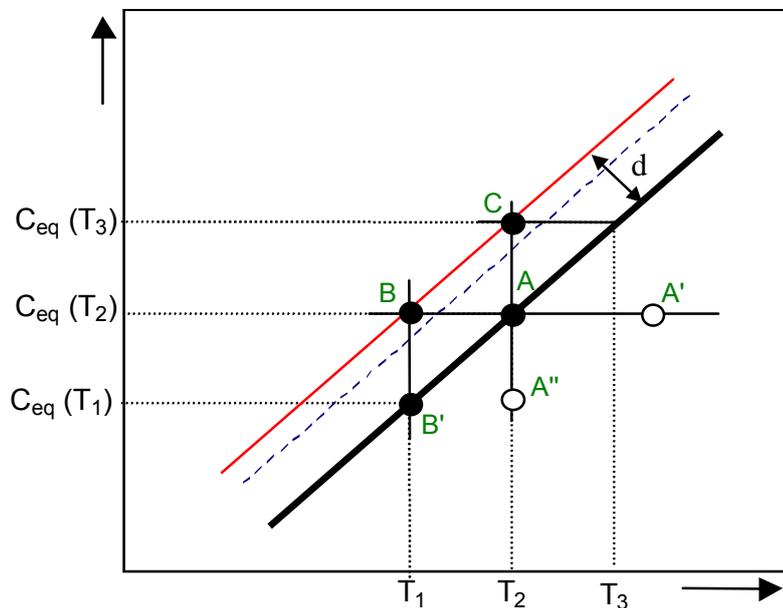


Figura 2.2: Representação da zona metaestável de um sistema (NÝVLT, 1985).

Resfriando-se a solução do ponto A' ao ponto A atinge-se a concentração de equilíbrio, neste ponto a solução está saturada e em equilíbrio com a fase sólida, se esta estiver presente. Entre os pontos A e B, a concentração do sistema é maior que

a concentração de equilíbrio, então a solução está supersaturada. Os cristais só aparecerão quando a solução atingir o ponto B, o limite da zona metaestável. Desse ponto, a solução tende a ir para o equilíbrio novamente no ponto B' (NÝVLT, 1985).

Estar na zona de supersaturação não significa que ocorrerá a cristalização. Soluções supersaturadas são soluções metaestáveis, ou seja, em equilíbrio aparente. Uma solução com baixa supersaturação em repouso pode demorar dias para cristalizar. Uma solução com alta supersaturação cristaliza rapidamente. Para que ocorra a cristalização é preciso que antes haja a nucleação (NÝVLT, 2001).

Com base no processo politérmico, na figura 2.2 representado pelo resfriamento da solução de A' até B, pode-se definir alguns parâmetros como:

- Grau máximo de sub-resfriamento:

$$\Delta T_{\max} = T_2 - T_1 \quad (2.18)$$

T_2 = Temperatura de saturação da solução

T_1 = Temperatura correspondente à supersaturação limite

- Grau máximo de supersaturação:

$$\Delta C_{\max} = C_{eq}(T_2) - C_{eq}(T_1) \quad (2.19)$$

Se o trecho da curva de solubilidade em questão for aproximadamente linear, resulta a seguinte relação para os dois parâmetros da supersaturação:

$$\Delta C_{\max} \cong \Delta T_{\max} \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \quad (2.20)$$

A mesma solução poderia ser submetida à cristalização isotérmica, através da evaporação do solvente à temperatura constante. Então os graus máximos de supersaturação e de sub-resfriamento dependem do método adotado.

Existem outros tipos de relações na literatura que correlacionam ΔC_{\max} ou ΔT_{\max} de forma mais simples, como as citadas por NÝVLT et al. (1985), resumidas por DERENZO (1994). NÝVLT et al. (1985) verificaram que a equação (2.21), apresentada por SINOWIEC (1973), correlaciona de forma razoável os dados experimentais de vários sistemas da literatura.

$$\Delta C_{\max} = \Omega(T)MC_{\text{sat}} \quad (2.21)$$

onde Ω é uma função de T que depende do valor de $(dC_{\text{sat}}/dT)/C_{\text{sat}}$, com T entre 20 e 80°C.

A largura da zona metaestável de uma solução é afetada por fatores como:

- Temperatura: a largura da região metaestável diminui com o aumento da temperatura de saturação no equilíbrio
- Pureza da solução: a presença de partículas sólidas na solução, tanto na forma cristalina ou de poeira afeta a largura da zona metaestável. A presença de partículas sólidas principalmente isomórficas junto com a substância a ser cristalizada, faz com que a cristalização ocorra mais facilmente, diminuindo a largura da zona metaestável. A presença de cristais da mesma substância também promove este efeito.
- História térmica da solução: soluções que são mantidas a uma temperatura maior que a temperatura de equilíbrio por várias horas têm zonas metaestáveis mais largas e menor velocidade de nucleação que soluções cuja temperatura não foi muito além da temperatura de equilíbrio. (FRENKEL; PRECKSHOT e BROWN; SMÍD, KVAPIL, MÝL e SOLC, apud NÝVLT, 1985)
- Velocidade de resfriamento: a velocidade de resfriamento e, de um modo geral, o processo térmico ao qual foi submetida a solução afetam a supersaturação limite.
- Presença de aditivos solúveis: o efeito dos aditivos, geralmente, não pode ser previsto.
- Fatores mecânicos: fatores mecânicos como agitação, *knocking*, *shaking*, ultra-som, etc., adicionam energia mecânica à solução, o que sempre leva a diminuir a largura da zona metaestável. Foi verificado, sem exceções, que

soluções não agitadas têm zona metaestável mais larga que soluções agitadas (MULLIN e OSMAN; GARSIDE, GASKA e MULLIN apud NÝVLT, 1985).

Dessa forma, segundo NÝVLT (1985), a largura medida da zona metaestável, embora possa ser muito reprodutível num mesmo laboratório, pode não o ser quando medida em diferentes laboratórios e até mesmo por diferentes técnicos.

2.3 Cristalização em solução

O mecanismo de cristalização em solução é complexo, e governado entre outros fatores, pela interação entre os íons ou moléculas do soluto e dos solventes, ocorrendo em vários estágios, começando com a formação da supersaturação da solução. A cristalização, etapa subsequente, depende consideravelmente do método de preparação da solução, e nela os núcleos cristalinos são formados para em seguida crescerem (KHAMSKII 1969, apud DERENZO 1994).

A supersaturação de uma solução pode ser criada de diversas maneiras, como apresentado esquematicamente na tabela 2.4 e na figura 2.3.

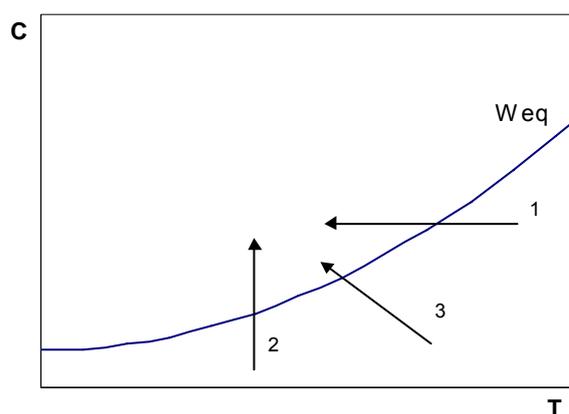


Figura 2.3: Criação da supersaturação. 1 – resfriamento; 2 – evaporação isotérmica; 3 – resfriamento adiabático (NÝVLT, 2001).

A solubilidade da maioria dos materiais geralmente diminui com a diminuição da temperatura, então o resfriamento é freqüentemente usado para gerar a

supersaturação. Contudo, em alguns casos a solubilidade permanece alta mesmo em baixas temperaturas ou varia muito pouco no intervalo de temperatura de interesse, como mostra a figura 2.4, nesses casos outros métodos de cristalização devem ser considerados.

Depois do resfriamento, a evaporação é o método mais comum utilizado para gerar a supersaturação. Especialmente quando o solvente não é aquoso e tem alta pressão de vapor. O princípio para se utilizar a evaporação é simples, o solvente é removido, aumentando a concentração do sistema. Se isso é feito a uma temperatura constante, o sistema se tornará saturado e depois supersaturado. Quando a supersaturação máxima é atingida, o sistema começa a cristalizar.

Tabela 2.4: Métodos de criação da supersaturação (NÝVLT, 2001)

Resfriamento	Indireto	Externo (com circulação de solução ou suspensão)
		Interno (serpentina de resfriamento, tubo direcionador, camisa de resfriamento)
	Direto	Injeção de ar
		Borbulhamento
Vácuo		
Evaporação	Vácuo	Líquidos imiscíveis
		Tanque único
		Tanques em série
	Pressão atmosférica	Termocompressão
	Aquecedor submerso	
Mudança do meio	Adição de outra substância sólida	
	Adição de outro solvente	
Reação Química	Neutralização, saturação	
	Precipitação	
	Reação eletroquímica	

Existem vários métodos para evaporar solventes e cristalizar materiais, baseados nas propriedades dos materiais e solubilidade. Um método muito comum utilizado para materiais que têm solubilidade que diminui com a diminuição da temperatura é resfriar o sistema pela evaporação do solvente. A evaporação causa resfriamento em qualquer sistema devido à energia de vaporização. Se o sistema é colocado sob vácuo a uma dada temperatura, o solvente irá evaporar e a solução irá resfriar. Nesse caso, a concentração do sistema aumentará enquanto a temperatura cairá. Em alguns casos, o efeito do resfriamento diminui a taxa de evaporação devido à diminuição da pressão de vapor do sistema. Nesses casos, calor é adicionado ao sistema para manter a pressão de vapor e a taxa de evaporação. A maioria das evaporações é feita sob vácuo (MYERSON, 2002).

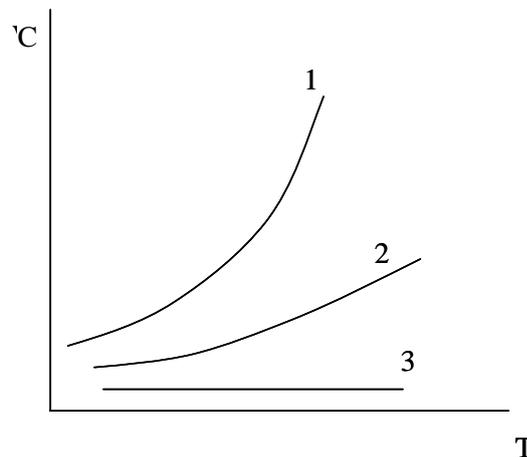


Figura 2.4: Curvas de solubilidade típicas. 1 – curva íngreme, adequada para cristalização por resfriamento; 2 – dependência moderada em relação à temperatura, adequado para resfriamento adiabático; 3 – dependência negativa em relação à temperatura, adequada para evaporação isotérmica (NÝVLT, 2001)

A mistura de solventes pode resultar em uma grande redução da solubilidade do soluto na solução. Pelo controle da adição do novo solvente, pode-se controlar a supersaturação. Nesse caso, boas condições de mistura são importantes para que não haja regiões de alta supersaturação e outras regiões sub-saturadas. Esse método é chamado de *drowning out* ou adição de não-solvente miscível (MYERSON, 2002).

Outro método de se gerar a supersaturação é através da reação química. Dois materiais solúveis são adicionados em uma solução para reagir e formar uma substância cristalina.

A supersaturação ainda pode ser atingida por outros métodos, como o eletroquímico (NÝVLT, 1985).

A solução supersaturada perde parte de seu soluto através de sua deposição sobre os cristais existentes no meio, ou ainda podem se formar novos cristais, tendendo assim a se aproximar do equilíbrio (JANCIC; GROOTSCHOLTEN 1984, apud DERENZO, 1994). Se o grau de supersaturação não é muito elevado, o mecanismo dominante será o de crescimento dos cristais. Para soluções com alto grau de supersaturação, o mecanismo dominante é o da nucleação. No limite da região metaestável, a velocidade de nucleação aumenta rapidamente e o processo de cristalização se torna descontrolado.

A cinética pode ser levantada através de experimentos globais, que incluem todos os fenômenos que ocorrem no cristalizador, ou através de técnicas que permitam o levantamento individual dessas contribuições para a nucleação e crescimento.

Existem metodologias específicas para a determinação dos parâmetros cinéticos individuais para a nucleação e crescimento. Por exemplo, a nucleação é obtida diretamente a partir da determinação da largura da zona metaestável (NÝVLT, 1985). Os parâmetros de crescimento podem ser obtidos por vários métodos indicados na literatura, tais como ensaios gravimétricos e em leite fluidizado (GARSIDE et al., 1990).

A desvantagem dessas últimas reside no fato de que a cinética resultante poderá não se reproduzir no equipamento de cristalização, mesmo em escala de laboratório (DERENZO, 1994).

Dois tipos básicos de equipamentos são utilizados para levantamento de dados cinéticos a partir de experimentos globais: o contínuo e o de batelada. O equipamento contínuo permite equacionamento matemático muito mais simples que o de batelada, porém é de difícil operação, principalmente quanto à retirada de produto, que deve ser isocinética. O equipamento deve operar um mínimo de 8 a 15 vezes o tempo de retenção, para que se possa amostrar a sua corrente de saída e obter a curva de distribuição granulométrica em regime permanente (GARSIDE et al., 1990, apud DERENZO, 1994). A simplicidade dos experimentos em batelada compensa a dificuldade envolvida no tratamento de dados (por se tratar de regime transiente), pois a distribuição de tamanho das partículas depende não apenas do tamanho do cristal, mas também do tempo (NÝVLT, 1985).

A distribuição granulométrica dos cristais é um fator de grande importância, pois é através dela que se pode controlar o tamanho médio do produto (DERENZO, 1994). O tamanho das partículas também influencia as operações seguidas da cristalização. Por exemplo, um produto muito pequeno gera dificuldades para centrifugar, lavar e empacotar. Muitos produtos precisam ser dissolvidos para uso subsequente e uma variação grande de tamanho leva a uma variação no tempo necessário para a dissolução dos cristais. A forma dos cristais também pode ser importante em aplicações como farmacêuticos, nos quais as diferentes faces do cristal têm diferentes velocidades de dissolução (MYERSON, 2002).

No processo em escala industrial, em geral é impossível manter uma perfeita uniformidade de condições em todo o equipamento. Como consequência, e também devido ao surgimento de novos cristais, é comum o produto apresentar granulometria dispersa (NÝVLT, 1971, apud DERENZO 1994).

2.4 Mecanismos de cristalização

2.4.1 Introdução

A cristalização pode ser dividida em dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais. Os dois estágios acontecem simultaneamente no cristalizador (NÝVLT, 1985).

A nucleação, ou formação de núcleos de cristais, pode ser considerada a etapa que determina o tamanho do produto final, suas propriedades físicas e pureza. A massa de cristais precipitada é determinada pelo balanço de massa e o tamanho dos cristais pelo número de cristais formados:

$$m_c = N_c \alpha \rho_c L^3 \quad (2.22)$$

A nucleação pode ser dividida em Nucleação Primária e Secundária, como mostra a figura 2.5.

Embora a teoria sobre os mecanismos de cristalização tenha sido desenvolvida basicamente com sais inorgânicos, ela também é válida para compostos orgânicos. Comparando processos de cristalização de produtos

orgânicos e inorgânicos, KIND; WELLINGOFF (1991), citados por DERENZO (1994), concluem que não há diferenças básicas nos dois processos, a menos que, para a maioria dos sistemas orgânicos típicos na indústria química há uma tendência maior para formar agulhas, mesmo quando a solubilidade do componente é alta. Esta tendência é atribuída pelos autores à presença de impurezas específicas, mecanismos de adesão por forças de covalência ou razões associadas a arranjos espaciais. Na maioria dos casos, pelo menos uma das faces dos cristais orgânicos tem seu crescimento mais lento que os inorgânicos.

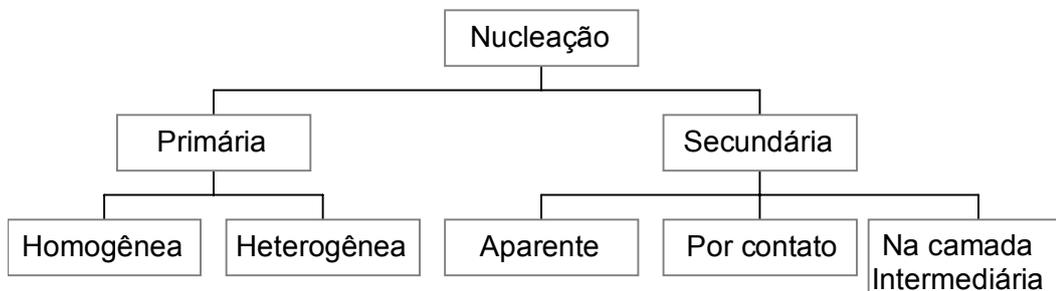


Figura 2.5: Classificação dos tipos de nucleação.

A aglomeração, fator importante na cristalização de orgânicos, ocorre na presença de forças de coesão entre dois ou mais cristais que permaneçam juntos por um tempo suficiente para crescer na forma de entidades cristalinas estáveis que os contém, com propriedades e forma altamente irregulares (JANCIC; GROOTSCHOLTEN, 1984, apud DERENZO, 1994).

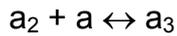
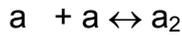
2.4.2 Nucleação primária

Nucleação Homogênea

Durante a nucleação, pequenas regiões são formadas dentro da fase homogênea, constituída de moléculas ou átomos ordenados com propriedades diferentes dos átomos ou moléculas da fase original, chamadas *clusters* ou embriões. Alguns *clusters* se desintegram, enquanto outros crescem até atingirem o

equilíbrio com a fase mãe, esses núcleos são chamados núcleos críticos e são convertidos durante o seu crescimento em macroespécies, formando uma nova fase.

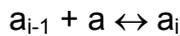
De acordo com a teoria clássica, a formação de *clusters* acontece segundo o esquema:



•

•

•



Quando os *clusters* atingem o tamanho crítico, as forças intermoleculares das partículas dentro do *cluster* começam a predominar sobre as forças ao seu redor e o *cluster* se torna estável. A velocidade de nucleação pode ser descrita pela equação:

$$N_N = k' \exp\left(\frac{-\Delta G_{cr}}{kT}\right) \quad (2.23)$$

A velocidade de nucleação N_N é o número de núcleos gerados em um intervalo de tempo unitário, em uma quantidade de solução que contém uma quantidade unitária de solvente. A variação da energia livre de Gibbs que acompanha a formação de uma nova partícula de tamanho L pode ser descrita pela equação:

$$\Delta G = \frac{-\alpha L^3 \Delta \mu}{v} + \beta L^2 \sigma_{sl} \quad (2.24)$$

em que $\Delta \mu$ representa a variação de potencial químico que acompanha a transferência de uma partícula do líquido à fase sólida, v é o volume molecular e α e β são, respectivamente, os fatores de forma de volume e de superfície. O primeiro termo do lado direito da equação representa a variação da energia livre de Gibbs com a formação de volume; o segundo termo corresponde à formação da superfície da fase sólida. A dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho do *cluster* passa por um máximo (figura 2.6) que corresponde ao tamanho do núcleo crítico L^* .

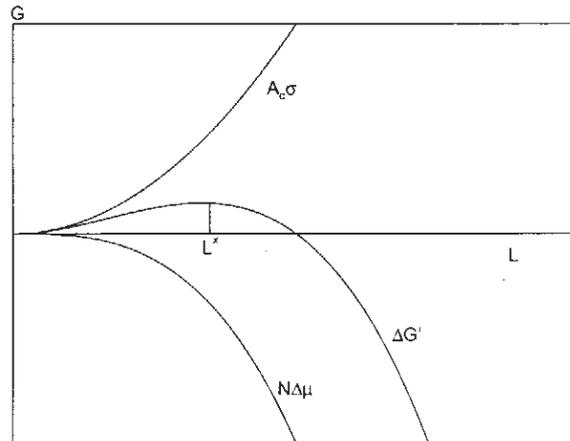


Figura 2.6: Dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho da partícula (NÝVLT, 2001).

Da condição $\partial\Delta G/\partial L = 0$, obtém-se a variação da energia livre de Gibbs da formação do núcleo crítico e pode-se derivar a relação final para a velocidade de nucleação:

$$N_N = k' \exp \left[- \frac{4\beta^3 \sigma_{sl}^3 v^2 \Phi(\theta)}{27\alpha^2 (kT)^3 \ln^2(C/C_{eq})} \right] \quad (2.25)$$

O termo $\Phi(\theta)$ representa a diminuição da energia livre de Gibbs para a nucleação heterogênea; para a nucleação homogênea $\Phi(\theta) = 1$. De acordo com a equação de Becker-Doring, um rápido aumento da velocidade de nucleação pode ser esperado se a supersaturação exceder um certo limite. A linearização de dados de nucleação pode ser realizada plotando-se $\log N_N$ contra $1/\log^2(C/C_{eq})$.

Outra relação muito utilizada para correlações de dados de nucleação, que pode ser derivada da equação de Becker-Doring, é a conhecida como *lei das potências*:

$$N_N = k_N \Delta C^n \quad (2.26)$$

De acordo com essa relação, a linearização de dados de nucleação pode ser feita plotando-se $\log N_N$ contra $\log \Delta C$ a inclinação da reta resultante é igual à ordem

da nucleação, que está conectada ao número de partículas que formam o núcleo crítico:

$$N_{cr} = \frac{nC_{eq}}{\Delta\bar{C}} \quad (2.27)$$

em que $\Delta\bar{C}$ é a supersaturação média durante a realização da nucleação (NÝVLT, 2001).

Nucleação heterogênea

Uma partícula estranha presente em uma solução supersaturada reduz a energia requerida para a nucleação. A nucleação em um sistema heterogêneo geralmente ocorre em uma menor supersaturação que os sistemas homogêneos – a barreira de energia é menor em um sistema heterogêneo (MYERSON, 2002).

Atração parcial é possível nos casos em que a substância estranha e o cristal têm arranjos atômicos quase idênticos. Foi mostrado por PRECKSHOT e BROWN (1952), apud MYERSON (2002), que a energia de formação de núcleos somente é reduzida se a diferença isomórfica entre o cristal e a partícula estranha for menor que 15%. Para diferenças maiores que 15%, a energia requerida é similar ao sistema homogêneo.

É difícil de observar a nucleação homogênea na prática, devido à presença de impurezas dissolvidas e de fatores físicos como as paredes do cristalizador, agitadores e chicanas.

A nucleação primária é muito importante na produção de químicos de especialidade, como corantes, farmacêuticos, químicos fotográficos, pigmentos, catalisadores, onde a solubilidade do soluto tende a ser baixa ocasionando uma alta supersaturação (GARSIDE, 1989).

2.4.3 Nucleação secundária

A nucleação secundária é resultante da presença de cristais na solução supersaturada. Estes cristais particulares têm efeito catalisador no fenômeno de

nucleação, então a nucleação ocorre em uma supersaturação menor que a necessária para a nucleação primária (MYERSON, 2002).

Diversos mecanismos de nucleação secundária são conhecidos e, provavelmente, atuam simultaneamente. Esses mecanismos podem ser subdivididos em três classes (NÝVLT, 2001):

a) Nucleação secundária aparente (núcleos são introduzidos na solução):

A *nucleação inicial* ocorre ao submergir um cristal seco na solução supersaturada. Na superfície desse cristal há microcristais, aderidos por forças eletrostáticas ou capilares, gerados pelo atrito dos cristais, pela secagem de licor mãe, etc.; após a submersão do cristal na solução, eles começam a se soltar da superfície aderida, servindo de núcleos de crescimento. Esse tipo de nucleação secundária pode ocorrer na cristalização em bateladas semeadas.

A *desintegração de policristais* também pode contribuir para a formação de novos núcleos cristalinos. Em particular, cristais que cresceram irregularmente em altas supersaturações podem formar agregados policristalinos e estes, por sua vez, podem, em soluções agitadas, se desintegrar em pequenos pedaços, também gerando novos núcleos de crescimento. Esse mecanismo de nucleação não é muito importante. Nessas condições é mais provável ocorrer a nucleação por colisões.

b) Nucleação por contato (núcleos são gerados na fase sólida):

Aqui é necessário distinguir o *macroatrito* (que também pode ocorrer em suspensões com forte turbulência, levando à criação de frações cristalinas de tamanhos comparáveis aos já presentes) da *microabrasão* (que produz cristais finos, comparáveis em tamanho aos núcleos críticos, ocorrendo na superfície ou nos vértices dos cristais-mãe, que possuem crescimento subsequente).

Geração de dendritos: em supersaturações elevadas, podem se formar dendritos na superfície do cristal; devido a forças hidrodinâmicas ou dissolução da parte basal do dendrito (na qual a supersaturação é muito menor), que pode se soltar (figura 2.7). Como no caso precedente, esse mecanismo parece não ser muito importante.

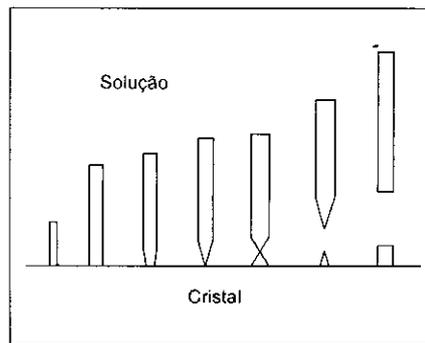


Figura 2.7: Geração de dendritos (NÝVLT, 2001).

Mecanismo de cisalhamento do fluido: a solução escoando sobre o cristal pode criar uma tensão de cisalhamento capaz de soltar blocos de partículas ou mesmo microcristais comparáveis ao núcleo crítico. Forças hidrodinâmicas atuando perpendicularmente à superfície do cristal, cujos gradientes diminuem com a distância de aproximação de dois cristais próximos, são suficientes e um contato direto das partículas não é necessário para a geração dos núcleos. A velocidade de nucleação aumenta fortemente com a supersaturação, o que pode ser explicado pelo efeito de Ostwald-Freundlich (efeito do tamanho da partícula em sua solubilidade).

A *nucleação por contato* baseia-se no fato de que a superfície do cristal não é completamente lisa e contém inúmeras imperfeições (chamadas “montes e vales” microscópicos) de diversos tamanhos, que vão do núcleo crítico aos visíveis a olho nu. O impacto de um outro sólido nessa superfície atua em uma área superficial muito menor do que no caso de uma face lisa; tais forças podem quebrar esses pequenos montes e os microcristais poderão agir como núcleos cristalinos.

c) Nucleação na camada intermediária:

Os mecanismos de nucleação na camada intermediária da superfície do cristal (núcleos são gerados na camada líquida aderida à superfície do cristal) podem ser subdivididos nos seguintes grupos:

Nucleação vegetativa: baseia-se no modelo que afirma que, próximo à superfície do cristal, formam-se *clusters* ou blocos, mais ou menos orientados, que

podem ser facilmente removidos da camada intermediária para a solução, escoando pelo cristal e gerando novos núcleos cristalinos.

Força apresentada pela superfície do cristal: causa mudança na estrutura da solução aderida, por exemplo, a estrutura das moléculas da água pode mudar levando a uma diminuição da solubilidade do soluto e a uma supersaturação local maior nas vizinhanças do cristal, o que explica o efeito da fase sólida na nucleação. Os modelos que descrevem esse modo de nucleação secundária estão em analogia com os da nucleação heterogênea.

Mecanismo do gradiente de impureza: pode ser efetivo em casos nos quais o aditivo solúvel é incorporado ao retículo cristalino. Concentrações relativas de tais substâncias próximas à superfície do cristal são menores que aquelas no seio da solução e se o aditivo retarda a nucleação, as condições próximas à superfície do cristal favorecerão o surgimento de novos núcleos cristalinos.

MYERSON (2001) classifica a nucleação secundária em dois grupos apenas. Um grupo relaciona a origem do núcleo secundário a um cristal mãe, que inclui:

- a) Geração por poeira
- b) Geração de núcleos por agulhas ou dendritos
- c) Geração de núcleos por colisão

O outro grupo considera que o núcleo secundário também pode ter origem no soluto na fase líquida. Teorias que consideram esse meio são:

- a) Nucleação por gradiente de concentração de impurezas
- b) Nucleação devido ao cisalhamento do fluido

Muitas vezes é difícil a identificação do mecanismo de nucleação secundária predominante num processo de cristalização. Pode-se afirmar apenas que a nucleação secundária ocorrerá através de um ou mais dos mencionados (DERENZO, 1994).

A velocidade de nucleação secundária é governada por três processos (MYERSON, 2002):

- a) geração de núcleos secundários sobre ou perto da fase sólida;
- b) remoção dos *clusters*;
- c) crescimento para formar uma nova fase sólida.

Vários fatores influenciam esses processos como a supersaturação, a velocidade de resfriamento, o grau de agitação e a presença de impurezas.

O *grau de supersaturação* é um parâmetro crítico para o controle da velocidade de nucleação. Em altas supersaturações a camada absorvida é fina e resulta em um grande número de núcleos. O tamanho do núcleo crítico diminui com o aumento da supersaturação, então a probabilidade de um núcleo sobreviver para formar um novo cristal é maior. Com o aumento da supersaturação, a rugosidade da superfície do cristal também aumenta, resultando numa grande população de núcleos. Esses efeitos têm sido verificados por vários pesquisadores (GARABEDIAN e STRICKLAND-CONSTABLE 1972a, 1972b; YOUNGQUIST E RANDOLPH 1972, apud MYERSON, 2002).

O efeito da *temperatura* na produção de núcleos secundários ainda não é muito bem entendido. Para vários sistemas, a velocidade de nucleação diminui com o aumento da temperatura para uma dada supersaturação. Alguns resultados contraditórios foram encontrados por GENCK e LARSON (1972) para sistemas de cloreto de potássio, onde a velocidade de nucleação aumentava com o aumento de temperatura. (MYERSON, 2002).

A *agitação* da solução leva a uma diminuição da camada de absorção e pode levar a uma diminuição da velocidade de nucleação. Contudo SIKDAR e RANDOLPH (1976) encontraram que a velocidade de nucleação aumentava com o aumento da agitação para pequenos cristais de sulfato de magnésio (8 – 10 μm) e para cristais grandes, a velocidade de nucleação foi independente do grau de agitação.

Tanto as impurezas solúveis quanto as insolúveis podem agir como centros ativos da nucleação. Segundo COOKE (1966) apud NÝVLT (1985), a sua presença pode levar à formação de cristais dendríticos, promovendo a nucleação secundária.

Cristais grandes semeados geram uma maior nucleação secundária. Cristais pequenos geralmente seguem o caminho formado pelo fluxo de líquido, evitando o contato com o agitador e diminuindo a nucleação secundária.

A equação (2.28) expressa a velocidade de nucleação para a nucleação secundária:

$$N_N = k_N C^c \Delta C^n \quad (2.28)$$

2.4.4 Crescimento

Tão logo um núcleo estável se forma, ele começa a crescer, tornando-se um cristal visível. Vários são os mecanismos propostos para explicar esse crescimento e, nessa revisão, serão citados brevemente.

NÝVLT (2001) classifica as teorias de crescimento de cristais em duas categorias:

1. Teorias que se ocupam da forma final dos cristais: essas teorias não contêm em suas premissas fundamentais o fator tempo e tentam resolver a forma final dos cristais em função de parâmetros energéticos do sistema cristal-fase mãe. São incluídas nesse grupo:

a) Teoria das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff, baseada na condição termodinâmica formal de minimização da energia de superfície do cristal no volume dado. Uma das conclusões mais importantes dessa teoria é que as faces cristalinas de crescimento rápido desaparecem gradualmente na forma final.

b) Teoria atomística de Kossel e Stranski, a qual, em geral, permite calcular a forma cristalina de equilíbrio a partir das forças interatômicas conhecidas e da estrutura cristalina. Uma de suas conclusões é que novos íons são facilmente incorporados na posição de meio cristal das substâncias iônicas. Após o término do crescimento completo da face, uma nova partícula é incorporada no canto do cristal, onde o crescimento de um novo degrau se inicia.

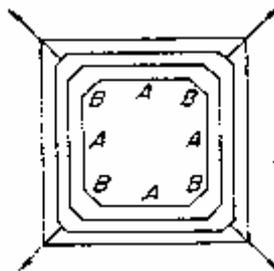


Figura 2.8: Ilustração do desaparecimento da face de maior velocidade de crescimento de um cristal (baseada em MULLIN, 2001).

2. Teorias que se ocupam da cinética de crescimento cristalino: essas teorias tentam expressar o efeito de parâmetros auxiliares, como concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais. Contribuem para a obtenção de condições de crescimento que levam a cristais com propriedades predefinidas. Podem ser mencionadas as seguintes teorias:

- a) Modelo de difusão na superfície de Burton, Cabrera e Frank (teoria BCF);
- b) Modelo de difusão no volume, BCF e sua modificação por Chernov;
- c) Teoria da camada de difusão;
- d) Teoria da nucleação bidimensional na superfície cristalina;
- e) Modelos da mecânica estatística;
- f) Teoria cinemática.

Do ponto de vista da engenharia química, o modelo de difusão na superfície BCF e a teoria da camada de difusão são os mais importantes.

Os conceitos básicos da *teoria da difusão na superfície BCF* são: as partículas vindas do seio da solução próximas à superfície do cristal movimentam-se sobre essa superfície e então são incorporadas ao retículo cristalino em posições que favorecem a formação de um degrau na superfície. Do ponto de vista energético, a incorporação da partícula ao retículo do degrau é mais provável que à superfície plana da face. O processo de crescimento pode ser descrito pelas seguintes etapas:

- difusão da partícula do seio da solução à superfície do cristal;
- difusão superficial da partícula, da posição inicial na superfície em direção ao degrau;
- incorporação da partícula ao degrau.

Considerando que a difusão de volume não seja a etapa limitante do processo, o modelo BDF explica o fato empírico que a velocidade de crescimento de um cristal é satisfatoriamente descrita pela equação:

$$\dot{m} = k_G A \Delta C^g \quad (2.29)$$

onde o expoente g assume valores de 1 a 2 dependendo da supersaturação.

A *teoria da difusão do crescimento de cristais* pertence às mais antigas teorias. Para o crescimento de um cristal a partir de uma solução saturada, o soluto

precisa ser transportado do seio da solução à superfície do cristal, onde é incorporado ao retículo cristalino. Como é comum nos processos de transferência de massa entre duas fases, o conceito de camada de difusão é introduzido, ou seja, uma hipotética camada estacionária de solução na interface em que ocorre o gradiente de concentração de componente difundido. A espessura da camada difusiva depende da temperatura e das condições hidrodinâmicas em torno do cristal. Assim, o processo de cristalização pode ser dividido nas seguintes etapas:

- transporte do soluto à camada difusiva;
- difusão da substância, pela camada difusiva, em direção à superfície do cristal;
- incorporação das partículas no retículo cristalino
- transferência do calor liberado pelo crescimento cristalino ao seio da solução.

A velocidade global de crescimento dos cristais é governada pela mais lenta dessas etapas. Geralmente, a etapa limitante é a difusão da substância pela camada adsorvida ou é a incorporação das partículas no retículo cristalino. São freqüentes os casos onde as velocidades dessas duas etapas são comparáveis.

O transporte de soluto à interface pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\dot{m}_c = \frac{dm_c}{dt} = k_d A_c (C - C_i) \quad (2.30)$$

em que dm_c / dt é a massa de soluto transportada em uma unidade de tempo ao longo da área A_c ; C e C_i são as concentrações da substância cristalizada no seio da solução e na superfície cristalina, respectivamente; k_d é o coeficiente de transferência de massa relacionado à unidade de concentração kg de hidrato/kg de solvente livre.

A incorporação de partículas no retículo cristalino depende da diferença de concentração próximo à face do cristal e à solução saturada, então:

$$\dot{m}_c = k_i A_c (C_i - C_{eq})^i \quad (2.31)$$

em que o expoente i possui como valores limite 1 ou 2, dependendo das condições, sobretudo, de supersaturação e de k_i , a constante formal de velocidade de crescimento.

Como a concentração na superfície do cristal é de difícil medição, pode-se isolá-la na equação (2.30) e substituí-la na equação (2.31). fazendo $i = 1$, tem-se:

$$\dot{m}_c = (k_d^{-1} + k_i^{-1})^{-1} A_c (C - C_{eq}) = k_G A_c \Delta C \quad (2.32)$$

A equação nos diz que as resistências parciais à transferência de massa são aditivas. Se $k_d \ll k_i$, então a etapa limitante é a difusão e é válido $k_G = k_d$. Se $k_i \ll k_d$, a etapa limitante é a incorporação das partículas no retículo cristalino e $k_G = k_i$. As mesmas substituições podem ser feitas para obter uma equação quando $i = 2$.

2.4.5 Aglomeração

Pequenas partículas em uma suspensão líquida têm a tendência de se juntarem. Alguns termos como “aglomeração”, “agregação”, “coagulação” e “floculação” têm sido usados para descrever esse fenômeno, mas sem nenhuma regra para sua definição. (MULLIN, 2001).

Colisões interpartículas resultam em uma ligação permanente se as partículas forem suficientemente pequenas para as forças de van der Waals excederem as forças gravitacionais, uma condição geralmente obtida para tamanhos $< 1\mu\text{m}$.

SMOLUCHOWSKI (1918) apud MULLIN (2001), cita dois tipos de aglomeração para partículas coloidais em suspensão:

- Pericinética - (fluido estático e partículas em movimento Browniano): ocorre em partículas muito pequenas, sendo importante para partículas menores que $0,2 \mu\text{m}$, como resultado de forças elétricas de atração e repulsão sobre a superfície dos cristais (DERENZO, 1994).
- Ortocinética (dispersões agitadas): ocorre em partículas maiores, como resultado de colisões entre as partículas devido à energia mecânica de agitação do fluido. Se a probabilidade de colisões entre os cristais não decrescesse para partículas maiores, seria teoricamente possível obter uma fase sólida de aglomerados numa faixa estreita de tamanhos (AKERS et al., 1987 apud SOHNEL; GARSIDE, 1992 apud DERENZO, 1994).

Para ambos os casos, as expressões que determinam o tamanho do aglomerado estão em função do tempo.

A figura 2.9 mostra um exemplo de cristais de ácido fumárico aglomerados.



Figura 2.9: Cristais de ácido fumárico aglomerados.

2.5 Funções de distribuição de tamanho dos cristais

A distribuição de tamanho dos cristais – DTC (crystal size distribution – CSD) – de um produto é extremamente importante para os estudos da cristalização, pois é um critério decisivo para os tratamentos subseqüentes do produto, como a separação do licor-mãe, a secagem e mesmo para a utilização e o destino finais.

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, que resultará sempre em um produto que possuirá cristais com tamanhos diferentes. De acordo com o método de determinação da DTC, pode-se distinguir a distribuição de 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 de cristais (% massa) 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 correspondentes a um intervalo unitário de tamanho L . Enquanto

que 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 utiliza-se a distribuição cumulativa obtendo-se a distribuição diferencial pela derivação da primeira (NÝVLT, 2001).

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. 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 é de 10 minutos. 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 conseqüente alteração da distribuição de seus tamanhos (NÝVLT, 2001).

Outros métodos de medida da DTC são: métodos sedimentométricos (Sedigraph), métodos de microscopia, métodos turbidimétricos (Mettler), métodos condutimétricos (Coulter Counter) e métodos baseados na difração de raios laser (Malvern, Beckman Coulter).

Abaixo são apresentadas algumas expressões empíricas para a distribuição cumulativa de tamanho de cristais (NÝVLT, 1985):

- Equação de Rosin-Rammler-Sperling:

$$M(L) = 100 \cdot \exp\left(\frac{-L}{L_m}\right)^y \quad (2.33)$$

onde o expoente y assume valores de 1,5 a 6 e expressa a uniformidade da distribuição. Alguns autores assumem a aplicabilidade da distribuição RRS apenas no intervalo $M(L) = 10$ a 90%.

- Distribuição normal de Randolph e Larson (1971):

$$f(L) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2} \log \sigma} \exp\left[-\frac{(L/L_{50})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.34)$$

onde σ é a dispersão (parâmetro de ajuste da equação). Esta equação não apresenta bons resultados para soluções pouco solúveis e fornece valores negativos para L .

- Distribuição logarítmica normal (RANDOLPH e LARSON 1971; NÝVLT e CIPOVÁ):

$$f(L) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma} \exp\left[-\frac{\log^2(L/L_{50})}{2\log^2 \sigma}\right] \quad (2.35)$$

As vantagens dessa equação é que é uma função de distribuição assimétrica e define apenas valores positivos para L , contudo não consegue aproximar os pontos experimentais a uma reta, ela forma uma curva nas regiões abaixo de 10 e acima de 90%.

- Função gama (Randolph e Larson 1971):

$$f(L) = L^{a'} \exp\left(-\frac{a'L}{b}\right) / T(a'+1)(b/a')^{a'+1} \quad (2.36)$$

em que a' e b são parâmetros que caracterizam a declividade da distribuição de tamanho e uma medida de tamanho da distribuição respectivamente. Esta função de distribuição leva à relação, que será usada para o tratamento dos dados:

$$M(L) = 100\left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6}\right)\exp(-z) \quad (2.37)$$

onde z é um número adimensional e é dado por:

$$z = \frac{L}{G\tau} \quad (2.38)$$

em que G é a velocidade de crescimento do cristal e τ o tempo de residência.

2.6 Metodologia experimental de cristalização em batelada

2.6.1 Recomendações quanto à metodologia de ensaios em batelada

RANDOLPH; LARSON (1988) apud DERENZO (1994), descrevem as características gerais dos sistemas de cristalização em batelada, resumidas a seguir:

- Um cristalizador simples consiste em um vaso com agitação e um sistema de troca térmica. O volume do vaso pode ser qualquer, acima de 100ml, dependendo do tamanho esperado de cristal e da massa que se deseja obter. A área de troca térmica deve ser suficientemente grande para proporcionar a redução programada de temperatura.
- O procedimento de amostragem e o processamento da amostra podem afetar a validade dos resultados, mesmo que os ensaios tenham sido realizados segundo metodologia adequada. Uma falha no manuseio da amostra pode ser responsável pela maioria dos resultados inexplicáveis, principalmente se a análise granulométrica for feita com cristais separados do licor-mãe e submetidos à secagem;
- Deve-se tomar cuidado na separação dos cristais, para garantir que todos os cristais sejam removidos e “desaguados” de forma a não ocorrer aglomeração dos mesmos e alteração da distribuição granulométrica. A separação deve ser feita a uma temperatura próxima à do final do ensaio para evitar a cristalização nesta etapa;
- As amostras devem ser cuidadosamente removidas do filtro, espalhadas em vidro de relógio e secas a uma temperatura bem abaixo da de fusão do material.

2.6.2 Distribuição de tamanho de cristal e a cinética de cristalização

a) Derivação da função de distribuição (NÝVLT, 1985)

A quantidade de massa de cristal em uma quantidade unitária de suspensão é determinada por:

$$m_c = \alpha \rho_c \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL = 6\alpha \rho_c n^0 (G \tau)^4 \quad (2.39)$$

A massa de cristais maiores que um tamanho L é dada por:

$$m_c = \alpha \rho_c \int_L^{\infty} L^3 n(L) dL = \alpha \rho_c n^0 (G\tau)^4 \cdot (6 + 6z + 3z^2 + z^3) e^{-z} \quad (2.40)$$

A dependência de $M(L)$ em função do tamanho de cristal adimensional z é mostrada na figura 2.10. O ponto de inflexão é dado pelo máximo da derivada primeira de $M(L)$. A derivada segunda de $M(L) = 0$ pode ser usada para obter o tamanho de cristal adimensional quando $L = L_m$, obtendo-se $z = 3$. Dessa forma, chega-se à seguinte relação:

$$L_m = 3G\tau \quad (2.41)$$

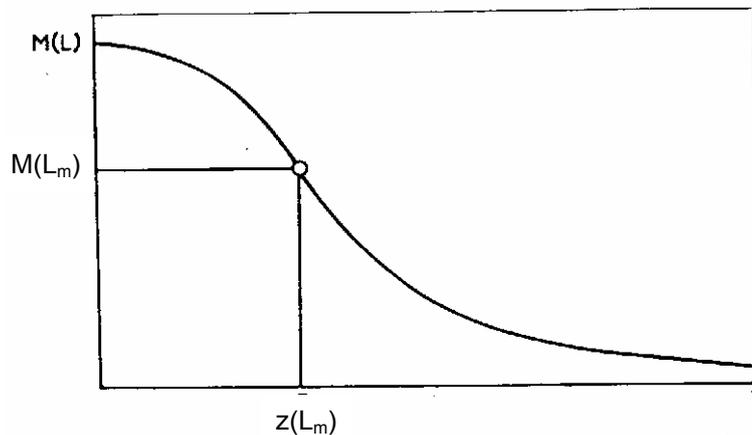


Figura 2.10: Distribuição cumulativa de tamanho dos cristais.

b) Tamanho mínimo de cristal

O menor tamanho de cristal de um produto (tamanho inicial do cristal) L_N é o tamanho que começa a afetar o balanço de massa do sistema.

Seu valor pode ser dado teoricamente através do método proposto por JANCIC, apud NÝVLT (1985), no qual é recomendada uma extrapolação da relação linear encontrada pela curva $\log n$ vs L a partir de um tamanho de cristal $L = 0,1$ mm. Ou pelo método proposto por ROJKOWSKI, apud NÝVLT (1985), no qual é recomendado que a extrapolação seja feita a partir de um tamanho $L = L_m/50$.

O método da representação gráfica das porções retidas na peneira combina as vantagens dos dois métodos apresentados (KOCOVÁ e NÝVLT; NÝVLT 1968, 1969; NÝVLT e ZACEK; NÝVLT e MULLIN 1974, apud NÝVLT, 1985). Nesse método, a densidade de população é dada por:

$$n(L) = n^0 \exp(-t/\tau) \quad (2.42)$$

Considerando que o menor cristal tenha um tamanho $L_N \neq 0$,

$$L = L_N + G \cdot t \quad (2.43)$$

E a equação (2.42) pode ser escrita como:

$$n(L) = n_N^0 \exp(-(L - L_N)/(G\tau)) \quad (2.44)$$

o símbolo n_N^0 representa a densidade de população de cristais iniciais com tamanho L_N . A integração da equação (2.44) então começa com o menor tamanho de cristal L_N ,

$$m_c = \alpha \rho_c \int_{L_N}^{\infty} n(L) L^3 dL = 6\alpha \rho_c n_N^0 (G\tau)^4 \cdot f(z_n) \quad (2.45)$$

onde

$$z_n = L_N / G\tau \quad (2.46)$$

e

$$f(z_n) = 1 + z_n + \frac{z_n^2}{2} + \frac{z_n^3}{6} \quad (2.47)$$

A equação que descreve a dependência da fração retida na peneira com o tamanho dos cristais é dada por:

$$M(L) = 100 \frac{(1 + z + z^2/2 + z^3/6) \exp(-(z - z_n))}{f(z_n)} \quad (2.48)$$

onde

$$z = \frac{L - L_N}{G \cdot \tau} \quad (2.49)$$

ou

$$z = 3 \cdot \frac{L - L_N}{L_m - L_N} \quad (2.50)$$

A figura 2.11 representa a função $M(L)$ para $L_N \neq 0$.

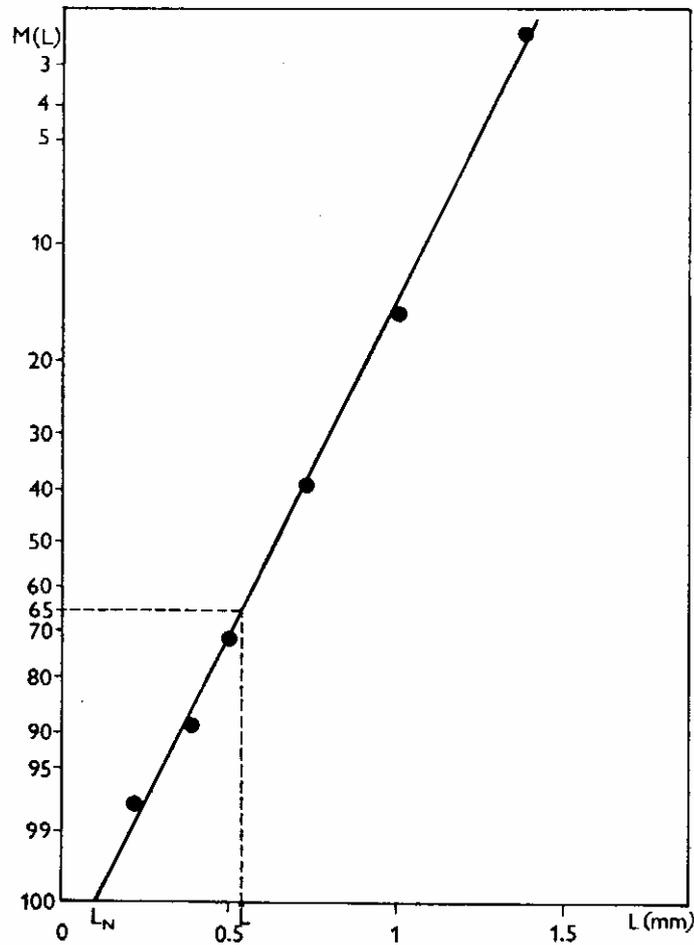


Figura 2.11: Linearização da composição granulométrica (coordenadas z-L) (NÝVLT, 1985)

2.6.3 Cálculo da cinética de nucleação e crescimento

Segundo NÝVLT (1985),

$$L_m = L_N + 3G\tau \quad (2.51)$$

esta equação resulta na velocidade de crescimento linear do cristal,

$$G = \frac{L_m - L_N}{3\tau} \quad (2.52)$$

Assume-se que para uma suspensão de cristais em crescimento, em um dado instante t , os cristais entre os tamanhos L_1 e L_2 podem ser obtidos através da distribuição cumulativa do produto. Durante o crescimento os cristais passam por um intervalo de tamanho que depende de sua velocidade de crescimento. A velocidade média de crescimento então é dada por:

$$\bar{G}(L, t) = \frac{\Delta L_1 + \Delta L_2}{2\Delta t} \quad (2.53)$$

A massa de cristais na suspensão pode ser calculada por:

$$m_c = \frac{6}{81} \alpha \rho_c n_N^0 (L_m - L_N)^4 f(z_n) \quad (2.54)$$

ou pela densidade populacional de núcleos (essa variável também pode ser medida ou calculada através de balanços de massa)

$$n_N^0 = \frac{m_c}{\frac{6}{81} \alpha \rho_c (L - L_N)^4 f(z_n)} \quad (2.55)$$

e a velocidade de nucleação efetiva relativa a cristais de tamanho L_N é dada pela equação (2.56).

$$N_N = n_N^0 G = \frac{m_c}{\alpha \rho_c L_N^3} \cdot \frac{z_n^3}{6f(z_n)} \quad (2.56)$$

Como a velocidade de nucleação mássica relativa a um tamanho de cristal L_N é dada por:

$$G = N_N \alpha \rho_c L_N^3 \quad (2.57)$$

a substituição da equação (2.57) na equação (2.56) resulta numa relação simples para a velocidade de nucleação mássica:

$$N_N = G \frac{z_n^3}{6f(z_n)} \quad (2.58)$$

Se a velocidade de nucleação mássica é dada por:

$$N_N = k_N \Delta C^n \quad (2.59)$$

e a velocidade de crescimento linear por:

$$G = \frac{k_G \beta}{3\alpha\rho_c} \Delta C^g \quad (2.60)$$

então a velocidade de nucleação pode ser expressa como uma função da velocidade de crescimento do cristal

$$N_N = k_N \left(\frac{3\alpha\rho_c}{k_G\beta} \right)^{n/g} G^{n/g} \quad (2.61)$$

Da equação (2.61) tem-se que a inclinação da reta $\log N_N$ vs $\log G$ resulta na relação entre o expoente da cinética de nucleação e crescimento, n/g .

Se a nucleação secundária, dada pela equação (2.62),

$$N_N = k_N m_c^c \Delta C^n \quad (2.62)$$

é importante no processo, então a equação (2.61) é ajustada para

$$N_N = k_N m_c^c \left(\frac{3\alpha\rho_c}{k_G\beta} \right)^{n/g} G^{n/g} \quad (2.63)$$

Linearizando a equação (2.63), tem-se a equação (2.64), da qual se obtém os valores de n/g e c .

$$\log(N_N) = \log\left(\frac{(3\alpha\rho_c)^{n/g}}{\beta^{n/g}} \cdot \frac{k_N}{k_G^{n/g}} \right) + c \log(m_c) + \frac{n}{g} \log(G) \quad (2.64)$$

Normalmente o cálculo do expoente c não fornece muita precisão, então baseados nos conceitos do modelo, atribui-se os seguintes valores para c ;

- $c = 0$ para nucleação primária;
- $c = 1$ para interações predominantes entre cristal-agitador ou cristal-cristalizador;
- $c = 2$ para interações predominantes entre cristais.

2.6.4 A constante cinética de cristalização do sistema - B_N

Similar aos tratamentos de equações já apresentados, uma relação entre a velocidade de nucleação numérica e a velocidade de crescimento linear pode ser dada por (NÝVLT 1985):

$$N_N = n^0 G = k_N m_c^c \left(\frac{G}{K_G} \right)^{n/g} \quad (2.65)$$

A densidade de população dos cristais iniciais é dada pela expressão:

$$n^0 = k_N (k_G)^{-n/g} m_c^c \cdot G^{-1-n/g} \quad (2.66)$$

Considerando a definição de tamanho médio (2.51) e substituindo a equação (2.66) em (2.40), resulta:

$$m_c = 6\alpha\rho_c k_N (k_G)^{-n/g} m_c^c f(z_n) \cdot 3^{-3-n/g} (L_m - L_N)^{3+n/g} \tau^{1-n/g} \quad (2.67)$$

Substituindo a equação $\tau = \tau_c / 3$ em (2.67) e rearranjando:

$$(L_m - L_N)^{1+3g/n} f(z_n)^{g/n} = 3B_N m_c^{(1-c)g/n} \left(\frac{\tau_c}{3} \right)^{1-g/n} \quad (2.68)$$

onde

$$B_N = \frac{4,5^{g/n} G m_c^{cg/n}}{(\alpha\rho_c N_N)^{g/n}} \quad (2.69)$$

A constante B_N é chamada *constante cinética de cristalização do sistema*. O seu valor pode ser obtido substituindo-se os valores medidos das velocidades de nucleação e crescimento através da equação (2.69) ou pela equação (2.68) através de dados experimentais. Em engenharia química, para projetos de cristalizadores geralmente determina-se somente a constante cinética do sistema B_N , já para o estudo dos efeitos das mudanças de parâmetros no processo de cristalização é mais usado o estudo dos processos de nucleação e crescimento separadamente.

Outra vantagem da constante do sistema B_N é que as velocidades de crescimento e de nucleação do cristal dependem, entre outras variáveis, da

temperatura. A energia de ativação dos dois processos é diferente; como regra, a energia de ativação da nucleação é maior que a energia de ativação do crescimento. Como a velocidade de nucleação na equação (2.69) é aumentada com a potência de $g/n < 1$, esses dois efeitos se compensam parcialmente na equação (2.69) e a constante B_N depende menos da temperatura que as constantes k_G e k_N . Considerações similares são válidas para o efeito da agitação.

2.6.5 Simplificação para o caso de $L_N = 0$

Para a simplificação do tratamento de dados, pode-se assumir $L_N = 0$. Então da equação (2.46), tem-se que $z_N = 0$, e da equação (2.47), $f(z_N) = 1$. A distribuição cumulativa de cristais é dada pela equação (2.37), e a equação (2.67) torna-se:

$$m_c = \frac{6}{81} \alpha \rho_c k_N (k_G)^{-n/g} m_c^c L_m^3 \cdot G^{n/g} \tau \quad (2.70)$$

Com essas simplificações, pode-se linearizar e rearranjar a equação (2.68) na forma:

$$\log(L_m) = A + B \cdot \log(\tau_c) \quad (2.71)$$

onde

$$B = \frac{1-i}{1+3i}, \quad (2.72)$$

e $i = g/n$.

A relação g/n pode ser tirada a partir de, no mínimo, dois experimentos realizados em condições similares, variando-se apenas o tempo de cristalização (HLOZNY; BROUL 1990, apud DERENZO 1994).

Os autores também propõem que, realizando-se dois ou mais ensaios com o mesmo tempo de cristalização, porém com concentrações mássicas diferentes, e conhecendo a relação g/n , pode-se obter o expoente c pela linearização da equação (2.68), na forma:

$$\log(L_m) = \Omega + \Psi \cdot \log(C_s) \quad (2.73)$$

na qual

$$\psi = \frac{i(1-c)}{1+3i} \quad (2.74)$$

Uma linearização completa da equação (2.68) leva à obtenção de B_N :

$$\log(L_m) = \frac{1-i}{1+3i} \log\left(\frac{\tau_c}{3}\right) + \frac{1}{1+3i} \log(3B_N) + \frac{i(1-c)}{1+3i} \log(m_c) \quad (2.75)$$

2.6.6 Determinação do expoente n da nucleação

O expoente n da equação cinética de nucleação pode ser obtido através de experimentos que determinam a largura da zona metaestável, podendo ser de dois tipos:

- *método isotérmico*, que consiste basicamente na medida do tempo de indução de várias soluções saturadas. A supersaturação da solução deve ser alcançada da forma mais rápida possível e é observado o intervalo de tempo (tempo de indução) entre o estabelecimento da supersaturação e a formação dos primeiros cristais visíveis, ou a observação da primeira variação de uma propriedade da solução (DERENZO, 1994);
- *método politérmico*, no qual a velocidade de resfriamento da solução (VR) é controlada a partir da temperatura de saturação (ou acima desta), até que os primeiros cristais visíveis apareçam. A diferença entre a temperatura de saturação e aquela em que os primeiros cristais aparecem é chamada de *máximo sub-resfriamento*. O procedimento experimental é semelhante ao anterior e o resfriamento é feito tanto espontaneamente quanto através de uma velocidade controlada, que deve ser de cerca de 2 a 30 °C/h.

Na medida da largura da zona metaestável pelo método politérmico de Nývlt, a solução saturada é resfriada a uma velocidade constante (VR). Os diferentes valores correspondentes ao sub-resfriamento, ΔT_{\max} , são medidos para diferentes velocidades de resfriamento. O sub-resfriamento é relacionado à correspondente supersaturação, ΔC_{\max} , pela equação:

$$\Delta C_{\max} = \int_{T_{eq} - \Delta T_{\max}}^{T_{eq}} \frac{dC_{eq}}{dT} dT \quad (2.76)$$

como ΔT_{\max} não é muito alto, a dependência da temperatura de (dC_{eq}/dT) pode ser desprezada. A equação (2.76) é então simplificada para

$$\Delta C_{\max} = \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right)_T \Delta T_{\max} \quad (2.77)$$

Assumindo que, pelo menos nos estágios iniciais da nucleação, a velocidade de nucleação mássica seja igual à taxa de supersaturação da solução, então,

$$\dot{m}_N = \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \cdot (VR) \quad (2.78)$$

e da combinação dessas equações resulta a relação final entre a velocidade de resfriamento e o sub-resfriamento máximo,

$$\left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \cdot (VR) = k_N \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) \cdot \Delta T_{\max}^m \quad (2.79)$$

Rearranjando a equação (2.79) e colocando na forma linearizada, obtém-se a relação entre a variável independente, $\log(VR)$, e a variável dependente, $\log \Delta T_{\max}$:

$$\log \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \log \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) - \frac{\log k_N}{m} + \frac{1}{m} \log(VR) \quad (2.80)$$

dessa forma, obtém-se o valor de m pelo coeficiente angular da reta. Com o valor de m obtido pela regressão, pode-se calcular a ordem da nucleação:

$$n = 4m - 3g - 4 \quad (2.81)$$

ou, se for conhecida a relação n/g :

$$n = \frac{4(m-1)}{3 \frac{g}{n} + 1} \quad (2.82)$$

O valor de $\log k_N$ é obtido pelo coeficiente linear da reta.

Os coeficientes linear e angular da regressão obtida podem diferir não só para um mesmo autor como também para substâncias obtidas a partir de fontes diferentes. Isso se deve grandemente à presença de impurezas na solução.

3 Materiais e métodos

3.1 Introdução

Neste capítulo são descritos os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios, bem como a metodologia adotada. Alguns ensaios preliminares foram feitos somente para conhecimento do equipamento e do sistema a ser estudado. Seus resultados não serão apresentados neste trabalho.

3.2 Descrição dos equipamentos

O sistema montado consiste em um reator agitado utilizado como cristalizador em batelada com controle da temperatura da jaqueta de resfriamento, um sistema de filtração a vácuo, sistema de secagem a vácuo e utilizou-se o peneiramento para a determinação da distribuição granulométrica.

3.2.1 Cristalizador

Para os experimentos foi utilizado um reator automatizado da METTLER Toledo - LabMax[®]. Nesse reator as variáveis de processo são controladas e registradas automaticamente pelo *software* WinRC.

As variáveis controladas durante os ensaios foram temperatura e agitação. A temperatura foi controlada medindo-se a temperatura da jaqueta de resfriamento e da solução no cristalizador. A agitação foi mantida constante e igual para todos os ensaios, utilizando-se um impelidor tipo hélice com rotação de 500rpm.

A figura 3.1 mostra uma foto do equipamento utilizado.



Figura 3.1: Equipamento utilizado nos ensaios.

3.2.2 Equipamentos auxiliares

A separação do produto da cristalização foi feita por filtração a vácuo, utilizando um funil de Büchner de laboratório com diâmetro de 100 mm, e papel-filtro da marca Whatman tipo 45. A bomba de vácuo utilizada foi da marca KNF, modelo UN 035.5 STP.

Para uma melhor visualização do surgimento dos primeiros cristais na solução, utilizou-se iluminação com luz fria direta sobre o cristalizador.

Utilizou-se balança da marca METTLER TOLEDO modelo PG 2002-S para a pesagem das matérias primas e do produto.

Para a determinação da distribuição granulométrica, utilizou-se peneiras da marca GRANUTEST com diâmetro de 5 polegadas. A tabela 3.1 mostra a abertura das peneiras utilizadas.

Para auxiliar o peneiramento utilizou-se vibrador da marca ELOS e o tempo de peneiramento foi de 10 minutos para todas as amostras, como sugere NÝVLT (2001).

Tabela 3.1: Relação das peneiras utilizadas.

ABNT	Abertura (mm)	ABNT	Abertura (mm)
14	1,410	45	0,350
16	1,190	50	0,300
18	1,000	60	0,250
20	0,850	70	0,210
25	0,710	80	0,180
30	0,600	100	0,150
35	0,500	140	0,106
40	0,420	170	0,088

3.3 Reagentes

Os ensaios foram realizados utilizando ácido fumárico comercial, produzido pela empresa Elekeiroz S.A., cuja especificação e análise do lote utilizado estão apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Análise da amostra de ácido fumárico.

Característica	Unidade	Especificação	Amostra
Acidez total como ácido fumárico (base seca)	% peso	99,5 mínimo	99,73
Cor (solução 5% em etanol)	Pt/Co	40 máximo	10
Umidade	% peso	0,50 máximo	0,11

Para a obtenção da solução destinada à determinação da cinética utilizou-se água desmineralizada, a fim de evitar a interferência de impurezas no processo. Dois ensaios foram realizados com água de processo fornecida pela Elekeiroz.

3.4 Descrição do procedimento experimental de cristalização

Os ensaios de cristalização foram feitos pelo método politérmico, submetendo a solução a um processo de resfriamento controlado.

As soluções foram preparadas pesando-se as massas previamente estabelecidas de ácido fumárico e água. Não foi considerada a umidade residual presente nas amostras de ácido fumárico. O sólido era o primeiro componente a ser transferido para o cristalizador, com o auxílio de uma espátula, de um funil e de papel, em seguida o líquido era transferido, lavando a espátula, o funil e as paredes do cristalizador. O papel utilizado na transferência era pesado antes de sua utilização e depois, descontando-se assim as perdas na transferência.

Após a adição dos componentes, fechava-se o cristalizador para evitar perdas por evaporação, e iniciava-se o aquecimento com agitação através do software WinRCLM para Labmax[®]. A velocidade de aquecimento foi estipulada em aproximadamente 1,5°C/min.

A tabela 3.3 apresenta os dados referentes à concentração inicial das soluções utilizadas nos ensaios e a temperatura de saturação para cada condição.

Tabela 3.3: Concentração das soluções iniciais de ácido fumárico.

Grupo de ensaios	Massa de água (g)	Massa de ácido fumárico (g)	Temperatura de saturação (°C)
1	800	60,00	90
2	800	41,60	80
3	800	30,00	70
4	500	31,75	85

Para a nomenclatura dos experimentos, adotou-se números para indicar a concentração inicial e letras para indicar a velocidade de resfriamento. Então todos os ensaios “1”, por exemplo, têm a mesma concentração inicial e todos os ensaios “B”, por exemplo, têm a mesma velocidade de resfriamento. O motivo de os ensaios “4” terem massas iniciais menores, deve-se ao fato de que o cristalizador de 1000ml trincou durante os ensaios, sendo substituído por outro de 600 ml.

Para garantir que todo o sólido fosse dissolvido, a solução foi aquecida pelo menos 3°C acima da temperatura de saturação e permaneceu por 10 minutos nessa

temperatura antes de se iniciar o resfriamento. Adotou-se quatro velocidades de resfriamento, como mostra a tabela 3.4. A velocidade de resfriamento foi controlada pelo ajuste do “set-point”, feito pelo software de controle WinRCLM. Um seqüenciamento de resfriamento é apresentado no anexo C.

Tabela 3.4: Indicação das velocidades de resfriamento.

Ensaio	A	B	C	D
Velocidade de resfriamento (°C/min)	0,75	0,50	1,00	1,50

Estipulou-se a temperatura final de cristalização em 30°C, devido à baixa solubilidade do ácido fumárico, não sendo possível a obtenção de uma massa adicional significativa de sólidos abaixo dessa temperatura. Quando essa temperatura é alcançada, o processo de cristalização termina, sendo a suspensão filtrada sob vácuo. O filtrado é utilizado para a lavagem do cristizador, recuperando o material que permaneceu nas paredes e agitador e dos sólidos contidos no papel de filtro, evitando a aglomeração durante a secagem.

A torta de filtração é então levada para dessecadores, a fim de acelerar a secagem. Os cristais secos foram pesados e determinou-se sua distribuição granulométrica.

3.5 Verificação da curva de solubilidade

Para a verificação da curva de solubilidade do ácido fumárico, para cada concentração foi feito o aquecimento da solução até que todo o material fosse dissolvido, resfriado novamente até o surgimento das primeiras partículas e rea aquecido a uma velocidade de 0,10°C/min, observando o desaparecimento da última partícula existente.

4 Resultados e tratamento dos dados

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais, o tratamento dado às distribuições granulométricas e os parâmetros cinéticos obtidos. Considerações sobre o fator de forma e a solubilidade do produto estão apresentadas nos anexos D e F respectivamente.

Também serão feitos comentários sobre os experimentos realizados com água de processo e com resfriamento otimizado.

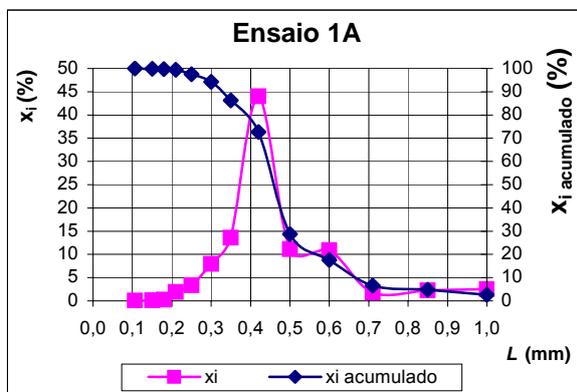
4.2 Apresentação dos resultados experimentais

Foram realizados 21 ensaios, sendo que 16 ensaios foram utilizados para a determinação da cinética, 2 ensaios destinam-se à extrapolação da cinética obtida, 1 ensaio foi realizado para verificar os efeitos do resfriamento otimizado e 2 ensaios foram feitos com água de processo fornecida pela Elekeiroz.

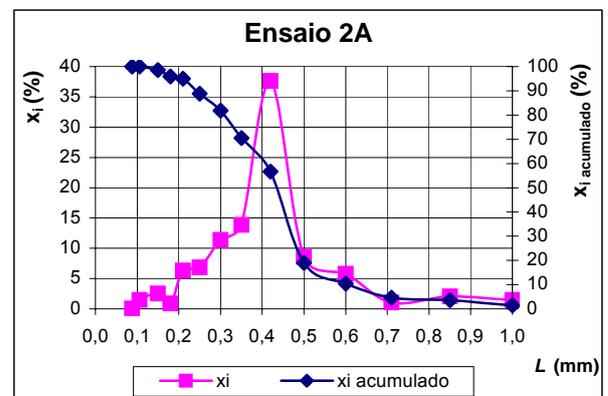
Os principais parâmetros relativos aos ensaios, temperaturas inicial e final, concentração inicial da solução e tempo de cristalização são apresentados na tabela 4.1. A figura 4.1 apresenta os resultados da análise da distribuição granulométrica por peneiramento onde x_i é a porcentagem de massa retida em cada peneira.

Tabela 4.1: Principais parâmetros de operação dos ensaios.

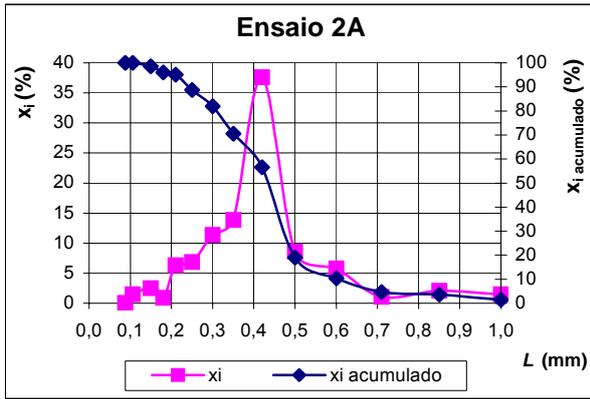
Ensaio	Temperatura (°C)			Ci [g ác.fumárico 100 g água]	Tempo (s)	Curva resfriamento
	de aquecimento	de saturação	final			
1A	98	90	30	7,50	4240	linear
1B	95	90	30	7,50	6356	linear
1C	93	90	30	7,51	3158	linear
1D	93	90	30	7,51	2060	linear
2A	85	80	30	5,20	3328	linear
2B	85	80	30	5,19	5088	linear
2C	83	80	30	5,20	2489	linear
2D	83	80	30	5,20	1618	linear
3A	75	70	30	3,75	2582	linear
3B	75	70	30	3,75	4368	linear
3C	73	70	30	3,75	1931	linear
3D	78	70	30	3,75	1248	linear
4A	88	85	30	6,35	3856	linear
4B	88	85	30	6,35	5964	linear
4C	88	85	30	6,34	2886	linear
4D	88	85	30	6,35	1874	linear
Ext_finos	65	60	30	2,30	1846	linear
Ext_agl.	93	90	30	7,50	13493	linear
EK1	95	90	30	6,84	2006	linear
EK2	90	85	30	5,71	3771	linear
otim	88	85	30	6,35	3976	otimizado



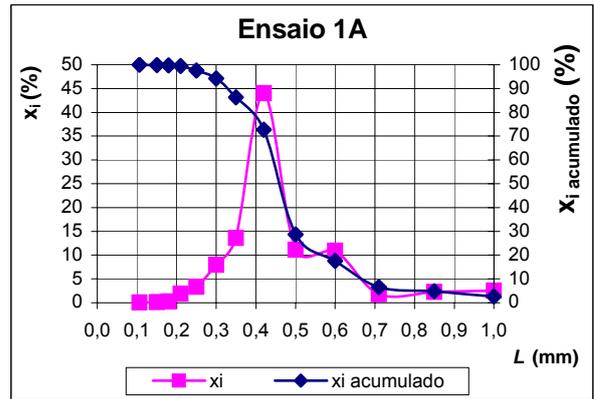
(a)



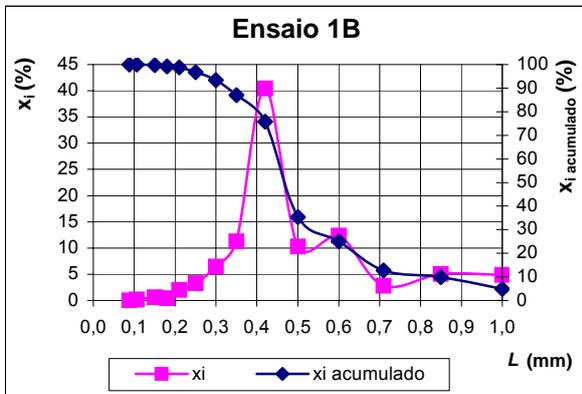
(b)



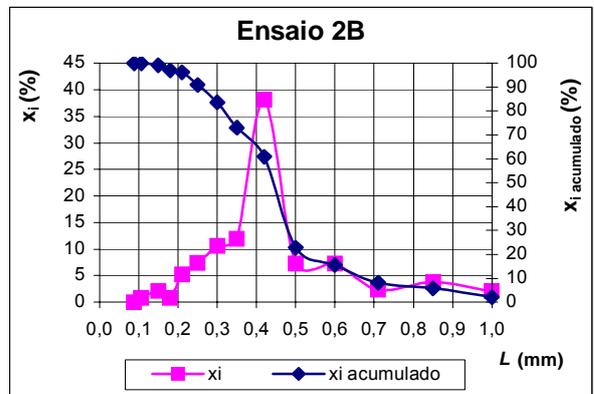
(c)



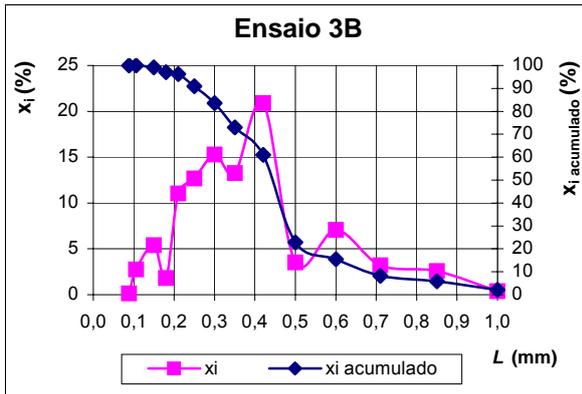
(d)



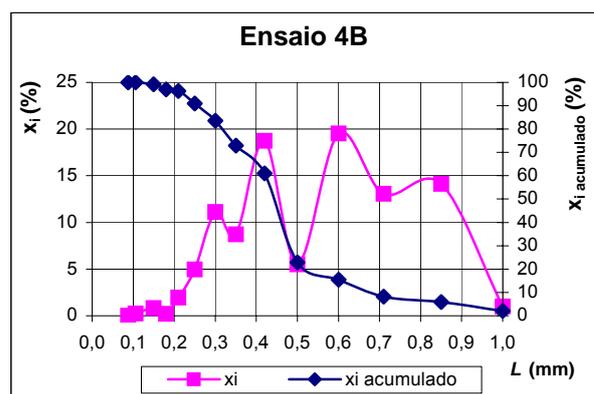
(e)



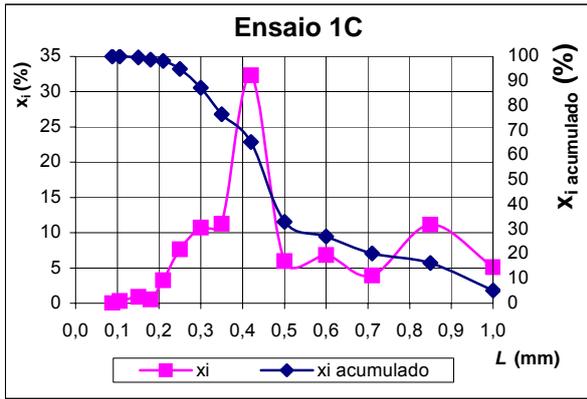
(f)



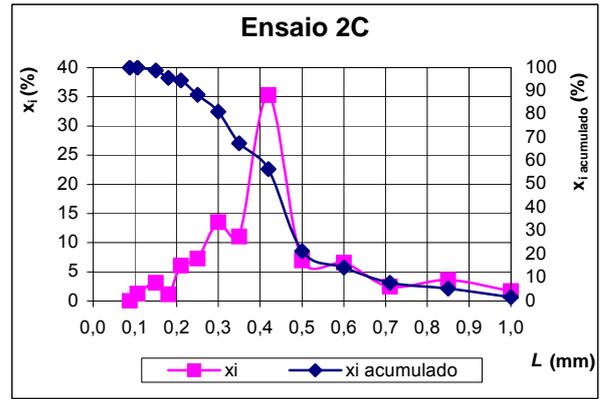
(g)



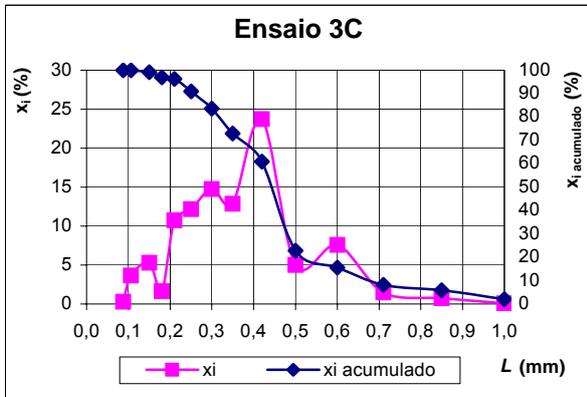
(h)



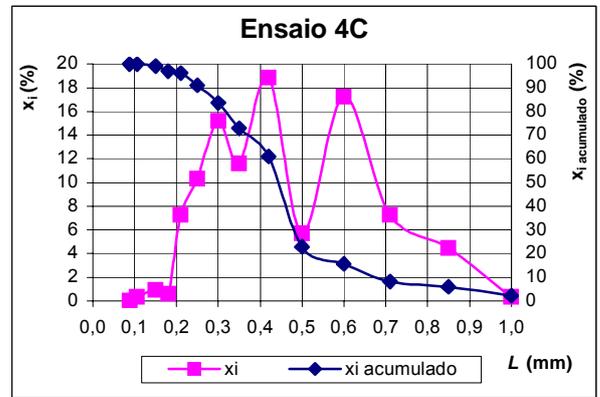
(i)



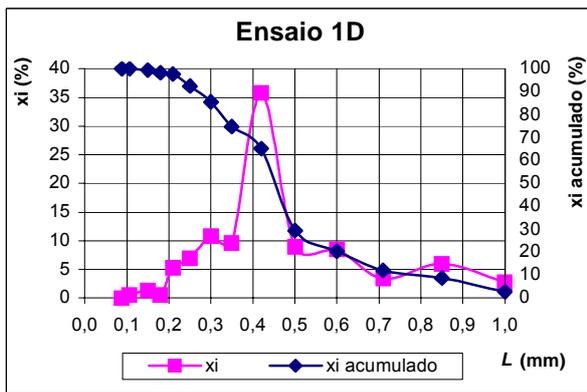
(j)



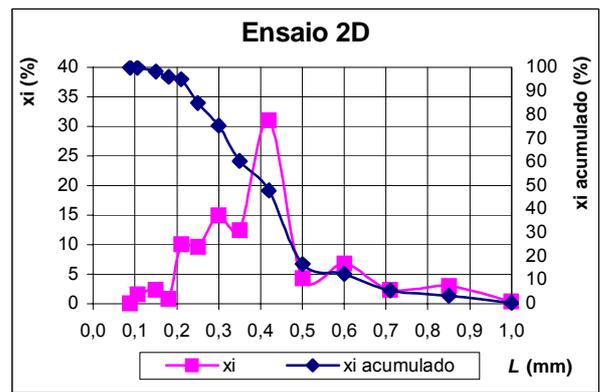
(k)



(l)



(m)



(n)

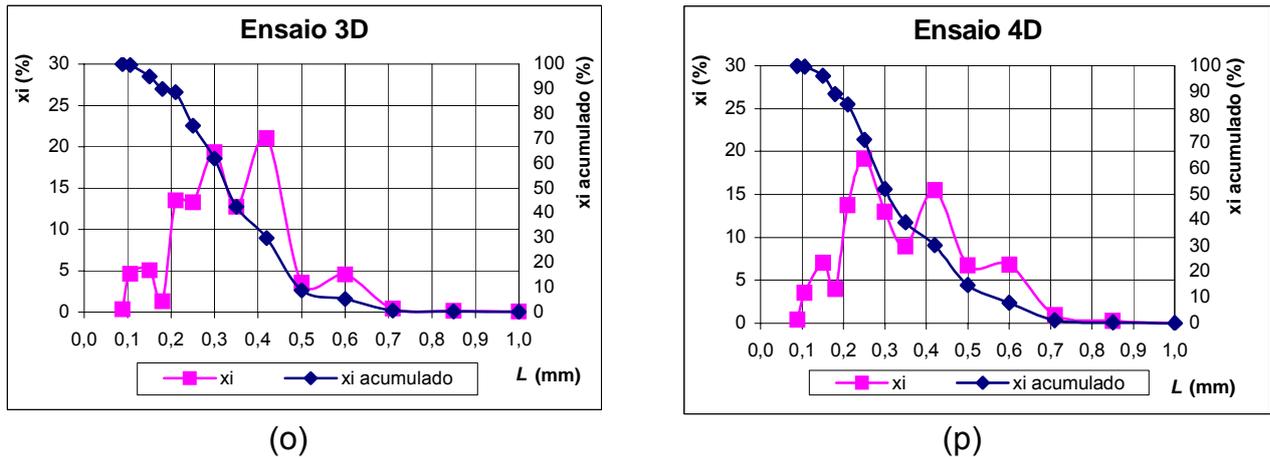


Figura 4.1: Distribuição granulométrica dos ensaios.(a) 1A; (b) 2A, (c) 3A, (d) 4A, (e) 1B, (f) 2B, (g) 3B, (h) 4B, (i) 1C, (j) 2C, (k) 3C, (l) 4C, (m) 1D, (n) 2D, (o) 3D, (p) 4D.

4.3 Tratamento dos dados

O tratamento dos dados foi realizado somente para os ensaios de 1 a 4 e de A a D. Inicialmente serão apresentados os resultados referentes à linearização da distribuição e a seguir a determinação dos parâmetros cinéticos.

4.3.1 Linearização da distribuição granulométrica

A linearização da distribuição granulométrica foi feita segundo a equação (2.37):

$$M(L) = 100\left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6}\right)\exp(-z) \quad (2.37)$$

Os cálculos foram realizados pelo aplicativo Excel, através da ferramenta “atingir meta”. Como esse procedimento é repetitivo, utilizou-se a macro apresentada no anexo D.

A exemplo da linearização apresentada na figura 4.2, a linearização da distribuição granulométrica foi satisfatória para as 16 amostras. A figura 4.2 apresenta a linearização considerando todos os pontos obtidos (100% da amostra).

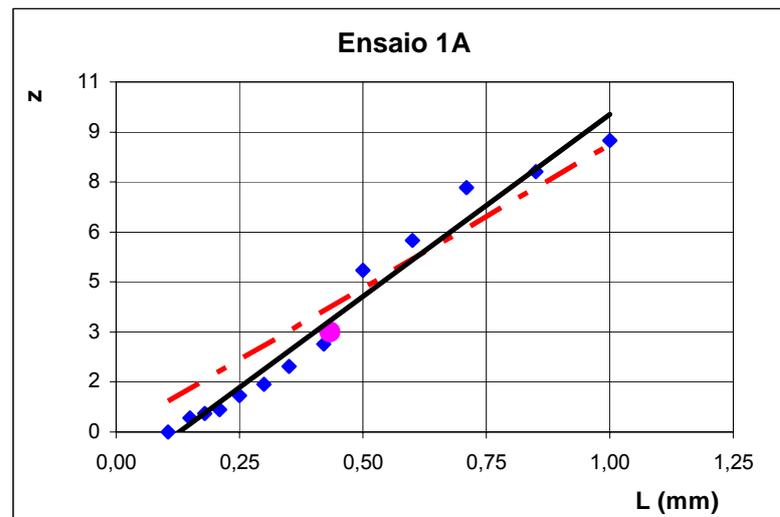


Figura 4.2: Representação da linearização da distribuição granulométrica para o ensaio 1A. (Linha pontilhada: linearização para $L_N = 0$; linha cheia: linearização para $L_N \neq 0$; o símbolo \bullet indica o ponto experimental para $z = 3$).

A tabela 4.2 mostra as equações que representam as linearizações para cada ensaio, bem como o tamanho médio, L_m , dos cristais obtido para as diferentes situações, considerando 100% da amostra.

Tabela 4.2: Resultados obtidos com a linearização da distribuição granulométrica.

Ensaio	$L_n = 0$			$L_n \neq 0$				interpolação pontos experimentais
	Reta	R^2	L_m (mm)	Reta	R^2	L_m (mm)	L_n (mm)	L_m (mm)
1A	$z = 8,612.L_m$	0,909	0,348	$z = 10,942.L_m - 1,408$	0,971	0,403	0,129	0,433
2A	$z = 9,708.L_m$	0,954	0,309	$z = 11,077.L_m - 0,816$	0,976	0,345	0,074	0,379
3A	$z = 11,531.L_m$	0,971	0,260	$z = 12,406.L_m - 0,522$	0,978	0,284	0,042	0,282
4A	$z = 8,806.L_m$	0,953	0,341	$z = 10,255.L_m - 0,864$	0,982	0,377	0,084	0,360
1B	$z = 7,688.L_m$	0,935	0,390	$z = 9,308.L_m - 0,979$	0,976	0,427	0,105	0,441
2B	$z = 8,954.L_m$	0,960	0,335	$z = 10,227.L_m - 0,758$	0,982	0,367	0,074	0,398
3B	$z = 10,549.L_m$	0,979	0,284	$z = 11,589.L_m - 0,620$	0,991	0,312	0,053	0,305
4B	$z = 7,575.L_m$	0,893	0,396	$z = 9,467.L_m - 1,128$	0,948	0,436	0,119	0,451
1C	$z = 7,454.L_m$	0,959	0,402	$z = 8,406.L_m - 0,568$	0,977	0,424	0,068	0,421
2C	$z = 9,245.L_m$	0,965	0,325	$z = 10,391.L_m - 0,692$	0,981	0,355	0,067	0,368
3C	$z = 11,996.L_m$	0,969	0,250	$z = 13,826.L_m - 1,091$	0,994	0,296	0,079	0,305
4C	$z = 9,386.L_m$	0,926	0,320	$z = 11,60.L_m - 1,337$	0,976	0,374	0,115	0,354
1D	$z = 8,345.L_m$	0,959	0,360	$z = 9,651.L_m - 0,789$	0,985	0,393	0,082	0,421
2D	$z = 10,329.L_m$	0,963	0,290	$z = 11,94.L_m - 0,961$	0,989	0,332	0,080	0,336
3D	$z = 13,169.L_m$	0,968	0,228	$z = 15,06.L_m - 1,127$	0,991	0,274	0,075	0,289
4D	$z = 12,767.L_m$	0,961	0,235	$z = 14,969.L_m - 1,124$	0,991	0,275	0,075	0,267

Considerou-se como melhor situação aquela na qual o tamanho médio das partículas calculado se aproximou melhor do tamanho médio obtido experimentalmente. Como essa situação foi obtida para o valor de L_m dado pela interpolação dos pontos experimentais para $z=3$, os resultados que serão apresentados são para apenas essa situação, sendo os valores calculados para as outras duas situações ($L_N = 0$ e $L_N \neq 0$) apresentados nos anexos G e H respectivamente.

Uma vez feita a linearização para os ensaios, pode-se obter o valor de G , que é a velocidade média de crescimento dos cristais, através da inclinação da reta que é dada por $(1/G\tau)$, como mostra a equação (2.49).

$$z = \frac{L - L_N}{G \cdot \tau} \quad (2.49)$$

Com o valor de G calculado, pode-se determinar a velocidade média de nucleação, N_N , através das equações (2.55) e (2.56), resultando na equação (4.1). A tabela 4.3 mostra os valores calculados.

Substituindo a equação (2.55) em (2.56) e sabendo que para $L_N = 0$, $f(z_N) = 1$, chega-se à equação (4.1).

$$n_N^0 = \frac{m_c}{\frac{6}{81} \alpha \rho_c (L - L_N)^4 f(z_n)} \quad (2.55)$$

$$N_N = n_N^0 G = \frac{m_c}{\alpha \rho_c L_N^3} \cdot \frac{z_n^3}{6 f(z_n)} \quad (2.56)$$

$$N_N = \frac{81}{6} \cdot \frac{m_c G}{\alpha \rho_c (L_m)^4} \quad (4.1)$$

Tabela 4.3: Valores obtidos para as velocidades médias de crescimento e de nucleação.

Ensaio	massa água (g)	massa sólido (g)	m_c kg/m ³ H ₂ O	VR °C/s	τ_c (min)	$G \times 10^8$ (m/s)	N_N (# / m ³ .s)
1A	800,64	53,64	66,996	0,75	71	3,404	445.197
2A	800,48	34,98	43,699	0,75	55	3,797	551.083
3A	800,27	23,33	29,153	0,75	43	3,639	1.152.203
4A	500,1	27,72	55,429	0,75	64	3,112	704.195
1B	800,36	53,65	67,032	0,50	106	2,311	281.874
2B	800,79	35,33	44,119	0,50	85	2,608	314.159
4B	500,15	27,68	55,343	0,50	99	2,519	231.684
1C	800,23	53,53	66,893	1,00	53	4,447	647.920
2C	800,25	35,24	44,036	1,00	41	4,930	811.021
3C	800,31	23,64	29,539	1,00	32	5,264	1.233.840
4C	500,91	27,64	55,180	1,00	48	4,092	982.807
1D	800,24	53,84	67,280	1,50	34	6,810	1.001.903
2D	800,28	35,39	44,222	1,50	27	6,920	1.649.113
3D	800,19	23,49	29,356	1,50	21	7,727	2.221.102
4D	500,03	27,59	68,010	1,50	31	4,751	4.357.281

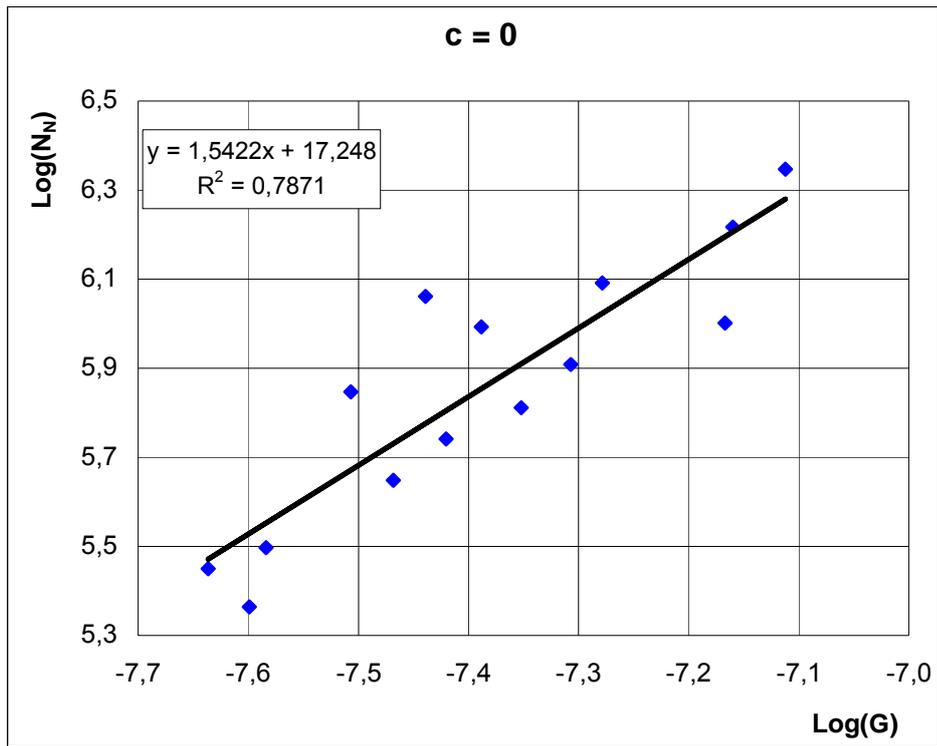
4.3.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos

4.3.2.1 Determinação de c , da relação g/n e de B_N

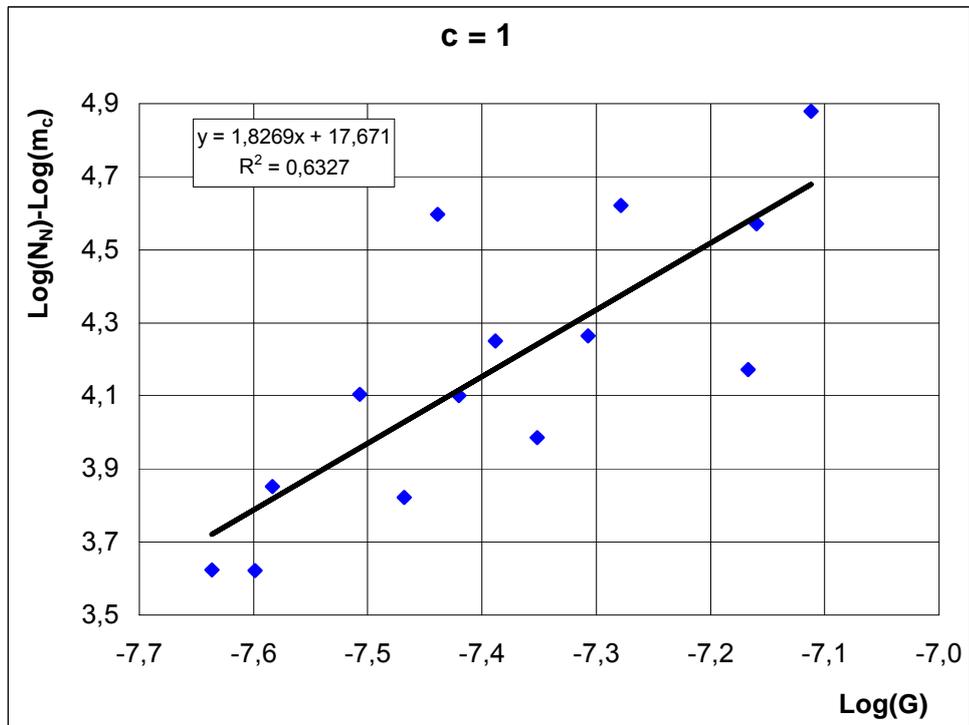
Neste trabalho, a relação n/g foi obtida a partir da linearização da equação (2.64), calculando-se os logaritmos das velocidades de crescimento e de nucleação e ajustando a reta obtida para valores de $c = 0$, $c = 1$ e $c = 2$. O coeficiente angular da reta obtida dá o valor da relação n/g .

$$\log(N_N) = \log\left(\frac{(3\alpha\rho_c)^{n/g}}{\beta^{n/g}} \cdot \frac{k_N}{k_G^{n/g}}\right) + c\log(m_c) + \frac{n}{g}\log(G) \quad (2.64)$$

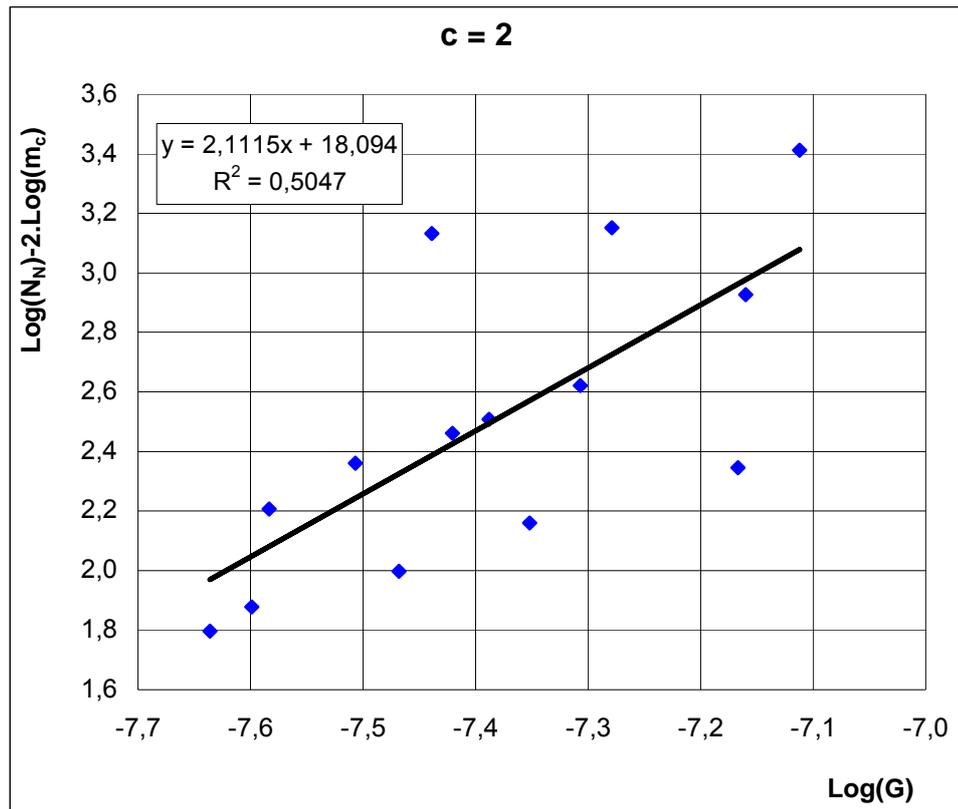
As figuras 4.3 (a), (b) e (c) mostram os ajustes obtidos para $c = 0$, $c = 1$ e $c = 2$, respectivamente. Para a obtenção da figura 4.3 foi desconsiderado o ensaio 4D, por não apresentar concordância com os outros ensaios.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Linearização da equação (2.64) para a obtenção da relação n/g .

A partir da figura 4.3, obteve-se os seguintes valores:

- Para $c = 0 \rightarrow n/g = 1,5422$, então $g/n = 0,6484$;
- Para $c = 1 \rightarrow n/g = 1,8269$ então $g/n = 0,5474$;
- Para $c = 2 \rightarrow n/g = 2,1115$, então $g/n = 0,4736$.

A constante cinética do sistema e os valores do tamanho médio do cristal foram calculados para os três valores de c , sendo determinado o valor de $c = 0$ o que melhor representou o sistema. Isso significa que para esse sistema predominou a nucleação primária, o que pode ser explicado devido à baixa solubilidade do ácido fumárico em água.

O cálculo da constante cinética do sistema - B_N , foi feito através de um rearranjo da equação (2.69).

$$B_N = \frac{4,5^{g/n} G m_c^{cg/n}}{(\alpha \rho_c N_N)^{g/n}} \quad (2.69)$$

Substituindo as equações (2.52) e (4.1) em (2.69), tem-se:

$$B_N = \frac{L_m^{(1+3g/n)}}{\tau_c^{(1-g/n)} \cdot m_c^{(1-c)g/n} \cdot 3^{g/n}} \quad (4.2)$$

Determinado o valor médio de B_N (destacado na tabela 4.4 (a) pela cor azul), calcula-se o valor de L_m pela equação (4.3), obtida da equação (2.68) fazendo-se $L_N = 0$.

$$L_m^{1+3g/n} = 3 \cdot B_N \cdot m_c^{(1-c)g/n} \left(\frac{\tau_c}{3} \right)^{1-g/n} \quad (4.3)$$

A tabela 4.4 (b) mostra os valores calculados para B_N e L_m .

Tabela 4.4: (a) Valores obtidos para a constante B_N . (b) Cálculo de L_m a partir de B_N médio e comparação com o resultado experimental.

Ensaio	$B_N \times 10^{13}$
1A	1,435
2A	2,052
3A	1,219
4A	1,434
1B	1,928
2B	2,029
4B	2,387
1C	2,163
2C	2,073
3C	1,687
4C	1,519
1D	2,497
2D	1,837
3D	1,691
4D	0,672
média	1,854

(a)

L_m calculado (μm)	L_m experimental (μm)	Erro (%)
414	433	4,33
366	379	3,38
325	282	15,30
393	360	9,10
435	441	1,33
386	398	3,02
414	451	8,23
400	421	5,11
354	368	3,73
315	305	3,26
379	354	6,98
380	421	9,62
337	336	0,31
298	289	3,17
377	267	41,15
-	-	5,49

(b)

Para o cálculo do valor médio de B_N e do erro, foi desconsiderado o ensaio 4D, por apresentar valores que não se assemelham aos ensaios restantes.

A figura 4.4 apresenta a concordância entre os valores experimentais e calculados para o tamanho médio dos cristais.

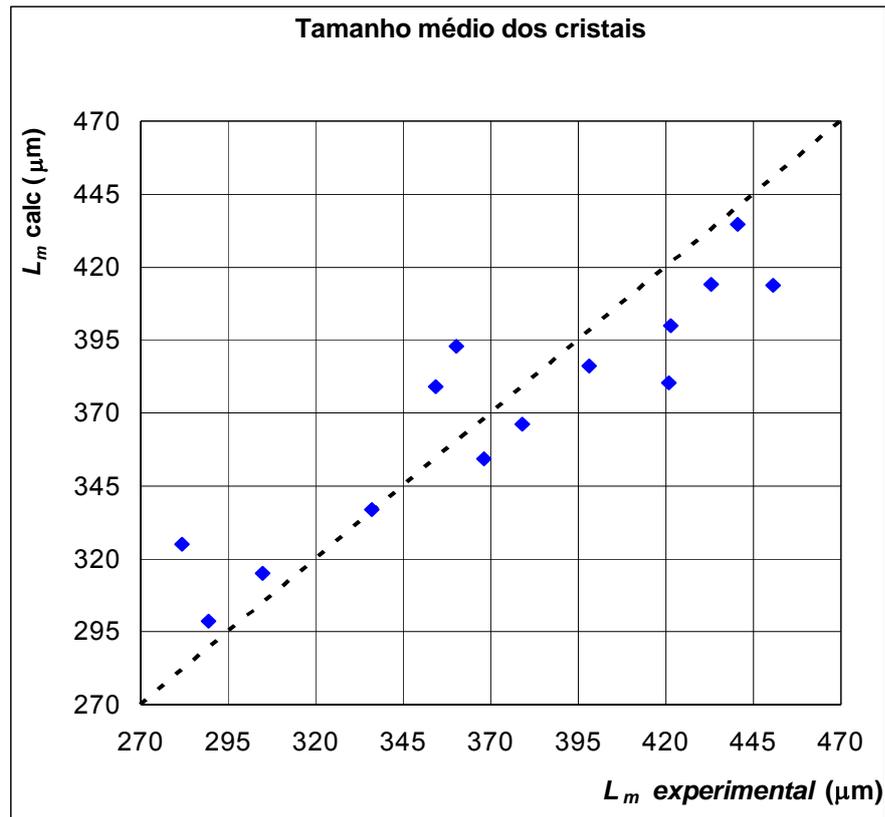


Figura 4.4: Relação entre os valores de L_m calculados e obtidos experimentalmente. A reta tracejada representa a equação $y = x$.

A equação obtida que relaciona o tamanho médio dos cristais com a massa de cristais e o tempo de batelada foi:

$$L_m = 6,0562 \cdot 10^{-5} \cdot m_c^{0,2201} \cdot \tau_c^{0,1193} \quad (4.4)$$

onde m_c é dado em $\text{kg}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$, τ_c em segundos e L_m em metros.

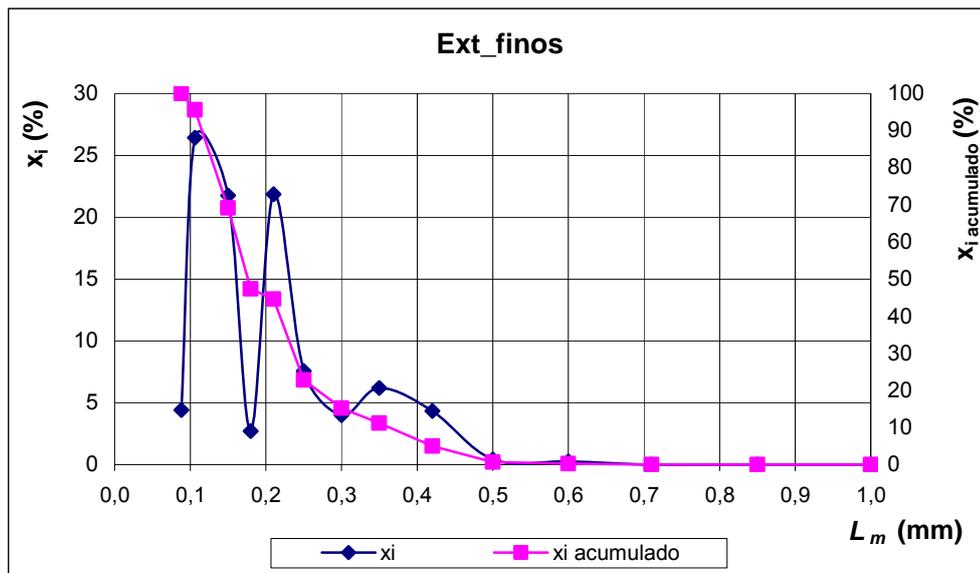
Substituindo os dados dos ensaios de extrapolação do modelo, Ext_finis e Ext_agl., na equação (4.4), obtêm-se os valores apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados obtidos na extrapolação da cinética levantada.

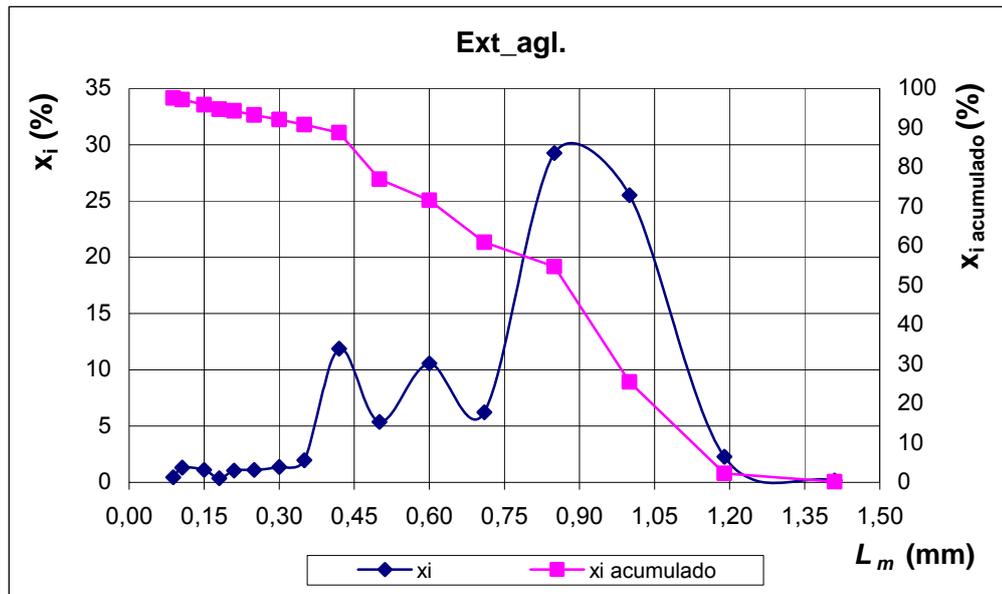
Ensaio	m_c (kg/m ³ H ₂ O)	τ_c (min)	L_m experimental (μm)	L_m calculado (μm)	Erro (%)
Ext_finos	14,688	30,77	158	269	69,98
Ext_agl.	67,996	224,88	688	477	30,69

Pela tabela 4.5 pode-se notar que a concordância do valor calculado não é boa para cristais muito finos ou aglomerados. Esse comportamento pode ser notado na figura 4.3.

Observando a distribuição granulométrica dos ensaios Ext_finos e Ext_agl., representada nas figuras 4.5 (a) e (b), pode-se notar que existe uma concentração de cristais na região com os tamanhos médios calculados pela equação (4.4).



(a)



(b)

Figura 4.5: Distribuição granulométrica dos ensaios Ext_finos (a) e Ext_agl. (b).

Para o ensaio Ext_finos, pôde-se observar que houve nucleação no final do processo, sendo responsável pela considerável quantidade de finos. A figura 4.6 mostra que a quantidade de finos produzida é mais representativa quanto se inicia o processo em temperaturas de saturação menores.

Para a massa obtida no ensaio Ext_finos, a equação (4.4) não converge quando $L_m = 158 \mu\text{m}$, utilizando a ferramenta “atingir meta” do software excel.

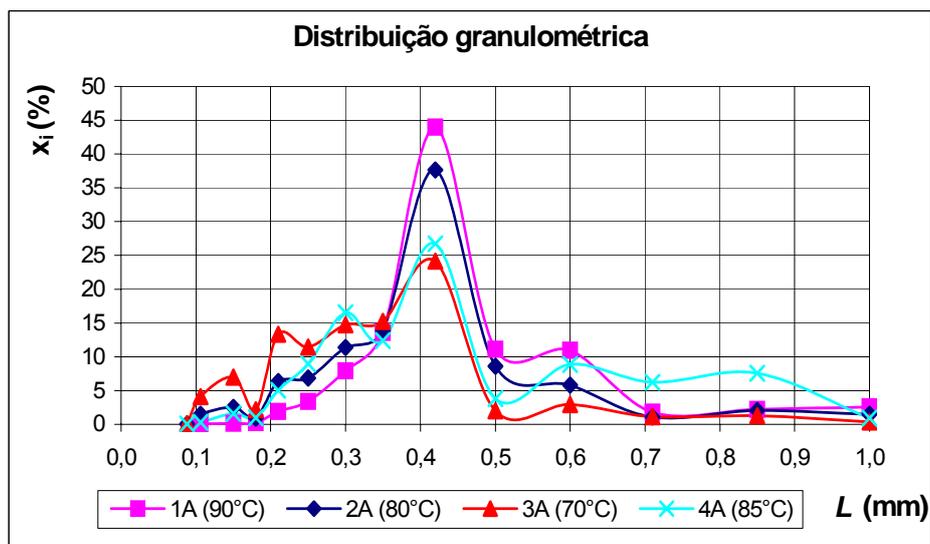


Figura 4.6: Distribuição granulométrica para os ensaios 1A, 2A, 3A e 4A.

Para o ensaio Ext_agl., pode-se considerar que a equação obtida não se aplica para cristais aglomerados, sendo o tamanho calculado representativo para os cristais menores que 600 μm .

4.3.2.2 Determinação dos expoentes n e g

Como sugere NÝVLT (1985), o expoente n pode ser obtido pelo método politérmico através da determinação da largura da zona metaestável pela equação (2.80).

$$\log \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \log \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) - \frac{\log k_N}{m} + \frac{1}{m} \log(VR) \quad (2.80)$$

Devido à dificuldade de se visualizar a formação dos primeiros núcleos, a determinação da largura da zona metaestável é passível de muitos desvios (NÝVLT, 1985). O método utilizado para a obtenção da temperatura de nucleação neste trabalho foi o visual, auxiliado por uma lupa voltada para o cristalizador. Os resultados obtidos não apresentaram comportamento satisfatório, como mostra a figura 4.7. Seria esperado que $T_{NA} > T_{NB} > T_{NC} > T_{ND}$, pois $VR_A > VR_B > VR_C > VR_D$.

Para diminuir o erro dessas medidas, utilizou-se do comportamento exotérmico da cristalização. O bom controle de temperatura do cristalizador tornou possível a determinação da temperatura de nucleação através da liberação de calor no sistema, assim, adotou-se como sendo o ponto de nucleação, o ponto no qual a temperatura do cristalizador se distancia da temperatura de *set point* do banho de resfriamento, como mostra a figura 4.8.

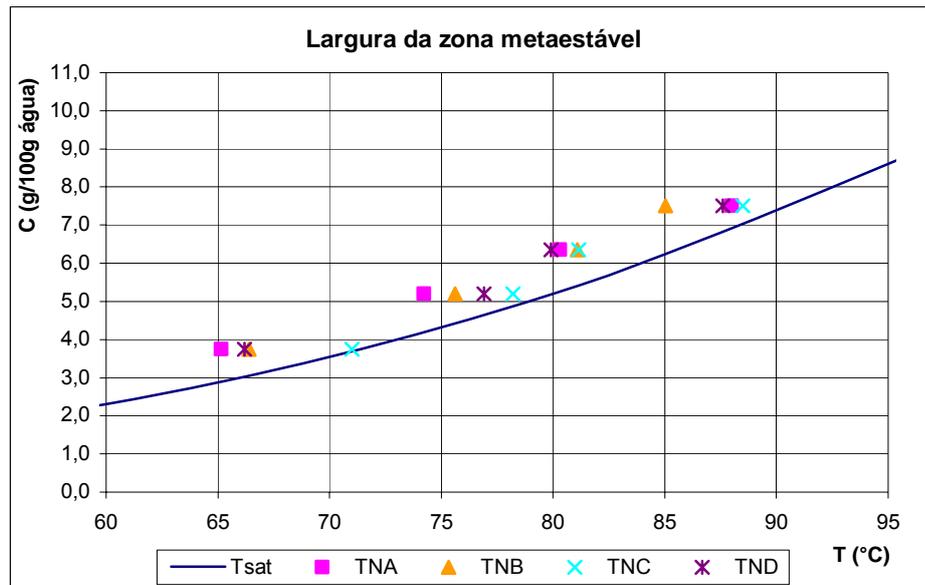


Figura 4.7: Determinação da largura da zona metaestável pelo método visual.

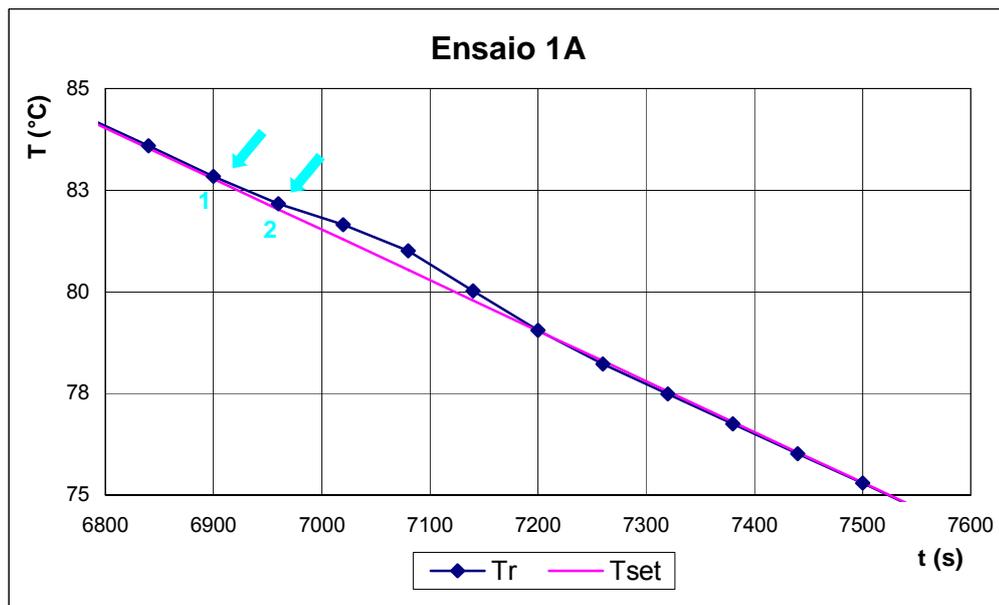


Figura 4.8: Determinação do ponto de nucleação através da diferença entre as temperaturas do cristalizador e do banho de resfriamento.

Na figura 4.8, a temperatura de nucleação foi adotada como sendo a temperatura média entre os pontos 1 e 2, região onde as curvas T_r e T_{set} começam a se separar.

A figura 4.9 mostra a largura da zona metaestável determinada pela temperatura de nucleação obtida através do gráfico de resfriamento. Nessa figura,

obteve-se, para a maioria dos casos, o comportamento esperado para a largura da zona metaestável para diferentes velocidades, ou seja, quanto maior a velocidade de resfriamento, maior é a largura da zona metaestável.

Pode-se atribuir a diferença entre as larguras da zona metaestável obtidas através dos dois métodos ao fato de o sistema apresentar uma pequena nucleação inicial. Esses núcleos apresentam crescimento e depois ocorre a formação de muitos núcleos, liberando energia suficiente para provocar o distanciamento entre as duas temperaturas medidas. Esse comportamento pode ser verificado pelas distribuições granulométricas dos ensaios apresentadas na figura 4.1.

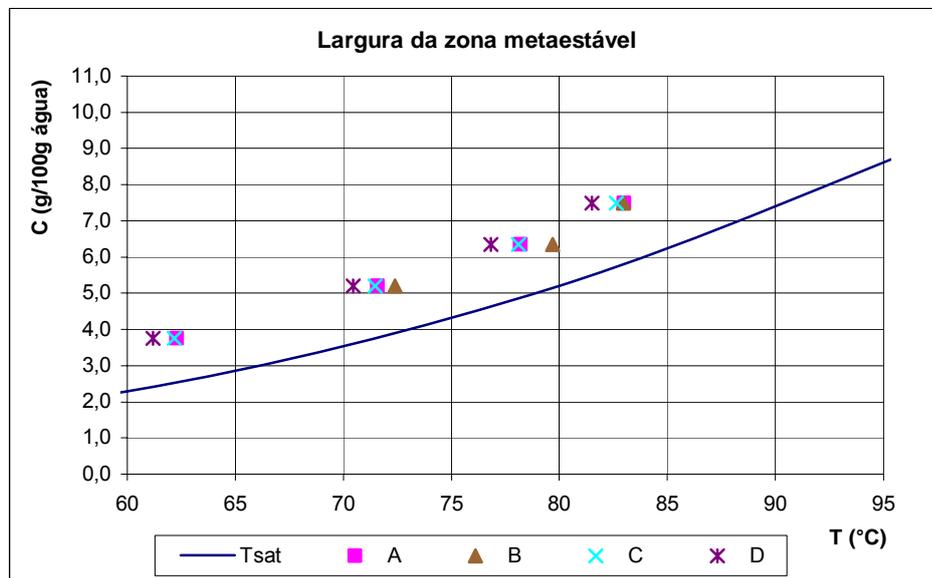


Figura 4.9: Determinação da largura da zona metaestável pelo método gráfico.

A partir dos dados mostrados na figura 4.9, determinou-se o valor de ΔT_{\max} . Substituindo os valores de $\log(\Delta T_{\max})$ e $\log(VR)$ na equação (2.80) obtém-se o valor de $1/m$, que é dado pelo coeficiente angular da reta, como mostra a figura 4.10.

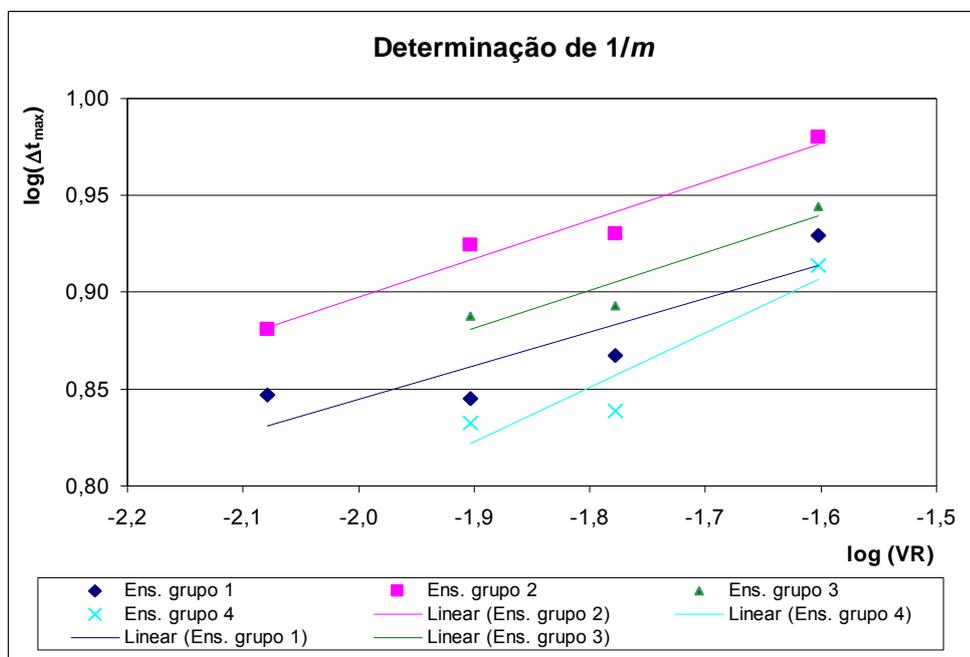
A tabela 4.6 mostra as equações da linearização obtida para a equação (2.80) e os valores de m calculados.

$$\log \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \log \left(\frac{dC_{eq}}{dT} \right) - \frac{\log k_N}{m} + \frac{1}{m} \log (VR) \quad (2.80)$$

Tabela 4.6: Valores obtidos para m .

Número grupo de dados	Equação da regressão	R^2	$1/m$	m
1	$y = 0,1732x + 1,1911$	0,782	0,1732	5,8
2	$y = 0,1977x + 1,2928$	0,961	0,1977	5,1
3	$y = 0,1956x + 1,2529$	0,891	0,1956	5,1
4	$y = 0,2803x + 1,3554$	0,879	0,2803	3,6

Como o comportamento dos dados obtidos para o grupo 4 difere dos outros grupos, o valor de m obtido para esse grupo foi descartado, adotando nesse trabalho a média dos valores obtidos nos grupos 1, 2 e 3 para o valor de m , logo $m = 5,33$.

Figura 4.10: Determinação do valor de $1/m$.

Conhecendo-se a relação g/n e pela equação (2.81), pode-se determinar os valores de n e de g .

$$n = 4m - 3g - 4 \quad (2.81)$$

resultando em:

$$n = 5,8806 \quad e \quad g = 3,8131.$$

A tabela 4.7 mostra os valores dos parâmetros calculados nesta seção.

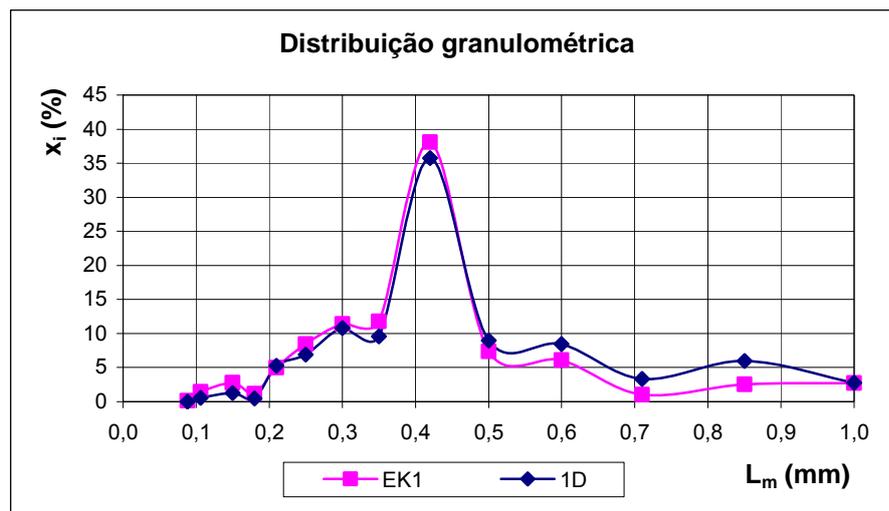
Tabela 4.7: Valores dos parâmetros cinéticos obtidos.

B_N	g/n	c	m	n	g
$1,854 \cdot 10^{-13}$	0,6484	0	5,3300	5,8806	3,8131

4.4 Ensaios com solução industrial

Foram realizados 2 ensaios a fim de avaliar a aplicabilidade da cinética levantada para as condições industriais, onde o solvente utilizado não é água desmineralizada e sim água clarificada e reaproveitada em diversas bateladas.

O ensaio EK1 foi realizado nas mesmas condições que o ensaio 1D, e o ensaio EK2 nas mesmas condições que o 4A. As figuras 4.11 e 4.12 mostram uma comparação entre a distribuição granulométrica obtida para os dois ensaios.

**Figura 4.11:** Distribuição granulométrica dos ensaios EK1 e 1D.

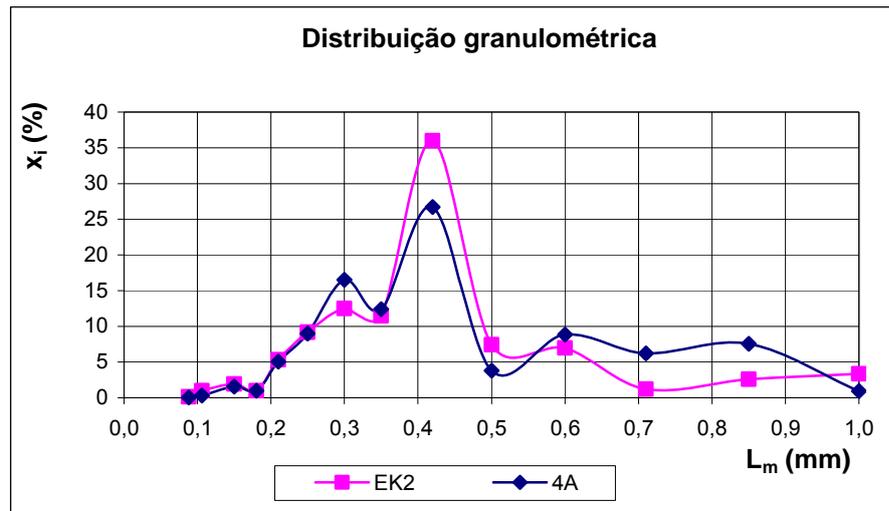


Figura 4.12: Distribuição granulométrica dos ensaios EK2 e 4A.

Observa-se grande concordância no tamanho médio dos cristais obtidos para os solventes com diferentes tratamentos.

A tabela 4.8 mostra alguns dados obtidos nos ensaios.

Tabela 4.8: Comparação entre os ensaios com água desmineralizada e água de processo.

Ensaio	Linearização			$T_{\text{nucleação}}$ (°C)
	Equação	R^2	L_m (mm)	
EK1	$z = 10,103.L_m - 0,5614$	0,967	0,353	79,44
1D	$z = 9,651.L_m - 0,789$	0,985	0,393	81,5
EK2	$z = 9,8504.L_m - 0,5667$	0,9674	0,362	77,17
4A	$z = 10,255 - 0,864.L_m$	0,982	0,377	78,2

4.5 Ensaio com resfriamento otimizado

Também foi realizado um ensaio com resfriamento otimizado, com o mesmo tempo de resfriamento do ensaio 4B. A comparação entre as distribuições granulométricas dos dois ensaios está representada na figura 4.13.

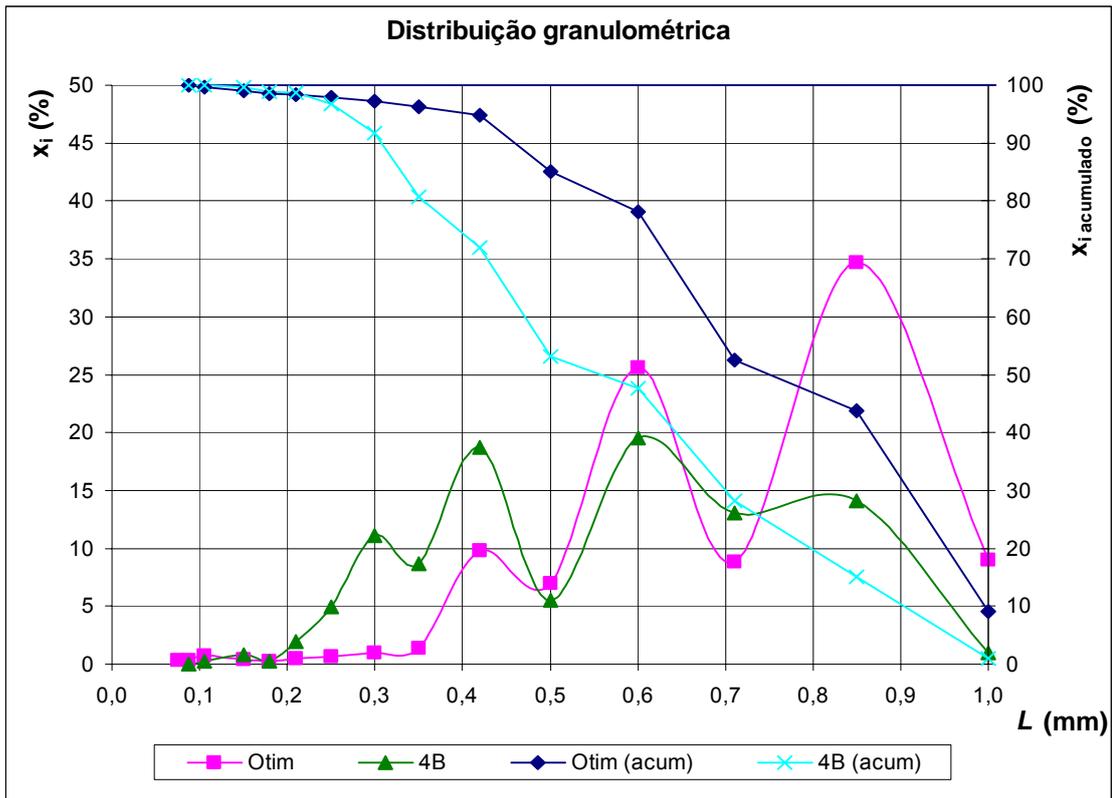


Figura 4.13: Comparação da granulometria para os resfriamentos linear (4B) e otimizado (Otim).

A curva de resfriamento do ensaio Otim é mostrada na figura 4.14.

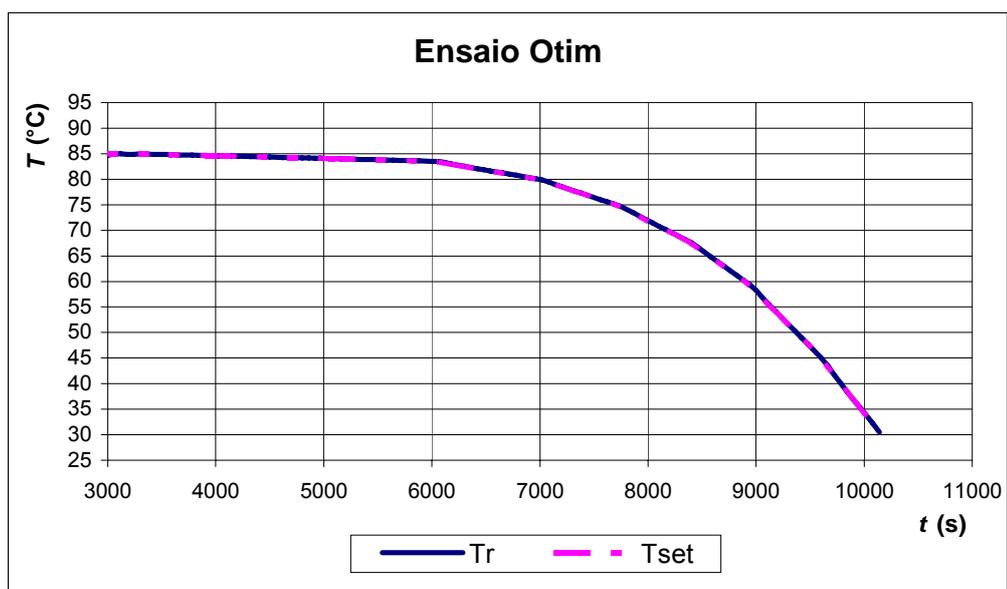


Figura 4.14: Curva de resfriamento do ensaio Otim.

Pela figura 4.13, observa-se que houve um aumento de tamanho das partículas quando se fez resfriamento de forma otimizada, o que é consistente com a teoria, que diz que o controle da supersaturação leva a baixas velocidades de nucleação no início do resfriamento e a uma velocidade de crescimento aproximadamente constante durante o processo.

O tamanho médio dos cristais obtidos no ensaio 4B foi de 451 μm , enquanto que no ensaio Otim foi de 773 μm . Esse ganho representa um aumento de 71,4 % no tamanho médio dos cristais.

4.6 Comentários sobre o aspecto dos cristais

Para a avaliação qualitativa dos cristais, foram feitas imagens em estéreo microscópio, com aumento de 10 a 45 vezes.

Observou-se que a forma dos cristais não muda com a velocidade de resfriamento, mas ocorre uma maior aglomeração quando se utiliza água de processo como solvente, o que pode ser observado nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

Outra observação importante é que a aglomeração dos cristais, observada para tamanhos maiores que 400 μm , segue alguma orientação, sugerindo que possa ser algum mecanismo de crescimento. As figuras de 4.15 a 4.24 mostram uma comparação entre o ensaio 1A e 4D, que têm diferentes concentrações iniciais e diferentes velocidades de resfriamento.

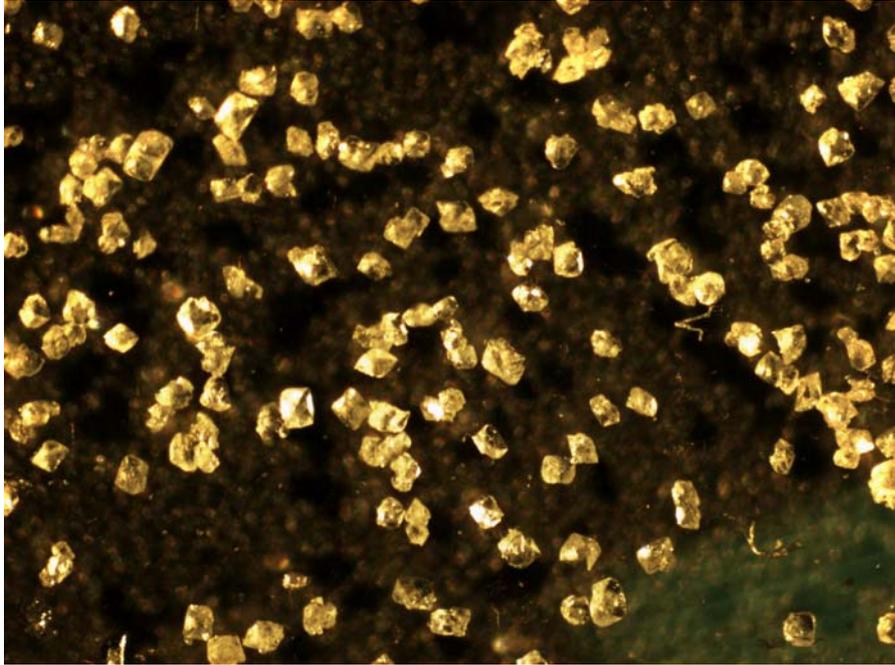


Figura 4.15: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,106 mm.

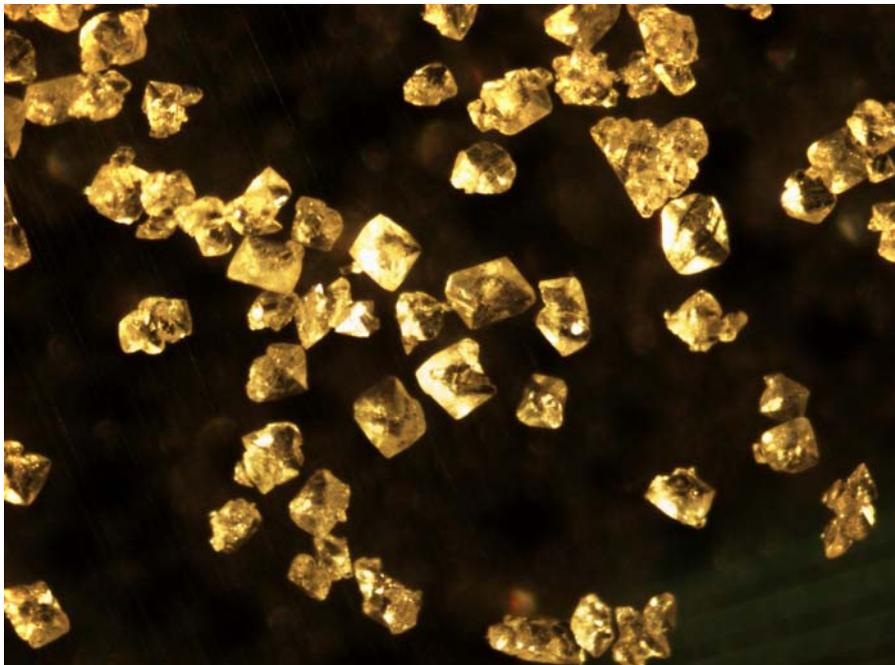


Figura 4.16: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,106 mm.

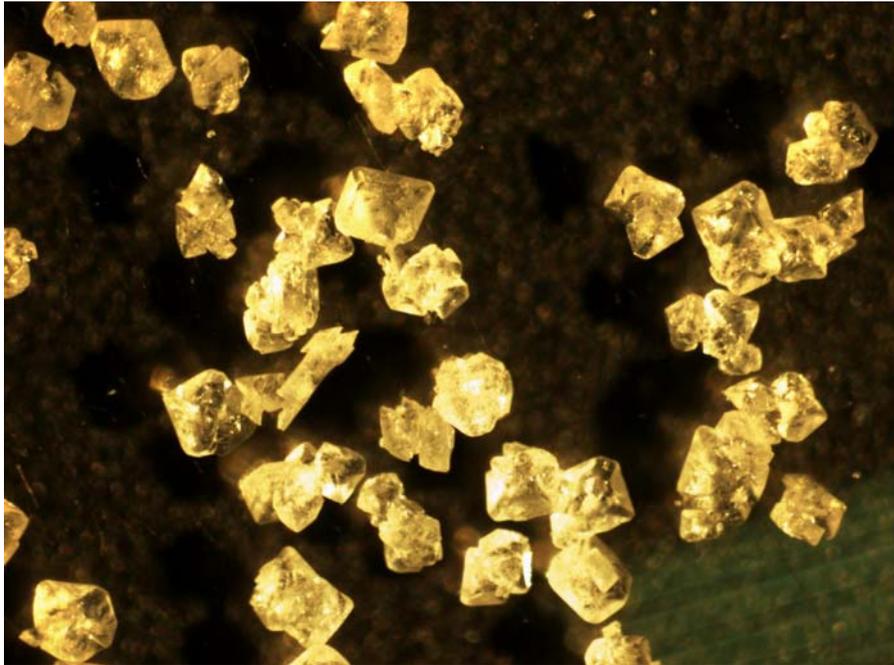


Figura 4.17: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,300 mm.

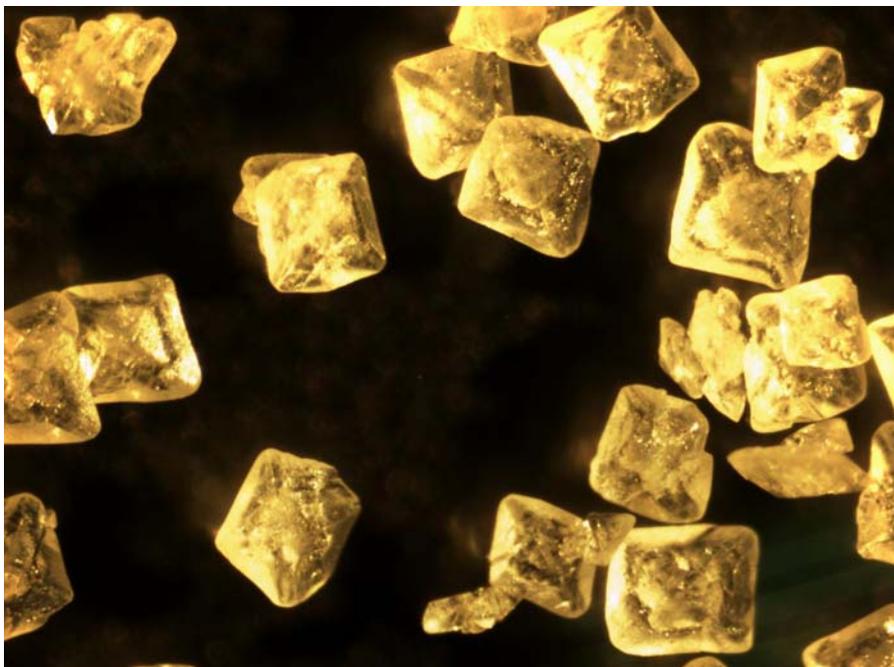


Figura 4.18: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,300 mm.

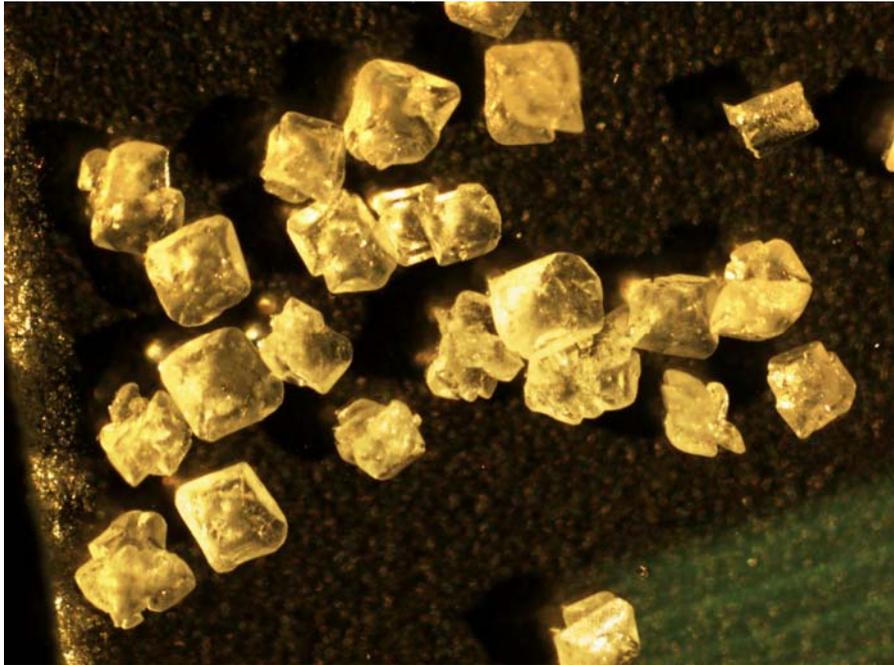


Figura 4.19: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,420 mm.

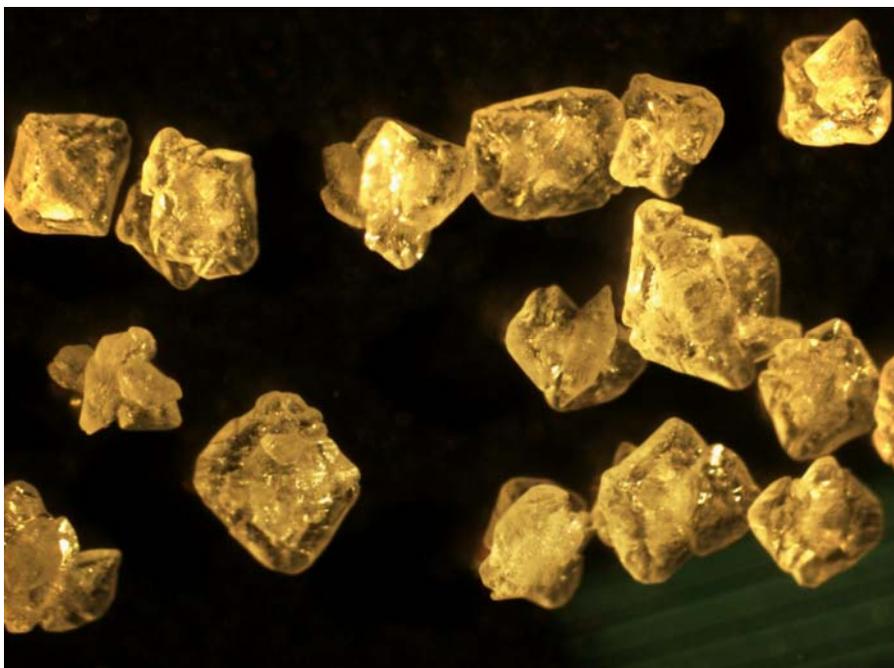


Figura 4.20: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,420 mm.

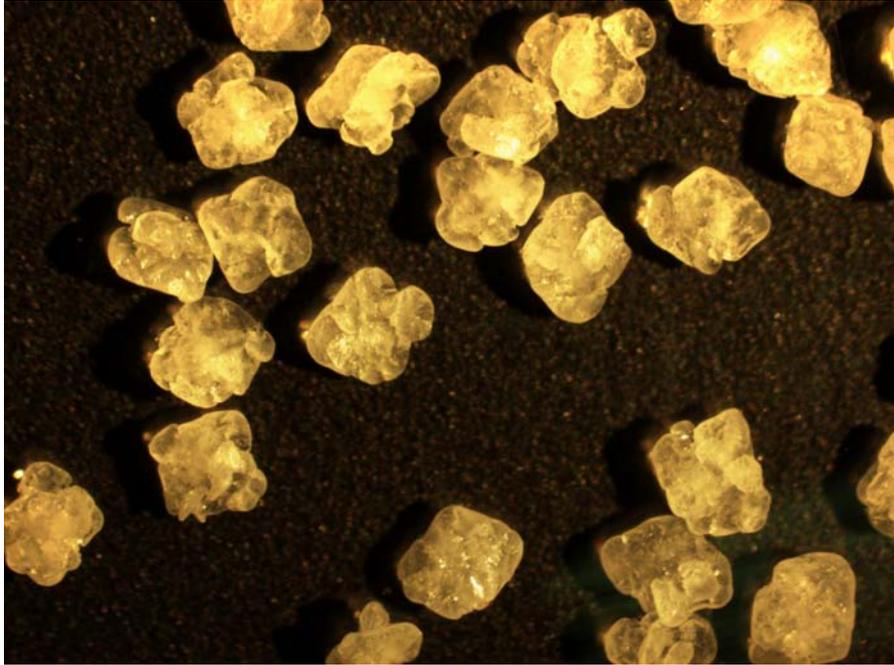


Figura 4.21: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,710 mm.

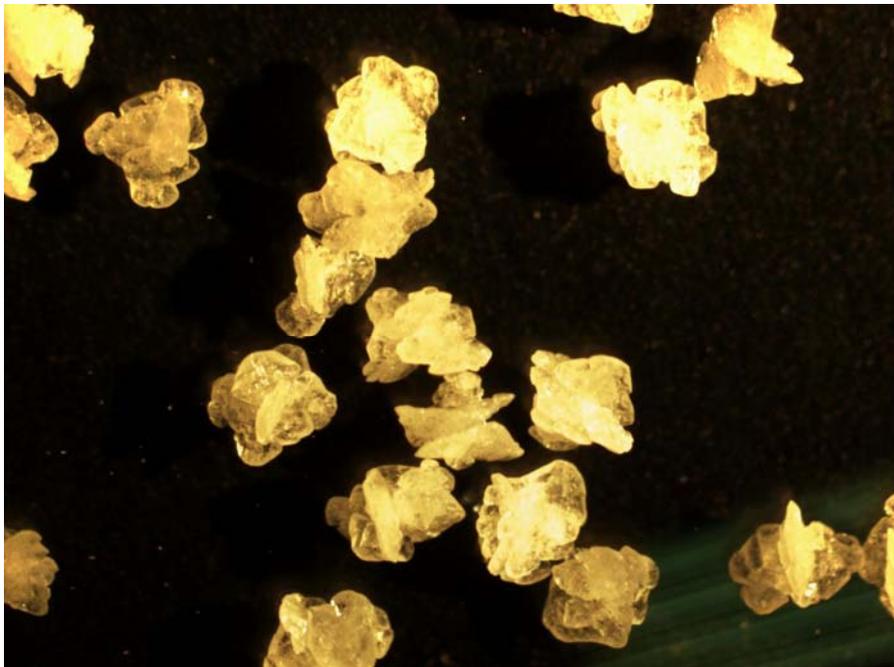


Figura 4.22: Ensaio 4D; cristais retidos na malha de 0,710 mm.

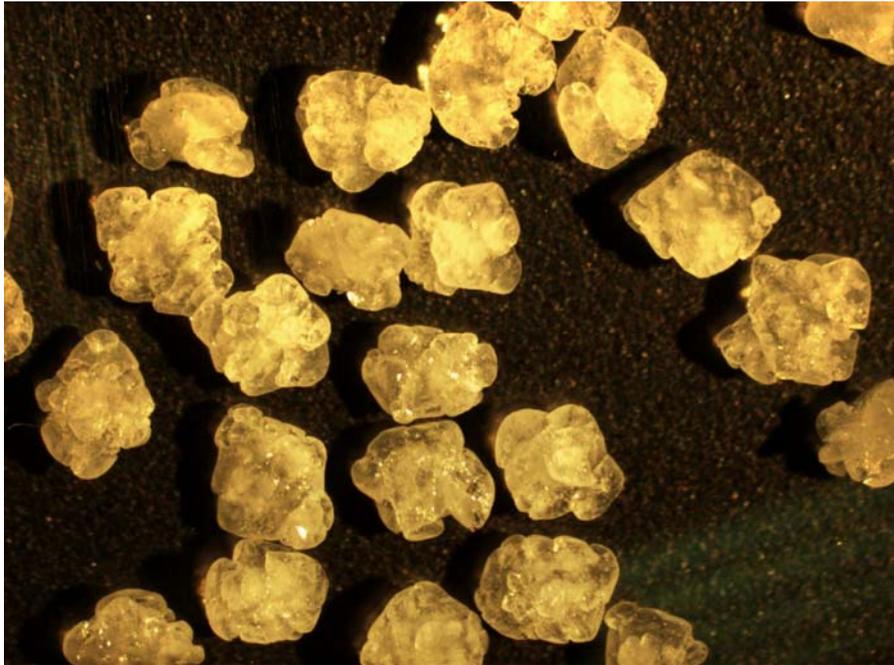


Figura 4.23: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 0,850 mm.



Figura 4.24: Ensaio 1A; cristais retidos na malha de 1,000 mm.

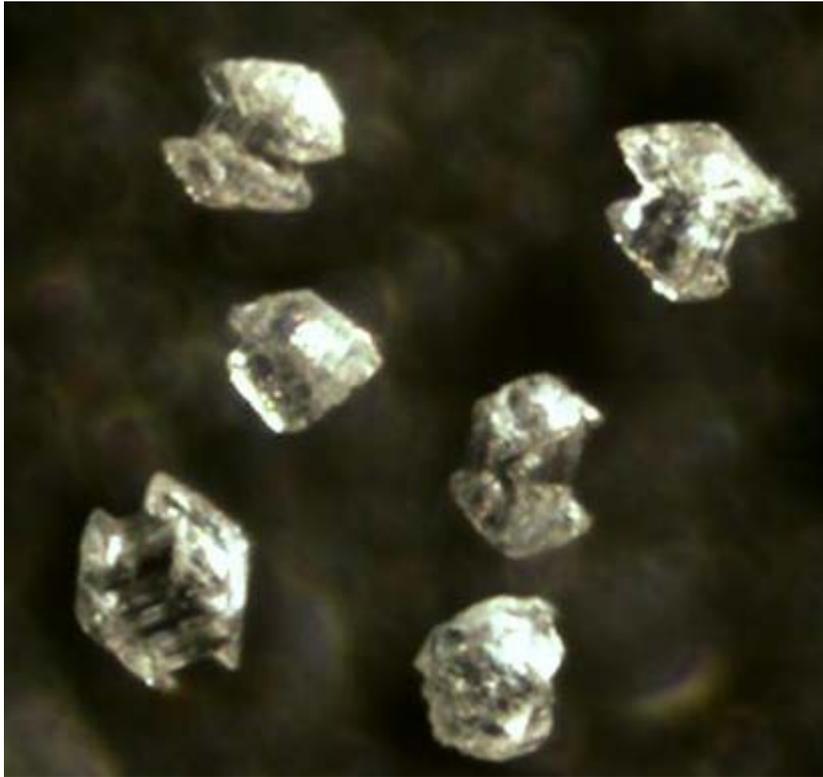


Figura 4.25: Ensaio EK2; cristais retidos na malha de 0,106 mm.

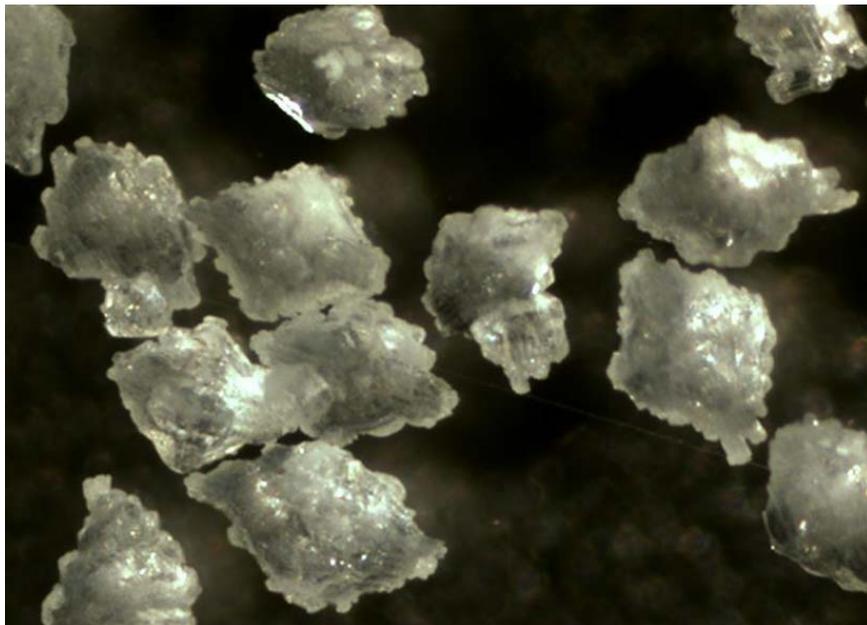


Figura 4.26: Ensaio EK1; cristais retidos na malha de 0,300 mm.



Figura 4.27: Ensaio EK1; cristais retidos na malha de 0,600 mm.

4.7 Considerações sobre o processo industrial

Para comparação dos resultados obtidos em escala de laboratório com escala industrial, foram analisados os cristais obtidos em um cristalizador de 40m^3 , com tempo de cristalização de 335 minutos, $m_c = 64,23 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$ e resfriamento natural.

A distribuição granulométrica desses cristais está apresentada na figura 4.28.

Substituindo os valores de m_c e τ_c na equação (4.4), obtém-se um tamanho médio de $494 \mu\text{m}$, 99 % maior que o valor obtido com o resfriamento natural, $248 \mu\text{m}$. A curva de resfriamento desse cristalizador é apresentada na figura 4.29.

A análise das imagens desses cristais também mostra que a aglomeração é maior nas condições industriais, o que pode ser observado nas figuras 4.30 e 4.31. Isso pode ser atribuído à deficiência de agitação quando se têm grandes volumes.

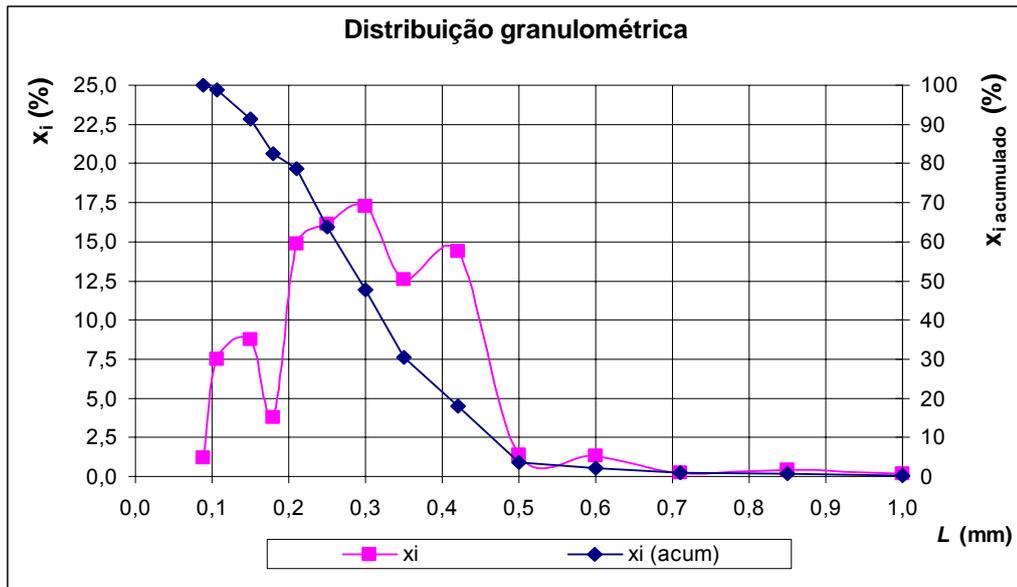


Figura 4.28: Distribuição granulométrica dos cristais obtidos em condições industriais.

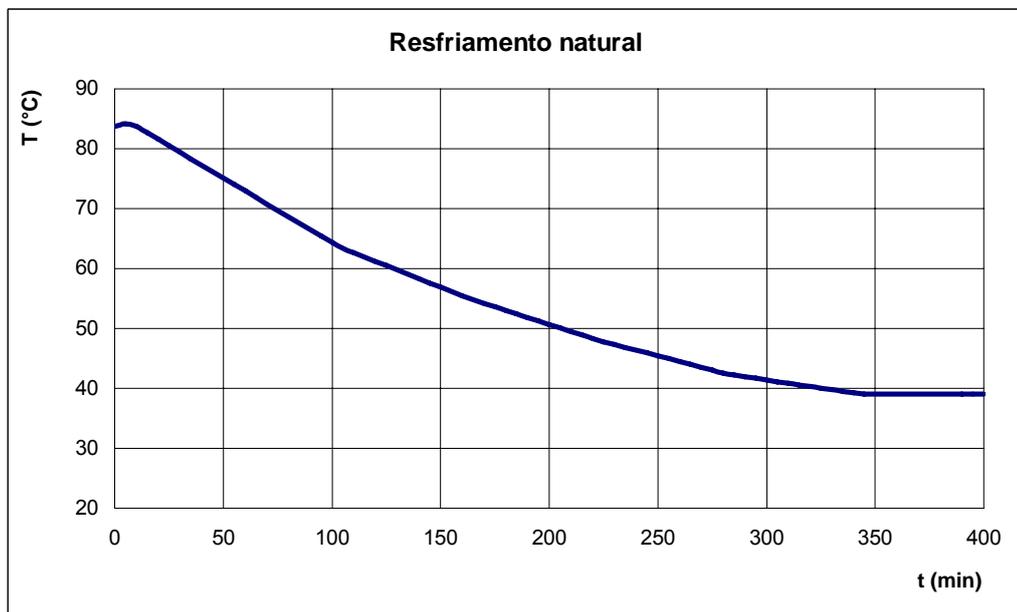


Figura 4.29: Curva de resfriamento natural obtida em condições industriais.

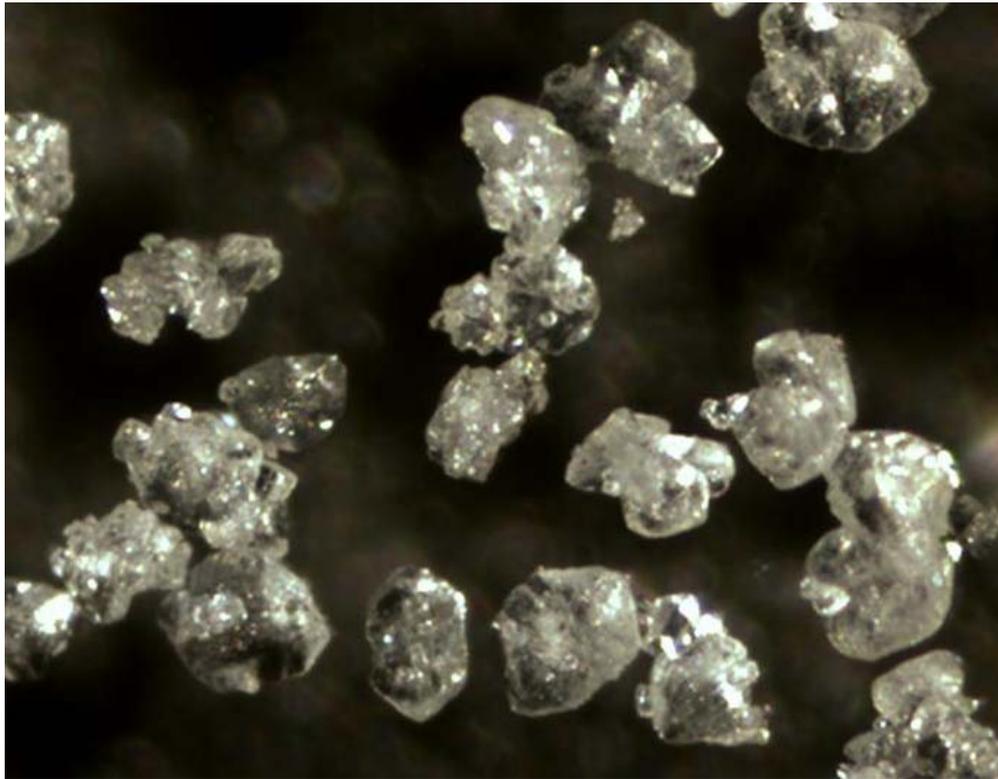


Figura 4.30: Cristais obtidos em escala industrial, retidos na malha de 0,250 mm.



Figura 4.31: Cristais obtidos em escala industrial, retidos na malha de 0,350 mm.

Sugestões para se melhorar o processo industrial

Sabe-se que o resfriamento natural não é a melhor forma de se manipular o processo quando se deseja diminuir a produção de finos e evitar perdas nas etapas subsequentes. Algumas modificações simples podem ser feitas para se evitar essa situação.

A figura 4.32 mostra, parcialmente, a tela de operação de um cristalizador industrial. Os controles se limitam à temperatura da solução e nível do equipamento. Observa-se que existe entrada de água quente no equipamento, que é utilizada para retirar a incrustação que se forma nas paredes.

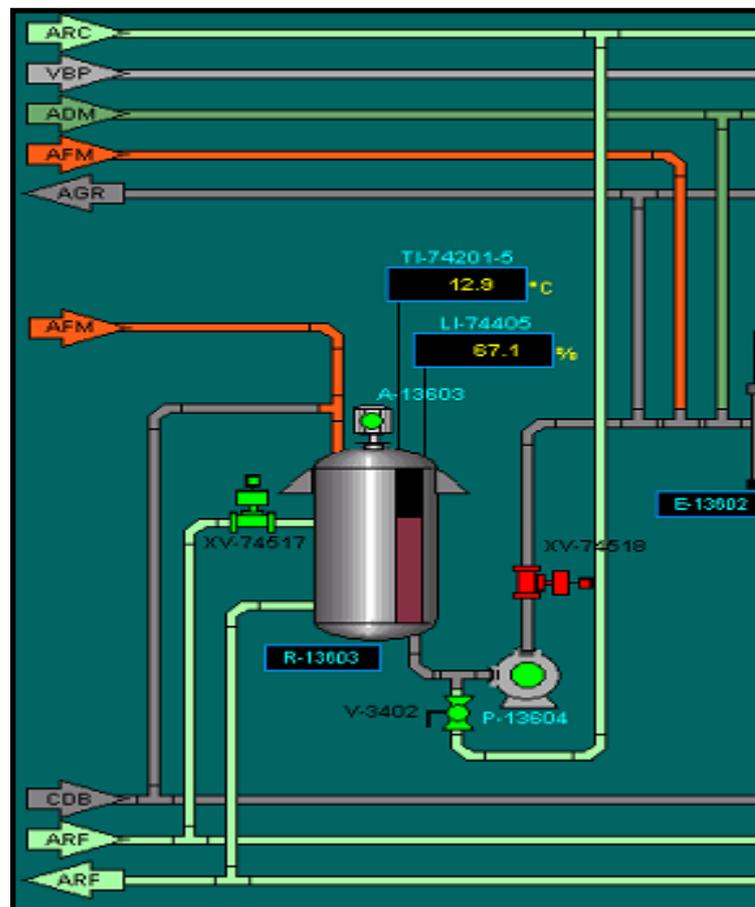


Figura 4.32: Representação de um cristalizador industrial.

Se a linha de água quente fosse interligada à linha de água de resfriamento e sua vazão controlada pela diferença de temperatura entre a solução e a água de resfriamento, seria possível realizar um resfriamento controlado, produzindo cristais maiores e evitando a incrustação nas paredes do cristalizador. O ensaio Ext_agl.,

mostrou que para baixas velocidades de resfriamentos e longos tempos de batelada, o efeito de τ_c é ainda mais intenso do que o modelo prevê (equação 4.4). Esse fato reforça a probabilidade de sucesso do uso do resfriamento otimizado.

Uma consequência a ser discutida com esse procedimento é um aumento do tempo de cristalização, pois a área de troca térmica pode não ser suficiente para atender às velocidades de resfriamento desejadas no final do processo. Uma solução que requer pouco investimento, pois não implica na troca do equipamento, é a instalação de uma serpentina interna para ajudar na troca térmica somente no final do processo, quando a temperatura da solução já está mais baixa, evitando a incrustação na serpentina.

Soluções como borbulhamento de nitrogênio líquido no meio não são muito indicadas pois provocam uma alta nucleação devido ao resfriamento localizado e intenso da solução na vizinhança das bolhas de gás, diminuindo o tamanho médio dos cristais.

Para a batelada considerada neste trabalho, o resfriamento foi iniciado a 85°C. A equação 4.4 sugere que m_c é a variável mais importante, então iniciar a cristalização a 95°C resultaria em um produto mais grosseiro.

Em todos os casos foi observada aglomeração dos cristais, mas no cristalizador industrial esse fenômeno foi ainda mais intenso. Isso pode ter ocorrido devido à agitação mais lenta da solução ou diferenças de pH da solução.

5 Conclusão

O estudo realizado permite apresentar as seguintes conclusões:

- 1) A aglomeração é um mecanismo importante na cristalização do ácido fumárico. Apesar de não causar grande interferência na linearização da distribuição granulométrica, não pode ser representada pelos parâmetros cinéticos obtidos, pois promove o aumento da granulometria final. Em escala industrial observou-se aglomeração em cristais de menor tamanho.
- 2) Como consequência da aglomeração, a caracterização do fator de forma volumétrico fica mais difícil, observando-se um aumento do fator de forma para cristais aglomerados.
- 3) Na cristalização do ácido fumárico, inicialmente ocorre uma nucleação discreta no sistema, insuficiente para causar perturbação na temperatura devido à liberação de calor. É possível observar o crescimento dos cristais da primeira nucleação e em seguida uma outra nucleação, capaz de causar perturbação na temperatura do sistema.
- 4) Pode-se deduzir que a largura da zona metaestável é menor para baixas temperaturas e baixas concentrações, o que explica a ocorrência de nucleação no final de alguns resfriamentos. Esse fato foi melhor observado para os ensaios com menores velocidades de resfriamento.
- 5) Para as condições deste trabalho, foram obtidas a relação $g/n = 0,648$ ($g = 3,813$ e $n = 5,881$) e a constante cinética do sistema $B_N = 1,854 \cdot 10^{-13}$, considerando $c = 0$, para a cristalização do ácido fumárico a partir de ensaios lineares sem sementeira. O valor de g está fora da faixa prevista, entre 1 e 2 (NÝVLT, 1985).
- 6) O valor obtido para c é coerente, devido à baixa solubilidade do ácido fumárico, com uma decorrente baixa quantidade de cristais na suspensão.
- 7) Ainda que os parâmetros cinéticos não foram determinados individualmente, o método utilizado permite uma previsão dos tamanhos médios esperados, com erro médio de 5,5 %, para cristais não aglomerados e maiores que 200 μm .
- 8) Verificou-se que não existe diferença considerável no tamanho médio dos cristais quando se utiliza como solvente água desmineralizada e água de processo (água clarificada), tornando possível a aplicação dos resultados obtidos ao ambiente industrial.

- 9) O método NÝVLT se revelou satisfatório, sendo uma alternativa simples de levantamento da cinética em escala de laboratório.

As proposições para a continuidade deste trabalho são:

- 1) Estudo do mecanismo de aglomeração do ácido fumárico. A uniformidade dos cristais aglomerados sugere que possa ser algum mecanismo de crescimento.
- 2) Estudo da cinética para a determinação de tamanho na região dos finos.
- 3) Acompanhar o comportamento da supersaturação durante o resfriamento.

Referências bibliográficas

DERENZO, S., **Estudo da cristalização de ácido adípico em batelada, por resfriamento e em escala de laboratório**, 1994, 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

GARSIDE, J., MERSMANN, A., NÝVLT, J., **Measurement of crystal growth and nucleation rates**, 2^a ed., Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2001.

KIBLER, G. M., **Fumaric acid crystallization process**, US 3,702,342, 07 nov. 1972.

MULLIN, J. W., **Crystallization**, 4^a ed., Woburn, Butterworth-Heinemann, 2001.

MYERSON, A. S., **Handbook of industrial crystallization**, Woburn, Butterworth-Heinemann, 2002.

NÝVLT, J., HOSTOMSKÝ, J., GIULIETTI, M., **Cristalização**, São Carlos, Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2001.

NÝVLT, J., SOHNEL, *et al.* **The kinetics of industrial crystallization**, Academia Prague, 1985.

PERRY, R. H., GREEN, D.W., **Perry's chemical engineer's handbook**, 7^a ed., McGraw-Hill, 1997.

SANDLER, S. I., **Chemical and engineering thermodynamics**, 2^a ed., Cingapura, John Wiley & Sons, 1989.

TAMAS, R., **Preparation of pure fumaric acid**, GB 2,207,915, 15 fev. 1989.

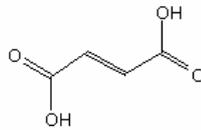
TERUAKI, Y., **Production of fumaric acid**. JP 3,271,247, 03 dez. 1991.

TRIVEDI, B.C., CULBERTSON, B.M., **Maleic anhydride**, Nova Iorque, Plenum Press, 1982.

Anexos

Anexo A: Propriedades do ácido fumárico

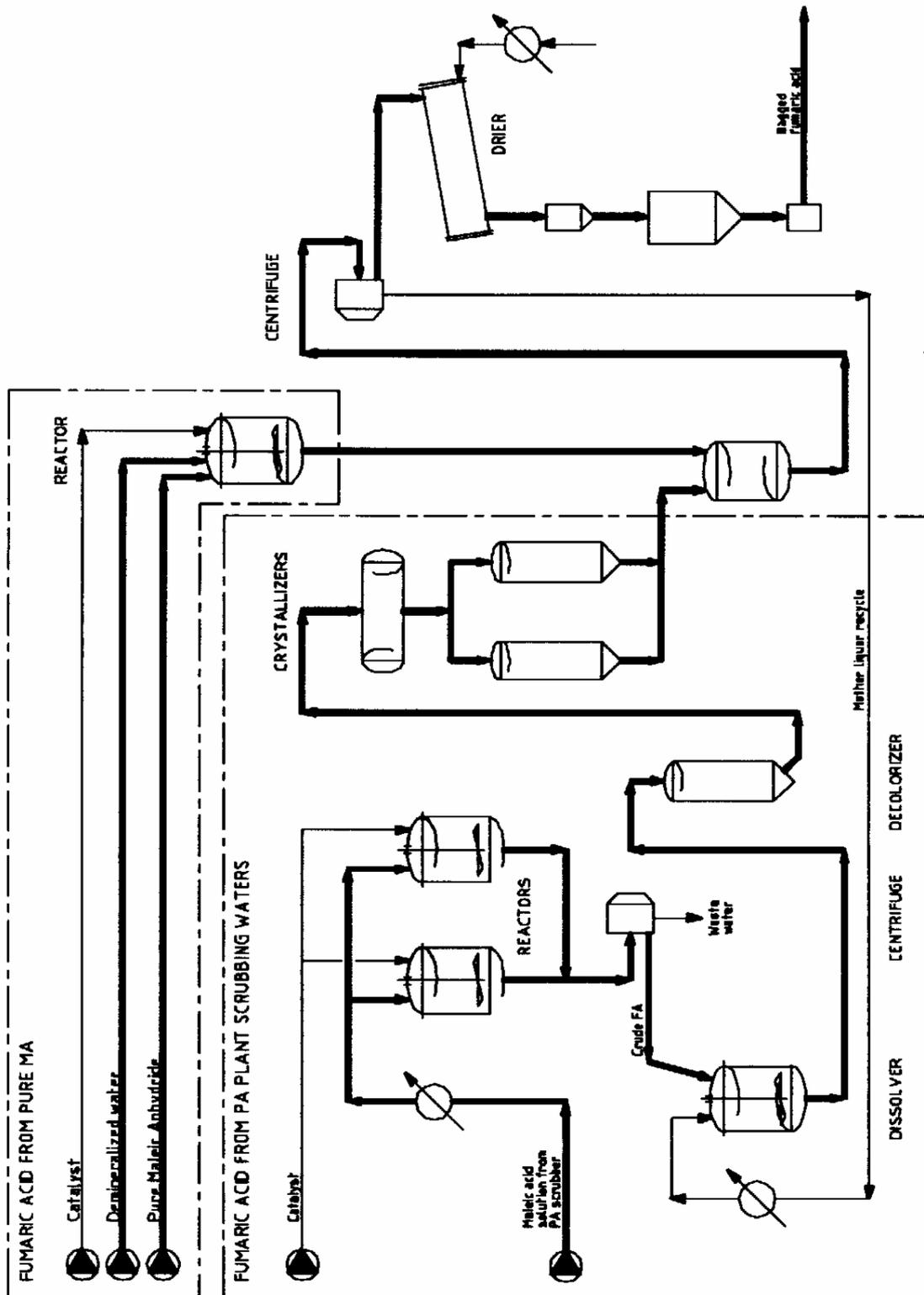
Fórmula:	C ₄ H ₄ O ₄
Sinônimos:	ácido trans-butenodióico, ácido trans 1,2 etileno dicarboxílico, ácido alomaleico
Peso molecular:	116,07
Número de registro CAS:	110-17-8
Estrutura química:	



Ponto de fusão:	287 °C
Solubilidade em água a 20°C :	0,005 kg/kg solvente
Solubilidade em álcool a 20°C :	0,058 kg/kg solvente
Solubilidade em éter a 20°C :	0,007 kg/kg solvente
densidade do sólido:	1640 kg/m ³
sistema cristalino	monoclínico

Anexo B: Representação do processo de obtenção de ácido fumárico. Figura obtida no site abaixo, acessado em 25/04/05.

<http://www.lonza.com/group/en/technologies/chemplatforms/additives/fumaric.html>



Anexo C: Exemplo de seqüência de resfriamento – interface do software WinRCLM.

The screenshot displays the WinRCLM software interface for editing a process sequence. The main workspace is titled 'Phase group 1' and contains four phases:

- Phase 1: Initial phase**: Tj mode, End value: 30,0000 °C, Duration: 000:00:06 hhh:mm; End value: 500,000 rpm, Duration: 000:00:06 hhh:mm.
- Phase 2: Aquecimento/Dissolução**: Tr mode, End value: 88,0000 °C, Duration: 000:45:00 hhh:mm; Waiting time 000:10:00 hhh; Waiting time 000:46:38 hhh.
- Phase 3: Resfriamento**: Tr mode, End value: 30,0000 °C, Duration: 000:58:00 hhh:mm.
- Phase 4: End phase**: Tj mode, End value: 30,0000 °C, Duration: 000:00:06 hhh:mm; End value: 100,000 rpm, Duration: 000:00:06 hhh:mm.

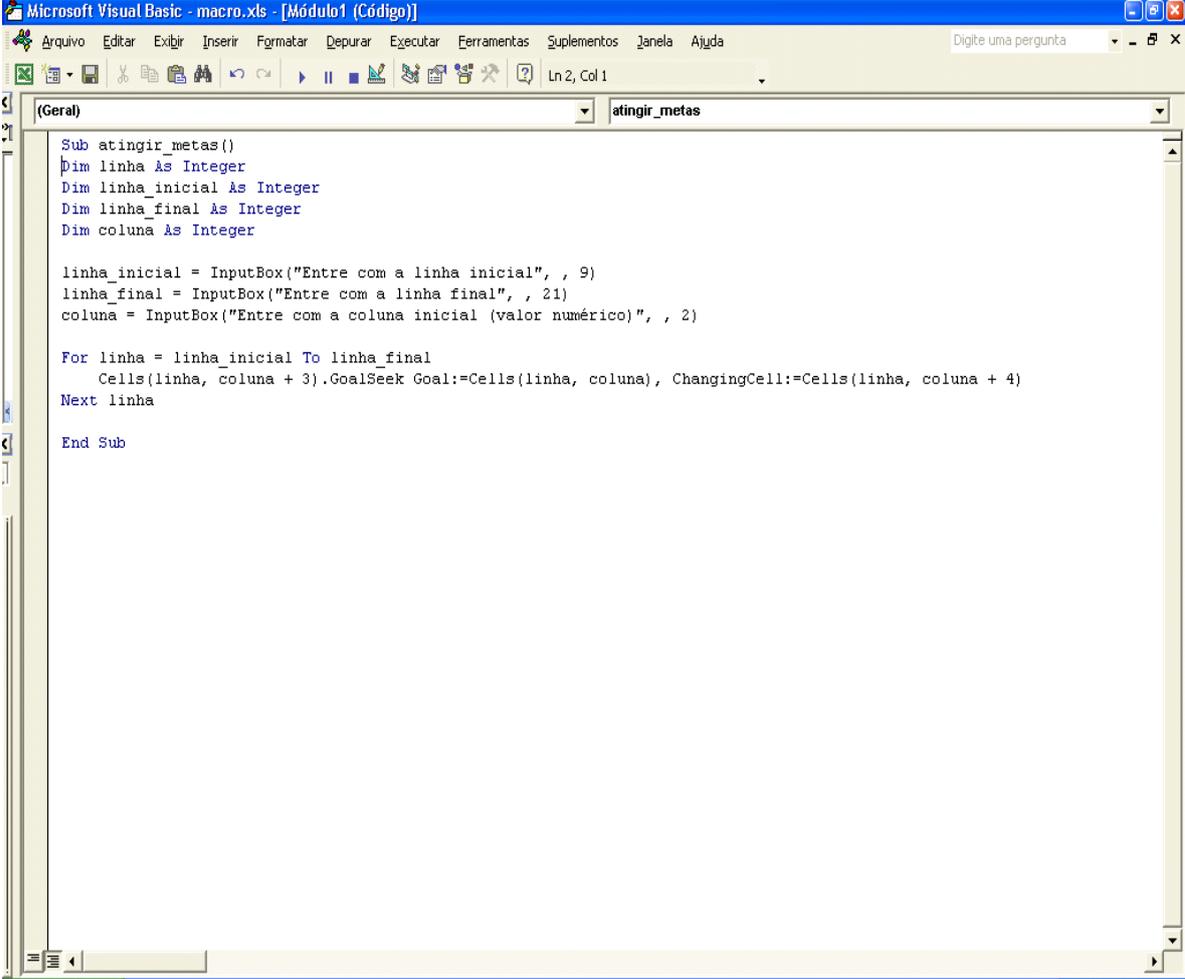
The status bar at the bottom indicates 'Editing method' and the date '25/10/2005'.

The 'Temperature control (Action ID 83)' dialog box contains the following settings:

- Name:** [Empty field]
- Control mode:**
 - Tr mode
 - Tj mode
 - Distillation mode
 - Crystallization mode
- Predicted course of the Tr curve:**
 - Start value: 30,0000 °C
 - Max. slope: 1,28889 K/min
 - Graph showing a linear increase from 30 °C at 000:00:00 to 88 °C at 000:45:00.
- Control:**
 - Duration: 000:45:00 hhh:mm:ss
 - Rate: 1,28889 K/min
 - Hold actual value
 - Nonlinear Tr curve
 - End value: 88,0000 °C
- Safety limits:**
 - Tj oit: min: -33,0000 °C, max: 233,0000 °C
 - Tj: min: -30,0000 °C, max: 230,0000 °C
 - Tr: min: -30,0000 °C, max: 230,0000 °C
 - Tsafe: 20,0000 °C
- Termination condition:**
 - Variable: Undefined
 - Comparison operator: >
 - Comparison value: 0,00000

Buttons: OK, Cancel, Help

Anexo D: Macro utilizado para os cálculos de z.



The image shows a screenshot of the Microsoft Visual Basic editor window. The title bar reads "Microsoft Visual Basic - macro.xls - [Módulo1 (Código)]". The menu bar includes "Arquivo", "Editar", "Exibir", "Inserir", "Formatar", "Depurar", "Executar", "Ferramentas", "Suplementos", "Janela", and "Ajuda". The toolbar contains various icons for file operations, editing, and execution. The main text area displays the following VBA code:

```
Sub atingir_metas()  
Dim linha As Integer  
Dim linha_inicial As Integer  
Dim linha_final As Integer  
Dim coluna As Integer  
  
linha_inicial = InputBox("Entre com a linha inicial", , 9)  
linha_final = InputBox("Entre com a linha final", , 21)  
coluna = InputBox("Entre com a coluna inicial (valor numérico)", , 2)  
  
For linha = linha_inicial To linha_final  
    Cells(linha, coluna + 3).GoalSeek Goal:=Cells(linha, coluna), ChangingCell:=Cells(linha, coluna + 4)  
Next linha  
  
End Sub
```

Anexo E: Determinação do fator de forma

Para a determinação do fator de forma, utilizou-se o software IMAGE PLUS para análise das imagens. O critério para seleção das amostras foi analisar todas as frações de tamanho obtidas para ensaios de mesma velocidade e mesma concentração. A tabela E.1 mostra os resultados obtidos.

Tabela E.1: Resultados fornecidos pelo software IMAGE PLUS para a determinação do fator de forma.

Ensaio		1D	2D	3D	4D	3A	3B	3C	média
Aspecto	média	1,203	1,242	1,308	1,231	1,204	1,228	1,250	1,238
	desvio	0,109	0,144	0,171	0,173	0,110	0,151	0,148	0,144

Para os cálculos, o software assume as seguintes hipóteses:

1. as dimensões a e b são equivalentes (figura E1);
2. o cristal está apoiado sobre as faces a e b;
3. o tamanho b é a abertura da peneira

O aspecto medido pelo software é proporcional ao k_v , pois é a relação entre os dois maiores tamanhos do cristal. A figura E.1 ilustra as medidas consideradas.

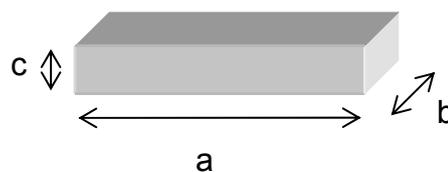


Figura E.1: Medidas consideradas no aspecto de um cristal.

O aspecto mede a relação entre os dois maiores tamanhos do cristal, pois considera que essa seja sua posição de equilíbrio, logo,

$$\text{aspecto} = \frac{a}{b} \quad (\text{E.1})$$

O volume de uma partícula é dado por:

$$V = a.b.c \quad (E.2)$$

Se $b = L_{peneira}$ e $b = c$, então

$$V = a.L^2 \quad (E.3)$$

Substituindo (E.1) em (E.3):

$$V = \text{aspecto}.L^3, \quad (E.4)$$

logo

$$\text{aspecto} \sim K_V \quad (E.5)$$

A figura E.2 apresenta uma foto utilizada para a análise das imagens.

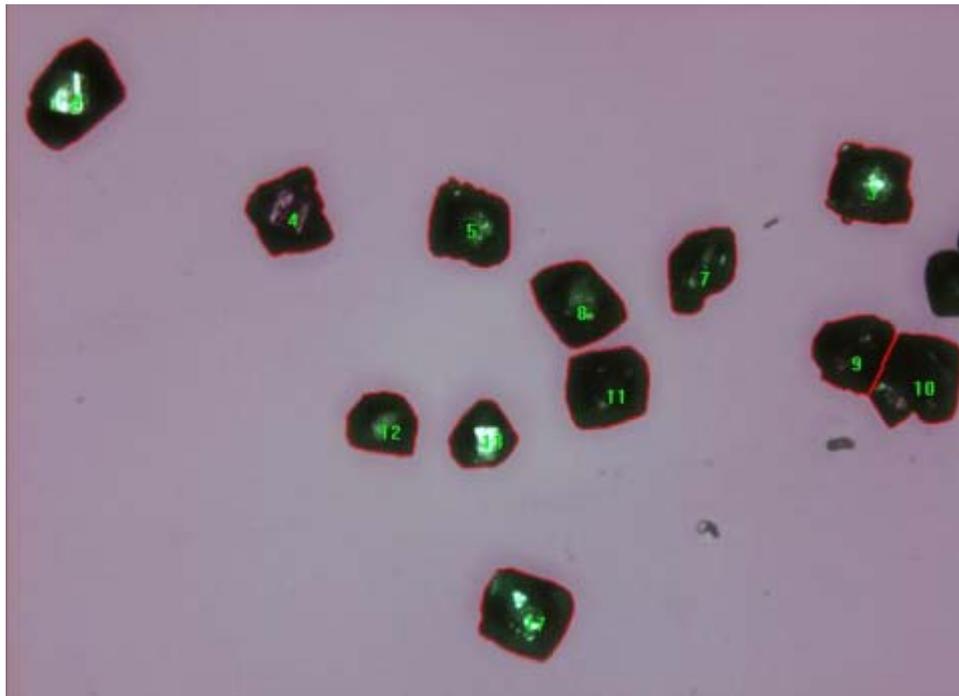


Figura E.2: Cristais de ácido fumárico utilizados para a determinação do fator de forma. O software faz a seleção dos objetos e a medida das dimensões largura e comprimento.

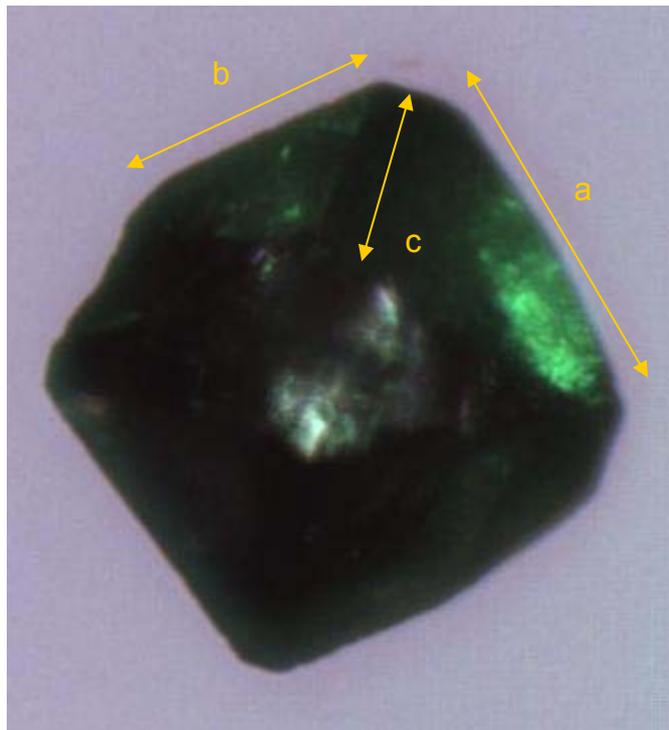
Para confirmar os dados fez-se a determinação do fator de forma pela pesagem de cristais. Nesse caso, o valor k_v é dado pela equação (E.6). Os resultados são apresentados na tabela E.2.

$$k_v = \frac{\text{massa pesada}}{n \circ \text{cristais} \cdot \rho \cdot L^3} \quad (\text{E.6})$$

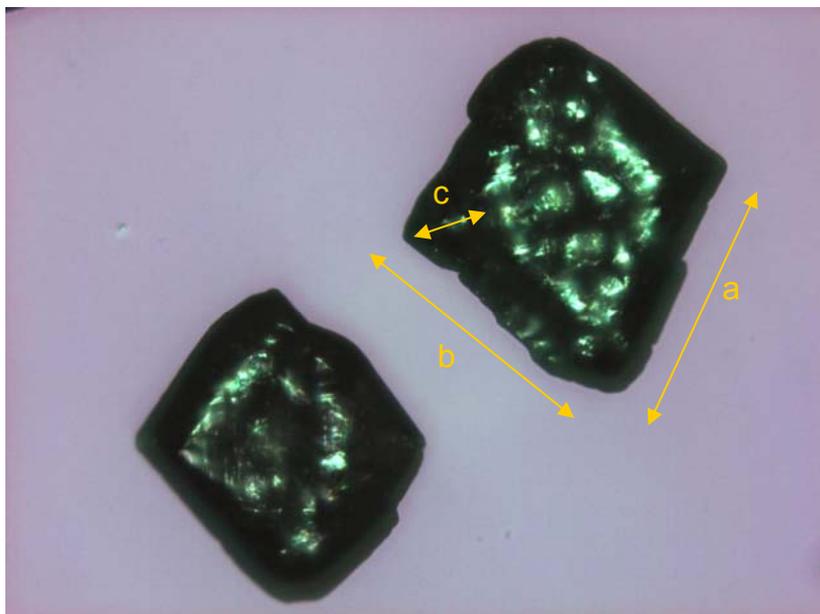
Tabela E.2: Determinação do fator de forma pela pesagem dos cristais.

Amostra	no. de cristais	massa cristais (g)	L (mm)	k_v
1A	50	0,0040	0,420	0,658
4D	80	0,0024	0,300	0,678
2B	50	0,0072	0,500	0,702
média				0,679

O valor médio obtido nesse caso foi de 0,679, aproximadamente a metade do valor obtido com os dados da tabela E.1, o que induz a pensar que a dimensão c é aproximadamente a metade da dimensão b . Na figura E.3 (a) e (b) são mostrados alguns cristais destacando essas dimensões.



(a) 210 μm



(b) 350 μm

Figura E.3: Cristais de ácido fumárico utilizados para a determinação do fator de forma. (a) cristais retidos na peneira com abertura de 210 μm ; (b) cristais retidos na peneira com abertura de 350 μm .

Para esse trabalho adotou-se o fator de forma como sendo 1,2, valor obtido pela análise de imagens.

Anexo F: Determinação da curva de solubilidade

A determinação da curva de solubilidade foi feita pelo método apresentado por NÝVLT (1985), no qual a solução é aquecida até o desaparecimento de todo o sólido, resfriada até o aparecimento de alguns núcleos, mantida nessa temperatura por alguns minutos para estabilizar o meio e depois reaquecida a uma velocidade de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até o desaparecimento de todos os núcleos visíveis presentes.

Os resultados obtidos experimentalmente e os da literatura (MULLIN, 2001) são apresentados na tabela F.1.

Tabela F.1: Solubilidade do ácido fumárico.

Concentração (g/100g de água)	2,30	3,75	5,20	6,35	7,50
Temperatura (MULLIN, 2001) ($^{\circ}\text{C}$)	60	70	80	85	90
Temperatura (experimental) ($^{\circ}\text{C}$)	60,6	70,7	80,5	85,17	90,40

A figura F.1 mostra uma comparação entre os dados experimentais e da literatura.

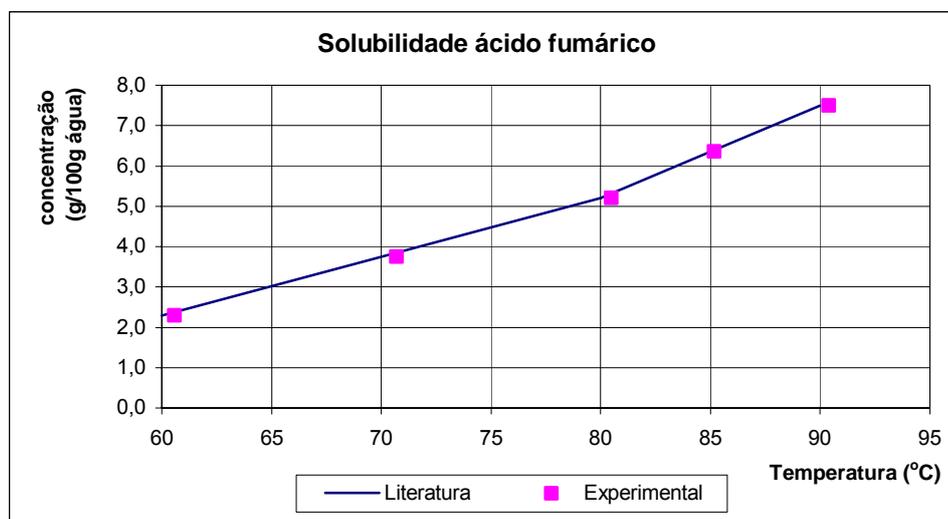


Figura F.1: Solubilidade do ácido fumárico, comparação com valores experimentais.

Devido à pequena diferença encontrada entre os valores experimentais e da literatura, optou-se pela utilização dos valores apresentados por MULLIN (2001), devido à dificuldade de visualização dos núcleos na solução, o que leva a erros nas medidas.

Anexo G: Tratamento dos dados obtidos para $L_N = 0$ através da linearização da distribuição granulométrica.

A tabela G.1 mostra os valores obtidos quando os dados foram tratados pelo coeficiente linear da reta obtida com a linearização da distribuição granulométrica para $L_N = 0$.

Tabela G.1: Resultados obtidos para $L_N = 0$.

Ensaio	Coef angular 1/(Gtc)	$G \times 10^8$ (m/s)	N_N (# / m ³ .s)	$B_N \times 10^{13}$	L_m calc. (μ m)	L_m exper. (μ m)	Erro (%)
1A	8,612	2,739	858.170	3,643	365	348	4,98
2A	9,708	3,095	1.017.726	3,723	322	309	4,15
3A	11,531	3,358	1.469.613	3,250	284	260	9,39
4A	8,806	2,945	828.155	4,004	346	341	1,46
1B	7,688	2,046	406.734	4,233	388	390	0,56
2B	8,954	2,195	527.461	3,895	343	335	2,48
4B	7,575	2,214	341.722	5,077	369	396	6,86
1C	7,454	4,248	746.471	6,136	350	402	13,01
2C	9,245	4,346	1.176.762	4,801	309	325	4,97
3C	11,996	4,317	2.239.567	3,257	273	250	9,30
4C	9,386	3,692	1.332.632	3,788	331	320	3,51
1D	8,345	5,817	1.598.416	5,361	329	360	8,67
2D	10,329	5,984	2.566.365	4,163	290	290	0,05
3D	13,169	6,085	4.534.107	3,026	256	228	12,24
4D	12,767	4,181	6.395.055	-	-	-	-

A figura G.1 mostra a concordância dos tamanhos médios calculados e a tabela G.2 os parâmetros cinéticos obtidos.

Tabela G.2: Parâmetros cinéticos obtidos para $L_N = 0$.

B_N	$4,168 \cdot 10^{-13}$
g/n	0,5914
m	5,3148
c	0
g	3,6793
n	6,2213

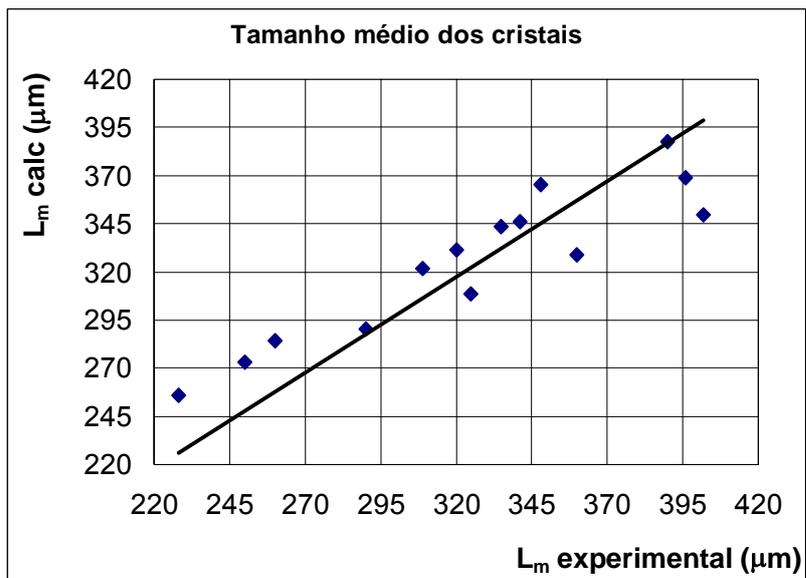


Figura G.1: Comparação entre os tamanhos médios experimentais e calculados para $L_N = 0$.

Anexo H: Tratamento dos dados obtidos para $L_N \neq 0$ através da linearização da distribuição granulométrica.

As tabelas H.1 e H.2 mostram os valores obtidos quando os dados foram tratados pelo coeficiente linear da reta obtida com a linearização da distribuição granulométrica para $L_N \neq 0$.

Tabela H.1: Resultados obtidos para $L_N \neq 0$.

Ensaio	Coef angular 1/(Gtc)	L_N (μm)	$z_N \times 10^3$	$f(z_N)$	$G \times 10^8$ (m/s)	N_N (# / $\text{m}^3 \cdot \text{s}$)
1A	10,942	129	1,412	1,001	5,905	4.808.144
2A	11,077	74	0,820	1,001	7,661	4.254.078
3A	12,406	42	0,521	1,001	8,601	5.012.474
4A	10,255	84	0,861	1,001	7,281	3.753.273
1B	9,308	105	0,977	1,001	4,875	2.083.249
2B	10,227	74	0,757	1,001	5,355	2.197.131
4B	9,467	119	1,127	1,001	5,170	1.941.356
1C	8,406	68	0,572	1,001	10,142	2.895.914
2C	10,391	67	0,696	1,001	9,959	4.369.591
3C	13,862	79	1,095	1,001	8,821	8.052.078
4C	11,600	115	1,334	1,001	8,439	7.089.433
1D	9,651	82	0,791	1,001	13,498	6.654.051
2D	11,940	80	0,955	1,001	13,433	10.094.806
3D	15,060	75	1,130	1,001	13,747	17.631.945
4D	14,969	75	1,123	1,001	10,020	29.183.902

Tabela H.2: Valores obtidos para B_N e tamanho médio.

Ensaio	$B_N \times 10^{12}$	L_m calc. (μm)	L_m exper. (μm)	Erro (%)
1A	2,406	391	403	4,98
2A	2,611	365	345	4,15
3A	2,101	340	284	9,39
4A	3,069	378	377	1,46
1B	3,242	413	427	0,56
2B	2,702	389	367	2,48
4B	3,203	411	436	6,86
1C	5,556	384	424	13,01
2C	3,356	359	355	4,97
3C	1,645	337	296	9,30
4C	2,445	366	374	3,51
1D	4,558	359	393	8,67
2D	2,779	336	332	0,05
3D	1,614	311	274	12,24
média	2,949	-	-	5,8

A figura H.1 mostra a concordância dos tamanhos médios calculados com os obtidos experimentalmente e a tabela H.3 os parâmetros cinéticos obtidos.

Tabela H.3: Parâmetros cinéticos obtidos para $L_N \neq 0$.

B_N	$2,949.10^{-12}$
g/n	0,5856
m	5,3148
c	0
g	3,6662
n	6,2607

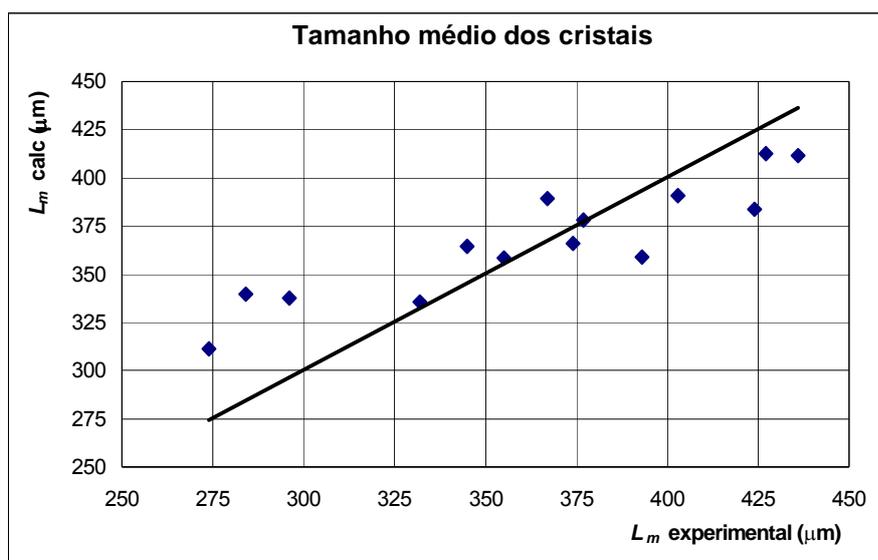


Figura H.1: Comparação entre os tamanhos médios experimentais e calculados para $L_N \neq 0$.

Anexo I: Tabelas das distribuições granulométricas dos ensaios.

Tabela I.1: Distribuição granulométrica dos ensaios.

Abertura peneira (mm)	Ensaio 1A		Ensaio 1B		Ensaio 1C		Ensaio 1D	
	xi (%)	xi (acum.)						
1,410								
1,000	2,554	2,554	4,846	4,846	5,137	5,137	2,749	2,749
0,850	2,237	4,791	5,033	9,879	11,134	16,271	5,944	8,692
0,710	1,808	6,600	2,796	12,675	3,923	20,194	3,343	12,036
0,600	10,943	17,543	12,358	25,033	6,819	27,013	8,432	20,468
0,500	11,130	28,673	10,289	35,322	5,959	32,972	8,952	29,421
0,420	43,997	72,670	40,410	75,732	32,318	65,290	35,736	65,156
0,350	13,591	86,260	11,240	86,971	11,265	76,555	9,584	74,740
0,300	7,942	94,202	6,449	93,420	10,742	87,297	10,791	85,531
0,250	3,374	97,576	3,299	96,719	7,641	94,937	6,909	92,441
0,210	1,920	99,497	2,032	98,751	3,251	98,188	5,275	97,715
0,180	0,242	99,739	0,410	99,161	0,560	98,748	0,483	98,198
0,150	0,168	99,907	0,634	99,795	0,915	99,664	1,244	99,443
0,106	0,093	100,000	0,205	100,000	0,318	99,981	0,557	100,000
0,088	-	-	-	-	0,019	100,000	-	-
0								

x_i = porcentagem de massa retida na peneira correspondente.

Tabela I.1: Distribuição granulométrica dos ensaios (continuação).

Abertura peneira (mm)	Ext_finos		Ext_agl.		EK1		EK2		Otim	
	xi (%)	xi (acum.)	xi (%)	xi (acum.)	xi (%)	xi (acum.)	xi (%)	xi (acum.)	xi (%)	xi (acum.)
1,410	-	-	0,176	0,176	-	-	-	-	-	-
1,190	-	-	2,263	2,440	-	-	-	-	-	-
1,000	-	-	25,514	27,954	2,725	2,725	3,347	3,347	8,982	8,982
0,850	-	-	29,248	57,202	2,539	5,265	2,603	5,950	34,582	43,564
0,710	-	-	6,232	63,433	1,022	6,287	1,190	7,140	8,800	52,364
0,600	0,255	0,255	10,582	74,015	6,101	12,388	6,991	14,132	25,527	77,891
0,500	0,425	0,680	5,379	79,394	7,371	19,758	7,438	21,569	6,945	84,836
0,420	4,337	5,017	11,875	91,270	38,092	57,851	35,924	57,493	9,745	94,582
0,350	6,207	11,224	1,969	93,239	11,768	69,619	11,454	68,948	1,382	95,964
0,300	3,997	15,221	1,352	94,591	11,397	81,016	12,495	81,443	0,945	96,909
0,250	7,568	22,789	1,117	95,708	8,455	89,470	9,148	90,591	0,618	97,527
0,210	21,854	44,643	1,058	96,767	4,955	94,426	5,318	95,909	0,509	98,036
0,180	2,721	47,364	0,382	97,149	1,177	95,602	0,967	96,876	0,218	98,255
0,150	21,769	69,133	1,117	98,266	2,787	98,390	1,934	98,810	0,400	98,655
0,106	26,446	95,578	1,293	99,559	1,456	99,845	0,967	99,777	0,727	99,382
0,088	4,422	100,000	0,441	100,000	0,155	100,000	0,149	99,926	0,291	99,673
0	-	-	-	-	-	-	0,074	100,000	0,327	100,000

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)