

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Juliana Lobo Pappa

**Estudo do efeito das condições operacionais na cristalização
contínua do clorato de sódio em escala industrial**

**São Paulo
2009**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Juliana Lobo Pappa

Estudo do efeito das condições operacionais na cristalização contínua
do clorato de sódio em escala industrial

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

Data da aprovação: ____/____/____

Prof. Dr. Silas Derenzo (Orientador)

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do
Estado de São Paulo

Membros da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silas Derenzo (Orientador)

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Prof. Dr. Rodrigo Condotta (Membro)

FEI – Faculdade de Engenharia Industrial

Prof. Dr. Marco Giulietti (Membro)

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Juliana Lobo Pappa

Estudo do efeito das condições operacionais na cristalização contínua
do clorato de sódio em escala industrial

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

Área de concentração: Desenvolvimento e
otimização de processos industriais

Orientador: Prof. Dr. Silas Derenzo

São Paulo
Maio/2009

Ficha Catalográfica

Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

P218e Pappa, Juliana Lobo
Estudo do efeito das condições operacionais na cristalização contínua do clorato de
sódio em escala industrial. / Juliana Lobo Pappa. São Paulo, 2009.
168p.

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. Silas Derenzo

1. Cristalizador industrial 2. Clorato de sódio 3. Cristalização contínua 4. Tese I.
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de
Ensino Tecnológico II. Título

09-31

CDU 66.065.5(043)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade, saúde e proteção.

Ao Gustavo, pelo enorme apoio e amor. Você foi fundamental para que eu conseguisse chegar até aqui. Meu muito obrigada pela presença e paciência constante! Obrigada por ser meu gerente de projeto, me cobrar datas e empenho. Por fazer as muitas noites e fins de semana de trabalho mais felizes. Obrigada por me fazer o almoço, cuidar da casa, fazer as compras, tudo sempre com muito carinho e um sorriso enorme! Te amo a cada dia mais.

A meus pais, que sempre me ensinaram o valor do conhecimento e a importância de aprender e estudar, sempre. Amo vocês.

Às minhas queridas irmãs Gi e Line, que, mesmo longe, sempre me apoiaram e inspiraram.

À minha vó querida, que sempre se preocupou muito e rezou por mim nas minhas idas e vindas a São Paulo.

A meu querido vô, de quem eu sinto tanta saudade, e sempre me ensinou o valor do trabalho e das oportunidades. Neste dia com certeza ele estaria muito orgulhoso!

À Léia, Jéssica, Alexandre, Danilo e Cauãzinho, que fazem minha família ser tão querida.

À família Kasprzak, pelo interesse e preocupação.

À Eka Chemicals do Brasil e a todos que trabalham lá e que de alguma forma me ajudaram. E foram muitos. Ao Dieter, Pablo e Sr. Germano, pela oportunidade e pelo apoio financeiro. Ao Maurício e Rigolo, pelo apoio, interesse e ajuda com materiais, curvas de bomba, informações de equipamentos, medições. Ao Aremil e Celso, pela confiança, por permitir que eu “brincasse” na planta, fazendo meus testes nos fins de semana. Ao Betão, Duvidoso, Edson e Zé de Jesus, pelo apoio no painel e por me agüentarem e me ajudarem durante os longos dias de teste, muitas vezes consertando “os probleminhas” durante e depois dos testes. Ao Divaldo, Eduardo, Emerson, Gerson, Lulu, Marcelinho, Orlando, Rafael, Robertinho e Roger, pela ajuda nas operações de área, pelo liga e desliga da centrífuga de clorato, pelas muitas amostras coletadas, ferramentas emprestadas, e que estavam sempre prontos e dispostos a ajudar. Obrigada meninos! Um obrigado especial ao Zé Piccolo, pelo

esforço e enorme ajuda nas muitas análises realizadas nos sábados e domingos, até tarde. Valeu Zé!

À Shirley, minha companheira de mestrado, que fez as aulas mais divertidas e os trabalhos mais agradáveis. Obrigada também pela enorme ajuda no trabalho, pelo capricho e tempo despendido para tirar as fotos de tantos cristais! Meu muito obrigado Shirley!

Às meninas da Eka, Bia, Carmen, Cris, Dani, Érica, Fabi, Flavinha, Kellen e Simone, pelo apoio moral e torcida geral!

Às minhas amigas queridas Michele, Regi e Ver, que mesmo à distancia, estão sempre presentes.

Ao meu orientador Silas, por, além da valorosa ajuda, ter sido sempre atencioso e compreensivo e estar sempre de bom humor, pronto para me atender. Ao Giulietti e Marcelo Seckler, pelas opiniões e sugestões no trabalho.

RESUMO

Embora nos últimos anos a cristalização tenha se desenvolvido significativamente, até o momento, não se pode esperar que o projeto e a operação de cristalizadores industriais possam ser feitos unicamente com base em medidas de laboratório, devido à complexidade dos sistemas de cristalização. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é estudar os parâmetros de controle mais importantes na operação de um cristalizador industrial contínuo de clorato de sódio, por meio de experimentos realizados diretamente no ambiente industrial. Este cristalizador, que opera em regime contínuo é do tipo DTB, que é, ao mesmo tempo, do tipo evaporativo e com resfriamento por vácuo, sem classificação de cristais (não possui “perna” de elutriação) e com remoção e dissolução de cristais finos, feita por meio de um trocador de calor do tipo placas.

As variáveis de estudo analisadas foram a vazão de recirculação que passa pelo trocador de finos do cristalizador e o tempo de residência. Foi analisado como a distribuição de tamanho de cristais responde à modificação destes dois parâmetros.

Pela distribuição cumulativa baseada no número de cristais foi possível verificar que o cristalizador industrial em estudo segue o modelo teórico do cristalizador tipo MSMPR-R.

Foi verificado um efeito significativo no diâmetro de corte, tamanho médio dos cristais e taxa de crescimento, frente às mudanças na vazão de destruição de finos. Já para modificações no tempo de residência, esse efeito não é determinante e algumas considerações são levantadas. Os valores das taxas de crescimento para o clorato de sódio foram calculados e comparados com as taxas já conhecidas.

Os processos subsequentes à cristalização foram avaliados e observou-se uma redução no tamanho médio do cristal de aproximadamente 20%. A centrífuga reduz o tamanho do cristal, em média, 10% mais que o filtro mesa. Fotos dos cristais confirmam os resultados, nas quais se verifica que os cristais separados na centrífuga são mais desgastados e com as faces irregulares, quando comparados aos obtidos no filtro mesa.

Palavras-chaves: cristalizador industrial, clorato de sódio, DTB, MSMPR, destruição de finos, tempo de residência, cinética de cristalização, crescimento cristalino.

ABSTRACT

Study of the operational conditions effects in the continuous crystallization of sodium chlorate in industrial scale

Despite of the significant crystallization development during the last years, it is not possible to do the design and to define the operational parameters of industrial crystallizers based only in laboratory measurements, due to the crystallization systems complexity. In this scenario, the objective of this work is to study the more important control parameters in the operation of a continuous sodium chlorate industrial crystallizer, by performing experiments directly in the industrial environment. The crystallizer works in continuous operation and it is a DTB type, being at the same time, evaporative and with vacuum cooling, without crystals classification (it does not have elutriation leg) and with fines removal, using one plate heat exchanger to fines dissolution.

The analyzed variables were the recirculation flow that passes through the heat exchanger and the residence time. It was verified how the crystal size distribution reacts when one of these two parameters are changed.

Based on the cumulative population density it was possible to verify that the industrial crystallizer follows the theoretical model MSMPR-R.

It was verified a significant effect in the particle cut size, median crystal size and growth rate when the fines destruction flow were modified. Considering the residence time changes this effect is not determinative and some considerations are discussed. The values for the sodium chlorate growth rates were calculated and compared with known values.

The crystallizer downstream process was evaluated and it was observed a reduction in the median crystal size of approximately 20%. The centrifuge reduces the crystal size, in average, 10% more than the table filter. Crystal images confirmed the results and it is possible to see that the crystals separated in the centrifuge are rougher and have more irregular faces, when compared to the ones obtained in the table filter.

Key words: industrial crystallizer, sodium chlorate, DTB, MSMPR, fines destruction, residence time, crystallization kinetic, crystal growing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Solubilidade do clorato de sódio em água	22
Figura 2.2	Curva normalizada de solubilidade do clorato e cloreto de sódio (EKA, 2005)	22
Figura 2.3	Esquema do processo de produção do clorato de sódio	24
Figura 2.4	Esquema das reações desejadas que ocorrem na célula	25
Figura 2.5	Regiões de Supersaturação (COSTA, 2006)	27
Figura 2.6	Caminhos para a supersaturação (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001)	28
Figura 2.7	Cristais com diferentes hábitos e morfologias. (a) Mesma morfologia, hábitos diferentes. (b) Mesmo hábito, morfologias diferentes. (RANDOLPH e LARSON, 1988)	30
Figura 2.8	Forma cúbica típica de um cristal de clorato de sódio. (PATIENCE e RAWLINGS, 1991)	30
Figura 2.9	Distribuições acumuladas e de densidade (JONES, 2002)	35
Figura 2.10	Processo de formação do cristal. (LACMANN; HERDEN; MAYER, 1999)	39
Figura 2.11	Crescimento dos cristais de clorato de sódio (HARDING <i>et al.</i> , 1992)	40
Figura 2.12	Crescimento e tamanho inicial do clorato de sódio (HARDING <i>et al.</i> , 1992)	41
Figura 2.13	Diagrama esquemático do cristalizador DTB (PERRY e GREEN, 1999)	44
Figura 2.14	Balanço geral do cristalizador (GIULIETTI <i>et al.</i> , 2001)	45
Figura 2.15	Balanço populacional para o cristalizador MSMPR (GIULIETTI <i>et al.</i> , 2001)	46
Figura 2.16	Ordens cinéticas de nucleação e crescimento para um cristalizador MSMPR contínuo. (MULLIN, 1993)	47
Figura 2.17	Curvatura de $\ln n_0$ versus L – dependência na região de cristais pequenos (NÝVLT <i>et al.</i> , 1985)	48
Figura 2.18	Esquema do MSMPR Modelo R (BERMINGHAM <i>et al.</i> , 2002)	52

Figure 2.19 Gráfico de $\ln n$ versus L para um cristalizador com destruição de finos (PERRY e GREEN, 1999)	54
Figura 2.20 Efeito dos processos subsequentes à cristalização (JONES, 2002)	61
Figura 3.1 Fluxograma simplificado do sistema de cristalização e processos subsequentes em estudo	63
Figura 3.2 Vista do topo do cristalizador ligado ao condensador	64
Figura 3.3 Vista do corpo e fundo do cristalizador	64
Figura 3.4 Trocador de calor cristalizador para destruição de finos	65
Figura 3.5 Sistema de separação dos cristais: rosca desaguidora e filtro mesa	66
Figura 3.6 Detalhes do filtro mesa	67
Figura 3.7 Desenho do cristalizador	68
Figura 3.8 Diagrama esquemático das tubulações de circulação e transbordo do cristalizador, visto de cima	69
Figura 3.9 Agitador com 3 pás do tipo <i>propeller</i>	69
Figura 3.10 Curva da bomba de destruição de finos P-2202	74
Figura 4.1 Diagrama esquemático para o balanço de massa e energia no sistema de cristalização	88
Figura 4.2 Distribuição diferencial e cumulativa para os experimentos 1 a 4	101
Figura 4.3 Distribuição diferencial e cumulativa para os experimentos 5 a 7	102
Figura 4.4 Foto dos cristais de clorato de sódio no microscópio (aumento 10x)	106
Figura 4.5 Foto dos cristais de clorato de sódio no microscópio (aumento 20x)	106
Figura 4.6 Distribuição diferencial do número de cristais, identificando faixa de finos e grossos para o experimento 1	107
Figura 4.7 Gráfico $\ln n(L)$ versus L para verificação do modelo teórico – experimentos 1 a 4	109
Figura 4.8 Gráfico $\ln n(L)$ versus L para verificação do modelo teórico – experimentos 5 a 7	110

Figura 4.9	Variação do diâmetro de corte com a vazão de remoção de finos	113
Figura 4.10	Variação do tamanho médio com a vazão de remoção de finos	114
Figura 4.11	Variação do tamanho médio com a vazão de remoção de finos e tempos de residência	115
Figura 4.12	Tendência linear do tamanho médio com a vazão de remoção de finos, considerando tempos de residência similares	115
Figura 4.13	Variação da concentração de finos no transbordo com vazão de remoção de finos	116
Figura 4.14	Variação da taxa de crescimento com a vazão de remoção de finos	117
Figura 4.15	Variação da taxa de crescimento com a vazão de remoção de finos, considerando tempos de residência similares	118
Figura 4.16	Variação do tamanho médio com o tempo de residência	119
Figura 4.17	Variação da concentração de finos no transbordo com o tempo de residência	119
Figura 4.18	Variação da taxa de crescimento com o tempo de residência	120
Figura 4.19	Gráfico de $\ln n_0$ versus $\ln G$	121
Figura 4.20	Distribuição cumulativa de massa ao longo das operações subsequentes	124
Figura 4.21	Distribuição diferencial de massa ao longo das operações subsequentes	124
Figura 4.22	Redução dos tamanhos médios ao longo do processo de separação	125
Figura 4.23	Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 6,7x)	126
Figura 4.24	Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 10x)	127
Figura 4.25	Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 20x)	128
Figura 4.26	Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 45x)	129
Figura 4.27	Forma de tetraedro e octaedro	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades físico-químicas do clorato de sódio	21
Tabela 2.2	Solubilidade do clorato de sódio em água	21
Tabela 2.3	Dados cristalográficos do clorato de sódio	23
Tabela 2.4	Definições mais utilizadas de tamanho de partícula	31
Tabela 3.1	Características reais da entrada e saída do cristalizador	72
Tabela 3.2	Resumo dos experimentos realizados	73
Tabela 3.3	Vazões da bomba de destruição de finos com a rotação da bomba	75
Tabela 3.4	Parâmetros operacionais do cristalizador monitorados durante os testes	76
Tabela 3.5	Série de peneiras utilizadas para as análises granulométricas	81
Tabela 4.1	Resumo do balanço de massa para o experimento 01	91
Tabela 4.2	Resumo do balanço de massa para o experimento 02	91
Tabela 4.3	Resumo do balanço de massa para o experimento 03	92
Tabela 4.4	Resumo do balanço de massa para o experimento 04	92
Tabela 4.5	Resumo do balanço de massa para o experimento 05	93
Tabela 4.6	Resumo do balanço de massa para o experimento 06	93
Tabela 4.7	Resumo do balanço de massa para o experimento 07	94
Tabela 4.8	Resumo do balanço de massa e teor de finos no transbordo para todos os experimentos	95
Tabela 4.9	Resumo do balanço de energia para o experimento 01	96
Tabela 4.10	Resumo do balanço de energia para o experimento 02	96
Tabela 4.11	Resumo do balanço de energia para o experimento 03	96
Tabela 4.12	Resumo do balanço de energia para o experimento 04	97
Tabela 4.13	Resumo do balanço de energia para o experimento 05	97
Tabela 4.14	Resumo do balanço de energia para o experimento 06	97

Tabela 4.15 Resumo do balanço de energia para o experimento 07	98
Tabela 4.16 Resumo do balanço de energia para todos os experimentos	99
Tabela 4.17 Momentos da distribuição	103
Tabela 4.18 Parâmetros característicos da distribuição	103
Tabela 4.19 Tamanhos médios ponderados	104
Tabela 4.20 Fator forma volumétrico (k_V)	105
Tabela 4.21 Parâmetros característicos do cristalizador em estudo	112
Tabela 4.22 Taxa de crescimento, densidade de núcleos e taxa de nucleação	113
Tabela 4.23 Avaliação do tamanho médio nas etapas subsequentes à cristalização	123

LISTA DE SÍMBOLOS

A_T	área total dos cristais, cm^2
b	ordem da cinética de nucleação
B	taxa de nucleação dos cristais, $\text{cristais}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$
c	concentração da solução, kg/kg de solução, kg/kg de solvente, mol/litro , fração molar
c^*	valor da saturação no equilíbrio em uma dada temperatura, kg/kg de solução, kg/kg de solvente, mol/litro , fração molar
CV	coeficiente de variação da distribuição de partículas, %
E_G	energia de ativação
g	ordem da cinética de crescimento
G	taxa de crescimento do cristal, m/s
i	ordem cinética da cristalização
k_a	fator de forma em área
k_g'	constante que relaciona taxa de crescimento G e a supersaturação σ
k_g^0	constante que relaciona k_g e a temperatura
k_v	fator de forma em volume
L, L_m	tamanho da partícula, média geométrica da distribuição
$\bar{L}$	abertura média das peneiras, cm
$\bar{L}_{1,0}$	tamanho médio baseado no número de cristais, cm
$\bar{L}_{3,2}$	tamanho médio baseado na área de cristais, cm
$\bar{L}_{4,3}$	tamanho médio baseado na massa de cristais, cm
L_F	diâmetro de corte, cm
L_T	comprimento total de cristais, cm^3
$L_{16\%}$	tamanho do cristal que corresponde a 16% da massa na curva cumulativa de distribuição em massa, cm

$L_{50\%}$	tamanho do cristal que corresponde a 50% da massa na curva cumulativa de distribuição em massa, igual a L_m , cm
$L_{84\%}$	tamanho do cristal que corresponde a 84% da massa na curva cumulativa de distribuição em massa, cm
$m(L)$	distribuição da densidade de massa $m(L)$ de cristais com tamanho L
m_0	momento zero da distribuição de cristais, $1/\text{cm}^3$
m_1	primeiro momento da distribuição de cristais, cm/cm^3
m_2	segundo momento da distribuição de cristais, cm^2/cm^3
m_3	terceiro momento da distribuição de cristais, cm^3/cm^3
m_4	quarto momento da distribuição de cristais, cm^4/cm^3
m_5	quinto momento da distribuição de cristais, cm^5/cm^4
M	densidade da suspensão, g/L
$M(L)$	distribuição acumulada da massa de cristais com tamanho L , g/m^3
M_T	massa total de cristais, g
n_0	densidade populacional dos núcleos, $\text{cristais}/\text{m}^4$
N	quantidade de partículas contadas, #
N	grau de agitação do cristalizador
$n(L)$	distribuição da densidade populacional de cristais com tamanho L
$N(L)$	distribuição acumulada do número de cristais com tamanho L , $\text{cristais}/\text{cm}^3$
N_T	número total de cristais por m^3 de suspensão, #
Q_0	vazão de retirada de suspensão, m^3/h
Q_F	vazão volumétrica da corrente de finos, m^3/h
Q_P	vazão volumétrica da corrente de produto, m^3/h
R	taxa de reciclo do cristalizador razão ou grau de supersaturação
T	temperatura da solução, $^{\circ}\text{C}$
V	volume do cristalizador, m^3

V_T	volume total de cristais por m^3 de suspensão
W	massa das partículas, kg
W_X	fração em massa das partículas com tamanho até X , %
X	tamanho adimensional do cristal

Letras gregas

Δc	concentração da força motriz, kg/kg de solução, kg/kg de solvente, mol/litro, fração molar
ε	fornecimento de energia para o cristalizador
σ	supersaturação relativa
ρ	densidade da partícula, g/cm^3
τ	tempo de residência médio dos cristais, h
τ_F	tempo de residência médio dos cristais $< L_F$, h
τ_P	tempo de residência médio dos cristais $> L_F$, h

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Introdução	20
2.2	O clorato de sódio	20
2.3	Descrição geral do processo de produção do clorato de sódio	23
2.3.1	Tratamento de salmoura	24
2.3.2	Eletrólise	25
2.3.3	Cristalização	25
2.3.4	Purificação do hidrogênio	26
2.3.5	Sistema de gases de processo	26
2.4	Aspectos gerais da cristalização	27
2.5	Caracterização do produto cristalino	29
2.5.1	Forma e aparência das partículas	29
2.5.2	Tamanho de partícula	31
2.5.3	Distribuição de tamanho de cristais	33
2.6	Nucleação e crescimento de cristais	36
2.6.1	Nucleação	37
2.6.2	Crescimento	38
2.7	Cristalizadores contínuos	41
2.7.1	Cristalizador DTB	42
2.8	Modelagem matemática do cristalizador contínuo	44
2.8.1	Efeito do tempo de residência	50
2.8.2	Efeito da remoção de finos	52

2.9	Operação e controle de cristalizadores industriais contínuos	55
2.9.1	Operações subsequentes à cristalização	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	Introdução	62
3.2	Cristalizador industrial	62
3.2.1	Descrição do sistema em estudo	62
3.2.2	Detalhamento dos equipamentos em estudo	67
3.2.3	Condições operacionais do cristalizador	71
3.3	Metodologia para realização dos testes no cristalizador industrial	73
3.4	Materiais e metodologia para coleta e tratamento das amostras	78
3.4.1	Materiais utilizados para coleta e tratamento das amostras	78
3.4.2	Metodologia para coleta e tratamento das amostras	78
3.5	Métodos analíticos	80
3.5.1	Determinação da granulometria	80
3.5.2	Determinação da quantidade de finos	81
3.5.3	Determinação da concentração de cloreto	82
3.5.4	Determinação da concentração de clorato	83
3.5.5	Determinação da umidade	85
3.5.6	Fotos dos cristais	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1	Introdução	87
4.2	Resultados	87
4.2.1	Balances de massa e energia	87
4.2.2	Análises granulométricas e parâmetros da distribuição	100
4.2.3	Avaliação do comportamento ideal do cristalizador	107
4.2.4	Avaliação do efeito da destruição de finos	113

4.2.5	Avaliação do efeito do tempo de residência do produto	118
4.2.6	Avaliação da cinética da cristalização	121
4.2.7	Avaliação das etapas subsequentes à cristalização	122
5	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS	136
	ANEXO 1	140
	ANEXO 2	161

1 INTRODUÇÃO

A indústria de clorato de sódio está intimamente ligada ao mercado de branqueamento de celulose, que consome mais de 90% do clorato produzido mundialmente para produzir dióxido de cloro em suas unidades produtivas.

De acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel (Bracelpa), o Brasil é referência internacional nesse setor, por suas práticas sustentáveis. O principal diferencial competitivo é que 100% da produção de celulose e papel no País vem de florestas plantadas, que são recursos renováveis.

A produção nacional de celulose da fibra de eucalipto, que é a especialidade dos produtores brasileiros, cresceu 8,5% em 2008, chegando a 12,8 milhões de toneladas. As empresas do setor exportaram, em 2008, US\$ 5,8 bilhões, o equivalente a 17% do superávit da Balança Comercial Brasileira. Com isso, o País ultrapassou a Suécia no ranking dos maiores produtores mundiais de celulose de todos os tipos e subiu da sexta posição para a quinta posição em termos de capacidade instalada (BRACELPA, 2009).

Para enfrentar a crise mundial, o mercado brasileiro planeja manter as exportações de celulose aos níveis de 2008, ou seja, US\$ 500 milhões mensais. O otimismo se deve à competitividade e à produtividade das empresas brasileiras, que se sobressaem quando comparadas aos principais concorrentes do setor, na Europa e América do Norte, que tem maior custo de produção em relação à madeira e à energia (BRACELPA, 2009).

Com o crescimento do mercado de papel e celulose no Brasil nos últimos anos, houve também crescimento da demanda por químicos utilizados no branqueamento da celulose no país. De acordo com a AET (*The Alliance for Environmental Technology*), os métodos predominantes de branqueamento são o ECF (*elementar chlorine free*) e o TCF (*totally chlorine free*). Dados de 2005 mostram que a pasta ECF corresponde a 85% do mercado mundial de pasta branqueada quimicamente, seguida pelo cloro gás elementar tradicional com aproximadamente 10% enquanto apenas pouco mais de 5% é branqueada pelo processo TCF.

Sendo assim, o mercado de dióxido de cloro, matéria-prima base do método ECF, é bastante extenso. Existem muitos processos de produção de dióxido de cloro para aplicação em escala real; basicamente eles se dividem em duas grandes famílias, uma na qual ele é obtido por oxidação do clorito e outra pela redução do clorato.

Atualmente o processo mais utilizado para geração do dióxido de cloro é por redução do clorato. Por esse motivo, o consumo de clorato tem aumentado e as plantas de produção de clorato de sódio no Brasil têm trabalhado na capacidade máxima de produção. Ainda assim, a produção nacional corresponde a 80% dessa demanda, sendo necessária a importação do restante da Europa e dos Estados Unidos.

O clorato é produzido por eletrólise de uma solução aquosa contendo cloreto (salmoura), conforme a reação geral abaixo:



As matérias-primas são cloreto de sódio (NaCl), água e energia elétrica. Clorato de sódio (NaClO₃) e H₂ são formados no processo de manufatura. O hidrogênio pode ser utilizado como matéria-prima ou combustível. A solução que passa por eletrólise é enviada para um cristalizador, para formar os cristais de clorato de sódio, que são lavados e secos para formar o produto final.

Devido à demanda local do mercado consumidor é fundamental que as plantas de clorato de sódio trabalhem em sua capacidade máxima, o que significa operar acima de sua capacidade nominal. É nessa situação que os gargalos do processo começam a aparecer. Para as plantas de clorato de sódio os gargalos são, em geral, os processos de evaporação de salmoura e cristalização do clorato de sódio. Sendo assim, a operação ótima desses equipamentos (evaporador e cristalizador) tem impacto sobre a quantidade final produzida e o custo de produção. Nessas duas etapas a especificação do produto não está ligada à granulometria mas sim à pureza do cristal.

Na cristalização de clorato de sódio os principais parâmetros relativos à pureza são a umidade e a concentração de cloreto. Embora a granulometria dos cristais não componha a especificação do produto final, é conhecido que o tamanho dos cristais e sua distribuição afetam diretamente a eficiência e o custo dos processos subsequentes à cristalização, como a separação dos cristais do licor mãe, filtração e lavagem dos cristais (SOTOWA *et al*, 2001; JONES, 2002). Para operar o cristalizador de clorato de sódio nas suas condições ótimas, é fundamental conhecer em detalhes o processo de cristalização e os parâmetros de controle mais importantes na operação e controle de um cristalizador. É justamente este cenário de estudo do cristalizador o objetivo do presente trabalho.

A necessidade atual é o conhecimento dos limites das condições operacionais do cristalizador que não comprometam a qualidade do produto e, com isso, obter subsídios para

o projeto de expansão da planta atual e sua operação, que teve suas novas operações iniciadas em fevereiro de 2009. Além disso, o conhecimento aprofundado da operação do cristalizador também poderá reduzir o tempo gasto pelos operadores para o acompanhamento do processo de cristalização. Sabendo como o processo responde em determinadas situações, poderá se prever quais serão as providências necessárias, evitando ações de tentativa e erro, economizando tempo, dinheiro e mão-de-obra.

Embora nos últimos anos a cristalização tenha se desenvolvido significativamente, até o momento, não se pode esperar que o projeto e a operação de cristalizadores industriais possa ser feito unicamente com base em medidas de laboratório. A razão principal consiste na complexidade do sistema: o número, o tamanho e a distribuição de tamanho de cristais são determinados por dois processos simultâneos – nucleação e crescimento de cristais- ambos afetados por um grande número de fatores, entre eles, a hidrodinâmica do sistema e a presença de, até mesmo, traços de impurezas. Em equipamentos industriais de cristalização as suspensões de cristais não são homogêneas em temperatura e concentração e, além disso, a interação de efeitos individuais e dependências não-lineares no sistema podem conduzir a ciclos periódicos indesejáveis no processo de cristalização (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001; HASEBE *et al.*, 2000).

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é estudar os parâmetros de controle mais importantes na operação de um cristalizador industrial contínuo de clorato de sódio, por meio de experimentos realizados diretamente no ambiente industrial. Esse cristalizador, que opera em regime contínuo é do tipo DTB , que é, ao mesmo tempo, do tipo evaporativo e com resfriamento por vácuo, sem classificação de cristais (não possui “perna” de elutriação) e com remoção de cristais finos, feita por meio de um trocador de calor do tipo placas. As variáveis de estudo serão a vazão de recirculação que passa pelo trocador de finos do cristalizador e o tempo de residência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Neste capítulo são abordados conceitos sobre cristalização, sendo incluídas propriedades do clorato de sódio relevantes ao processo, mecanismos e outros efeitos que ocorrem numa cristalização contínua. São descritos os parâmetros de operação relevantes em cristalizadores industriais contínuos. 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.

2.2 O clorato de sódio

O clorato de sódio (NaClO_3) é um pó branco cristalino, inodoro, de peso molecular 106,44 g/mol, que se dissolve facilmente na água. É higroscópico e se decompõe acima dos 250°C, liberando oxigênio e deixando como resíduo cloreto de sódio. Industrialmente, o clorato de sódio é produzido pela eletrólise de cloreto de sódio (EKA, 2005).

Os cloratos têm sido produzidos por eletrólise em escala industrial desde 1894. O primeiro produto fabricado foi o clorato de potássio, que era um dos componentes da mistura para ignição em fósforos. Mais especificamente o clorato de sódio foi produzido pela primeira vez em 1916. Naquela época era utilizado como força motriz para produção de perclorato de amônia, que era utilizado como explosivo (EKA, 2000).

Durante a década de 1950, a indústria de celulose se tornou um novo e grande consumidor, utilizando o clorato de sódio para produzir o dióxido de cloro para o branqueamento da celulose. Atualmente 85% da celulose branqueada produzida no mundo utiliza o clorato de sódio como precursor de branqueamento, tornando-se a aplicação dominante do clorato de sódio. Além dessa utilização, o clorato de sódio também é usado como herbicida e na preparação de outros cloratos.

As propriedades físicas do clorato de sódio são dadas na Tabela 2.1: (MULLIN, 1993; EKA, 2000).

Tabela 2.1: Propriedades físicas do clorato de sódio.

Peso molecular (g/mol)	106,44
Densidade real - sólido (g/cm ³)	2,49
Densidade – solução saturada a 20°C (g/cm ³)	1,43
Ponto de fusão (°C)	265
Solubilidade em água a 20°C	50% (m/m)
Calor de solução em água (kcal/mol)	-5,4

A solubilidade do clorato de sódio em água para temperaturas de 0 a 100 °C é mostrada na Tabela 2.2 (MULLIN, 1993).

Tabela 2.2: Solubilidade do clorato de sódio em água.

Temperatura (°C)	Solubilidade (g NaClO ₃ /100 g água)
0	80
10	89
20	101
30	113
40	126
60	155
80	189
100	233

A Figura 2.1 ilustra em forma gráfica a solubilidade do clorato de sódio em água, com base nos dados da Tabela 2.2.

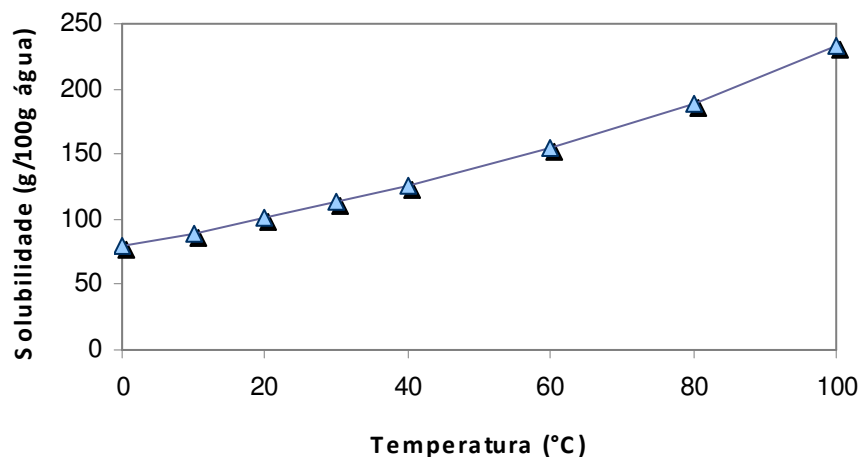


Figura 2.1: Solubilidade do clorato de sódio em água.

Além da solubilidade em água, também é fundamental conhecer a solubilidade do clorato de sódio em soluções contendo cloreto de sódio e outras impurezas, que compõem o licor mãe do sistema de cristalização em estudo. Devido à confidencialidade dos dados, a curva de solubilidade do clorato e cloreto de sódio na solução de interesse é apresentada na Figura 2.2 de forma normalizada.

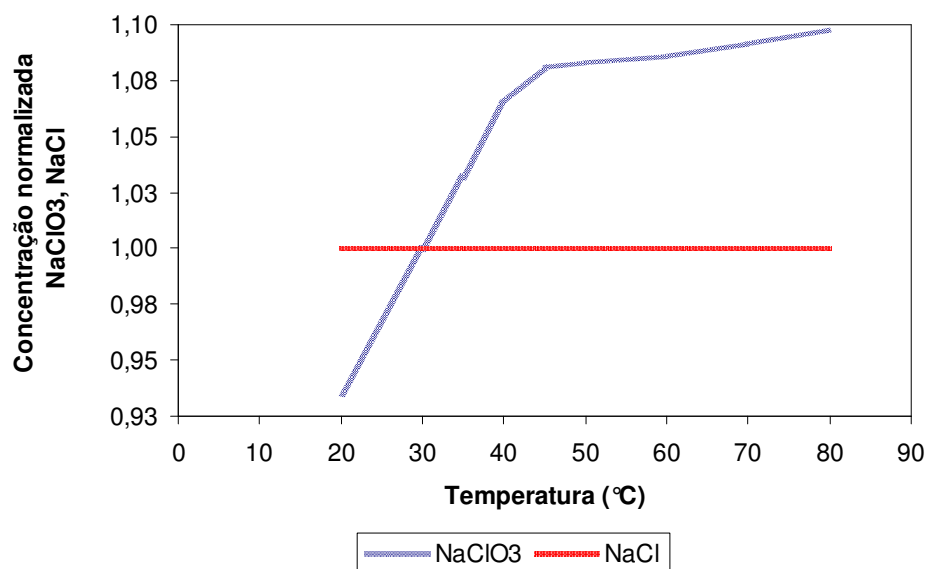


Figura 2.2: Curva normalizada de solubilidade do clorato e cloreto de sódio (EKA, 2005).

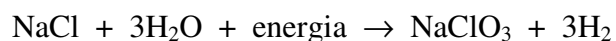
Como o objeto de estudo deste trabalho é o processo de cristalização, é interessante conhecer os dados cristalográficos do cristal de clorato de sódio, mostradas na Tabela 2.3:

Tabela 2.3: Dados cristalográficos do clorato de sódio (ICDD, 2000).

Dados cristalográficos	
Fórmula	NaClO ₃
Simetria	Cúbica
Grupo espacial	P2 ₁ 3 (198)
a [Å]	6,3403 (6)
Z	4
λ	1,54060
Principais picos (Ref. CuKα1)	
2θ	Int
19,787	217
24,295	244
28,126	515
31,527	999
34,626	333

2.3 Descrição geral do processo de produção do clorato de sódio

O clorato de sódio (NaClO₃) é produzido pela eletrólise do cloreto de sódio (NaCl) em solução aquosa, conforme reação abaixo:



A Figura 2.3 mostra um esquema das principais etapas da produção do clorato de sódio:

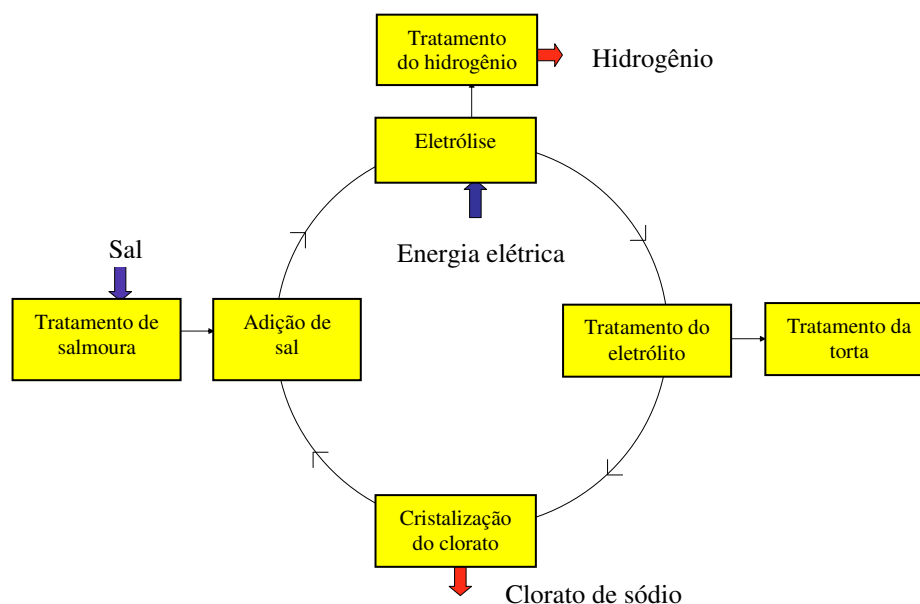


Figura 2.3: Esquema do processo de produção do clorato de sódio (EKA, 2005).

A seguir são descritas as etapas do processo de produção do clorato de sódio.

2.3.1 Tratamento de salmoura

A matéria-prima NaCl (sal) é proveniente de salinas (água do mar) e possui impurezas não só da fonte de origem, mas também do transporte e estocagem em portos e armazéns. Por isso, há a necessidade de um tratamento eficaz para a remoção das impurezas, evitando assim danos às células eletrolíticas, com redução da vida útil dos eletrodos e substancial aumento do consumo de energia elétrica.

O cloreto de sódio recebido é dissolvido a uma concentração aproximada de 300 g/L e bombeada para o decantador de salmoura, que tem a função principal de reduzir a concentração de cálcio e magnésio na salmoura. Há adição de carbonato de sódio e soda cáustica. A salmoura proveniente da etapa de precipitação é filtrada através de um filtro tipo vela e depois passa por duas colunas de troca iônica em série.

Em seguida a salmoura é levada ao evaporador de sal, no qual o objetivo é recrystalizar o sal, com evaporação da água. Usa-se vácuo para fazer a evaporação da água em uma

temperatura mais baixa, implicando num menor consumo de vapor para a evaporação. Os cristais são coletados na perna do evaporador e enviados para a centrífuga, separando os cristais do líquido remanescente da lavagem. Os cristais são enviados para o tanque de eletrólito.

2.3.2 Eletrólise

A produção de clorato se dá através de uma reação de oxi-redução que ocorre pela passagem de corrente contínua entre o anodo e o catodo através do eletrólito, em um circuito parcialmente fechado de eletrólito. As reações de formação do clorato de sódio ocorrem em 24 células retangulares e 20 células cilíndricas. Cada linha de células compartilha as tubulações de entrada e saída, além da tubulação de hidrogênio. As reações desejadas que ocorrem no anodo e catodo são ilustradas na Figura 2.4.

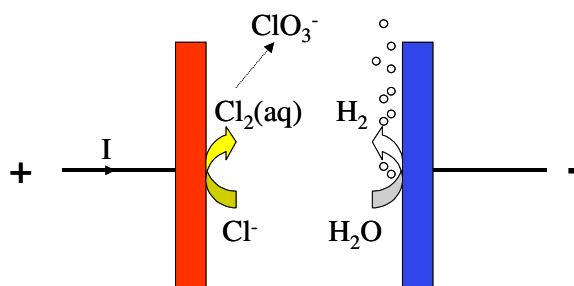


Figura 2.4: Esquema das reações desejadas que ocorrem na célula (EKA, 2005).

O calor gerado na eletrólise é retirado através de trocadores de calor do tipo placas. A energia retirada é aproveitada no sistema de água quente.

2.3.3 Cristalização

O objetivo principal do sistema de cristalização é separar o clorato de sódio produzido do cloreto de sódio presente na solução e produzir cristais de clorato de sódio puros, pela evaporação da água. Usa-se vácuo para fazer a evaporação da água em uma temperatura mais baixa, implicando num menor consumo de vapor para a cristalização. Os cristais são

coletados no fundo do cristalizador e enviados para um filtro de mesa rotativo. Além disso, o cristalizador controla o balanço de água na planta, uma vez que grande quantidade de água é evaporada e recuperada como CCW (água condensada do cristalizador).

No filtro de mesa os cristais são separados, lavados e secos antes de alimentarem o sistema de preparo do clorato. Depois do filtro de mesa, a umidade dos cristais de clorato é menor que 2%.

Os cristais extraídos no filtro de mesa rotativos caem numa rosca transportadora que pode fazer dois caminhos: o primeiro leva os cristais para a estocagem nos boxes e o segundo leva os cristais para o sistema de dissolução.

2.3.4 Purificação do hidrogênio

O gás de saída das células consiste principalmente de hidrogênio saturado com vapor d'água, contendo também pequena porcentagem de oxigênio e traços de cloro e sai das células a 85°C. Para resfriar o gás das células e reciclar a água para o sistema de eletrólito, o gás passa por uma coluna de lavagem de água, onde vapor d'água é condensado. O hidrogênio resfriado passa, então, por uma série de etapas depois do lavador de água. O tratamento completo é composto, no total, de quatro lavadores de gás e um filtro.

Nas colunas de lavagem, o cloro é eliminado por absorção em hidróxido de sódio. Durante a absorção do cloro, quantidades equivalentes de hipoclorito de sódio e cloreto de sódio são formadas. Após a coluna de lavagem de soda, o hidrogênio passa por um compressor, e é então enviado para o filtro de carvão.

A função do filtro de carvão é absorver o Cl_2 restante. O hidrogênio produzido pode seguir três diferentes caminhos: venda, queima na caldeira ou descarte para atmosfera.

2.3.5 Sistema de gases de processo

A lavagem dos gases antes de serem descartados para a atmosfera protege o meio ambiente pois elimina o cloro presente. Para isso são utilizados três ventiladores para aspirar os gases do processo, que são enviados para uma coluna de lavagem com soda. Depois de

passarem por essa coluna, os gases passam por um filtro de carvão para última retirada de gás cloro e são, então, descartados para a atmosfera. O gás que é descartado para a atmosfera deve conter menos que 1 ppm de Cl_2 .

2.4 Aspectos gerais da cristalização

A cristalização é uma das mais antigas e importantes operações unitárias, largamente utilizada na química industrial para purificação, separação e produção de diversos compostos, rendendo cristais de boa qualidade (TAVARE, 1995). Uma das maiores vantagens da cristalização comparada a outros métodos de separação é a capacidade de obter produtos com alta pureza a partir de soluções impuras, com necessidade de baixas quantidades de energia. (BENNETT, 2002).

Teoricamente, a cristalização em solução pode ser definida como uma mudança de fase em que um produto cristalino é obtido a partir de uma solução (DERENZO, 1994). A força motriz para qualquer processo de cristalização é a supersaturação, que representa a diferença da concentração do sistema em relação à concentração de saturação, também chamada de concentração de equilíbrio (representada pela curva de solubilidade do soluto no solvente como função da temperatura, Figura 2.5) e cuja geração no sistema pode-se dar de maneiras diversas (VAN HOOK, 1963; COSTA, 2006).

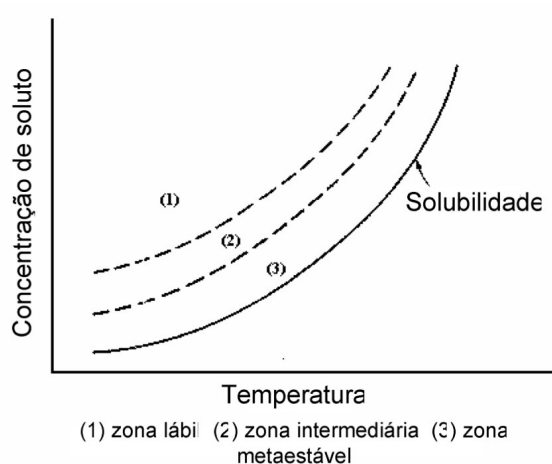


Figura 2.5: Regiões de Supersaturação (COSTA, 2006).

Experimentalmente, a concentração de saturação de uma substância pode ser obtida pela

determinação da máxima quantidade solúvel. A solubilidade freqüentemente aumenta com a temperatura, mas existem alguns sistemas em que a concentração de saturação permanece aproximadamente constante ou diminui com o aumento da temperatura. Quando uma solução contém mais soluto dissolvido do que aquele determinado pela concentração de equilíbrio, a solução é dita supersaturada (MULLIN, 1993). Dentre as expressões mais comuns para expressar o grau de supersaturação têm-se a concentração da força motriz, Δc , a razão ou grau de supersaturação, S , e a supersaturação relativa, σ . Essas quantidades são definidas como:

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.1)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (2.3)$$

onde c é a concentração da solução e c^* é o valor da saturação no equilíbrio em uma dada temperatura. Algumas das diversas unidades que expressam concentração são: kg/kg de solução, kg/kg de solvente, mol/litro, fração molar, etc.

Há vários métodos para gerar a supersaturação em uma solução. Isso pode ser feito por evaporação, resfriamento, mudança do meio pela adição de outras substâncias ou por uma reação química (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). A Figura 2.6 mostra as diferentes maneiras de como uma solução sub-saturada, (localizada em qualquer ponto abaixo da curva de solubilidade) pode chegar à condição de supersaturada: supersaturação por resfriamento (1), resfriamento adiabático (2) e evaporação isotérmica (3).

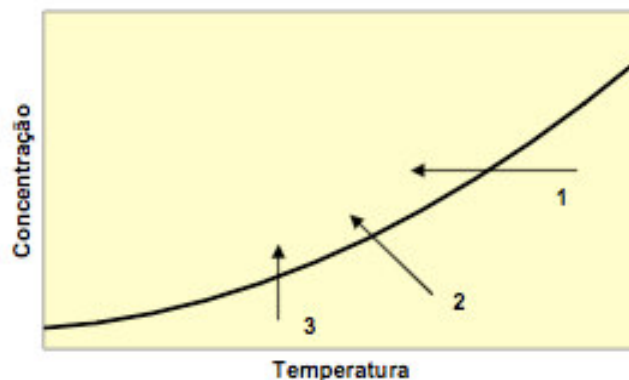


Figura 2.6: Caminhos para a supersaturação (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Uma vez que se atinge a condição necessária para que a cristalização ocorra, outros parâmetros influenciam a qualidade do produto final, sendo que os dois mecanismos principais são: o surgimento dos cristais (nucleação) e o seu crescimento. Ambos dependem da supersaturação e competem entre si em diferentes etapas do processo, gerando uma distribuição de tamanho de sólidos.

2.5 Caracterização do produto cristalino

A natureza particulada dos sólidos é caracterizada pela forma e tamanho, ao contrário dos líquidos e gases, que assumem a forma do volume no qual estão contidos. Sendo assim, em um processo industrial no qual são produzidos sólidos, as partículas devem ser caracterizadas pelo tamanho e pela forma representativa.

2.5.1 Forma e aparência das partículas

Morfologia da partícula é o termo usado para descrever a forma geral externa da partícula e a aparência dos sólidos particulados. Dentro deste termo têm-se duas definições mais específicas: morfologia e hábito dos cristais. A morfologia do cristal descreve a aparência das faces dos cristais, especificamente com relação às faces cristalográficas. (RANDOLPH e LARSON, 1988).

Já o hábito do cristal se refere à sua aparência externa. Uma descrição quantitativa de um cristal significa conhecer as faces presentes no cristal, suas áreas, as distâncias dos eixos nas três direções, os ângulos entre as faces e o fator de forma do cristal (MYERSON, 1993). A Figura 2.7 ilustra a diferença entre morfologia e hábito dos cristais.

O hábito de um cristal é determinado pelas taxas diversas de crescimento das faces do cristal, sob diferentes condições internas e externas. Condições internas que afetam o hábito de um cristal incluem fatores tais como presença de impurezas e oclusões líquidas, enquanto os fatores externos incluem temperatura e vazão de solução ao redor do cristal.

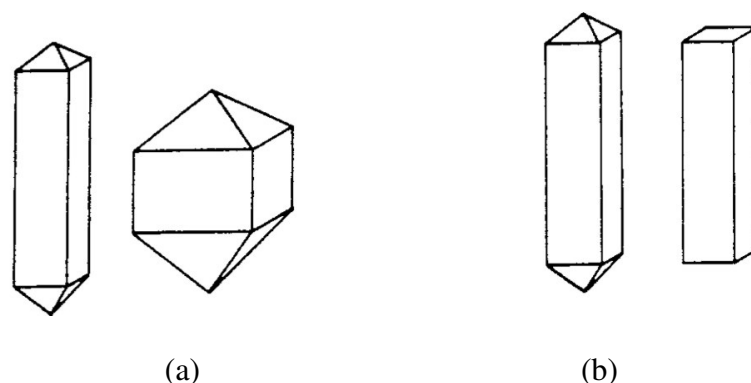


Figura 2.7: Cristais com diferentes hábitos e morfologias. (a) Mesma morfologia, hábitos diferentes. (b) Mesmo hábito, morfologias diferentes (RANDOLPH e LARSON, 1988).

O clorato de sódio é cristalizado sob a forma de cristais livres de impurezas, formando predominantemente as faces 100, responsável pela forma cúbica, como mostrado na Figura 2.8 (PATIENCE e RAWLINGS, 1991; MULLIN, 1993). Entretanto, a presença de impurezas no licor mãe, tais como Na_2SO_4 e NaClO_4 , fazem o hábito dos cristais de NaClO_3 , que normalmente é cúbico, tornar-se tetraédrico (PERRY e GREEN, 1999).

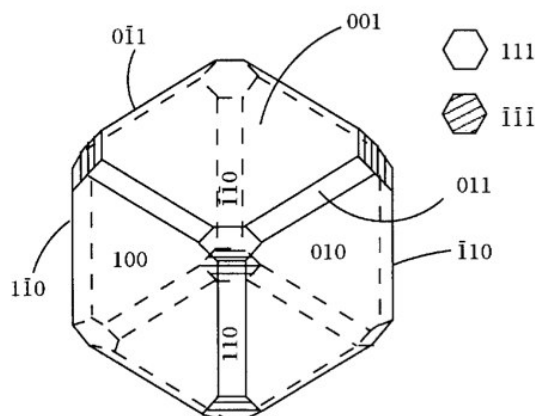


Figura 2.8: Forma cúbica típica de um cristal de clorato de sódio (PATIENCE e RAWLINGS, 1991).

A cristalização do clorato de sódio pode fornecer cristais sob duas formas diferentes, que são imagens no espelho uma da outra e não podem ser sobrepostos. Esses cristais são chamados enantiômeros e cada forma tem atividade ótica diferentes: D (provoca o giro da luz polarizada para a direita) e L (provoca o giro da luz polarizada para a esquerda). Normalmente essa diferença entre os cristais tem como consequência diferentes propriedades

para os cristais D e L (VERDAGUER; ESTEBAN; HERRERO, 2007; MYERSON, 2002). Para a produção do dióxido de cloro, entretanto, essas propriedades não são relevantes.

2.5.2 Tamanho de partícula

Há na literatura um grande número de possibilidades de como definir o tamanho característico de uma partícula, os correspondentes fatores forma e a distribuição de tamanhos. Essas diferentes possibilidades usualmente correspondem aos métodos de medida utilizados. Por esse motivo, a definição de tamanho de partícula só é completa quando se especifica a técnica de medição adotada (RANDOLPH e LARSON, 1988).

Para definir o tamanho da partícula é necessário escolher uma posição básica para a partícula. Por razões de ordem prática, essa posição corresponde à máxima estabilidade mecânica. O comprimento do cristal a é definido como a distância entre dois planos paralelos, perpendiculares à base, que tocam o cristal na face, no canto ou na aresta mais distante. A largura do cristal b é definida como sendo a distância entre dois planos paralelos, perpendiculares à base e aos planos que definem o comprimento do cristal, que tocam o cristal em cantos, arestas ou planos opostos. A Tabela 2.4 resume as definições mais utilizadas de tamanho de partícula (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Tabela 2.4: Definições mais utilizadas de tamanho de partícula.

Símbolo	Nome	Definição
a	Comprimento	Comprimento do cristal
b	Largura	Largura do cristal
L_A	Diâmetro equivalente à área superficial	Diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial da partícula: $L_A = (A/\pi)^{1/2}$
L_V	Diâmetro equivalente ao volume	Diâmetro da esfera que possui o mesmo volume da partícula: $L_V = (6V/\pi)^{1/3}$
L_a	Diâmetro equivalente à	Diâmetro da esfera que possui a mesma área projetada da partícula em sua posição de máxima

	área projetada	estabilidade: $L_a = (4ab/\pi)^{1/2}$
L_{St}	Diâmetro de Stokes	Diâmetro da esfera que possui a mesma densidade e a mesma velocidade de sedimentação da partícula, em um mesmo ambiente.
L_{VA}	Diâmetro equivalente à superfície específica	Diâmetro equivalente relativo à superfície específica da partícula: $L_{VA} = L_v^3 / L_A^2$
L_s	Diâmetro da peneira	Aresta da menor malha pela qual a partícula pode passar.

Fatores de forma são uma forma matemática conveniente de descrever a geometria de um cristal. Se o tamanho de um cristal é definido em termos de uma dimensão característica L , dois fatores de forma adimensionais podem ser definidos: o fator de forma em volume (k_v) e o fator de forma em área (k_a) (MYERSON, 1993; JONES, 2002):

$$A = k_a L^2 \quad (2.4)$$

$$V = k_v L^3 \quad (2.5)$$

Os fatores forma k_a e k_v também são indicados por β e α , respectivamente. Assim como o tamanho de partículas, o fator forma também deve vir acompanhado do método de medição utilizado.

O peneiramento das partículas é um método bastante utilizado na determinação do fator forma de cristais. Tipicamente as peneiras segregam partículas em frações de tamanho com $L = [L_{\min} L_{\max}]^{1/2}$, sendo L a média geométrica da maior e da menor dimensão da partícula. Os fatores forma são notadamente constantes para dadas partículas, mesmo sobre largas faixas de tamanho. No peneiramento de sólidos irregulares mas geometricamente similares, por exemplo, o fator forma volumétrico tem valores típicos entre 0,5 a 0,7 (RANDOLPH e LARSON, 1988).

O método para determinar o fator volumétrico de partículas por peneiramento consiste em contar e pesar um pequeno número de cristais retidos entre duas peneiras próximas. Se $\bar{L}$ é a abertura média das peneiras, ρ é a densidade da partícula, N é o número de partículas contadas e W é a massa das partículas, então o fator forma volumétrico é calculado por:

$$k_v = \frac{W}{\rho \cdot N \cdot \bar{L}^3} \quad (2.6)$$

2.5.3 Distribuição de tamanho de cristais

Em qualquer processo de obtenção de sólidos, duas partículas nunca terão o mesmo tamanho. Por isso, o material obtido deve ser caracterizado como uma distribuição de tamanhos ou distribuição do tamanho de cristais – DTC (*crystal size distribution - CSD*) (RANDOLPH e LARSON, 1988).

Para o processo de cristalização, a DTC de um produto é extremamente importante pois é um critério decisivo para os tratamentos subseqüentes do produto, como filtração (separação do licor mãe), secagem, transporte e armazenamento e normalmente também está definido na especificação do cliente (JAGER *et al.*, 1992). Além disso, a distribuição de tamanho de cristais pode ser uma forma conveniente de diagnóstico da operação do cristalizador e sua utilização pode fornecer uma estimativa de inúmeros parâmetros da cristalização, muito apropriados ao bom entendimento e à descrição do processo de cristalização, bem como ao projeto de cristalizadores (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

É praticamente impossível assegurar condições idênticas de crescimento para os cristais no volume inteiro do cristalizador. Somado a essa dificuldade, há novos cristais nascendo durante o processo de cristalização, o que resultará sempre em um produto que possuirá diferentes tamanhos de cristais. A composição granulométrica ou, em outras palavras, a distribuição de tamanhos de cristais do produto cristalino será, portanto, interessante para a caracterização desse produto.

A análise granulométrica em peneiras é o método mais freqüentemente utilizado, na prática da cristalização, para determinar a DTC. Por esse método, o tamanho característico dos cristais é dado pela mínima abertura da peneira através da qual a partícula pode passar. Como a forma das partículas, em geral, difere daquela de uma esfera, a dimensão que melhor se ajusta a esse requisito é o segundo maior diâmetro b , definido na seção 2.4.2. A análise em peneiras é adequada para partículas superiores a 40 ou 70 μm . Em geral, utiliza-se uma série de peneiras para as quais existe uma relação definida: entre a abertura de duas peneiras próximas, por exemplo, a abertura é dada pela série geométrica com quociente $2^{1/2}$ ou $2^{1/4}$. As

peneiras geralmente possuem aberturas entre 0,040 e 4,00 mm.

O peneiramento pode ser efetuado manualmente ou por meio de equipamentos mecânicos de peneiramento, que fornecem resultados mais reprodutíveis para uma série de medidas. O tempo ideal de peneiramento, normalmente de 10 minutos, pode ser determinado experimentalmente para cada material. Se o tempo de peneiramento é muito curto, a separação das partículas é incompleta e, se muito longo, pode ocasionar um atrito exagerado das partículas com subsequente alteração da distribuição de tamanhos (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Independente do método utilizado para a determinação da DTC, existem dois tipos principais de representações da DTC: distribuição acumulada e densidade populacional (BERMINGHAM et. al, 2002).

- Distribuição acumulada

A distribuição acumulada do número de cristais $N(L)$ com tamanho de 0 a L é dada por:

$$N(L) = \int_0^L n(L)dL \quad [\#/m^3] \quad (2.7)$$

e $N_T = \int_0^\infty n(L)dL$ é o número total de cristais por m^3 de suspensão.

A dimensão de $N(L)$ é dada em número de cristais por m^3 de suspensão.

A distribuição acumulada da massa de cristais $M(L)$ com tamanho de 0 a L é dada por:

$$M(L) = \int_0^L m(L)dL = \rho \cdot k_v \int_0^L L^3 n(L)dL \quad [kg/m^3] \quad (2.8)$$

e $M_T = \int_0^\infty m(L)dL = \rho \cdot k_v \int_0^\infty L^3 n(L)dL$ é a massa total de cristais por m^3 de suspensão.

A dimensão de $M(L)$ é dada em massa de cristais por m^3 de suspensão.

- Distribuição de densidade populacional

A distribuição da densidade populacional $n(L)$ e a distribuição da densidade de massa $m(L)$ de cristais com tamanho L são representadas por:

$$n(L) = \left. \frac{dN(L)}{dL} \right|_L \quad [\#/m.m^3] \quad (2.9)$$

$$m(L) = \left. \frac{dM(L)}{dL} \right|_L \quad [kg/m.m^3] \quad (2.10)$$

A Figura 2.9 mostra a aparência característica das DTC cumulativa e densidade e a relação entre elas (JONES, 2002).

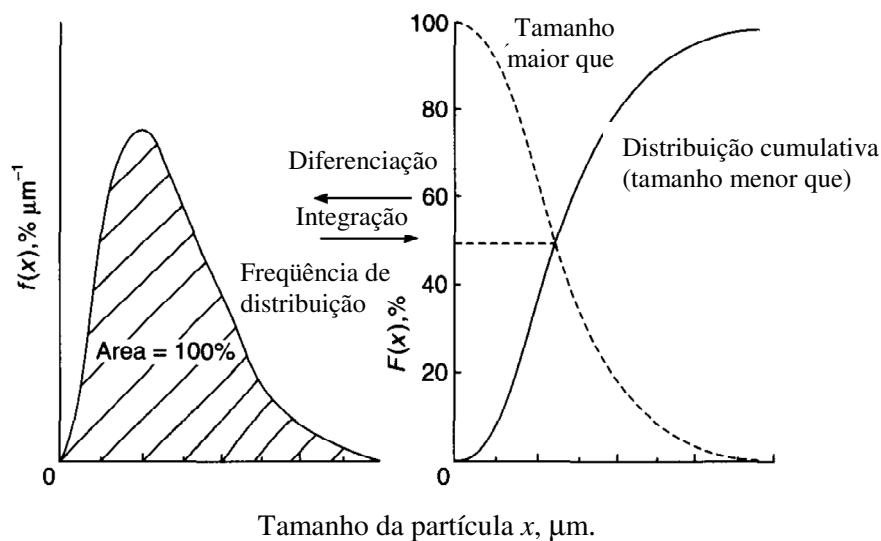


Figura 2.9: Distribuições acumuladas e de densidade (JONES, 2002).

A distribuição do tamanho de partículas pode ser convenientemente classificada por seu tamanho médio L_m (média geométrica da distribuição) e pelo coeficiente de variação CV. O CV, o qual quantifica o espalhamento de tamanho de partículas, é uma propriedade estatística relacionada ao desvio padrão de uma distribuição gaussiana e é normalmente expressa como uma porcentagem por:

$$CV = 100 \cdot \left(\frac{L_{84\%} - L_{16\%}}{2L_{50\%}} \right) \quad (2.11)$$

Os valores de $L_{84\%}$, $L_{50\%} = L_m$ e $L_{16\%}$ podem ser obtidos da curva cumulativa de distribuição em massa. Quanto maior o CV, maior o espalhamento de tamanhos, enquanto de $CV = 0$ denota uma distribuição com um único tamanho. O CV para uma distribuição gaussiana é 52%, mas para um cristalizador do tipo MSMPR, a qual segue a distribuição do tipo função gama, geralmente tem um CV de 50%. Para produtos obtidos em cristalizadores industriais do tipo DTB, os CVs encontrados estão na faixa de 30 – 50% (MULLIN, 1993).

O coeficiente de variação também pode ser calculado a partir dos momentos da distribuição populacional de tamanhos (RANDOLPH e LARSON, 1988):

$$CV = \left(\frac{m_0 \cdot m_2}{m_1^2 - 1} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Se a distribuição for de fato uma distribuição populacional em número, o CV também pode ser determinado para uma distribuição populacional em massa incrementando em 3 a ordem dos momentos:

$$CV_{massa} = \left(\frac{m_3 \cdot m_5}{m_4^2 - 1} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

O cálculo dos momentos da distribuição será detalhado na seção 2.8.

2.6 Nucleação e crescimento de cristais

A cinética de um processo de cristalização é caracterizada em termos de dois fenômenos principais: nucleação e crescimento do cristal. A nucleação consiste na formação de novos cristais, enquanto o crescimento é o processo através do qual os cristais já existentes se tornam maiores.

2.6.1 Nucleação

A nucleação é a etapa que inicia o processo de cristalização, envolvendo o surgimento de cristais a partir de uma solução supersaturada. É o processo de formação dos núcleos, que é a interface entre as fases fluida e sólida, a partir dos quais crescem os cristais (BERNARDO, 2007). Embora a supersaturação seja a variável fundamental da nucleação, existem também outras influências importantes. A nucleação se estimula mediante a comunicação de energia mecânica, a ação de agitadores, bombas e choque da solução contra as paredes que podem iniciar a nucleação (ALVES, 1999).

Os mecanismos de nucleação podem ser classificados como (NÝVLT, 1985; NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001):

Nucleação Primária	- Homogênea
	- Heterogênea
	- Originada por cristais
Nucleação Secundária	- Originada por camada intermediária
	- Contato

A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência de cristais; se a solução é absolutamente pura, a nucleação ocorre de forma homogênea, enquanto na presença de substâncias sólidas estranhas ao meio (pó, colóides, parede do cristalizador) a nucleação ocorre de forma heterogênea. Assim, em sistemas reais, a nucleação do sistema é predominantemente heterogênea. A nucleação que ocorre em uma suspensão já contendo cristais, como é usual em equipamentos de cristalização, é denominada nucleação secundária. Ela é decorrente dos contatos entre os cristais com a parede do cristalizador, com suas partes móveis e também do atrito entre cristais (DERENZO, 1994). Para cristalizadores, a nucleação secundária é a que prevalece fortemente (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Como a nucleação secundária é um fenômeno complexo e ainda não totalmente compreendido, não há uma teoria geral para prever as taxas de nucleação. Entretanto, há uma

forma bastante utilizada para prever a taxa de nucleação secundária: a lei empírica das potências (obtida das relações de Becker-Doering), determinada a partir de parâmetros experimentalmente acessíveis. Para cristalizadores industriais, nos quais a maioria dos núcleos é gerada pelo contato com o ambiente do cristalizador, a lei é dada por (BERMINGHAM *et. al*; 2002, MYERSON e GINDE, 2002):

$$B_0 = k_N \cdot G^i \cdot N^h \cdot M_T^j \quad (2.14)$$

sendo G a taxa de crescimento, N o grau de agitação e M_T o conteúdo de sólidos ou massa de cristais da suspensão. Uma vez que a taxa de crescimento G é diretamente relacionada à supersaturação relativa σ via $G = k_g \cdot \sigma^g$ e a velocidade rotacional N ao fornecimento de energia ε ($\varepsilon \propto N^3$), a lei das potências também pode ser escrita como:

$$B_0 = k_N^1 \cdot \sigma^b \cdot \varepsilon^k \cdot M_T^j \quad (2.15)$$

com $i = b/g$ e $h = 3k$.

Valores frequentemente encontrados para b , k e j são $1 < b < 3$; $0,6 < k < 0,7$ e $j = 1$ ou 2 (BERMINGHAM *et. al*, 2002).

2.6.2 Crescimento

Na produção de substâncias fluidas, normalmente apenas os processos termodinâmicos (equilíbrio) e de transporte têm influência decisiva. Já para a cristalização, o caminho que a partícula faz do seio do licor mãe até a posição de integração na superfície do cristal é de grande importância, como pode ser visto na Figura 2.10. Primeiramente, a adsorção da partícula ocorre na superfície lisa (A), seguida de difusão pela superfície até um degrau (B) e difusão ao longo das arestas do degrau, até que a partícula seja integrada ao cristal (C) (LACMANN; HERDEN; MAYER, 1999; MYERSON e GINDE, 2002).

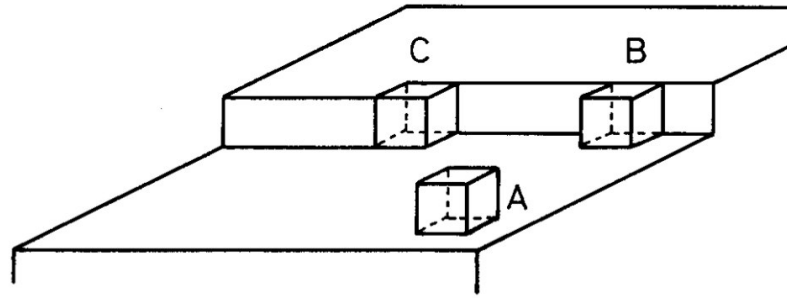


Figura 2.10: Processo de formação do cristal (LACMANN; HERDEN; MAYER, 1999).

Sendo assim, o crescimento cristalino não pode ser explicado através de uma única teoria, mas sim por um conjunto de teorias complementares, cada uma lidando com um único aspecto do processo de crescimento de cristais. As teorias morfológicas desprezam completamente os parâmetros de crescimento cinético. Além das teorias morfológicas, que buscam explicar a forma que adquirem os cristais pelas interações energéticas em cada face do cristal, existem as teorias de Camada de Adsorção e de Difusão. As primeiras consideram que a etapa limitante para o crescimento é a integração da unidade de crescimento à camada de adsorção, enquanto que as últimas consideram que a difusão à superfície do cristal da unidade de crescimento é a etapa limitante (SGUALDINO *et al.*, 1996).

As teorias fornecem base para a correlação de dados experimentais e a determinação de parâmetros cinéticos dos dados para serem usados em modelos de processos de cristalização industrial. Em geral, a expressão básica para descrever a relação entre a supersaturação (força motriz do processo) e o crescimento é:

$$G = k_g \cdot \sigma^g \quad (2.16)$$

Em geral, a potência g não depende da forma da equação usada e é normalmente um número entre 1 e 2, sendo que, geralmente, $g = 1$ para altas supersaturações enquanto $g = 2$ para baixas supersaturações (MOHAN e MYERSON, 2002).

A constante k_g é dependente da temperatura e é normalmente ajustada por uma equação do tipo Arrhenius:

$$k_g = k_g^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Onde k_g^0 é uma constante e E_G é uma energia de ativação. A energia de ativação pode ser usada para determinar se o crescimento é limitado por difusão ou por integração de superfície (MYERSON e GINDE, 2002).

Além da nucleação e o crescimento, dois outros fenômenos podem se fazer presentes durante a cristalização e, apesar de não consumirem massa de soluto da solução, alteram a distribuição de cristais nos diversos tamanhos de partícula (alteram a distribuição do tamanho de partícula): a aglomeração e a quebra de cristais (COSTA, 2006).

Em dados apresentados por NIELSEN (1971), a taxa de crescimento para cristais de clorato de sódio é de $0,3590 \cdot 10^{-8}$ m/s, para uma solução com supersaturação de 0,15% a 40°C, e de $0,0675 \cdot 10^{-8}$ m/s para uma supersaturação de 0,05% a 40°C.

Em experimentos realizados por HARDING *et al* (1992) em regime de batelada, utilizando célula de crescimento de aço inox, pequenos cristais (5-200 μm) de clorato de sódio foram gerados por nucleação secundária a partir de uma solução aquosa, sob condição de supersaturação constante de 1,3%. Foram observados 115 cristais de clorato de sódio e a partir destes, obteve-se a curva de crescimento dos cristais de clorato de sódio, mostrada na Figura 2.11.

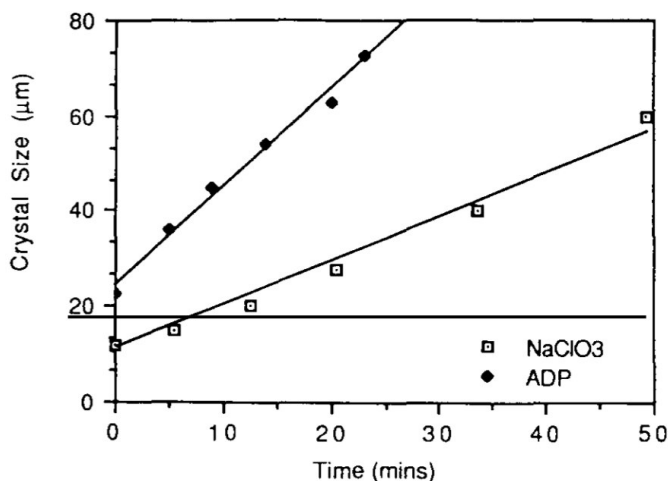


Figura 2.11: Crescimento dos cristais de clorato de sódio (HARDING *et al.*, 1992).

WOJCIECHOWSKI (1999) também estudou o crescimento isolado de cristais de clorato de sódio em diferentes condições de supersaturação, a partir de solução aquosa. Nesse experimento os cristais selecionados, com alta qualidade, foram parcialmente dissolvidos pela lavagem preliminar com água. Em seguida foram submetidos a um crescimento de

regeneração de sua estrutura em diferentes supersaturações. Foi constatado que as sementes utilizadas regeneraram a estrutura do cristal de forma diretamente proporcional a supersaturação utilizada. Constatou também que, quanto maior a supersaturação de regeneração, maior o número de defeitos encontrados na superfície do cristal.

Para o clorato de sódio a dependência da taxa de crescimento do cristal com o seu tamanho foi estudada por diferentes autores e não há concordância dos resultados obtidos. Na Figura 2.12 pode ser observado um gráfico da relação da taxa de crescimento dos cristais de clorato com o seu tamanho inicial. Nesse gráfico não é possível identificar relação direta entre estes dois parâmetros.

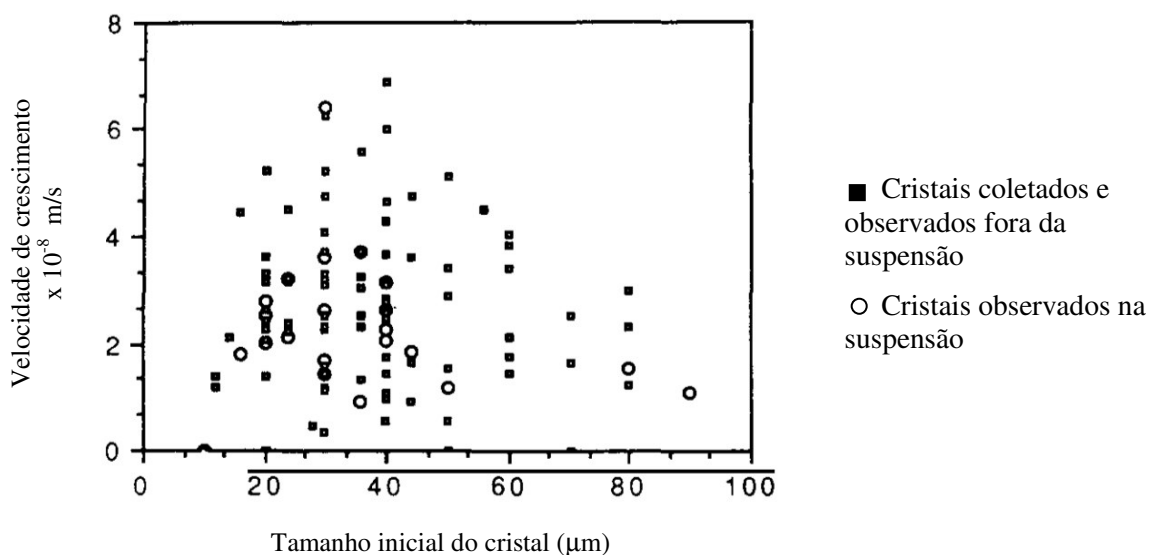


Figura 2.12: Crescimento e tamanho inicial do clorato de sódio (HARDING *et al.*, 1992).

2.7 Cristalizadores contínuos

Inúmeros critérios já foram estabelecidos para decidir se um determinado processo de cristalização deve ser contínuo ou por bateladas (descontínuo). O critério de capacidade de produção normalmente é enfatizado literatura, com o limite econômico entre processo contínuo e por batelada, situado próximo a 1.000 kg/dia. A cristalização contínua, com pelo menos 50 – 200 kg/h é, em geral, tecnicamente viável, não havendo, em princípio, limites superiores para essa produção, sendo usualmente aplicadas para grandes capacidades. A facilidade ou dificuldade do processo de cristalização em si, bem como o tempo necessário

para o crescimento cristalino requerido também influenciam na escolha de um ou outro modo de cristalização (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

A cristalização contínua oferece bom controle do tamanho médio do produto e tem operação mais fácil que os processos em batelada, requerendo menos mão-de-obra e menor espaço físico, para a mesma capacidade produtiva. Ela não é recomendada para produtos com forte tendência a incrustação (GIULIETTI *et al*, 2001).

Além disso, a operação de um equipamento em regime contínuo permite um ajuste relativamente fino das variáveis de operação, de forma a alcançar os melhores resultados em termos de consumo de energia. Isso permite uma demanda contínua de utilidades, o que diminui o tamanho de caldeiras, torres de resfriamento e instalações de geração de energia em geral. Isso também reduz o investimento necessário no cristalizador e nas instalações de estocagem do licor de alimentação e do licor-produto (BERMINGHAM *et. al*, 2002).

Menor ênfase é dada às desvantagens da operação contínua: risco de formação de incrustações em superfícies de troca de calor e no nível do líquido, equipamentos mais complexos com maiores probabilidades de falhas, quando da necessidade de paradas da unidade, normalmente descarregado e iniciando uma nova operação e também maiores demandas na qualidade e na experiência da mão-de-obra. Ressalta-se que nenhum cristalizador pode trabalhar continuamente por um período ilimitado: o tempo de funcionamento entre as limpezas necessárias normalmente está entre 200 e 2.000 horas (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Dentre os cristalizadores contínuos há ainda diversos tipos de equipamentos, classificados segundo o princípio de cristalização. No presente estudo será detalhado apenas um tipo de cristalizador: o DTB (*draft tube baffled*), que, traduzido para o português, significa cristalizador de tubo central direcionador de fluxo com chicanas.

2.7.1 Cristalizador DTB

O cristalizador DTB pode ser, ao mesmo tempo, do tipo evaporativo e com resfriamento adiabático. É utilizado para produzir material com tamanho na faixa de 500 – 1200 μm , tais como sulfato de potássio, glutamato monossódico, bórax, carbonato de sódio decahidratado, fosfato trisódico e clorato de sódio (SWENSON, 2007).

O cristalizador DTB normalmente se aproxima da definição do cristalizador ideal MSMRP, exceto na zona anular, entre os defletores e as paredes do vaso. Esse cristalizador se comporta como se fosse perfeitamente misturado e qualquer elemento de volume, independente da sua localização na seção misturada do cristalizador, pode ser considerado como uma distribuição de tamanho de partículas uniforme e completa. Além disso, para o DTB sem “perna” de elutriação, a retirada de cristais não é classificada, o que significa que a distribuição de tamanhos na corrente de saída do produto é a mesma do volume V do cristalizador (RANDOLPH e LARSON, 1988).

O cristalizador DTB trabalha muito bem com resfriamento por vácuo e com processos que exijam uma taxa de evaporação moderada. Como regra geral, essas unidades operam com supersaturação relativamente baixa, a qual, algumas vezes, limita o crescimento do cristal. Por isso, para produzir cristais grandes, é necessário um bom controle de dissolução de finos (GEA, 2008). A Figura 2.13 mostra um diagrama esquemático do cristalizador DTB.

O tubo central (*draft tube*) conduz os sólidos para a superfície em ebulição, local de maior saturação, e as chicanas (*baffles*) controlam, ao mesmo tempo, a densidade da suspensão e o balanço populacional do cristalizador (GALLOT e SCHUR, 2006).

O cristalizador DTB consiste em um vaso no qual cristais em crescimento são circulados da parte inferior do vaso para a superfície em ebulição, passando por dentro do tubo central, por meio de um agitador grande e de movimento lento. O fluxo da suspensão de cristais finos começa a descer externamente ao tubo central e passa, então, por uma zona anular na qual chicanas adicionais são localizadas. Nesta zona, o fluxo de líquido contendo finos continua para cima a baixa velocidade, enquanto os cristais maiores começam a decantar e caem na base do vaso. Esse fluxo de finos, que deixa a zona das chicanas, é enviado para um próximo estágio ou um trocador de calor. As águas-mães retornam para o vaso depois dos finos terem sido destruídos por aquecimento ou mistura com alimentação diluída ou água, dependendo do processo. Em alguns cristalizadores DTB existe uma “perna” de elutriação na base do vaso, para classificação dos cristais (JONES, 2002; SWENSON TECHNOLOGY, 2007).

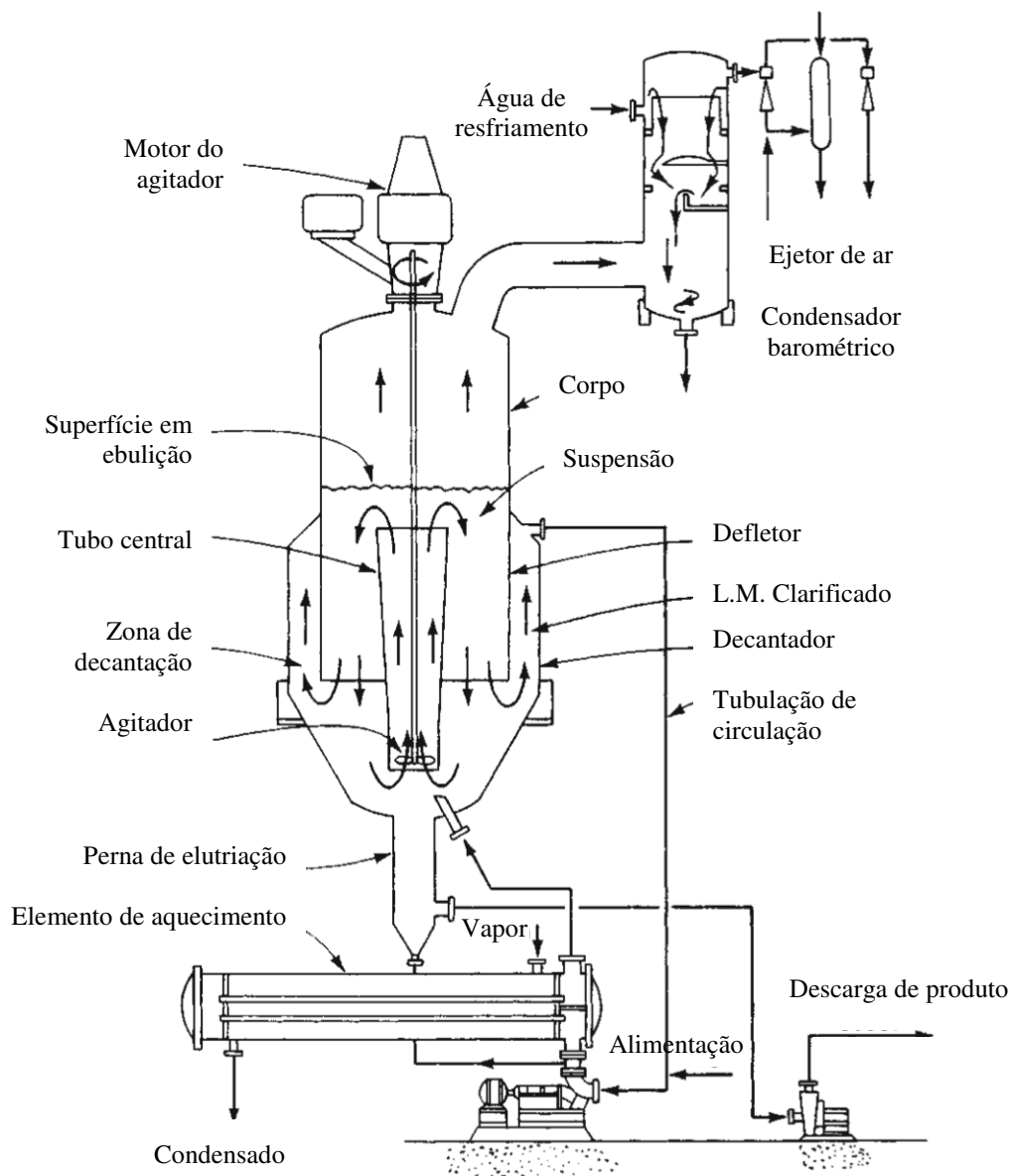


Figura 2.13: Diagrama esquemático do cristalizador DTB (PERRY e GREEN, 1999).

O cristalizador em estudo é do tipo DTB evaporativo e com resfriamento por vácuo, sem classificação de cristais (não possui “perna” de elutriação) e com remoção de cristais finos, feita por meio de um trocador de calor externo do tipo placas.

2.8 Modelagem matemática do cristalizador contínuo

Os processos contínuos podem ser representados por um tratamento matemático simples que define densidade populacional como o número de cristais com um tamanho específico por

unidade de volume do cristalizador como a variável base. O balanço de massa no cristalizador pode ser obtido a partir dos dados de equilíbrio (curva de solubilidade) e definições de momentos de distribuição. O terceiro momento da distribuição corresponde à massa de cristais produzida no cristalizador. O balanço populacional no cristalizador é unido ao balanço de massa e aos parâmetros cinéticos do cristalizador e as interações entre eles são mostradas na Figura 2.14, na qual o balanço populacional não considera os processos de quebra e aglomeração (GIULIETTI et al, 2001).

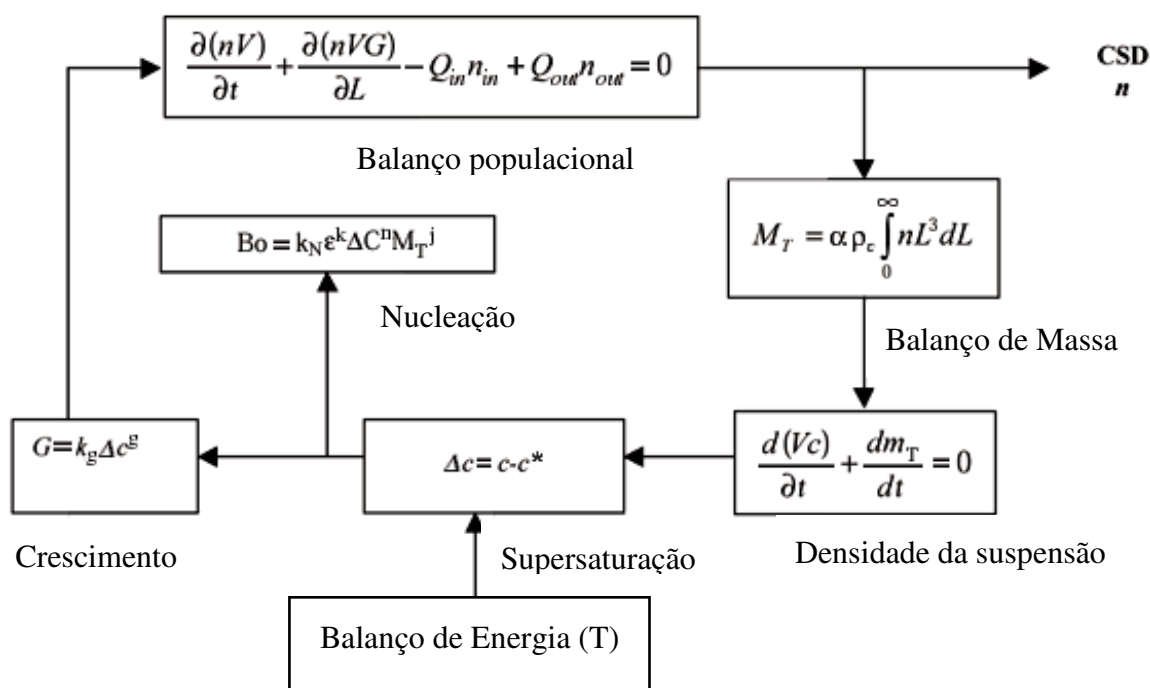


Figura 2.14: Balanço geral do cristalizador (GIULIETTI et al, 2001).

Para um cristalizador com uma alimentação contínua de solução e com uma retirada contínua de suspensão, definiu-se um caso ideal, chamado de MSMPR (*Mixed Suspension Mixed Product Removal*), que assume as seguintes hipóteses simplificadoras (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001):

- regime permanente (propriedades do sistema independem do tempo);
- suspensão perfeitamente agitada (propriedades do sistema independem da posição no cristalizador);
- retirada de suspensão representativa (propriedades da suspensão na saída são idênticas àsquelas no volume do cristalizador, ou seja, não há classificação de cristais na saída).

Para um cristalizador MSMPR sem aglomeração e quebra de cristais, operando em regime permanente, a solução do balanço populacional é dada por (RANDOLPH e LARSON, 1988; GIULIETTI *et al*, 2001):

$$n(L) = n_0 \cdot e^{\left(-\frac{L}{G\tau}\right)} \quad (2.18)$$

sendo que n_0 é a densidade populacional dos núcleos, L é o tamanho dos cristais, G é a taxa de crescimento dos cristais e τ é o tempo de residência médio dos cristais na suspensão e $\tau = V/Q_0$, com V sendo o volume do cristalizador e Q_0 a taxa de retirada de suspensão.

Reescrevendo a equação (2.18) na forma de logaritmo natural, obtém-se a equação (2.19):

$$\ln n(L) = \ln n_0 - \frac{L}{G\tau} \quad (2.19)$$

Plotando-se em escala semilogarítmica $\ln n(L)$ por L , obtém-se uma reta, como mostrada na Figura 2.15, com coeficiente angular igual a $[-1/G\tau]$ e coeficiente linear $[\ln n_0]$. Sendo assim, se o tempo de residência τ for conhecido, pode-se determinar a taxa de crescimento de cristais G (NÝVLT, 1985).

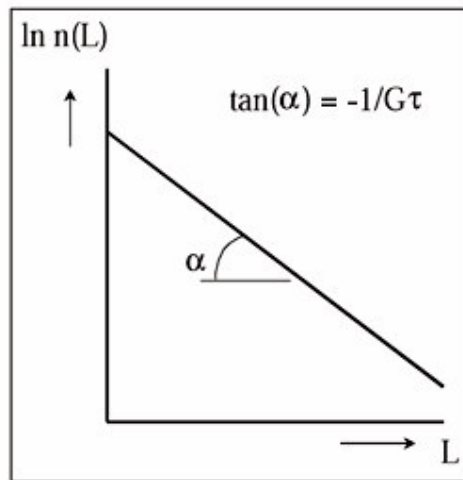


Figura 2.15: Balanço populacional para o cristalizador MSMPR (GIULIETTI *et al*, 2001).

As taxas de nucleação B e crescimento G ($= dL/dt$) são convenientemente escritas em termos de supersaturação, como:

$$B = k_1 \cdot \Delta c^b \quad (2.20)$$

$$G = k_2 \cdot \Delta c^g \quad (2.21)$$

Essas expressões empíricas podem ser combinadas de forma a obter a equação (2.22):

$$B = k_3 \cdot G^i \quad (2.22)$$

sendo $i = b/g$, com b e g sendo as ordens cinéticas de nucleação e crescimento, respectivamente. A relação entre nucleação e crescimento é expressa por

$$B = n_0 \cdot G \quad (2.23)$$

ou

$$n_0 = k_4 \cdot G^{i-1} \quad (2.24)$$

Sendo assim, a partir de dados experimentais, além de se determinar a taxa de crescimento G a partir do gráfico da Figura 2.15, também é possível determinar a ordem cinética i por meio de um gráfico de $\ln n_0$ versus $\ln G$, cujo coeficiente linear é igual a $i-1$, como pode ser observado na Figura 2.16. Se a ordem g de crescimento for conhecida, a ordem de nucleação b pode ser calculada pela relação $i = b/g$ (GIULIETTI *et al*, 2001; MULLIN, 1993).

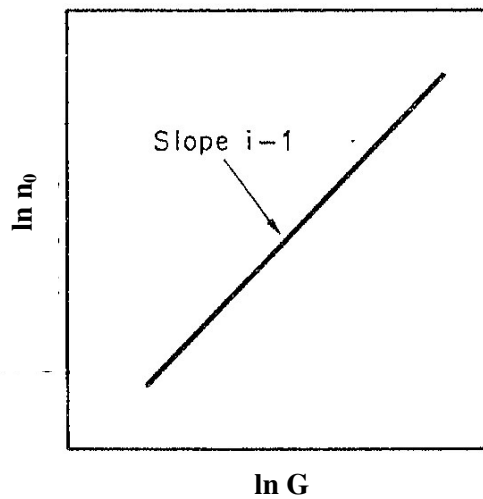


Figura 2.16: Ordens cinéticas de nucleação e crescimento para um cristalizador MSMPR contínuo (MULLIN, 1993).

É importante notar, entretanto, as dificuldades encontradas na determinação da densidade populacional para tamanho zero (n_0) por extrapolação utilizando dados experimentais. Diversos autores citados por NÝVLT *et al* (1985) concluíram que a dependência de $\ln n_0$ versus L , que normalmente tem um comportamento linear, apresenta uma curvatura que fornece densidade populacional maior para tamanhos de cristais menores, como mostrado na Figura 2.17. As razões encontradas para este efeito são ambíguas, tais como a observação que cristais muito pequenos crescem mais lentamente e a existência de dispersão da taxa de crescimento dos cristais.

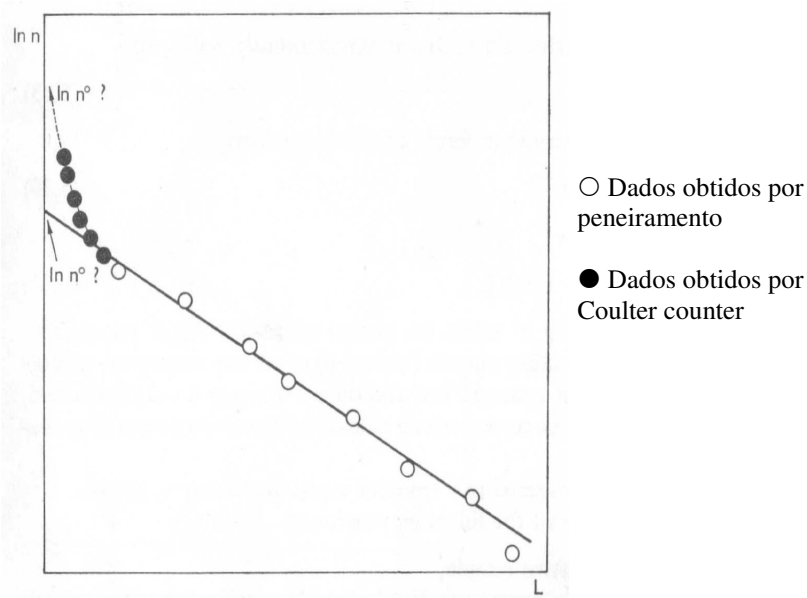


Figura 2.17: Curvatura de $\ln n_0$ versus L – dependência na região de cristais pequenos (NÝVLT *et al*, 1985).

Além dos desvios de linearidade da dependência de $\ln n_0$ versus L , outros desvios podem ser encontrados, seguindo a violação das condições envolvendo a derivação da relação para um cristalizador MSMPR ideal. Um número de possíveis razões foi identificado por CANNING e NÝVLT (1971, 1973) *apud* NÝVLT *et al* (1985):

- a) Dissolução não intencional de cristais pequenos;
- b) Remoção de cristais pequenos e sua dissolução em separado;
- c) Crescimento do cristal dependente do tamanho;
- d) Classificação interna de tamanhos não intencional;

- e) Remoção do produto classificado;
- f) Separação do cristal em cristais comparativamente grandes;
- g) Erros na análise granulométrica realizada por peneiramento dos cristais;
- h) Amostra não representativa devido a falta de regime permanente no cristalizador.

Uma descrição mais completa da distribuição de tamanhos pode ser dada a partir dos momentos da distribuição, cuja equação geral é dada por:

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j \cdot n(L) dL \quad [\text{m}^j/\text{m}^3] \quad (2.25)$$

Com base na equação geral do momento pode-se definir o momento zero, primeiro, segundo e terceiro momentos e a propriedade determinada a partir de cada um deles (BERMINGHAM *et. al*, 2002):

- Momento zero da distribuição: número total de cristais

$$N_T = M_0 \quad (2.26)$$

- Primeiro momento da distribuição: comprimento total de cristais

$$L_T = M_1 \quad (2.27)$$

- Segundo momento da distribuição: área superficial total de cristais

$$A_T = k_a M_2 \quad (2.28)$$

- Terceiro momento da distribuição: volume e massa total de cristais

$$V_T = k_v M_3 \quad (2.29)$$

$$M_T = \rho k_v M_3 \quad (2.30)$$

O tamanho médio também pode ser calculado com base do número, área ou na massa de partículas, a partir dos momentos da DTC:

$$\bar{L}_{1,0} = \frac{M_1}{M_0} \quad (\text{tamanho baseado no número de cristais}) \quad (2.31)$$

$$\bar{L}_{3,2} = \frac{M_3}{M_2} \quad (\text{tamanho baseado na área de cristais}) \quad (2.32)$$

$$\bar{L}_{4,3} = \frac{M_4}{M_3} \quad (\text{tamanho baseado na massa de cristais}) \quad (2.33)$$

A distribuição de tamanhos de cristais é um dos parâmetros essenciais para a caracterização do produto final e também no acompanhamento da cinética de cristalização (DERENZO *et al.*, 1995). É fato que os mecanismos de formação de um novo cristal e do crescimento do cristal são fatores dominantes no tamanho de partícula e conseqüentemente na distribuição de tamanhos. Já foi demonstrado que a nucleação, em geral, é uma função não linear da supersaturação, algumas vezes é função da quantidade de sólidos em suspensão e também depende de muitos fatores mecânicos do cristalizador, especialmente da geometria do sistema e da energia adicionada pela agitação. Por isso, é importante conhecer como as mudanças na operação do cristalizador podem afetar a DTC (RANDOLPH e LARSON, 1988).

2.8.1 Efeito do tempo de residência

Quando o tempo de residência de um cristalizador agitado é alterado, a supersaturação também é modificada. Quanto menor for o tempo de residência, maior será a taxa de crescimento e a supersaturação. A equação (2.30) definiu a massa total de cristais com base na densidade populacional (RANDOLPH e LARSON, 1988; MULLIN, 1993). Substituindo a solução da equação do balanço populacional na equação (2.30) encontra-se:

$$M_T = k_v \rho \int_0^{\infty} n \cdot L^3 dL = 6k_v \rho \cdot n_0 (G\tau)^4 \quad (2.34)$$

Considerando dois processos de cristalização, com tempos de residência distintos τ_1 e τ_2 , operando para produzir a mesma densidade de suspensão M_T , pode-se definir, com base na equação (2.34), que:

$$M_T = 6k_v \rho \cdot n_{0,1} (G_1 \tau_1)^4 = 6k_v \rho \cdot n_{0,2} (G_2 \tau_2)^4 \quad (2.35)$$

ou

$$\frac{n_{0,2}}{n_{0,1}} = \left(\frac{G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} \right)^4 \quad (2.36)$$

Sabendo que $n_0 = k_N \cdot G^{i-1}$ e usando esta relação para eliminar G_1 e G_2 da equação (2.36), define-se:

$$\frac{n_{0,2}}{n_{0,1}} = \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{4(i-1)/(i+3)} \quad (2.37)$$

Combinando as equações (2.36) com a relação $n_0 = k_N \cdot G^{i-1}$ para eliminar n_0 da equação (2.37) obtém-se:

$$\frac{G_2}{G_1} = \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{4/(i+3)} \quad (2.38)$$

Ao examinar as equações (2.36), (2.37) e (2.38) para $\tau_1 > \tau_2$, pode-se observar os seguintes pontos:

- Quando a ordem da cinética i é igual a 1, a distribuição de tamanhos não é afetada pelo nível de supersaturação, ou seja, $n_{0,1} = n_{0,2}$ e $G_1 \tau_1 = G_2 \tau_2$, embora as taxas de crescimento aumentem na proporção τ_1/τ_2 .

- Quando a ordem da cinética i é maior que 1, por exemplo 3, n_0 aumenta com a redução do tempo de residência (aumento da supersaturação) por um fator $(\tau_1/\tau_2)^{4/3}$ e G também aumenta, mas em um grau menor do que quando $i = 1$, teoricamente por um fator de $(\tau_1/\tau_2)^{2/3}$. O resultado final são cristais com tamanhos menores para tempos de residência menores (supersaturação maiores).

- Quando a ordem da cinética i for menor que 1, o tamanho médio do cristal aumenta com a redução do tempo de residência (aumento da supersaturação).

Em resumo, tem-se que, quanto menor o tempo de residência, o que implica em maior supersaturação, menor será o tamanho do cristal para ordens de cinética maior que 1, e ainda, quanto maior a ordem da nucleação, torna-se mais difícil produzir cristais grandes (RANDOLPH e LARSON, 1988).

2.8.2 Efeito da remoção de finos

O número de parâmetros de processo que podem ser variados para um cristalizador específico é, normalmente, insuficiente para controlar a DTC. Alternativas típicas para aumentar o controle dos cristalizadores são a classificação de finos e do produto (BERMINGHAM *et al.*, 2002).

Como o cristalizador de clorato de sódio em estudo tem classificação e remoção de finos, é importante definir um caso especial de MSMPR que trata desta característica específica. Este modelo é chamado MSMPR Modelo R, que ilustra um cristalizador com alimentação contínua de solução, com retirada contínua de suspensão e com retirada e destruição de uma corrente de finos. A Figura 2.18 mostra um esquema para o MSMPR Modelo R (BERMINGHAM *et al.*, 2002; BENNETT, 2002).

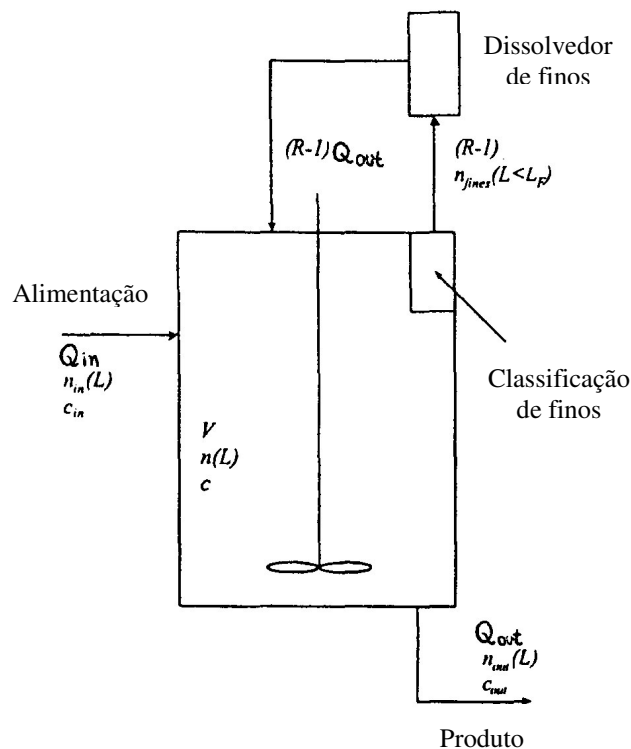


Figura 2.18: Esquema do MSMPR Modelo R (BERMINGHAM *et al.*, 2002).

A remoção de finos é a retirada preferencial dos cristais cujo tamanho é menor que o tamanho especificado L_F . Nesse modo de operação, o cristalizador tem duas correntes de saída, que são a corrente de finos e a corrente de produto. A razão entre essas duas vazões é usualmente definida como $R-1$, para que a razão entre o tempo de residência τ_P dos cristais maiores que L_F e o tempo de residência τ_F dos cristais menores que L_F seja igual a R (BERMINGHAM *et al.*, 2002; MERSMANN, 2001).

$$R = \frac{\tau_P}{\tau_F} \quad (2.39)$$

$$R - 1 = \frac{Q_F}{Q_P} \quad (2.40)$$

sendo Q_F e Q_P as vazões volumétricas da corrente de finos e de produto, respectivamente. As equações a seguir mostram a determinação do tempos de residência, com V sendo o volume do cristalizador:

$$\tau_F = \frac{V}{Q_F + Q_P} = \frac{V}{R \cdot Q_P} = \frac{\tau}{R} \quad (2.41)$$

$$\tau_P = \frac{V}{Q_P} = \tau \quad (2.42)$$

A remoção de finos aumenta o tamanho dominante dos cristais, mas também aumenta a largura da distribuição (BERMINGHAM *et al.*, 2002). A Figura 2.19 ilustra o balanço populacional para um cristalizador MSMPR com destruição de finos (BENNETT, 2002; BERMINGHAM *et al.*, 2002; PERRY e GREEN, 1999; RANDOLPH e LARSON, 1988).

Como pode ser observado na Figura 2.19, o tamanho removido pelos defletores (cristais com tamanho até L_F) determina a taxa de nucleação efetiva e a taxa de crescimento, sendo o tamanho dos cristais do produto representados por uma linha reta de menor inclinação, mas uma retenção maior (BENNETT, 2002).

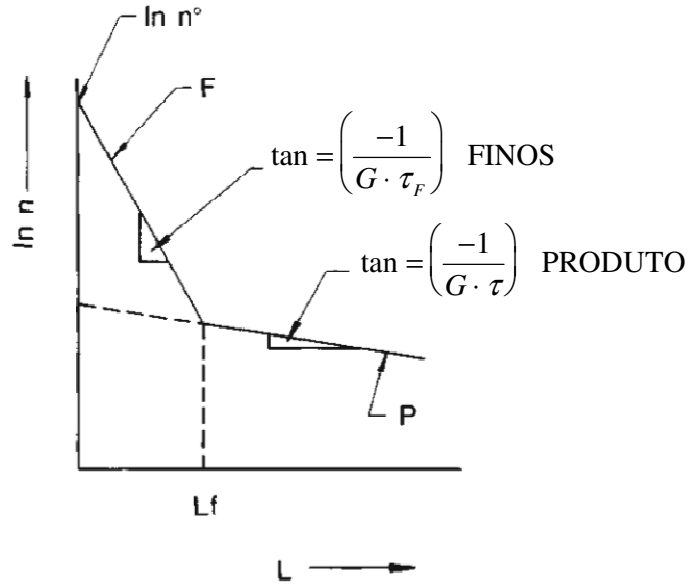


Figure 2.19: Gráfico de $\ln n$ versus L para um cristalizador com destruição de finos (PERRY e GREEN, 1999).

Como o cristalizador trabalha com duas faixas de tamanho ($L < L_F$ e $L \geq L_F$), o balanço populacional tem uma solução diferente para cada uma das faixas. As equações (2.43) e (2.44) juntas representam a distribuição total do produto, enquanto que a equação (2.43) representa os cristais no “loop” de finos (RANDOLPH e LARSON, 1988).

$$n_F(L) = n_0 \cdot e^{-L_F / G\tau_F} \quad L < L_F \quad (2.43)$$

$$n(L) = n_0 \cdot e^{-L_F / G\tau_F} \cdot e^{-L / G\tau} \quad L \geq L_F \quad (2.44)$$

As duas equações do balanço populacional podem ser integradas para obter os momentos da distribuição (RANDOLPH e LARSON, 1988):

$$N_T = \int_0^{L_F} n_F dL + \int_{L_F}^{\infty} n dL \quad (2.45)$$

$$A_T = k_a \cdot \left[\int_0^{L_F} n_F L^2 dL + \int_{L_F}^{\infty} n L^2 dL \right] \quad (2.46)$$

$$M_T = k_v \cdot \rho \cdot \left[\int_0^{L_F} n_F L^3 dL + \int_{L_F}^{\infty} n L^3 dL \right] \quad (2.47)$$

Para um cristalizador DTB com remoção de finos, a fração em massa das partículas com tamanho até X é dada por (BENNETT, 2002):

$$W_X = \frac{6k_v \rho n_0 e^{-L_F/G\tau_F} \cdot (G\tau)^4 \cdot \left[1 - e^{-X} \left(1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \right]}{M} \quad (2.48)$$

sendo M a densidade da suspensão (g/L) e X o tamanho adimensional ($X = L/G\tau$).

2.9 Operação e controle de cristalizadores industriais contínuos

A vantagem mais importante de um cristalizador operado de forma contínua é o fato de a supersaturação média ser uma função do tempo de residência médio $\tau = V/Q_0$, com V sendo o volume do cristalizador e Q_0 a vazão volumétrica de retirada de suspensão. Isso significa que a supersaturação ótima Δc_{opt} pode ser facilmente mantida por uma certa vazão de retirada Q_0 , para um volume fixo V (MERSMANN e RENNIE, 2001).

O crescimento de um cristal é um processo feito camada por camada que ocorre em um período de tempo relativamente longo. A maior parte dos cristalizadores comerciais freqüentemente tem uma suspensão de cristais em crescimento que representa de 2 a 6 horas de produção, contendo uma combinação de partículas com tamanhos e tempos de retenção diferentes. Por outro lado, o fenômeno da nucleação pode acontecer a qualquer momento, instantaneamente, como resultado de uma perturbação nas condições operacionais do sistema, tais como uma queda rápida na temperatura do cristalizador, mudança do nível de líquido ou pressão. Por esse motivo, a operação do cristalizador deve ser feita para atender as diferentes condições requeridas para o crescimento adequado dos cristais e minimizar a nucleação (BENNETT, 2002; PERRY e GREEN, 1999).

Os efeitos de uma perturbação em um cristalizador podem ser vistos na distribuição do tamanho das partículas produzidas por um período de 6 a 10 vezes o tempo de residência nominal. Portanto, é necessário que a operação e o controle do cristalizador sejam feitos de modo a manter os sistema em condições estáveis pelo maior período de tempo possível. Os parâmetros descritos a seguir são os típicos parâmetros que devem ser controlados para alcançar operação estável em um cristalizador industrial (BENNETT, 2002; PERRY e GREEN, 1999).

Controle de nível do líquido

A maioria dos cristalizadores que trabalha a vácuo opera com um nível de líquido constante, que deve ser controlado dentro de uma faixa pré determinada. Esse nível é que determina a relação entre a corrente de entrada e a superfície em ebulição no vaso, tendo forte influência no arraste e na incrustação das paredes do cristalizador, fenômenos que ocorrem freqüentemente nos cristalizadores a vácuo. Quando a alimentação é feita por tubulação vertical, como no cristalizador DTB, a distância entre a entrada de líquido e a superfície em ebulição controla a exposição dos sólidos para os maiores níveis de supersaturação, criados na superfície em ebulição, e também na pressão (coluna de líquido) do sistema de circulação. Como a pressão máxima da bomba de circulação e do agitador são relativamente baixas, pequenas mudanças no nível de líquido podem trazer efeitos adversos na operação do cristalizador (BENNETT, 2002).

Controle de pressão

A temperatura nos cristalizadores a vácuo são normalmente controladas pela pressão interna e, por isso, é importante manter essa pressão constante. Dispositivos como válvulas “quebra vácuo”, localizadas no topo do cristalizador, podem ser usados para permitir a entrada de ar no cristalizador, fazendo assim o controle da pressão interna (BENNETT, 2002).

Controle da densidade da suspensão

Em cristalizadores nos quais a fluidização é mantida por um agitador ou bomba de circulação externa, a densidade da suspensão pode ser determinada pela medição da pressão diferencial entre dois pontos da suspensão, localizados a uma distância suficiente para que a diferença de pressão seja significativa. Com cristais de densidade específica relativamente alta, os dois pontos de medição devem ter uma distância na faixa dos 2 a 3 m. O uso mais importante da medição da densidade da suspensão é permitir que sejam feitos ajustes de forma a manter a densidade o mais constante possível. O ajuste mais comum é feito conectando-se a densidade da suspensão à bomba de retirada dos cristais, que muda a vazão de retirada de produto para manter a densidade constante no interior do vaso (BENNETT, 2002).

A experiência tem mostrado que para um dado cristalizador operando a uma certa taxa de produção, o controle da densidade da suspensão é importante para controlar o tamanho dos cristais. Embora em alguns sistemas a variação na densidade não resulte em uma mudança da taxa de nucleação, na maioria dos casos o aumento da densidade da suspensão resulta em aumento do tamanho do produto, por meio da redução na nucleação e do aumento do tempo de retenção dos cristais de leito de crescimento. A redução da supersaturação para tempos de retenção mais longos, juntamente com a distância menor entre os cristais em crescimento, que reduz a força motriz que é requerida para o transporte do material da fase líquida até a superfície do sólido em crescimento, parecem ser os responsáveis por produtos maiores. Por outro lado, a redução da densidade da suspensão geralmente aumenta a nucleação e reduz o tamanho de partícula. Isso acontece porque a formação de cristais nas superfícies do equipamento aumenta devido à densidade mais baixa da suspensão, que cria níveis mais altos de supersaturação dentro do vaso, particularmente na zona crítica de ebulição dos cristalizadores (PERRY e GREEN, 1999).

Controle da evaporação

Para cristalizadores evaporativos é desejável manter o fluxo de calor constante porque, em essência, isso determina o nível máximo de supersaturação dentro do equipamento.

Embora esse controle possa ser feito pelo controle de pressão ou de taxa de evaporação, a experiência mostra que o melhor controle é feito por meio da taxa de evaporação. Para a maior parte das unidades evaporativas, a taxa de evaporação é diretamente proporcional à taxa de produção e ao aumento de temperatura no sistema de recirculação e no ΔT do trocador de calor. Portanto, é importante manter esses parâmetros de forma que a taxa de evaporação seja o mais constante possível (BENNETT, 2002).

Controle da alimentação

Para a maior parte dos cristalizadores, especialmente para os de resfriamento, a vazão de alimentação determina o fluxo de calor e portanto, o nível máximo de supersaturação dentro do cristalizador. O forma mais utilizada para determinação da vazão de alimentação são os medidores magnéticos (BENNETT, 2002).

Controle da retirada de suspensão

A maioria dos cristalizadores contínuos é equipada com uma válvula de controle na linha de descarga dos cristais para controlar a vazão de retirada da suspensão. Para grande parte das aplicações, essa não é uma instalação satisfatória, uma vez que a válvula tende a entupir devido à presença de cristais. O entupimento pode ser reduzido programando a válvula de controle de modo que ela abra completamente a cada 1 ou 2 minutos, fazendo com que qualquer início de acúmulo de cristais na válvula estrangulada seja removido. Uma alternativa às válvulas de controle é a instalação de variadores de frequência na bomba de retirada de cristais, que pode ser operada para controle de nível ou densidade ou ainda manualmente pelo operador. A limitação dessa técnica é que a faixa de variação da vazão não é muito grande, já que é necessário manter a velocidade na linha acima de um certo valor crítico. Outra opção, mais moderna, para resolver o problema de entupimento, é operar a descarga a uma vazão constante e retornar uma determinada vazão de água-mãe para a sucção da bomba, o que permite uma ampla faixa de variação de retirada de suspensão. A maior desvantagem dessa técnica é que a suspensão que sai do cristalizador deve ser enviada para

um precipitador ou concentrador, para propiciar o aumento de densidade necessário para a suspensão ser, então, enviada para um filtro ou centrífuga (BENNETT, 2002).

Controle da remoção de finos

O controle da vazão de finos permite ajustar o tamanho dos cristais produzidos a fim de se atender às especificações do produto final. Para cristalizadores DTB, a vazão de retirada de finos deve ser controlada na faixa entre 0,05 e 0,5% do volume precipitado. A quantidade exata de sólidos que devem ser dissolvidos depende do tamanho dos cristais do produto e da capacidade do sistema de dissolução de finos. Se o cristalizador não opera de forma estável, a quantidade de sólidos pode aumentar ou diminuir, indicando mudanças na taxa de nucleação dentro do vaso. Se operação é do tipo regime permanente, a quantidade de sólidos que transborda permanece relativamente constante, com uma certa quantidade de sólidos aparecendo durante toda a operação (PERRY e GREEN, 1999).

O aumento da vazão de remoção de finos em um cristalizador DTB resultará em (BERMINGHAM *et. al*, 2002):

- Aumento do diâmetro de corte do sistema de classificação de finos, como uma consequência direta do aumento da velocidade vertical na zona anular.
- Redução no tempo de residência no trocador de finos e conseqüente menor aumento na temperatura da corrente de finos. Esses dois efeitos podem levar à dissolução incompleta de finos.

2.9.1 Operações subseqüentes à cristalização

Os processos de cristalização industriais geralmente são seguidos de algumas etapas de separação, com o objetivo de obter um produto cristalino puro como produto final. Essas etapas subseqüentes à cristalização podem incluir separação sólido-líquido, lavagem, classificação, secagem e peneiramento. É importante ressaltar que a escolha desses processos deve ser feita juntamente com a do cristalizador, uma vez que a especificação do produto final seja conhecida (MULLIN, 1993).

Normalmente, em processos industriais, a cristalização é seguida por um processo de separação sólido-líquido. A filtração centrífuga usualmente consegue reduzir o conteúdo de licor mãe na massa granular cristalina para a faixa de 5 a 10%, embora pequenos cristais irregulares possam reter mais de 50%. Portanto, é extremamente importante não ter apenas um filtro com alta eficiência, mas também operar o cristalizador de modo a produzir cristais de tamanho constante. Após a filtração, o produto normalmente é lavado para reduzir ainda mais a quantidade de licor mãe com impurezas. A umidade dos cristais, depois de lavados, deve ser medida para dar informações sobre a necessidade de uma etapa subsequente de secagem dos cristais (MULLIN, 1993).

O custo de energia para secagem e filtração em um processo de cristalização pode ser reduzido operando-se o cristalizador de forma a obter cristais grandes, os quais podem ser facilmente separados do licor mãe (SOTOWA *et al*, 2001). Além do tamanho dos cristais, a largura da DTC também tem interferência nos processos subsequentes, uma vez que partículas com tamanho uniforme se empacotam de maneira similar, aumentando a filtrabilidade, pois facilita a passagem do licor mãe pelos cristais (JONES, 2002).

Por outro lado, não apenas as características das partículas produzidas no cristalizador afetam a performance das operações subsequentes. As próprias operações muitas vezes afetam as características das partículas. Alguns estudos mostraram que ocorreram mudanças substanciais das características dos cristais depois da passagem da suspensão de cristais pelo sistema concentrador, filtro/centrífuga e secador, como mostra a Figura 2.20. Nesse caso específico, observou-se 20% de redução do tamanho médio de partícula. Deve ser observado, ainda, se a forma dos cristais também não está sendo afetada.

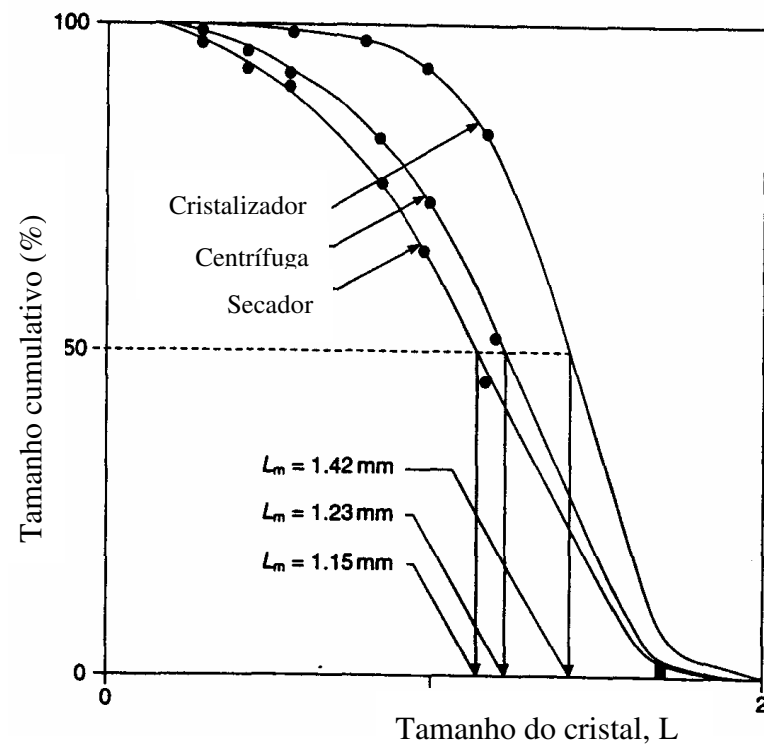


Figura 2.20: Efeito dos processos subseqüentes à cristalização (JONES, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e métodos utilizados para estudar o processo de cristalização dos cristais de clorato de sódio. O sistema de cristalização em estudo é detalhado, juntamente com a metodologia empregada nos ensaios de cristalização contínua em diferentes condições e com os métodos analíticos utilizados. Toda a parte experimental, inclusive a parte laboratorial, foi desenvolvida na planta de clorato de sódio da Eka Chemicals do Brasil, unidade Jundiaí.

3.2 Cristalizador industrial

3.2.1 Descrição do sistema em estudo

Os ensaios do estudo proposto serão realizados em um sistema de cristalização industrial. O sistema de cristalização é composto por um cristalizador DTB (*draft tube baffled*) do fabricante Swenson, com corpo de titânio, agitador tipo marítimo com 3 pás tipo *propeller* no fundo do corpo, tubo central, defletores e separador de gotas. O cristalizador é ligado a um condensador vertical, cujo fluido de resfriamento é água gelada a cerca de 8°C. O cristalizador é mantido sob vácuo, gerado por uma bomba de vácuo.

O controle de nível do cristalizador é feito por transbordo. O transbordo é feito por gravidade, alimentando um tanque pulmão (R-2201).

A Figura 3.1 mostra o fluxograma simplificado do sistema de cristalização e processos subseqüentes em estudo.

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram o cristalizador industrial em estudo, juntamente com o condensador vertical.

Lista de Equipamentos	
TAG	Descrição
CL-2201	Coluna de lavagem de pó
D-2201	Condensador
DC-2201	Tanque separador
E-2201	Trocador de calor para dissolução de finos
E-2202	Trocador de calor para resfriamento da P-2209
E-2203	Aquecedor de ar
F-2201	Filtro mesa
G-2201	Cristalizador
J-2201	Ejetor
P-2201	Bomba de retirada de suspensão
P-2202	Bomba de circulação
P-2204	Bomba de circulação de água da CL-2201
P-2205	Bomba de retorno de licor mãe para G-2201
P-2209	Bomba de vácuo
P-2212	Bomba de resfriamento da P-2209
R-2201	Tanque de transbordo do G-2201
R-2203	Tanque de condensado
R-2205	Tanque de coleta de licor mãe
R-2206	Tanque de reposição água
T-2201	Rosca desaguadora
T-2202	Rosca de produto final
V-2201	Ventilador – sucção de pó
V-2202	Ventilador – sucção de ar

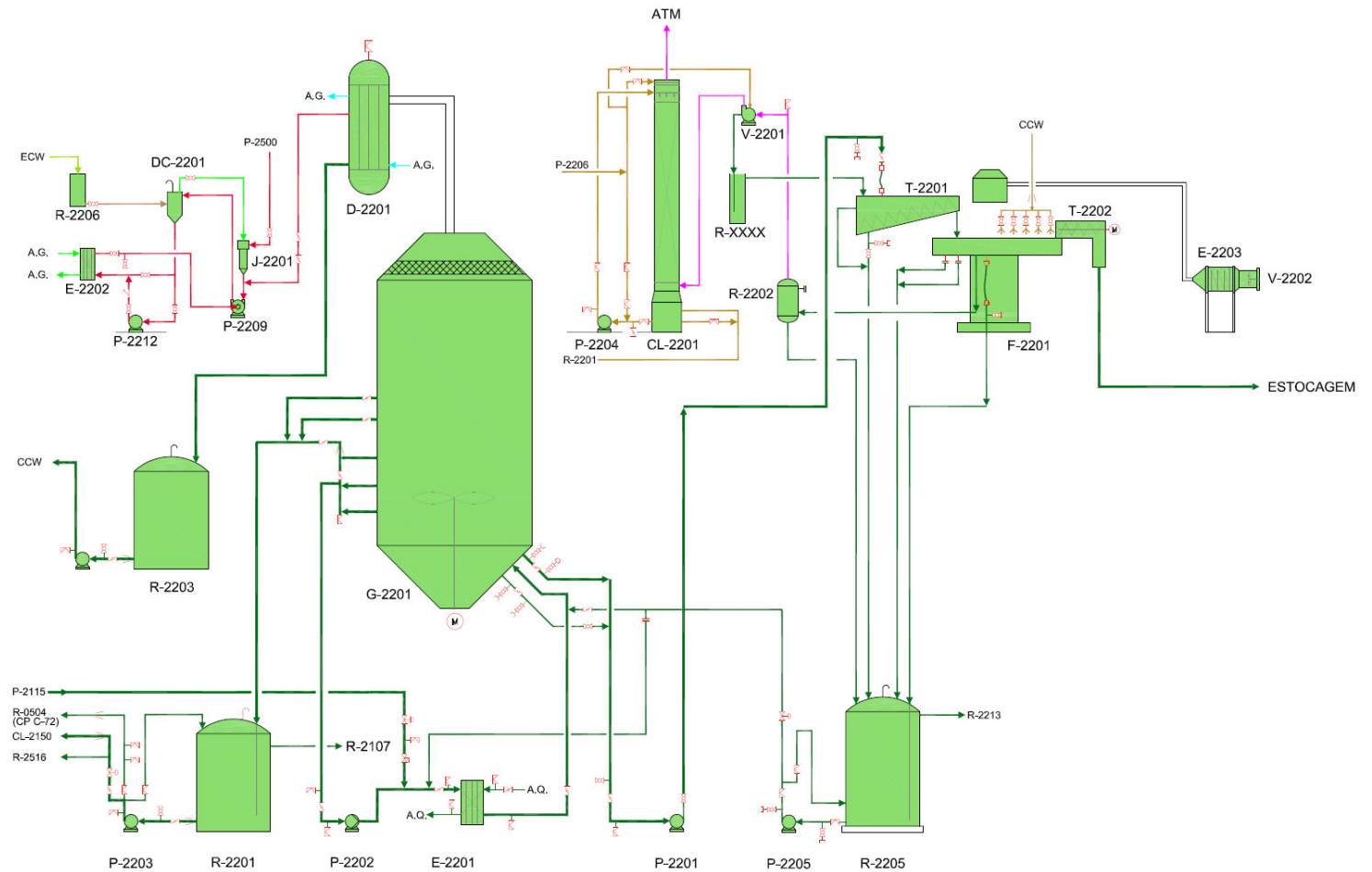


Figura 3.1: Fluxograma simplificado do sistema de cristalização e processos subsequentes em estudo.



Figura 3.2: Vista do topo do cristalizador ligado ao condensador.



Figura 3.3: Vista do corpo e fundo do cristalizador.

A remoção de finos é feita por dissolução dos cristais menores separados no pela classificação interna durante a fluidização do leito de cristais e direcionados à corrente de recirculação. A recirculação é feita por uma tubulação em forma de meio anel, com três bocais de saída distribuídos na região interna aos defletores. Para isso é utilizada uma bomba centrífuga (P-2202), que faz o líquido passar por um trocador de calor de placas (E-2201), cujo fluido de aquecimento é água quente a aproximadamente 65°C. Antes de entrar no trocador, uma corrente de alimentação do cristalizador é incorporada à recirculação, facilitando a destruição de finos. A composição desta corrente é mostrada na Tabela 3.1, no item 3.2.3. Após o trocador de calor a corrente retorna ao corpo do cristalizador. A Figura 3.4 mostra o trocador de calor de finos do cristalizador.

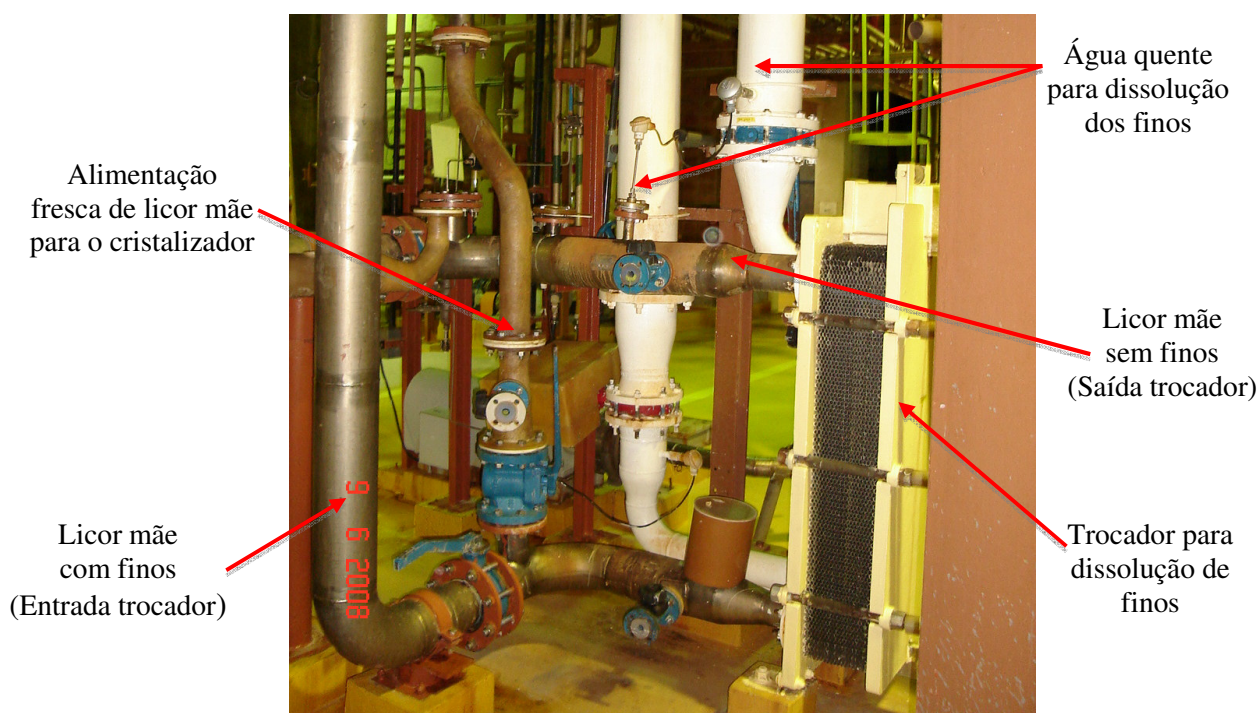


Figura 3.4: Trocador de calor cristalizador para destruição de finos.

Para evitar que sólidos sejam arrastados juntamente com o vapor d'água para o condensador, há um separador de gotas (*demister*) na parte superior do cristalizador, que é lavado automaticamente a cada duas horas. A água evaporada é enviada ao condensador (D-2201), onde é condensada e denominada CCW (*Crystallizer Condensate Water*). Essa água é enviada a um tanque pulmão (R-2203) e utilizada para a reposição da água do processo.

Os cristais formados no interior do cristalizador são retirados pela parte lateral inferior do vaso, por uma bomba centrífuga (P-2201), e enviados para uma rosca desaguadora. Essa rosca desaguadora é uma rosca inclinada, que separa o líquido dos cristais. O líquido retorna para um tanque pulmão (R-2205) de águas-mães fracas. O controle do teor de sólidos no cristalizador é feito de forma indireta através da densidade da suspensão (1650 a 1750 g/L) que atua no inversor de frequência na bomba de retirada de cristais.

Os cristais alimentam um filtro de mesa rotativo horizontal, que tem vácuo na sua parte inferior. Os cristais caem na tela do filtro, sendo a primeira etapa a retirada do líquido remanescente (água-mãe fraca), que não foi separado na rosca desaguadora. Em seguida, os cristais são lavados com *spray* de água condensada (CCW). Depois da lavagem, os cristais passam por uma secagem com ar aquecido, saindo da secagem com cerca de 2% de umidade. Uma rosca faz a retirada dos cristais de clorato de sódio lavados e secos, encaminhando-os para a estocagem. As Figura 3.5 e 3.6 mostram a rosca desaguadora e o filtro mesa.

Logo após a rosca de retirada de cristais a tela do filtro é lavada com água quente, com o objetivo de retirar qualquer cristal remanescente na tela do filtro. Logo após essa lavagem encontra-se a zona de alimentação, na qual os cristais provenientes da rosca desaguadora serão alimentados.

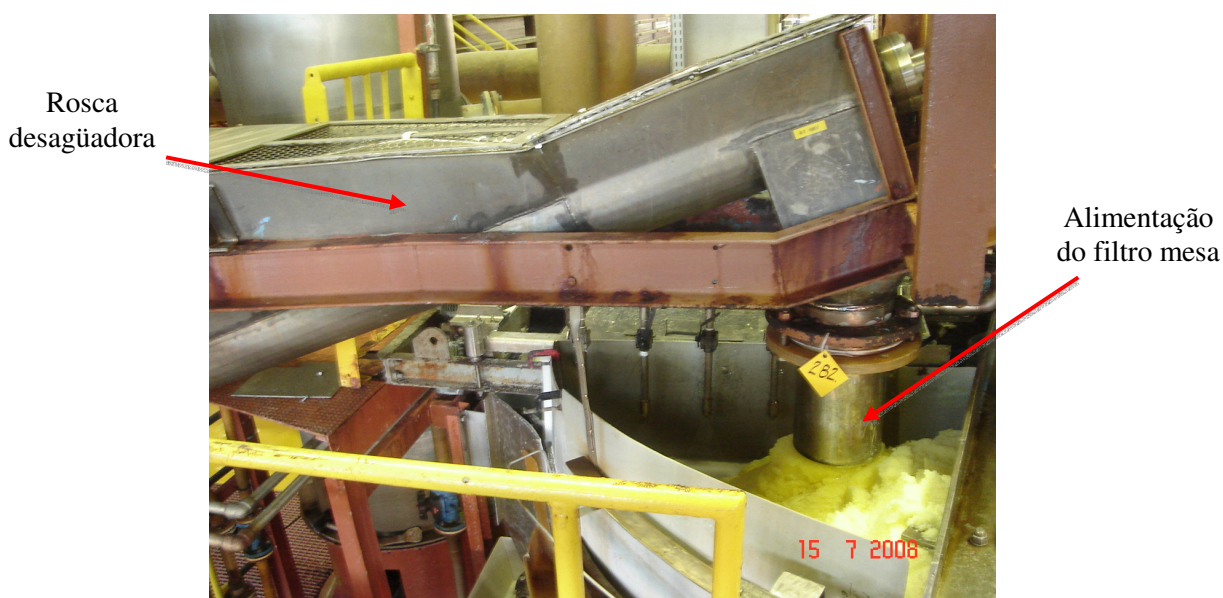


Figura 3.5: Sistema de separação dos cristais: rosca desaguadora e filtro mesa.

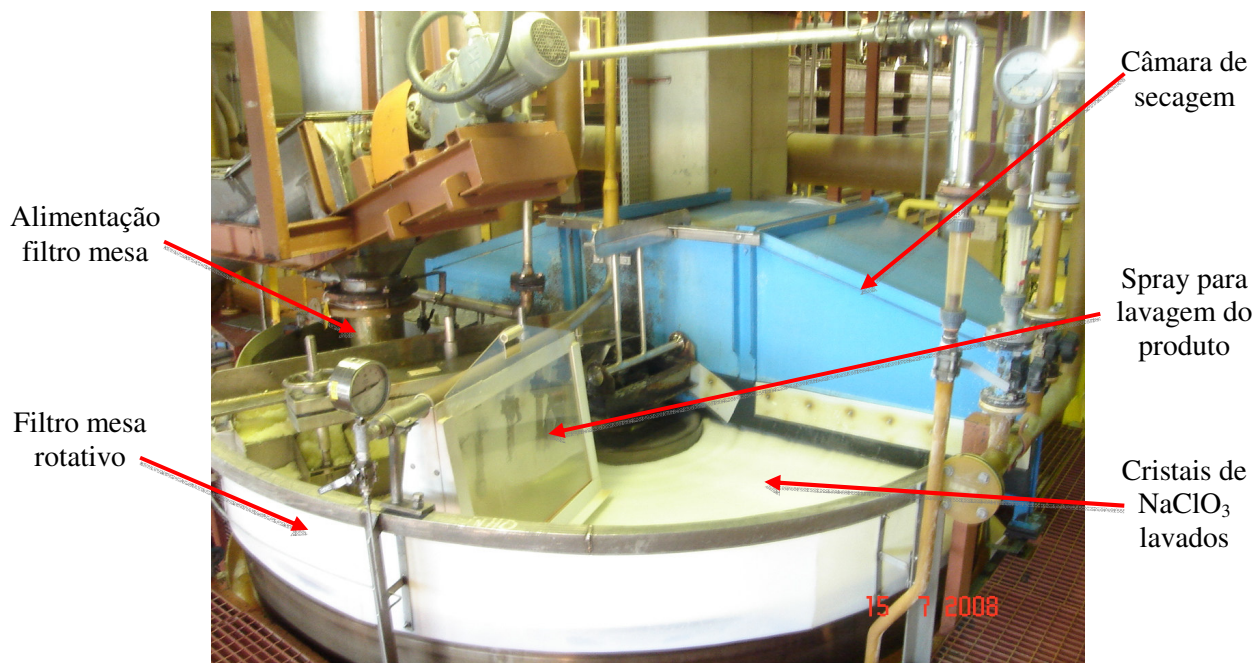


Figura 3.6: Detalhes do filtro mesa.

Tanto as águas-mães quanto o *spray* de CCW são encaminhados para o mesmo tanque pulmão (R-2205) que recebeu o líquido da rosca desaguadora. O líquido desse tanque é enviado pela bomba centrífuga P-2205 de volta ao cristalizador, na recirculação do cristalizador, depois do trocador de finos E-2201.

Os equipamentos acima descritos e todos os instrumentos relacionados estão disponíveis na indústria na qual serão realizados os testes.

3.2.2 Detalhamento dos equipamentos em estudo

Cristalizador (G-2201)

O cristalizador é do tipo DTB e foi importado da Suécia, de uma planta que foi fechada. A altura total é de 9350 mm e diâmetro de 3800 mm. A Figura 3.7 mostra um desenho do cristalizador em estudo, na qual é possível identificar a localização dos defletores e tubo central, além das tubulações de circulação e transbordo. A Figura 3.8 mostra um diagrama esquemático das tubulações de circulação e transbordo do cristalizador, visto de cima.

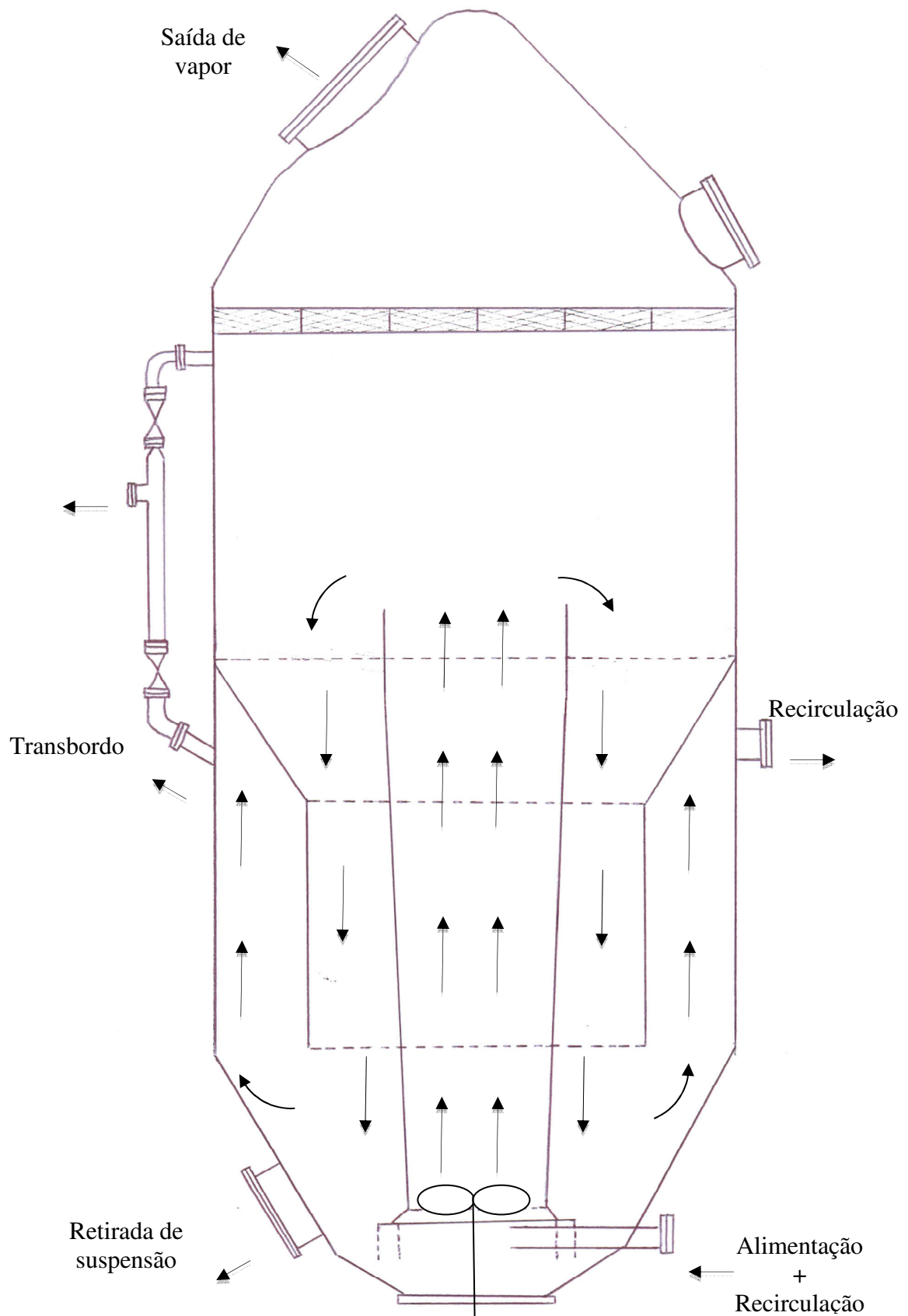


Figura 3.7: Desenho do cristalizador.

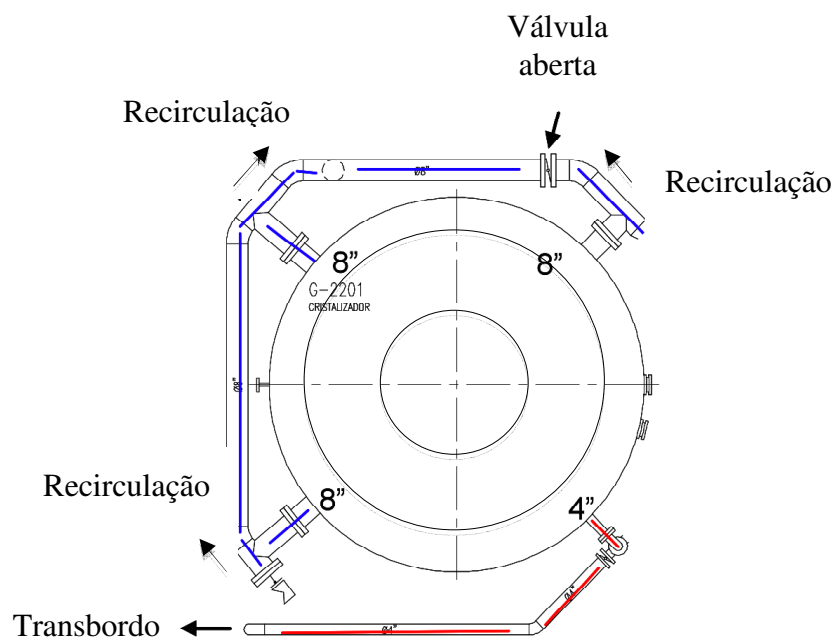


Figura 3.8: Diagrama esquemático das tubulações de circulação e transbordo do cristalizador, visto de cima.

O agitador é do tipo marítimo, com 3 pás do tipo *propeller*, mostrado na Figura 3.9, com rotação de 186 rpm e motor de 22 kW.

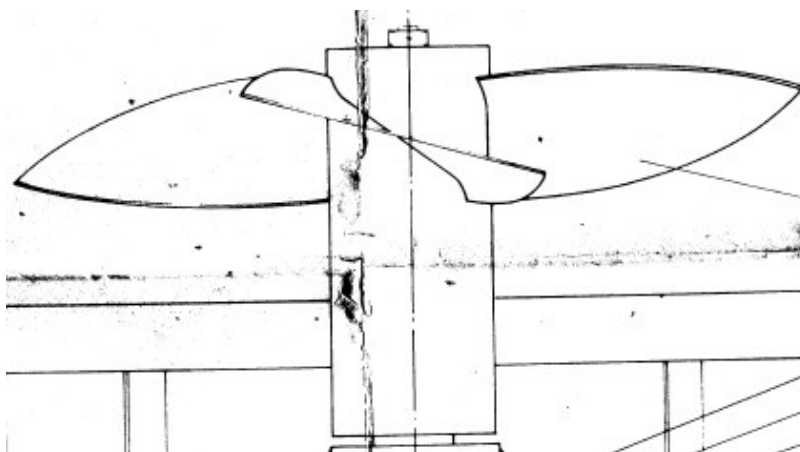


Figura 3.9: Agitador com 3 pás do tipo *propeller*.

Condensador (D-2201)

O condensador é um trocador de calor do tipo casco tubo vertical. Os dados do condensador são os seguintes:

Diâmetro da tubulação de vapor: 1100 mm

Diâmetro do casco: 1486 mm

Número de tubos: 1200

Diâmetro dos tubos: $25,6 \pm 0,1$ mm

Espessura da parede do tubo: 1,5 mm

Comprimento do tubo: 4000 mm

Número de passagens da água: 3

Bomba de recirculação (P-2202)

Tipo: centrífuga horizontal

Material: titânio

Vazão máxima: 110 m³/h

Velocidade máxima da bomba: 1160 rpm

Velocidade normal da bomba: 850 rpm

Potência de acionamento: 25 cv

Bomba de retirada de cristais (P-2201)

Tipo: centrífuga horizontal

Material: titânio

Vazão máxima: 40 m³/h

Velocidade da bomba: 3500 rpm

Potência de acionamento: 7,5 cv

Trocador de calor para destruição de finos (E-2201)

Tipo: trocador de calor de placas

Material das placas: titânio

Área de troca térmica: 18,5 m²

Vazão normal estimada de água quente: ~ 115 m³/h

Temperatura normal de entrada de água quente: 61°C

Temperatura normal de saída da água quente: 48°C

Vazão normal de águas mães na circulação: ~ 85 – 90 m³/h

Temperatura normal de entrada das águas mães: 32 – 35°C

Temperatura normal de saída das águas mães: 50 - 55°C

As temperaturas no circuito de destruição de finos não são constantes o tempo todo. O que é mantido constante é a diferença de temperatura na recirculação, mantida entre 13 e 15°C, o necessário para garantir a destruição dos finos presentes. Por meios de experimentos verificou-se que os finos são totalmente dissolvidos após passagem pelo trocador de calor.

Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é composto por uma bomba de vácuo e um ejetor. O motor tem 75 hp e trabalha em 880 rpm. Para estas condições a pressão relativa varia de 680 a 688 mmHg. Como a pressão atmosférica no local é de aproximadamente 694 mmHg, obtém-se uma pressão absoluta de 6 a 14 mmHg.

3.2.3 Condições operacionais do cristalizador

O cristalizador é alimentado com uma solução contendo, basicamente, uma mistura de cloreto, clorato e hipoclorito de sódio água e outras impurezas. Essa solução é proveniente do sistema de eletrólise e está numa temperatura de cerca de 80°C. A composição característica do eletrólito de entrada e saída do cristalizador é mostrada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Características reais da entrada e saída do cristalizador.

Componente	Unidade	Entrada	Saída
NaCl	g/L	100 - 115	120 - 135
NaClO ₃	g/L	600 - 630	520 - 550
NaClO	g/L	0,4*	-
Densidade	g/L	1380 - 1480	1650 - 1750
Temperatura	°C	78 - 82	32 - 35

*Conteúdo de NaClO antes da adição de soda.

Antes de entrar no cristalizador, o pH da solução é aumentado de 6,8 para a faixa de 10 – 10,5. O objetivo do aumento de pH é estabilizar o hipoclorito contido nessa solução, evitando a corrosão dos equipamentos. Além disso, na saída do cristalizador, a solução passa por uma rosca desaguadora e um filtro de mesa rotativo, ambos abertos à atmosfera. Sem o aumento de pH a solução, que tem cheiro característico de hipoclorito para pH inferior a 9, há presença de forte cheiro de hipoclorito, prejudicando a saúde dos operadores da fábrica e também podendo causar corrosão nos equipamentos próximos.

Após o acerto de pH, a solução de eletrólito entra na circulação do cristalizador antes do trocador de calor para destruição de finos. A vazão normal de alimentação é de aproximadamente 25 - 26 m³/h e a vazão de recirculação estimada, antes da entrada da alimentação, é de 85 m³/h.

Portanto, a alimentação a 78 – 82 °C se junta ao líquido da circulação, que está entre 32 - 35°C, resultando em uma mistura com 42 - 45°C. Essa mistura entra em um trocador de calor do tipo placas (E-2201), sendo o fluido de aquecimento água quente. Na saída do trocador E-2201, o eletrólito está em cerca de 50 - 55°C, quando entra no cristalizador (G-2201) propriamente dito, mais especificamente no tubo central do cristalizador.

O cristalizador trabalha na faixa de temperatura de 32 – 35°C. O ideal seria trabalhar a uma temperatura menor, de 28 – 30°C. Essa faixa de temperatura ideal permitiria que as concentrações de cloreto e clorato de sódio no transbordo do cristalizador, líquido que retorna ao sistema de eletrólise, fossem as ideais, contribuindo para que o consumo de energia na eletrólise fosse o menor possível.

A densidade no interior do cristalizador é controlada na faixa de 1650 – 1750 g/L, por meio da ação do operador, que atua no inversor de frequência na bomba de retirada de cristais.

O cristalizador trabalha sobre vácuo, que varia de 680 a 688 mmHg (pressão relativa). Em Jundiaí, a pressão atmosférica é de aproximadamente 694 mmHg, o que resulta em uma pressão absoluta de 6 a 14 mmHg.

3.3 Metodologia para realização dos testes no cristalizador industrial

O trabalho se desenvolveu na unidade industrial, com o objetivo de se conhecer a sua flexibilidade operacional e subsidiar o projeto da unidade de expansão. Assim, foi necessário adaptar o plano de ensaios à produção prevista na unidade. Como alguns dos ensaios poderiam resultar em perda de produção ou de qualidade do produto, só foi possível realizar uma pequena quantidade de ensaios. Para cada ensaio realizado foram avaliados dois efeitos no cristalizador: efeito da destruição de finos e efeito do tempo de residência.

No total foram realizados sete experimentos, combinando diferentes condições de destruição de finos e tempo de residência, como mostrado na Tabela 3.2:

Tabela 3.2: Resumo dos experimentos realizados.

Nº	Condição da alimentação
1	28 m³/h, 850 rpm
2	24 m³/h, 850 rpm
3	26 m³/h, 850 rpm
4	24 m³/h, 980 rpm
5	24 m³/h, 750 rpm
6	28 m³/h, 850 rpm
7	26 m³/h, 980 rpm

Como se pode notar na Tabela 3.2, os experimentos 1 e 6 foram conduzidos sob as mesmas condições. No entanto, apesar das vazões de alimentação e circulação terem sido as

mesmas, observou-se diferença no tempo de residência, em função da velocidade de retirada de produto do cristalizador, que é comandada pela bomba de retirada de suspensão. Para cada experimento foi feita uma avaliação completa das condições de operação do cristalizador e da granulometria e qualidade dos cristais.

A metodologia utilizada para realização dos testes é descrita a seguir:

1- Efeito da destruição de finos

Para estudar este efeito, variou-se a rotação e consequentemente a vazão da bomba de circulação que passa pelo trocador de finos (P-2202) por meio de um inversor de frequência instalado na bomba de circulação. Essa variação (aumento/redução da frequência de rotação) foi feita utilizando-se o sistema de controle SDCD da planta.

As três rotações testadas foram: 750, 850 e 980 rpm. Com a variação da rotação, varia-se também a vazão de destruição de finos e a fluidização no interior do vaso. Apesar de a rotação ser conhecida, é interessante conhecer a vazão volumétrica correspondente a cada rotação. Para determinar essas vazões, foram feitas medições de pressão no recalque na bomba P-2202 para as diferentes rotações e com a curva da bomba, mostrada na Figura 3.10.

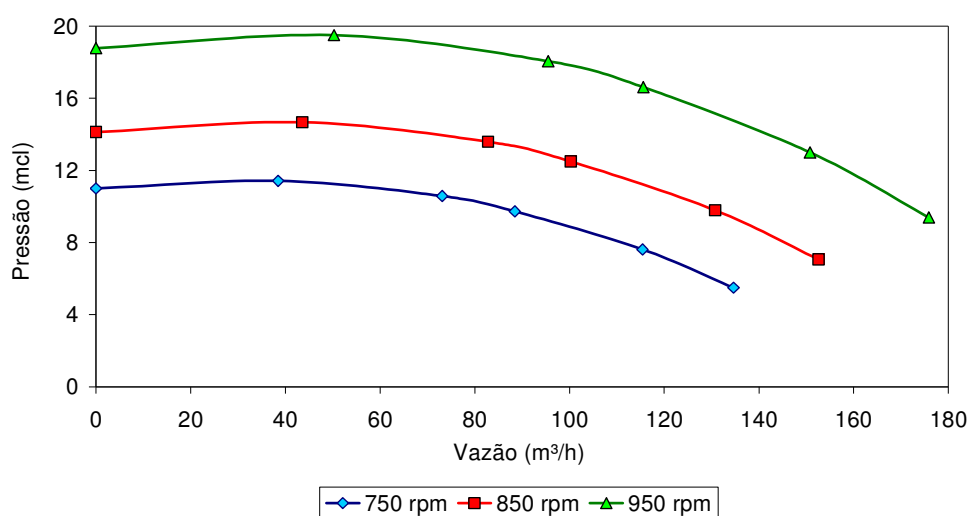


Figura 3.10: Curva da bomba de destruição de finos P-2202.

A Tabela 3.3 mostra a dependência da vazão com a rotação, calculada a partir da curva da bomba mostrada na Figura 3.10.

Tabela 3.3: Vazões da bomba de destruição de finos com a rotação da bomba.

Rotação (rpm)	Vazão volumétrica (m³/h)
750	83
850	104
980	134

O restante das variáveis envolvidas na operação do cristalizador foi mantido o mais constante possível, sendo acompanhadas durante todo o período de teste. Esse acompanhamento foi feito pelas leituras do sistema SDCCD e registradas a cada 15 minutos.

2- Efeito do tempo de residência

Para estudar este efeito, variou-se a vazão de alimentação do cristalizador por meio de uma válvula de controle instalada na tubulação de alimentação do cristalizador e de um medidor volumétrico instalado a jusante da válvula de controle. Esta variação (abertura/fechamento da válvula) e acompanhamento da vazão volumétrica foram feitos utilizando-se o sistema de controle da planta SDCCD da ABB.

As três vazões testadas foram: 24, 26 e 28 m³/h, com rotação da bomba de recirculação entre 750 e 980 rpm. Este intervalo de vazões de alimentação combinado com as demais condições de operação faz o tempo de residência variar de 2,74 a 3,37h.

Como o controle de nível do cristalizador é feito por transbordo, quando a vazão de alimentação é aumentada, conseqüentemente a vazão de transbordo também é aumentada. Já a vazão de retirada de suspensão foi alterada para cada experimento, de modo a manter a faixa de densidade no interior do cristalizador constante. As demais variáveis envolvidas na operação do cristalizador foram mantidas o mais constante possível, sendo acompanhadas durante todo o período de teste. Esse acompanhamento foi feito pelas leituras do sistema SDCCD e registradas a cada 15 minutos.

Os parâmetros envolvidos na operação do cristalizador, que foram acompanhados e registrados a cada 15 minutos durante os testes, estão descritos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros operacionais do cristalizador monitorados durante os testes.

CRISTALIZADOR (G-2201) • Vazão de alimentação de eletrólito • pH: - Entrada do G-2201 - Circulação do G-2201 - Vazão de NaOH 25% • Temperatura: - Dentro do G-2201, que corresponde a entrada do trocador de finos E-2201 - Saída do trocador de finos E-2201 • Bomba de circulação do trocador de finos P-2202: - Rotação - Amperagem • Bomba de retirada de cristais P-2201: - Vazão - Rotação - Amperagem • Densidade no cristalizador G-2201 • Amperagem do agitador do cristalizador AG-2201 • Vazão de água condensada • Nível do cristalizador G-2201 • Vácuo dentro do cristalizador G-2201 • Abertura da válvula quebra vácuo • ΔP do separador de gotas	ÁGUA QUENTE (Trocador de finos E-2201) • Vazão de água quente que alimenta o trocador de finos E-2201 • Temperatura de entrada E-2201 • Temperatura de saída E-2201
	ÁGUA GELADA (Condensador D-2201) • Vazão de água gelada de passa pelo condensador (D-2201) do cristalizador • Temperatura de entrada D-2201 • Temperatura saída D-2201 • % corrente motor <i>chiller</i>
	OUTROS PARÂMETROS • Temperatura de circulação das células

Cabe ressaltar que os valores escolhidos para os parâmetros em análise foram definidos com base nos equipamentos instalados na planta. A rotação da bomba de recirculação do cristalizador, por exemplo, pode variar na faixa dos 750 a 1160 rpm. Já a vazão de alimentação do cristalizador pode variar de 0 a 30 m³/h. A combinação destas duas variáveis foi feita de modo a obter a variação mais significativa possível do processo de cristalização, tentando manter a quantidade e a qualidade dos cristais produzidos dentro das especificações estabelecidas pela planta.

Para a realização dos testes, definiu-se que o cristalizador deveria ser mantido em regime permanente durante um período equivalente a seis tempos de residência, já que os efeitos de uma perturbação em um cristalizador podem ser vistos na distribuição do tamanho das partículas produzidas por um período de 6 a 10 vezes o tempo de residência nominal (BENNETT, 2002; PERRY e GREEN, 1999). Devido ao fato de que os ensaios foram programados para os finais de semana e em caráter provisório, optou-se por manter o tempo mínimo de residência exigido, evitando que a produção da unidade industrial fosse reduzida. Normalmente o tempo de residência do cristalizador é:

$$\tau = \frac{V_{G2201}}{Q_{a \text{ lim}}} = \frac{32,4 \text{ m}^3}{26 \text{ m}^3/\text{h}} = 1,25 \text{ h} = 75 \text{ min}$$

Portanto, para a realização dos testes foi necessário manter o regime permanente durante, no mínimo, 7,5h, dependendo, obviamente, da vazão de alimentação testada.

Como a planta adota redução de produção durante o horário de ponta (18:00 às 21:00h durante a semana), os testes foram realizados durante os fins de semana (sábados ou domingos) a fim de garantir a operação em regime permanente.

Além dos dois efeitos analisados no cristalizador propriamente dito, também foram avaliados dois diferentes equipamentos para a separação dos cristais das águas-mães: o filtro mesa, normalmente utilizado na operação da planta, e a centrífuga, instalada para caráter de teste. O objetivo é analisar a influência do método de separação na granulometria final e qualidade dos cristais de clorato de sódio.

3.4 Materiais e metodologia para coleta e tratamento das amostras

3.4.1 Materiais utilizados para coleta e tratamento das amostras

Os materiais utilizados para a coleta das amostras e posterior tratamento foram os seguintes:

- Acetona, pureza 99,5%, fornecida pela Lafan Química Fina
- Béqueres plásticos de 2000 mL
- Balança semi-analítica Gehaka, modelo BG 4000, precisão 0,01g
- Cone de Inhoff de 1000 mL
- Funil de Büchner com diâmetro de 125 mm
- Kitassato de 2000 mL
- Papel de filtro da marca Whatman, tipo *Hardened Ashless* 540
- Sacos plásticos de 200 mL
- Seringa de 50 mL
- Vidros relógio

3.4.2 Metodologia para coleta e tratamento das amostras

Inicialmente foram ajustadas as condições de trabalho do cristalizador para as condições propostas para um determinado teste e acompanhou-se as variações dos demais parâmetros envolvidos no processo, utilizando o procedimento descrito na seção 3.3.

Após o tempo de seis tempos de residência operando em regime permanente, foram coletadas amostras nos seguintes pontos:

- 1- Sucção da bomba de retirada de cristais (P-2201) do cristalizador;
- 2- Recalque da bomba de retirada de cristais (P-2201) do cristalizador;

- 3- Cristais separados no filtro mesa;
- 4- Licor-mãe separado no filtro mesa;
- 5- Água de lavagem utilizada no filtro mesa;
- 6- Cristais separados na centrífuga;
- 7- Licor-mãe separado na centrífuga;
- 8- Água de lavagem utilizada na centrífuga.

Para as amostras do tipo suspensão – sucção e recalque da bomba de retirada de cristais (pontos 1 e 2), a coleta foi feita utilizando um béquer plástico de 2L. Assim que a amostra foi retirada do sistema, o béquer foi seco com papel toalha e pesado em balança semi-analítica. Foi retirada uma amostra do licor-mãe utilizando-se uma seringa, para determinação das concentrações de cloreto e clorato de sódio, que correspondem à condição de saturação no interior do cristalizador. Em seguida, a suspensão passou por uma filtração a vácuo num sistema composto de um kitassato e papel de filtro. Da suspensão filtrada, coletou-se novamente uma amostra do licor-mãe para determinação das concentrações de cloreto e clorato de sódio. Os cristais retidos no papel de filtro foram então lavados com acetona para retirada de águas-mães e dispostos em vidro relógio para secagem em temperatura ambiente. Depois de três dias de secagem ao ar, as amostras foram pesadas e armazenadas para a determinação da granulometria.

Para as amostras contendo apenas cristais – cristais separados no filtro mesa e na centrífuga (pontos 3 e 6), a coleta foi feita em sacos plásticos. Parte da amostra foi utilizada para determinação de umidade e teor de cloreto nos cristais obtidos, que são parâmetros importantes para a qualidade do produto final. Para o restante da amostra, adotou-se o mesmo procedimento dos cristais coletados nos pontos 1 e 2. Os cristais foram dispostos em um sistema de filtração a vácuo, formado por kitassato e papel de filtro e então lavados com acetona para retirada de águas-mães e dispostos em vidro relógio para secagem em temperatura ambiente. Depois de três dias de secagem ao ar, as amostras foram pesadas e armazenadas para a determinação da granulometria.

Para as amostras contendo apenas licor-mãe – separado no filtro mesa (ponto 4) ou na centrífuga (ponto 7) ou água de lavagem dos cristais - utilizada no filtro mesa (ponto 5) ou na centrífuga (ponto 8), a coleta foi feita utilizando um cone de Inhoff. Primeiramente foi

determinado o teor de finos da amostra e em seguida foi coletada uma amostra do líquido sobrenadante, no qual foram feitas análises de cloreto e clorato de sódio.

Como os cristais de clorato de sódio foram coletados em diferentes pontos – sucção e recalque da bomba de retirada do cristalizador, filtro mesa e centrífuga, além da operação do cristalizador, também poderá ser avaliada a quebra dos cristais desde o interior do cristalizador até o produto final. Além disso, uma comparação entre filtro mesa e centrífuga - diferentes métodos de separação de cristais do licor-mãe, também poderá ser realizada a partir da granulometria.

3.5 Métodos analíticos

3.5.1 Determinação da granulometria

Para determinação da granulometria dos cristais produzidos será utilizado o método de peneiramento. Para isso são necessários os seguintes materiais, disponíveis na indústria na qual serão realizados os testes:

- Vibrador de peneiras marca Bertel, tipo magnético;
- Peneiras de Bronze da marca Granulotest em diversas malhas, diâmetro 21mm;
- Pincel chato;
- Prato coletor;
- Balança semi-analítica Gehaka, modelo BG 4000, precisão 0,01g.

O procedimento utilizado é descrito a seguir:

- 1- Após seco em temperatura ambiente, pesou-se cerca de 400g em balança semi-analítica;
- 2- Ajustou-se o vibrador de peneiras;
- 3- Colocaram-se as peneiras necessárias para a determinação;
- 4- Colocou-se o produto pesado sobre a peneira superior do equipamento;

- 5- Ligou-se o equipamento e ajustou-se o tempo para 15 minutos;
- 6- Após o tempo de peneiramento, passou-se o pincel levemente várias vezes sobre todas as peneiras para retirar os finos;
- 7- Removeu-se separadamente a massa retida em cada peneira com o auxílio de uma espátula;
- 8- Pesou-se cada uma das massas em balança semi-analítica;

A série de peneiras utilizadas para a análise granulométrica é mostrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Série de peneiras utilizadas para as análises granulométricas.

Abertura da peneira	
(Mesh)	(mm)
9	2,000
10	1,700
12	1,400
14	1,180
16	1,000
20	0,850
24	0,710
32	0,500
42	0,355
60	0,250
65	0,210
100	0,149
Fundo	0,000

3.5.2 Determinação da quantidade de finos

A determinação da quantidade de finos foi utilizada como informação do balanço de massa e para garantir que o trocador de calor para destruição de finos E-2201 realmente dissolve todos os finos presentes na corrente que passa por ele.

A quantidade de finos no interior do cristalizador foi determinada por volume de

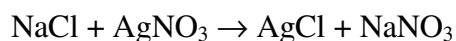
sólidos sedimentados, medidos em cone de Inhoff. O cone está disponível na indústria na qual foram realizados os testes.

O procedimento consistiu em coletar uma amostra de 1000 mL no cone de Inhoff e deixar o cone em um suporte para decantação dos finos. Após 10 minutos, verificou-se a quantidade volumétrica ocupada pelos cristais finos no fundo do cone de Inhoff, obtendo-se assim a porcentagem de finos na amostra.

3.5.3 Determinação da concentração de cloreto

A concentração de cloreto de sódio foi determinada para as águas mães para ser utilizada como informação do balanço de massa. Já para os cristais a concentração de cloreto foi acompanhada para garantir que o produto final – cristais de clorato de sódio - ficasse dentro da especificação final do produto.

A concentração de cloreto de sódio foi determinada por titulometria de precipitação, ou seja, precipitação do íon Cl^- em meio neutro através de titulação com AgNO_3 , conforme reação:.



Para determinação da concentração de cloreto tanto nas águas mães quanto nos cristais produzidos, serão necessários os seguintes materiais, disponíveis na indústria na qual foram realizados os testes:

- Pipetas volumétricas de 10 e 50 mL;
- Balão volumétrico de 1000 mL;
- Béquer de 150 mL;
- Balança analítica, marca Shimadzu, modelo AY220, precisão 0,0001g;
- Vidro relógio;
- Titulador potenciométrico 785 DMP Titrino, marca Metrohm;
- Eletrodo combinado de prata Ag/AgCl , marca Metrohm;
- Solução AgNO_3 0,1 N preparada e padronizada pelo laboratório Eka, a partir de

solução de nitrato de prata PA, tipo ACS, fornecido pela Cennabras.

O procedimento utilizado para determinação de cloreto do licor-mãe é descrito a seguir:

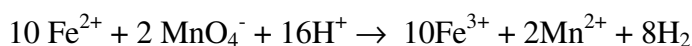
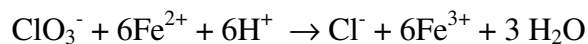
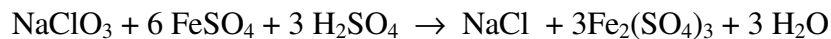
- 1- Pipetou-se 10 mL do volume de amostra e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL;
- 2- Completou-se o volume até o menisco com água deionizada e homogeneizou-se a solução;
- 3- Pipetou-se 50 mL do volume da amostra já diluída e transferiu-se para um béquer de 150 mL;
- 4- Colocou-se a amostra em agitação no Titrino e selecionou-se o método adequado.
- 5- Digitou-se a massa de amostra da alíquota, já considerando a diluição;
- 6- Titulou-se com solução AgNO_3 0,1 N, sob agitação, até o primeiro ponto de inflexão. O titrino realiza os cálculos automaticamente e reporta o resultado final em g/L de NaCl.

Para determinação do cloreto nas amostras de cristais, o procedimento é o mesmo. A única diferença é no primeiro passo da metodologia: pesou-se aproximadamente 10g da amostra e dilui-se com água destilada, em um béquer de 150 mL. Em seguida colou-se a amostra em agitação no titrino, inicialmente para solubilização dos cristais de clorato em água e posteriormente para a titulação.

3.5.4 Determinação da concentração de clorato

A concentração de clorato de sódio foi determinada para as águas mães para ser utilizada como informação do balanço de massa.

A concentração de clorato de sódio foi determinada por retro-titulação (titulação do excesso de Fe^{2+} não reagido), através de reação de oxi-redução, conforme reações:



Para determinação da concentração de clorato foram necessários os seguintes materiais e reagentes, disponíveis na indústria na qual foram realizados os testes:

- Béquer de 150 mL;
- Pipeta volumétrica de 5 e 10 mL;
- Bureta de 25 mL;
- Balão volumétrico de 1000 mL;
- Chapa de aquecimento, marca Fisaton;
- Pipetador;
- Dispensador;
- Titulador potenciométrico 785 DMP Titrino, marca Metrohm;
- Eletrodo com anel de platina, marca Metrohm;
- Solução de sulfato ferroso (FeSO_4) 0,1 N preparada e padronizada pelo laboratório Eka, a partir do sal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA, fornecido pela F.Maia;
- Solução de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,1 N, preparada e padronizada pelo laboratório Eka, a partir de cristais de KMnO_4 PA, fornecido pela F.Maia;
- Solução Zimmerman, preparada e padronizada pelo laboratório Eka, a partir dos seguintes reagentes: sulfato de manganês (MnSO_4) monohidratado PA, fornecido pela Dinâmica e ácido sulfúrico (H_2SO_4 98% PA) e ácido fosfórico (H_3PO_4 98% PA), fornecidos pela Merc.

O procedimento utilizado para determinação de clorato do licor-mãe é descrito a

seguir:

- 1- Pipetou-se 10 mL do volume de amostra e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL;
- 2- Completou-se o volume até o menisco com água deionizada e homogeneizou-se a solução;
- 3- Pipetou-se 5 mL do volume da amostra já diluída e transferiu-se para um béquer de 150 mL;
- 4- Adicionou-se volumetricamente 25 mL de FeSO_4 0,1 N;
- 5- Aqueceu-se até ebulição por 5 minutos;
- 6- Esfriou-se até a temperatura ambiente e lavou-se as paredes do béquer com água destilada;
- 7- Colocou-se a amostra em agitação no Titrino e selecionou-se o método adequado;
- 8- Digitou-se a massa de amostra da alíquota, já considerando a diluição;
- 9- Titulou-se com solução de KMnO_4 0,1N, sob agitação, até o primeiro ponto de inflexão. O Titrino realiza os cálculos automaticamente e reporta o resultado final em g/L de NaClO_3 .
- 10- Fez-se a prova em branco com água destilada no titrino antes da titulação da amostra, para que o valor do branco possa ser utilizado no cálculo da concentração de clorato de sódio.

3.5.5 Determinação da umidade

A umidade dos cristais de clorato de sódio foi determinada para ser utilizada como informação do balanço de massa.

A umidade do clorato de sódio é determinada por diferença de massa por evaporação.

Para determinação da umidade nos cristais de clorato de sódio serão necessários os seguintes materiais, disponíveis na indústria na qual serão realizados os testes:

- Balança de determinação de umidade da marca Sartorius, modelo MA45, precisão 0,01% ;

- Pratinho de alumínio.

O procedimento utilizado para determinação da umidade foi o seguinte:

- 1- Pesou-se 10g da amostra e colocou-se na balança de determinação de umidade;
- 2- Fez-se o aquecimento da amostra a 125°C;
- 3- Após a estabilização da massa da amostra, o aquecimento é interrompido automaticamente e o resultado é fornecido em % de umidade.

3.5.6 Fotos dos cristais

As fotos dos cristais de clorato foram feitas em microscópio óptico, utilizando-se uma lupa marca Olympus modelo SZ 61 e a captura das imagens foi feita por meio do software Image-Pro Plus versão 4.5, com aumentos de 6,7x, 10x, 20x e 45x. O microscópio utilizado pertence ao Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do Centro de Tecnologia de Processos e Produtos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

Neste capítulo descreve-se inicialmente os balanços de massa desenvolvidos para cada um dos sete ensaios realizados no cristalizador industrial contínuo de clorato de sódio. A seguir são apresentados os resultados das análises granulométricas e determinados os parâmetros da distribuição, com a verificação do comportamento ideal do cristalizador. Depois são discutidos os efeitos da destruição de finos e do tempo de residência, com avaliação da cinética do cristalizador. Ao final, são analisadas as operações subsequentes à cristalização.

4.2 Resultados

4.2.1 Balanços de massa e energia

O balanço de massa geral e por componente, bem como o balanço de energia, foram realizados para o sistema de cristalização. Os balanços foram feitos utilizando o software Microsoft Excel®. A Figura 4.1 mostra o diagrama esquemático para o balanço de massa e energia geral.

Na Figura 4.1 a linha tracejada indica o volume de controle no qual foram aplicados os balanços de massa e energia. O esquema mostra os fluxos envolvidos no sistema de cristalização, sendo que as entradas estão desenhadas em vermelho e as saídas em azul. Os fluxos internos ao volume de controle são representados em preto. As letras M e Q indicam se o fluxo foi medido (representado pela letra M) ou calculado (representado pela letra Q) pelos balanços.

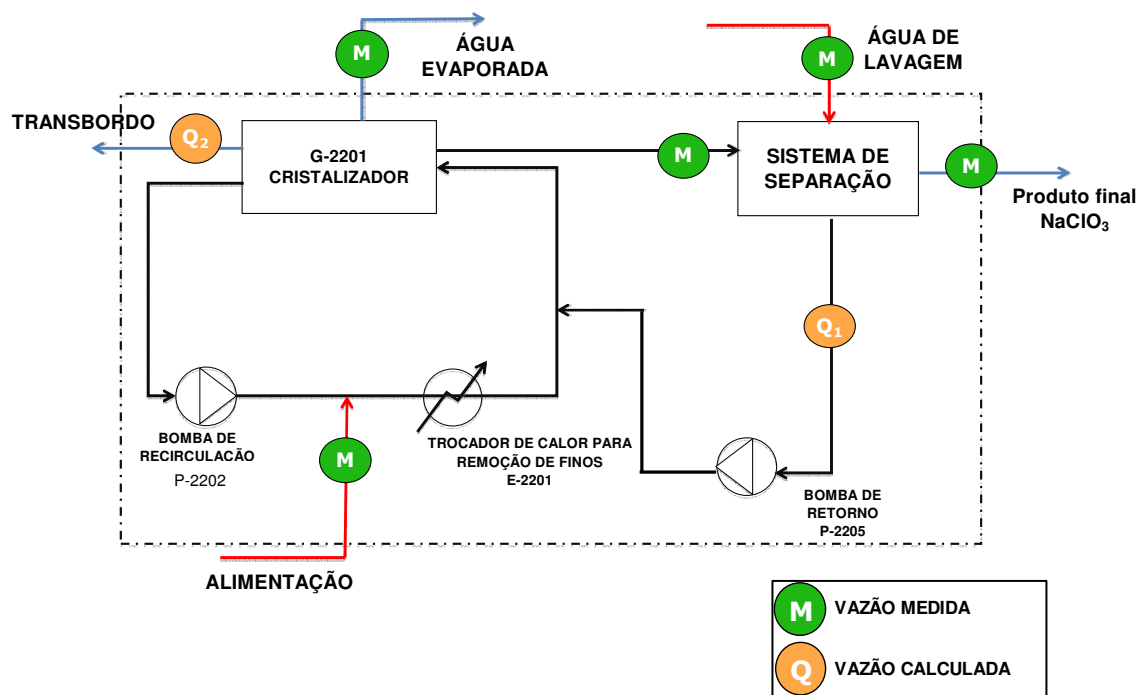


Figura 4.1: Diagrama esquemático para o balanço de massa e energia no sistema de cristalização.

Para determinar as vazões não conhecidas, foram feitos três balanços de massa: geral (volume de controle), no cristalizador e no sistema de separação. A partir destes balanços foram determinadas as vazões de retorno do sistema de separação para o cristalizador (Q_1) e a vazão de transbordo do cristalizador (Q_2). A equação geral do balanço de massa geral é dada por:

$$\overset{\circ}{m}_{Entra} - \overset{\circ}{m}_{Sai} + \overset{\circ}{m}_{Gerada} - \overset{\circ}{m}_{Consumida} = \overset{\circ}{m}_{Acumulada} \quad (4.1)$$

Como o cristalizador opera continuamente, assumiu-se que o regime é permanente, ou seja, não há acúmulo de massa no sistema. Como também não há reação química no sistema, então não há geração nem consumo de massa dos componentes. Portanto:

$$\overset{\circ}{m}_{Entra} = \overset{\circ}{m}_{Sai} \quad (4.2)$$

As vazões mássicas foram calculadas por meio da vazão volumétrica e densidade de cada corrente.

- Balanço de massa geral:

$$\overset{\circ}{m}_{Alimentação} + \overset{\circ}{m}_{Água \cdot Lavagem} = \overset{\circ}{m}_{Água \cdot Evaporada} + \overset{\circ}{m}_{Cristais NaClO_3} + \overset{\circ}{m}_{Transbordo} \quad (4.3)$$

- Balanço de massa no cristalizador:

$$\overset{\circ}{m}_{Alimentação} + \overset{\circ}{m}_{Retorno} = \overset{\circ}{m}_{Água \cdot Evaporada} + \overset{\circ}{m}_{Suspensão} + \overset{\circ}{m}_{Transbordo} \quad (4.4)$$

- Balanço de massa no sistema de separação de cristais do líquido:

$$\overset{\circ}{m}_{Suspensão} + \overset{\circ}{m}_{Água Lavagem} = \overset{\circ}{m}_{Retorno} + \overset{\circ}{m}_{Cristais NaClO_3} \quad (4.5)$$

Uma característica particular do cristalizador em estudo, que deixa o balanço de massa mais complexo, é o controle de nível por transbordo, adicionando uma saída ao cristalizador. Com isso, o controle do tempo de residência é muito mais complexo, já que qualquer aumento ou redução da alimentação é compensado pelo transbordo de líquido. Além disso, há saída constante de finos do cristalizador pela corrente de transbordo e não só pela dissolução no trocador de calor de circulação.

Sendo assim, além das equações dos balanços, é necessário determinar a vazão de remoção de finos. É importante notar que a vazão que passa pelo trocador de calor de destruição de finos (vazão de alimentação + vazão de circulação) não é igual à vazão de remoção de finos, já que a alimentação, que é feita a 80°C não contém finos. O que realmente remove os finos do sistema é a vazão que a bomba de circulação retira do interior do cristalizador e passa pelo trocador que dissolve os finos, mais a vazão de transbordo do cristalizador, que é retirada do sistema de cristalização e enviada para outra etapa do processo, como pode ser visto no diagrama da Figura 4.1. Portanto a vazão de remoção de finos é dada pela equação (4.6):

$$\overset{\circ}{m}_{Finos} = \overset{\circ}{m}_{Sucção \text{ P-2202}} + \overset{\circ}{m}_{Transbordo} \quad (4.6)$$

A vazão volumétrica do transbordo é calculada pelo balanço de massa no cristalizador. A vazão de sucção da bomba de circulação do cristalizado P-2202 foi determinada a partir da

curva da bomba, mostrada na Figura 3.10.

Como há saída de finos no transbordo, é importante determinar a concentração de finos nesta corrente para cada um dos experimentos, calculada a partir da equação (4.7), sendo Q a vazão volumétrica e C a concentração de clorato de sódio das correntes:

$$Q_{\text{Alimentação}} \cdot C_{\text{Alimentação}} = m^{\circ} \text{Cristais NaClO}_3 + Q_{\text{Transbordo}} \cdot (C_{\text{Transbordo}} + C_{\text{Finos}}) \quad (4.7)$$

O balanço de massa foi realizado para os sete experimentos e as Tabelas 4.1 a 4.7 mostram o resumo do balanço para cada um deles.

Nas Tabelas 4.1 a 4.7 são mostradas as concentrações de finos na corrente de transbordo. A Tabela 4.8 mostra o resumo do balanço de massa para cada experimento, incluindo o teor de finos calculado.

Além do balanço de massa, também foi desenvolvido o balanço de energia para o cristalizador, com o intuito de avaliar a quantidade de energia envolvida na operação do cristalizador, bem como aquela necessária para a dissolução de finos no trocador de calor. O balanço de energia no cristalizador é dado pela equação (4.8):

$$E_{\text{Alimentação}} + E_{\text{Retorno}} + E_{\text{Água Quente}} = E_{\text{Água Evaporada}} + E_{\text{Suspensão}} + E_{\text{Transbordo}} \quad (4.8)$$

Abrindo os termos da equação (4.8) obtém-se a equação (4.9):

$$(m \cdot C_p \cdot T)_{\text{Alimentação}} + (m \cdot C_p \cdot T)_{\text{Retorno}} + (m \cdot C_p \cdot \Delta T)_{\text{Água Quente}} = (m \cdot \lambda)_{\text{Água Evaporada}} + (m \cdot C_p \cdot T)_{\text{Suspensão}} + (m \cdot C_p \cdot T)_{\text{Transbordo}} \quad (4.9)$$

O balanço de energia foi realizado para os sete experimentos e as Tabelas 4.9 a 4.15 mostram o resumo do balanço para cada um deles. A Tabela 4.16 ilustra o resumo do balanço de energia para os sete experimentos.

Tabela 4.1: Resumo do balanço de massa para o experimento 01.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 01 (28 m³/h; 850 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	28,0	1.433	40.090
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	3,4	1.000	3.363
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.317
Saída	Transbordo	23,3	1.433	33.410
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	28,0	1.433	40.090
Entrada	Retorno	11,7	1.433	16.797
Saída	Água evaporada	3,4	1.000	3.363
Saída	Transbordo	23,3	1.433	33.410
Saída	Suspensão	11,8	1.699	20.114
-	Remoção Finos	127	1.433	182.439
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	11,8	1.699	20.114
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	11,7	1.433	16.797
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.317
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	28,0	630,0	17.625
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.317
Saída	Transbordo - Total	23,3	516,0	12.031
	Transbordo - Finos	23,3	54,8	1.278

* Umidade do produto = 1,2%.

Tabela 4.2: Resumo do balanço de massa para o experimento 02.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 02 (24 m³/h; 850 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	24,0	1.428	34.283
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	3,3	1.000	3.308
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.315
Saída	Transbordo	19,4	1.428	27.660
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	24,0	1.428	34.283
Entrada	Retorno	11,3	1.428	16.142
Saída	Água evaporada	3,3	1.000	3.308
Saída	Transbordo	19,4	1.428	27.660
Saída	Suspensão	11,4	1.700	19.456
-	Remoção Finos	123	1.428	176.172
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	11,4	1.700	19.456
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	11,3	1.428	16.142
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.315
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	24,0	625,0	15.005
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.315
Saída	Transbordo - Total	19,4	514,8	9.971
	Transbordo - Finos	19,4	37,1	719

* Umidade do produto = 1,3%.

Tabela 4.3: Resumo do balanço de massa para o experimento 03.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 03 (26 m³/h; 850 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	26,0	1.448	37.623
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	3,2	1.000	3.221
Saída	NaClO3 produzido	-	*	4.271
Saída	Transbordo	21,5	1.448	31.131
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	26,0	1.448	37.623
Entrada	Retorno	10,4	1.448	15.124
Saída	Água evaporada	3,2	1.000	3.221
Saída	Transbordo	21,5	1.448	31.131
Saída	Suspensão	10,9	1.690	18.395
-	Remoção Finos	125	1.448	181.771
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	10,9	1.690	18.395
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	10,4	1.448	15.124
Saída	NaClO3 produzido	-	*	4.271
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	26,0	626,0	16.260
Saída	NaClO3 produzido	-	*	4.271
Saída	Transbordo - Total	21,5	520,5	11.187
	Transbordo - Finos	21,5	37,3	802

* Umidade do produto = 2,3%.

Tabela 4.4: Resumo do balanço de massa para o experimento 04.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 04 (24 m³/h; 980 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	24,1	1.440	34.668
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	2,9	1.000	2.896
Saída	NaClO3 produzido	-	*	4.326
Saída	Transbordo	19,8	1.440	28.446
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	24,1	1.440	34.668
Entrada	Retorno	9,0	1.440	12.966
Saída	Água evaporada	2,9	1.000	2.896
Saída	Transbordo	19,8	1.440	28.446
Saída	Suspensão	9,6	1.693	16.293
-	Remoção Finos	154	1.440	221.366
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	9,6	1.693	16.293
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	9,0	1.440	12.966
Saída	NaClO3 produzido	-	*	4.326
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	24,1	617,4	14.866
Saída	NaClO3 produzido	-	*	4.326
Saída	Transbordo - Total	19,8	525,1	10.375
	Transbordo - Finos	19,8	8,3	164

* Umidade do produto = 1,0%.

Tabela 4.5: Resumo do balanço de massa para o experimento 05.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 05 (24 m³/h; 750 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	24,1	1.441	34.686
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	3,2	1.000	3.196
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.263
Saída	Transbordo	19,6	1.441	28.227
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	24,1	1.441	34.686
Entrada	Retorno	10,9	1.441	15.635
Saída	Água evaporada	3,2	1.000	3.196
Saída	Transbordo	19,6	1.441	28.227
Saída	Suspensão	11,2	1.689	18.898
-	Remoção Finos	103	1.441	147.833
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	11,2	1.689	18.898
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	10,9	1.441	15.635
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.263
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	24,1	619,7	14.915
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.263
Saída	Transbordo - Total	19,6	517,8	10.143
	Transbordo - Finos	19,6	26,0	509

* Umidade do produto = 2,4%.

Tabela 4.6: Resumo do balanço de massa para o experimento 06.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 06 (28 m³/h; 850 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	28,0	1.429	39.993
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	3,7	1.000	3.723
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.258
Saída	Transbordo	23,1	1.429	33.012
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	28,0	1.429	39.993
Entrada	Retorno	11,3	1.429	16.172
Saída	Água evaporada	3,7	1.000	3.723
Saída	Transbordo	23,1	1.429	33.012
Saída	Suspensão	11,5	1.688	19.430
-	Remoção Finos	127	1.429	181.589
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	11,5	1.688	19.430
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	11,3	1.429	16.172
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.258
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	28,0	607,0	16.992
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.258
Saída	Transbordo - Total	23,1	510,5	11.797
	Transbordo - Finos	23,1	40,6	938

* Umidade do produto = 2,6%.

Tabela 4.7: Resumo do balanço de massa para o experimento 07.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA - EXPERIMENTO 07 (26 m³/h; 980 rpm)				
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Densidade	Vazão Mássica
		m³/h	kg/m³	kg/h
Entrada	Alimentação	26,0	1.433	37.302
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Água evaporada	3,3	1.000	3.329
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.242
Saída	Transbordo	21,4	1.433	30.730
BALANÇO NO CRISTALIZADOR				
Entrada	Alimentação	26,0	1.433	37.302
Entrada	Retorno	11,6	1.433	16.638
Saída	Água evaporada	3,3	1.000	3.329
Saída	Transbordo	21,4	1.433	30.730
Saída	Suspensão	11,7	1.697	19.880
-	Remoção Finos	155	1.433	222.731
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO				
Entrada	Suspensão	11,7	1.697	19.880
Entrada	Água de Lavagem	1,0	1.000	1.000
Saída	Retorno	11,6	1.433	16.638
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.242
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃				
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Volumétrica	Concentração	Vazão Mássica
		m³/h	g/L	kg/h
Entrada	Alimentação	26,0	606,0	15.776
Saída	NaClO ₃ produzido	-	*	4.242
Saída	Transbordo - Total	21,4	525,0	11.260
	Transbordo - Finos	21,4	12,8	274

* Umidade do produto = 2,9%.

Tabela 4.8: Resumo do balanço de massa e teor de finos no transbordo para todos os experimentos.

RESUMO DO BALANÇO DE MASSA									
ENSAIO		ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	ENSAIO 5	ENSAIO 6	ENSAIO 7	
CONDIÇÕES		28 m³/h; 850 rpm	24 m³/h; 850 rpm	26 m³/h; 850 rpm	24 m³/h; 980 rpm	24 m³/h; 750 rpm	28 m³/h; 850 rpm	26 m³/h; 980 rpm	
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica							
		kg/h							
BALANÇO GERAL DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO									
Entrada	Alimentação	40.090	34.283	37.623	34.668	34.686	39.993	37.302	
Entrada	Água de Lavagem	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Saída	Água evaporada	3.363	3.308	3.221	2.896	3.196	3.723	3.329	
Saída	NaClO3 produzido	4.317	4.315	4.271	4.326	4.263	4.258	4.242	
Saída	Transbordo	33.410	27.660	31.131	28.446	28.227	33.012	30.730	
BALANÇO NO CRISTALIZADOR									
Entrada	Alimentação	40.090	34.283	37.623	34.668	34.686	39.993	37.302	
Entrada	Retorno	16.797	16.142	15.124	12.966	15.635	16.172	16.638	
Saída	Água evaporada	3.363	3.308	3.221	2.896	3.196	3.723	3.329	
Saída	Transbordo	33.410	27.660	31.131	28.446	28.227	33.012	30.730	
Saída	Suspensão	20.114	19.456	18.395	16.293	18.898	19.430	19.880	
-	Remoção Finos	182.439	176.172	181.771	221.366	147.833	181.589	222.731	
BALANÇO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO									
Entrada	Suspensão	20.114	19.456	18.395	16.293	18.898	19.430	19.880	
Entrada	Água de Lavagem	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Saída	Retorno	16.797	16.142	15.124	12.966	15.635	16.172	16.638	
Saída	NaClO3 produzido	4.317	4.315	4.271	4.326	4.263	4.258	4.242	
BALANÇO POR COMPONENTE - NaClO ₃									
Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica							
		kg/h							
Entrada	Alimentação	17.625	15.005	16.260	14.866	14.915	16.992	15.776	
Saída	NaClO3 produzido	4.317	4.315	4.271	4.326	4.263	4.258	4.242	
Saída	Transbordo - Total	12.031	9.971	11.187	10.375	10.143	11.797	11.260	
Saída	Transbordo - Finos	1.278	719	802	164	509	938	274	

Tabela 4.9: Resumo do balanço de energia para o experimento 01.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 01 (28 m ³ /h; 850 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	40.090	2.546	76,0	7,8E+09
2	Entra	Retorno	16.797	2.546	32,0	1,4E+09
3	Entra	Água quente	69.026	4.187	**12,1	3,5E+09
4	Sai	Água evaporada	3.363	*	-	-7,6E+09
5	Sai	Suspensão	20.114	2.546	32,0	-1,6E+09
6	Sai	Transbordo	33.410	2.546	32,0	-2,7E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						6,7E+08
						2,7%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.10: Resumo do balanço de energia para o experimento 02.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 02 (24 m ³ /h; 850 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	34.283	2.546	76,0	6,6E+09
2	Entra	Retorno	16.142	2.546	32,3	1,3E+09
3	Entra	Água quente	105.375	4.187	** 11,7	5,1E+09
4	Sai	Água evaporada	3.308	*	-	-7,5E+09
5	Sai	Suspensão	19.456	2.546	32,3	-1,6E+09
6	Sai	Transbordo	27.660	2.546	32,3	-2,3E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						1,8E+09
						7,2%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.11: Resumo do balanço de energia para o experimento 03.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 03 (26 m ³ /h; 850 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	37.623	2.546	76,0	7,3E+09
2	Entra	Retorno	15.124	2.546	32,4	1,2E+09
3	Entra	Água quente	71.138	4.187	**6,7	2,0E+09
4	Sai	Água evaporada	3.221	*	-	-7,3E+09
5	Sai	Suspensão	18.395	2.546	32,4	-1,5E+09
6	Sai	Transbordo	31.131	2.546	32,4	-2,6E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						-8,4E+08
						-3,8%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.12: Resumo do balanço de energia para o experimento 04.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 04 (24 m ³ /h; 980 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	34.668	2.546	76,8	6,8E+09
2	Entra	Retorno	12.966	2.546	32,8	1,1E+09
3	Entra	Água quente	38.589	4.187	**18,3	3,0E+09
4	Sai	Água evaporada	2.896	*		-6,5E+09
5	Sai	Suspensão	16.293	2.546	32,8	-1,4E+09
6	Sai	Transbordo	28.446	2.546	32,8	-2,4E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						5,4E+08
						2,6%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.13: Resumo do balanço de energia para o experimento 05.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 05 (24 m ³ /h; 750 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	34.686	2.546	76,9	6,8E+09
2	Entra	Retorno	15.635	2.546	33,0	1,3E+09
3	Entra	Água quente	97.701	4.187	**6,3	2,6E+09
4	Sai	Água evaporada	3.196	*		-7,2E+09
5	Sai	Suspensão	18.898	2.546	33,0	-1,6E+09
6	Sai	Transbordo	28.227	2.546	33,0	-2,4E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						-5,2E+08
						-2,4%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.14: Resumo do balanço de energia para o experimento 06.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 06 (28 m ³ /h; 850 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	39.993	2.546	76,2	7,8E+09
2	Entra	Retorno	16.172	2.546	31,0	1,3E+09
3	Entra	Água quente	122.705	4.187	**9,4	4,8E+09
4	Sai	Água evaporada	3.723	*	-	-8,4E+09
5	Sai	Suspensão	19.430	2.546	31,0	-1,5E+09
6	Sai	Transbordo	33.012	2.546	31,0	-2,6E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						1,3E+09
						5,0%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.15: Resumo do balanço de energia para o experimento 07.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA - EXPERIMENTO 07 (26 m ³ /h; 980 rpm)						
BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Corrente	Entrada / Saída	Descrição	Vazão Mássica	Cp	Temperatura	Energia
			kg/h	J/kg. °C	°C	J/h
1	Entra	Alimentação	37.302	2.546	76,4	7,3E+09
2	Entra	Retorno	16.638	2.546	30,5	1,3E+09
3	Entra	Água quente	58.307	4.187	**15,8	3,9E+09
4	Sai	Água evaporada	3.329	*	-	-7,5E+09
5	Sai	Suspensão	19.880	2.546	30,5	-1,5E+09
6	Sai	Transbordo	30.730	2.546	30,5	-2,4E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema						9,5E+08
						4,0%

* Calor latente de vaporização = 2261 J/kg; ** Valor correspondente à diferença de temperatura da água quente.

Tabela 4.16: Resumo do balanço de energia para todos os experimentos.

RESUMO DO BALANÇO DE ENERGIA								
ENSAIO		ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	ENSAIO 5	ENSAIO 6	ENSAIO 7
CONDIÇÕES		28 m³/h; 850 rpm	24 m³/h; 850 rpm	26 m³/h; 850 rpm	24 m³/h; 980 rpm	24 m³/h; 750 rpm	28 m³/h; 850 rpm	26 m³/h; 980 rpm
Entrada / Saída	Descrição	Fluxo de Energia J/h						
		BALANÇO NO CRISTALIZADOR						
Entra	Alimentação	7,8E+09	6,6E+09	7,3E+09	6,8E+09	6,8E+09	7,8E+09	7,3E+09
Entra	Retorno	1,4E+09	1,3E+09	1,2E+09	1,1E+09	1,3E+09	1,3E+09	1,3E+09
Entra	Água quente	3,5E+09	5,1E+09	2,0E+09	3,0E+09	2,6E+09	4,8E+09	3,9E+09
Sai	Água evaporada	-7,6E+09	-7,5E+09	-7,3E+09	-6,5E+09	-7,2E+09	-8,4E+09	-7,5E+09
Sai	Suspensão	-1,6E+09	-1,6E+09	-1,5E+09	-1,4E+09	-1,6E+09	-1,5E+09	-1,5E+09
Sai	Transbordo	-2,7E+09	-2,3E+09	-2,6E+09	-2,4E+09	-2,4E+09	-2,6E+09	-2,4E+09
Quantidade de energia que sobra/ falta no sistema		6,7E+08	1,8E+09	-8,4E+08	5,4E+08	-5,2E+08	1,3E+09	9,5E+08
		2,7%	7,2%	-3,8%	2,6%	-2,4%	5,0%	4,0%

4.2.2 Análises granulométricas e parâmetros da distribuição

Para cada um dos sete experimentos, foi coletada uma amostra de cristais para determinação da análise granulométrica. Estas amostras foram coletadas na sucção da bomba de retirada de suspensão (P-2201) do cristalizador.

Além da amostra que representa a distribuição de cristais no interior do cristalizador, para quatro experimentos foram realizadas mais três análises granulométricas, coletadas nos seguintes pontos:

- Recalque da bomba de retirada de suspensão (P-2201) do cristalizador;
- Cristais separados e lavados no filtro mesa;
- Cristais separados e lavados na centrífuga.

Os resultados das análises granulométricas estão disponíveis do Anexo 1.

Nesta seção serão tratadas apenas as análises granulométricas realizadas nas amostras coletadas na sucção da bomba de retirada de cristais, pois estas correspondem à distribuição no interior do cristalizador e refletem as condições operacionais do cristalizador, para cada experimento. Os gráficos da distribuição diferencial e cumulativa de massa são mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3. As demais análises granulométricas serão discutidas na seção 4.2.7.

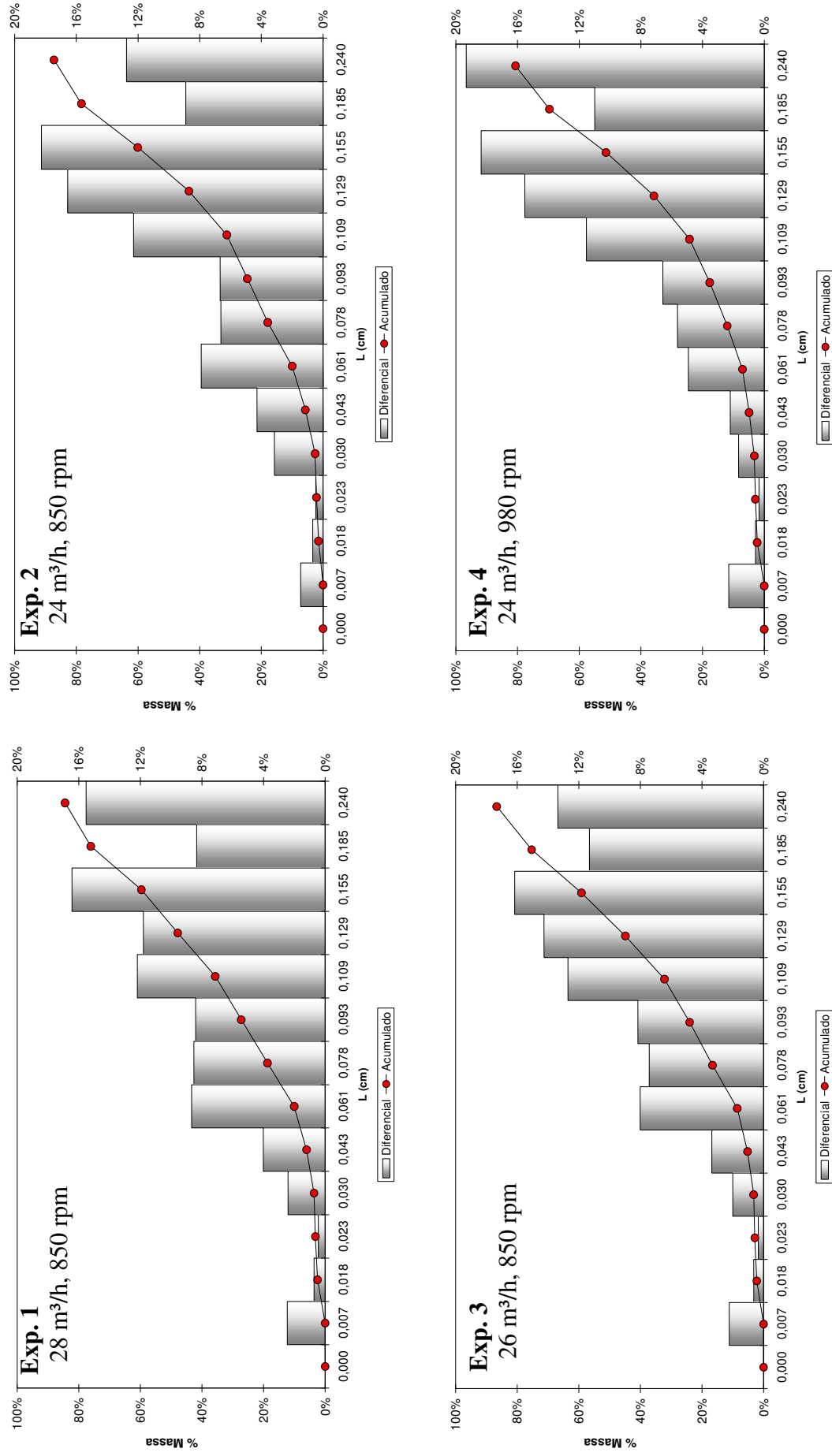


Figura 4.2: Distribuição diferencial e cumulativa para os experimentos 1 a 4.

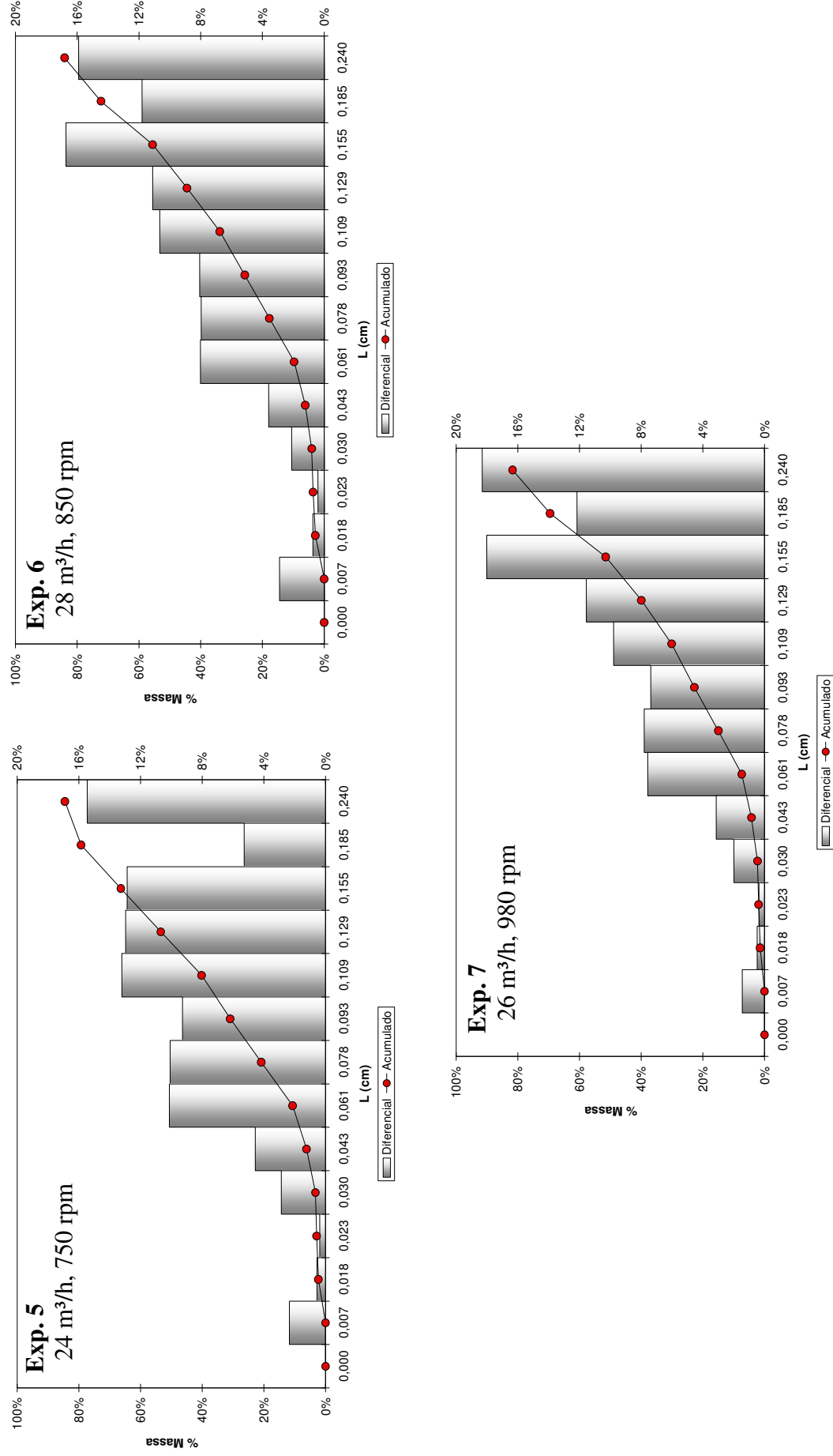


Figura 4.3: Distribuição diferencial e cumulativa para os experimentos 5 a 7.

É importante mencionar a dificuldade da coleta das amostras para determinação da granulometria. Como os ensaios foram realizados no cristizador industrial, todas as vazões envolvidas eram altas e foi necessário coletar as amostras com baldes, retirando grande quantidade de cristais. Essa dificuldade pode ter interferido na representatividade das amostras e obviamente nos parâmetros característicos da distribuição obtidos a partir delas.

A partir dos dados de granulometria foram determinados os momentos da distribuição, com base na equação (2.25) e os parâmetros característicos da distribuição: tamanho médio (L_m), coeficiente de variação (CV), número total (N_T), comprimento total (L_T), área superficial total (A_T), volume e massa total (M_T) dos cristais (momentos da distribuição), utilizando as equações (2.26) a (2.30). Os momentos são mostrados na Tabela 4.17 e os parâmetros característicos na Tabela 4.18.

Tabela 4.17: Momentos da distribuição.

Nº	Condição	Momentos da distribuição					
		m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
1	28 m ³ /h ; 850 rpm	27.332	259	5,727	0,432	0,056	0,009
2	24 m ³ /h ; 850 rpm	20.530	221	6,296	0,522	0,068	0,011
3	26 m ³ /h ; 850 rpm	29.815	283	6,552	0,520	0,068	0,011
4	24 m ³ /h ; 980 rpm	27.080	247	5,421	0,462	0,066	0,011
5	24 m ³ /h ; 750 rpm	24.207	235	5,434	0,400	0,049	0,008
6	28 m ³ /h ; 850 rpm	57.801	524	10,548	0,784	0,104	0,017
7	26 m ³ /h ; 980 rpm	19.331	200	5,705	0,511	0,071	0,012

Tabela 4.18: Parâmetros característicos da distribuição.

Nº	Condição	L_m	N_T	L_T	A_T	V_T	M_T	CV
		(cm)	(#)	(cm)	(cm ²)	(cm ³)	(g)	%
1	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,1293	2,17E+07	2,05E+05	4.544	208	521	49,6
2	24 m ³ /h ; 850 rpm	0,1294	1,64E+07	1,76E+05	5.018	250	624	46,6
3	26 m ³ /h ; 850 rpm	0,1309	2,39E+07	2,27E+05	5.258	250	625	46,6
4	24 m ³ /h ; 980 rpm	0,1431	2,14E+07	1,95E+05	4.293	220	549	43,9
5	24 m ³ /h ; 750 rpm	0,1237	1,92E+07	1,86E+05	4.313	193	482	51,9
6	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,1330	4,57E+07	4,14E+05	8.335	372	929	48,7
7	26 m ³ /h ; 980 rpm	0,1397	1,56E+07	1,61E+05	4.600	247	618	45,7

O cálculo dos momentos foi checado pela comparação entre a massa dos cristais determinada a partir do terceiro momento da distribuição M_T e a massa real das amostras. Verificou-se, para todos os experimentos, os dois valores comparados foram iguais, validando os momentos calculados a partir da distribuição de tamanhos.

Ainda pela distribuição granulométrica foram calculados os tamanhos médios ponderados em volume ($L_{4,3}$), área ($L_{3,2}$) e número ($L_{1,0}$) a partir dos momentos da distribuição. Para os cálculos foram utilizadas as equações (2.31), (2.32) e (2.33). Os valores estão dispostos na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Tamanhos médios ponderados.

Nº	Condição	Tamanhos característicos		
		$L_{4,3}$	$L_{3,2}$	$L_{1,0}$
		(cm)	(cm)	(cm)
1	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,1293	0,0754	0,0095
2	24 m ³ /h ; 850 rpm	0,1294	0,0829	0,0108
3	26 m ³ /h ; 850 rpm	0,1309	0,0794	0,0095
4	24 m ³ /h ; 980 rpm	0,1431	0,0853	0,0091
5	24 m ³ /h ; 750 rpm	0,1237	0,0736	0,0097
6	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,1330	0,0743	0,0091
7	26 m ³ /h ; 980 rpm	0,1397	0,0895	0,0103

Para o tamanho médio ponderado em volume ($L_{4,3}$), verifica-se que os valores encontrados a partir do terceiro e quarto momentos da distribuição, mostrados na Tabela 4.19 correspondem ao tamanho médio calculado a partir da distribuição de tamanhos, que podem ser vistos na Tabela 4.18.

Segundo MULLIN (1993), para produtos obtidos em cristalizadores industriais do tipo DTB, os CVs encontrados estão na faixa de 30 – 50%. Pelos valores encontrados na Tabela 4.18, observa-se que os coeficientes de variação dos experimentos, calculados a partir da equação (2.13), estão na faixa de 43 a 52%, correspondendo ao valor esperado. Isso indica que o espalhamento de tamanhos da distribuição corresponde ao esperado, para o tipo do cristalizador em estudo. Observa-se também que os valores estão próximos ao limite superior esperado de 50%, o que pode ter sido causado pela remoção de finos no cristalizador, que, de acordo com BERMINGHAM *et al.* (2002), aumenta o tamanho dominantes dos cristais, mas também aumenta a largura da distribuição.

Conforme RANDOLPH e LARSON (1988), no peneiramento de sólidos irregulares, mas geometricamente similares, o fator forma volumétrico (k_v) tem valores típicos entre 0,5 a 0,7. Para verificar se este valor da literatura corresponde ao fator forma dos cristais obtidos, o k_v foi determinado para quatro dos sete experimentos, utilizando o método de peneiramento. Esses números são mostrados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Fator forma volumétrico (k_v).

Nº	Condição	k_v
1	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,608
2	24 m ³ /h ; 850 rpm	0,600
3	26 m ³ /h ; 850 rpm	0,598
5	24 m ³ /h ; 750 rpm	0,608

Para cada amostra, foram separados e pesados 150 cristais retidos entre as peneiras com abertura 1,41 mm e 1,19 mm e utilizou-se a equação (2.6) para determinar o fator forma. Os valores encontrados variaram entre 0,598 e 0,608, confirmando os valores esperados.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram fotos dos cristais do experimento 1, tiradas no microscópio (aumento de 10x e 20x), nas quais é possível observar a forma uniforme dos cristais obtidos. Também é possível identificar nos cristais a forma de um polígono multifacetado, alguns deles similares a um octaedro, outros a um tetraedro, que poderiam ser obtidos a partir de interferências no crescimento da forma cúbica. Essas fotos são típicas do produto obtido em todos os ensaios. O Anexo 2 apresenta as fotos dos cristais para todos os experimentos.

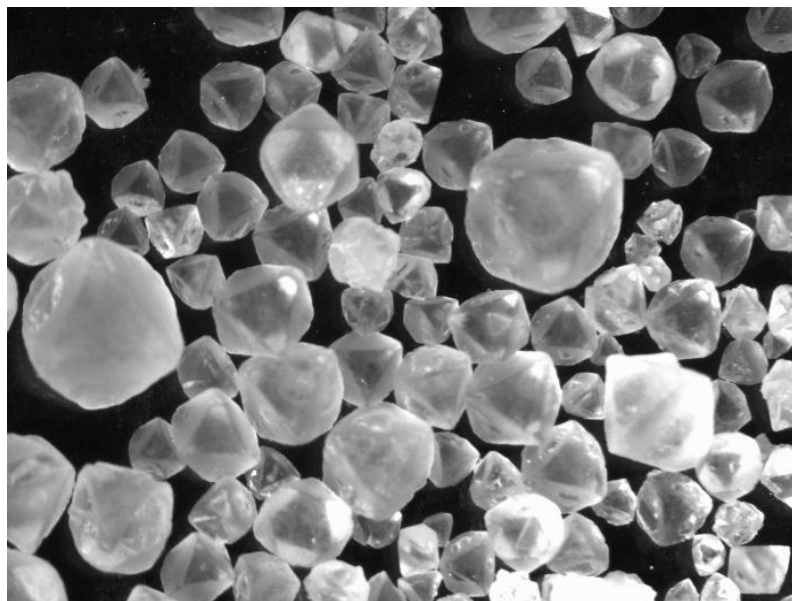


Figura 4.4: Foto dos cristais de clorato de sódio no microscópio (aumento 10x).

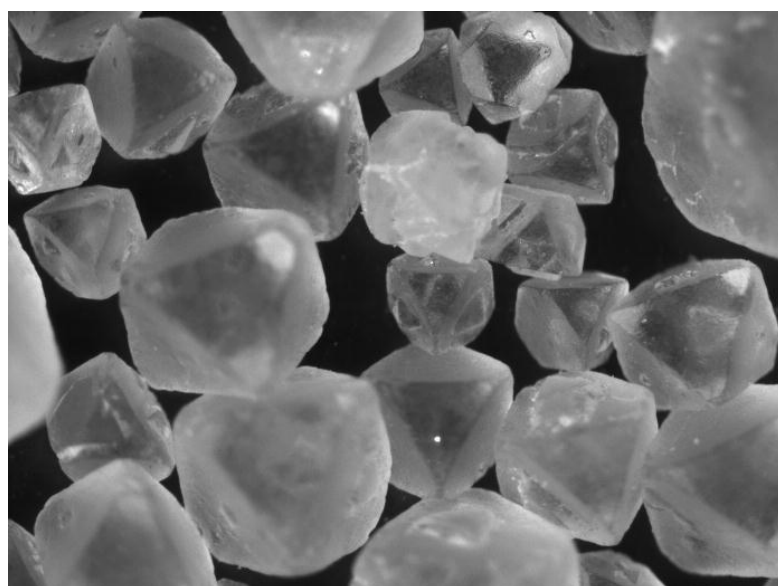


Figura 4.5: Foto dos cristais de clorato de sódio no microscópio (aumento 20x).

De acordo com PATIENCE e RAWLINGS (1991) e MULLIN (1993) o clorato de sódio é cristalizado sob a forma de cristais livres de impurezas, na forma cúbica. Entretanto, segundo PERRY e GREEN (1999), a presença de impurezas no licor-mãe, tais como Na_2SO_4 e NaClO_4 , fazem o hábito dos cristais de NaClO_3 , que normalmente é cúbico, tornar-se tetraédrico. O licor-mãe obtido nos experimentos foi analisado e em todas as amostras foi

possível identificar concentrações tanto de Na_2SO_4 como de NaClO_4 , explicando a forma tetraédrica de alguns cristais.

4.2.3 Avaliação do comportamento ideal do cristalizador

A distribuição cumulativa baseada no número de cristais foi determinada para todos os experimentos e verificou-se uma forma bastante similar para todos eles. Por esse motivo, apenas a distribuição do ensaio 1 é mostrada na Figura 4.6, na qual é possível identificar duas regiões distintas: a de cristais finos e a de cristais grossos.

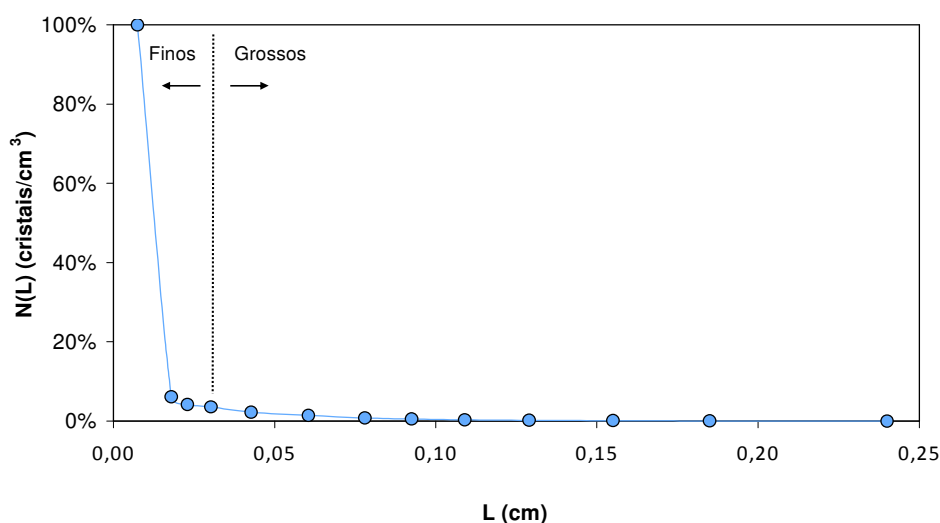


Figura 4.6: Distribuição diferencial do número de cristais, identificando faixa de finos e grossos para o experimento 1.

Como o cristalizador de clorato de sódio em estudo tem remoção de finos, ou seja, tem retirada preferencial dos cristais de tamanho menor que o tamanho especificado L_F , é importante trabalhar os dados para checar se o caso industrial segue o modelo teórico MSMR-R. O modelo R ilustra um cristalizador com alimentação contínua de solução, retirada contínua de suspensão e retirada e destruição de uma corrente de finos. Para isso, deve-se fazer o gráfico de $\ln L$ versus L e verificar se o comportamento obtido será como o ilustrado na Figura 2.19. Os gráficos são mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8.

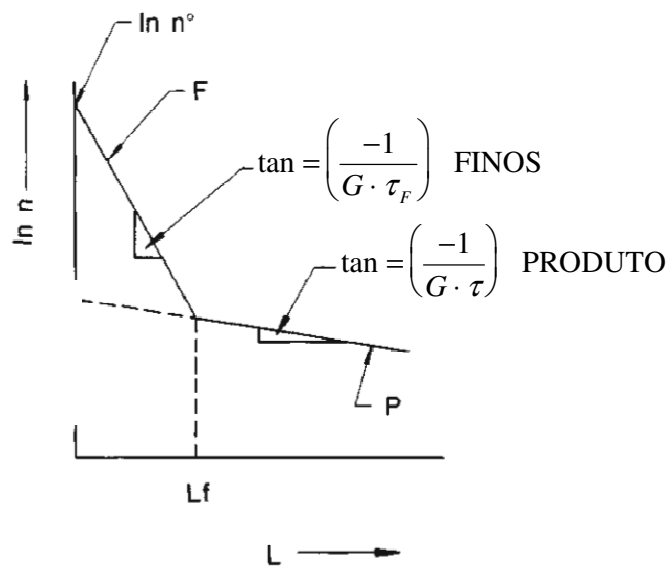


Figure 2.19: Gráfico de $\ln n$ versus L para um cristalizador com destruição de finos.
(PERRY e GREEN, 1999).

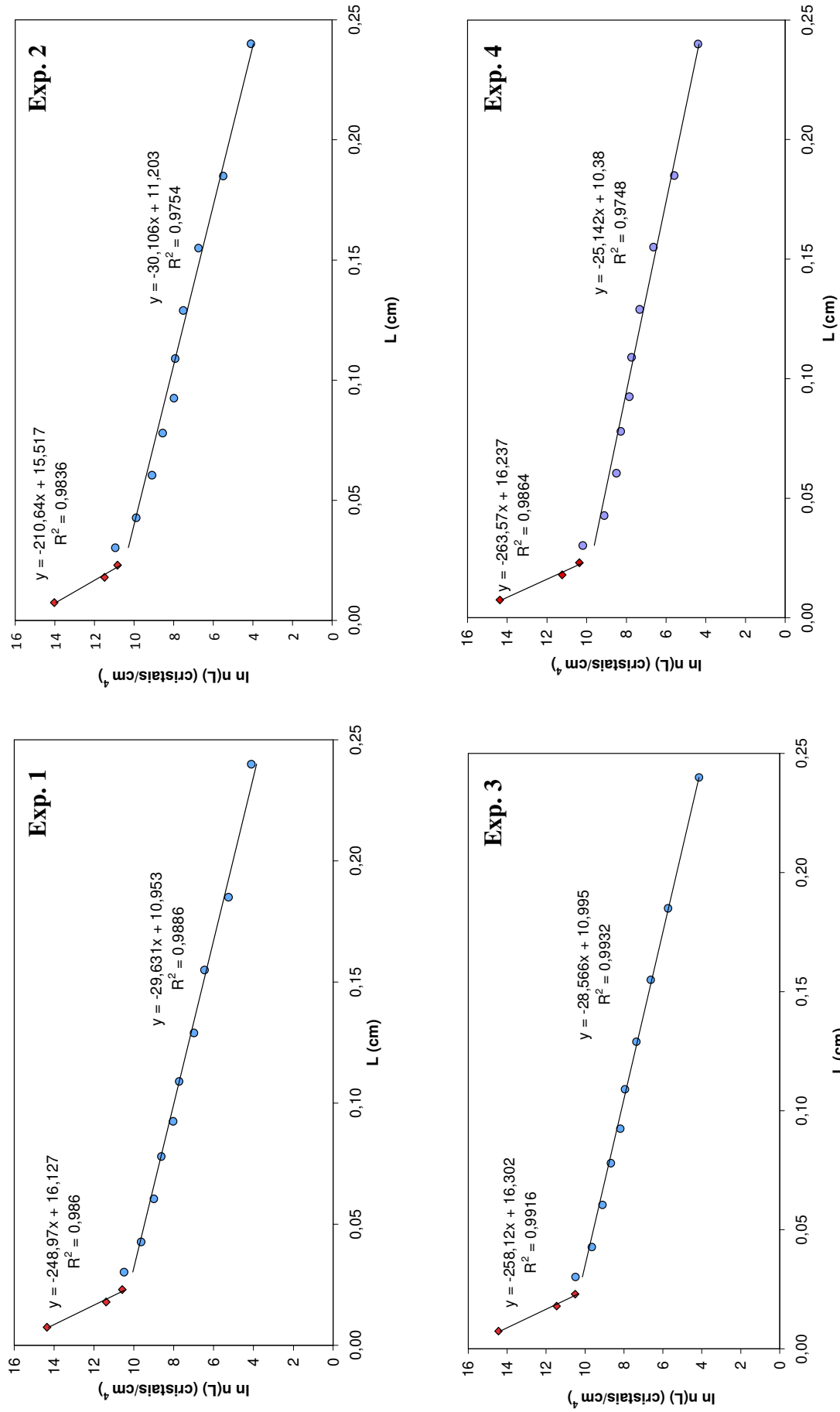


Figura 4.7: Gráfico $\ln n(L)$ versus L para verificação do modelo teórico – experimentos 1 a 4.

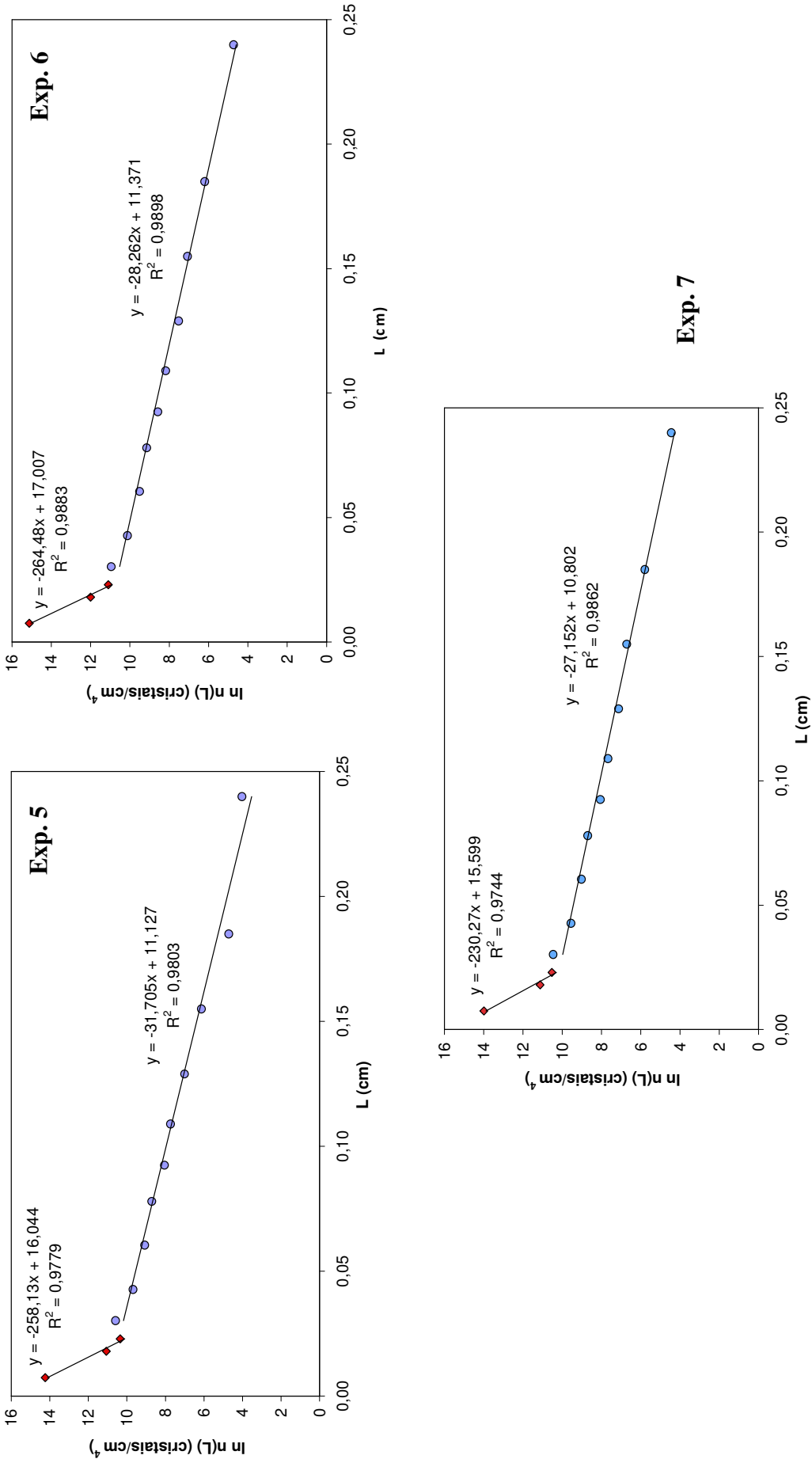


Figura 4.8: Gráfico $\ln n(L)$ versus L para verificação do modelo teórico – experimentos 5 a 7.

Com base nos gráficos das Figuras 4.8 e 4.9, verificou-se que o cristalizador industrial analisado segue o modelo teórico MSMPR do tipo R. Confirmado o comportamento ilustrado na Figura 2.19, procedeu-se o cálculo dos parâmetros característicos oriundos deste processo, para cada um dos experimentos. A seguir apresentam-se os cálculos feitos para os experimentos para a determinação destes parâmetros.

- Diâmetro de corte

Para determinar o diâmetro de corte L_f , igualaram-se as equações das curvas de finos e de grossos, do gráfico $\ln n(L)$ versus L , uma vez que o ponto em que há a intersecção das curvas fornece o diâmetro de corte.

- Tempo de residência para os cristais grossos ($L > L_f$)

O tempo de residência para cristais com $L > L_f$ é dado pela equação (2.42).

$$\tau_p = \frac{V}{Q_p} \quad (2.42)$$

- Densidade de núcleos n_0

A densidade de núcleos n_0 foi calculada pela equação (2.43):

$$n_F(L) = n_0 \cdot e^{-L_F / G\tau_F} \quad (2.43)$$

Aplicando o logaritmo natural na equação (2.43) obtem-se a equação (4.10):

$$\ln n_F(L) = \ln n_0 - \frac{L}{G\tau_F} \quad (4.10)$$

Com a equação (4.10) e a reta de finos pode-se determinar n_0 .

- Taxa de crescimento G

A taxa de crescimento foi calculada utilizando-se a equação (2.19):

$$\ln n(L) = \ln n_0 - \frac{L}{G\tau} \quad (2.19)$$

Assim, da equação da reta formada pelos cristais grossos obtém-se a equação (4.11):

$$\tan \alpha = \frac{1}{G \cdot \tau_p} \quad (4.11)$$

- Taxa de nucleação B

A taxa de nucleação B é calculada pela equação (2.23):

$$B = n_0 \cdot G \quad (2.23)$$

- Determinação da taxa de reciclo R

A taxa de reciclo R é dada pela equação (2.40):

$$R - 1 = \frac{Q_F}{Q_P} \quad (2.40)$$

- Tempo de residência para os cristais finos ($L < L_f$)

O tempo de residência de finos é calculado pela equação (2.39):

$$R = \frac{\tau_p}{\tau_F} \quad (2.39)$$

Os resultados para todos os ensaios encontram-se na Tabela 4.21 e 4.22.

Tabela 4.21: Parâmetros característicos do cristalizador em estudo.

N	Condição	L_m	L_f	τ_p	τ_F	R
		(cm)	(cm)	(h)	(h)	-
1	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,1293	0,0236	2,74	0,271	10,1
2	24 m ³ /h ; 850 rpm	0,1294	0,0239	2,83	0,280	10,1
3	26 m ³ /h ; 850 rpm	0,1309	0,0231	2,98	0,273	10,9
4	24 m ³ /h ; 980 rpm	0,1431	0,0246	3,37	0,231	14,6
5	24 m ³ /h ; 750 rpm	0,1237	0,0217	2,90	0,329	8,8
6	28 m ³ /h ; 850 rpm	0,1330	0,0239	2,81	0,273	10,3
7	26 m ³ /h ; 980 rpm	0,1397	0,0236	2,77	0,227	12,2

Tabela 4.22: Taxa de crescimento, densidade de núcleos e taxa de nucleação.

N	Condição	G	n_0	B
		(m/s)	(cristais/m ⁴)	(cristais/m ³ .s)
1	28 m ³ /h ; 850 rpm	3,43E-08	1,01E+15	3,46E+07
2	24 m ³ /h ; 850 rpm	3,26E-08	5,48E+14	1,79E+07
3	26 m ³ /h ; 850 rpm	3,27E-08	1,20E+15	3,93E+07
4	24 m ³ /h ; 980 rpm	3,28E-08	1,13E+15	3,70E+07
5	24 m ³ /h ; 750 rpm	3,03E-08	9,25E+14	2,80E+07
6	28 m ³ /h ; 850 rpm	3,49E-08	2,43E+15	8,50E+07
7	26 m ³ /h ; 980 rpm	3,70E-08	5,95E+14	2,20E+07

4.2.4 Avaliação do efeito da destruição de finos

Para analisar o efeito da destruição de finos no cristalizador em estudo foram testadas três rotações: 750, 850 e 980 rpm. Com a variação da rotação, varia-se também a vazão de destruição de finos e a fluidização no interior do vaso. A dependência da vazão com a rotação, calculada a partir da curva da bomba mostrada na Figura 3.10 foi definida na Tabela 3.3.

É importante lembrar, entretanto, que a vazão de remoção de finos não é apenas a vazão da bomba, mas a soma desta vazão mais o transbordo do cristalizador, como calculado na equação (4.6).

A remoção de finos é a retirada preferencial dos cristais cujo tamanho é menor que o tamanho especificado L_F , comumente chamado de diâmetro de corte. A Figura 4.9 mostra como a vazão de remoção de finos influencia no diâmetro de corte L_F .

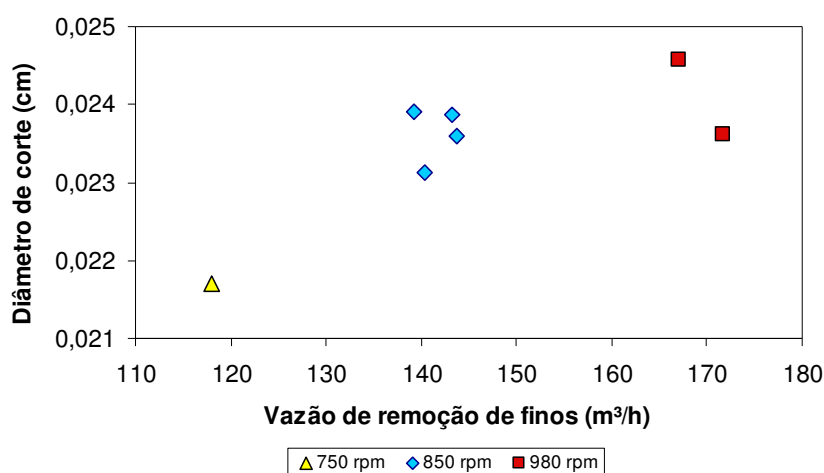


Figura 4.9: Variação do diâmetro de corte com a vazão de remoção de finos.

Pela Figura 4.9 observa-se que o aumento da vazão de destruição de finos aumenta o diâmetro de corte, o que era esperado, como uma consequência direta do aumento da velocidade vertical na zona anular, conforme citado por BERMINGHAM *et. al* (2002). Como consequência deve-se esperar também que o tamanho médio dos cristais aumente. Tal comportamento pode ser verificado na Figura 4.10.

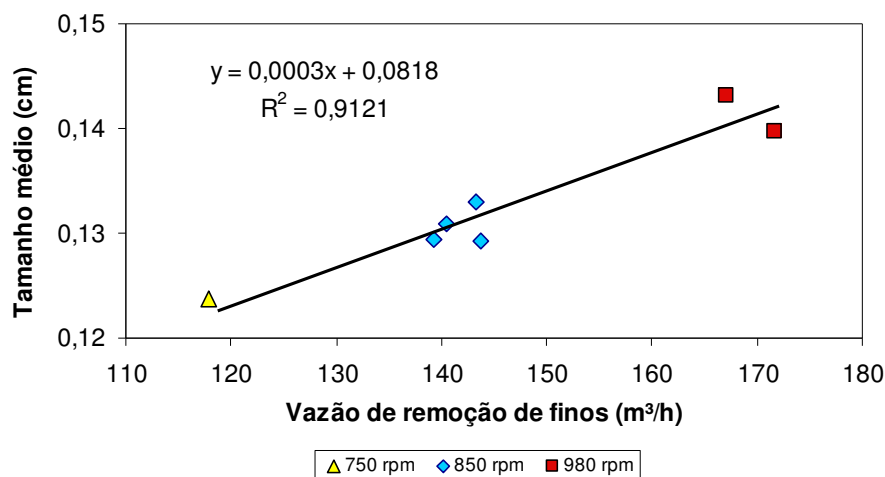


Figura 4.10: Variação do tamanho médio com a vazão de remoção de finos.

Portanto, assim como mencionado por BERMINGHAM *et al.* (2002), foi observado que a remoção de finos aumenta o tamanho médio dominante dos cristais. É possível, inclusive, verificar uma tendência linear no comportamento dos pontos.

Sendo assim, é possível prever o tamanho médio do cristal a partir da vazão de remoção de finos ajustada para o cristalizador industrial, a partir da equação obtida. É importante destacar que houve variação no tempo de residência para os diferentes ensaios. A idéia inicial era manter o tempo de residência o mais constante possível por meio de vazão de alimentação constante. Todavia, essa uniformidade não foi possível devido à característica particular do cristalizador em estudo, que possui controle de nível por transbordo, tornando o controle do tempo de residência muito mais complexo, já que qualquer aumento ou redução da alimentação é compensado pelo transbordo de líquido. É claro que a vazão de retirada de suspensão também afeta o tempo de residência dos cristais, mas esta não pode ser variada em grandes faixas uma vez que a tubulação de saída começa a apresentar entupimento, que interrompe os ensaios e prejudicam ainda mais o regime permanente. Por estes motivos, o tempo de residência foi calculado e acompanhado, mas não rigidamente controlado.

A variação dos tempos de residência para os diferentes ensaios foi de 2,74 a 3,37 h. A Figura 4.11 mostra o gráfico da Figura 4.10 com a indicação dos tempos de residência do produto para cada ponto.

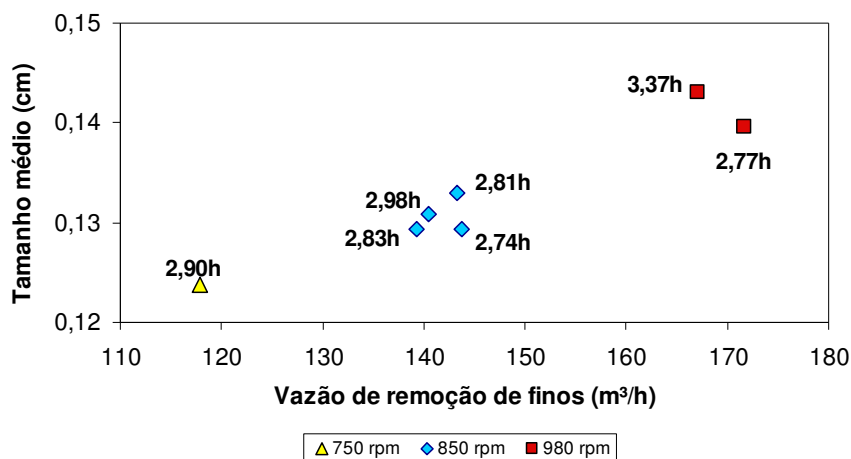


Figura 4.11: Variação do tamanho médio com a vazão de remoção de finos e tempos de residência.

Se forem analisados apenas os pontos dos ensaios que tem tempo de residência entre 2,77 e 2,90h, ou seja, admitindo uma variação de até 5% no tempo de residência, verifica-se que o ajuste linear é melhor, com coeficiente de determinação de 0,9755, como mostrado na Figura 4.12. Um detalhe importante a ser observado é que essa é a região de interesse industrial, na qual o cristalizador opera normalmente.

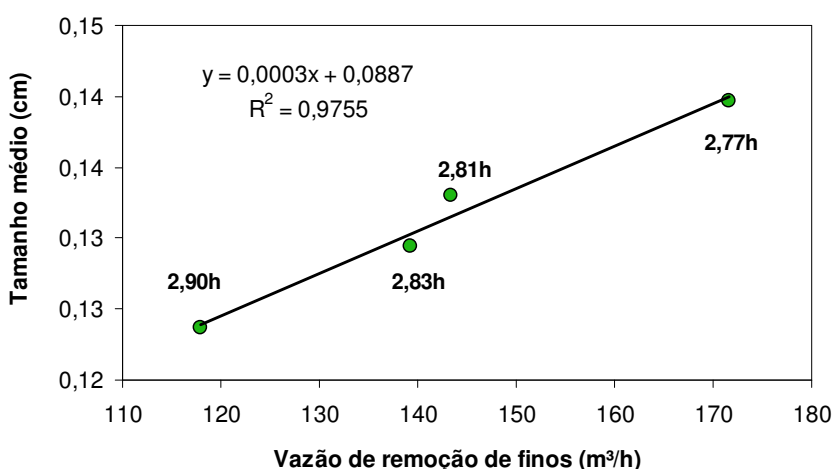


Figura 4.12: Tendência linear do tamanho médio com a vazão de remoção de finos, considerando tempos de residência similares.

A influência da vazão de remoção de finos no tamanho médio dos cristais é clara. Para verificar se essa mesma relação é verificada na concentração de finos presentes no transbordo do cristalizador (controle de nível por gravidade), plotou-se o gráfico da Figura 4.13:

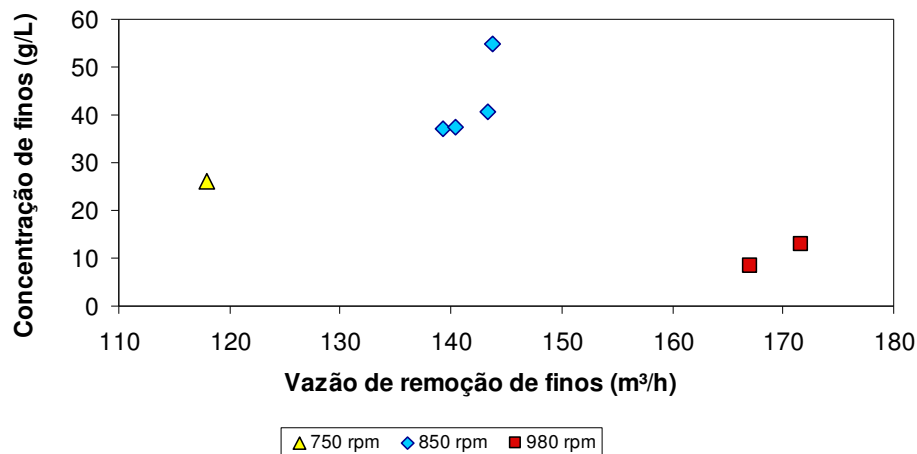


Figura 4.13: Variação da concentração de finos no transbordo com vazão de remoção de finos.

As maiores concentrações de finos foram encontradas para as vazões intermediárias de circulação. Pode-se verificar uma redução significativa no teor de finos para as vazões de circulação mais altas, o que já era esperado, uma vez que uma vazão de circulação maior aumenta o tamanho médio do cristal, o que deveria reduzir a quantidade de finos no transbordo. Como para a rotação de 750 rpm apenas um ponto foi analisado é difícil afirmar que o mesmo seja confiável. A razão de apenas um ensaio ter sido realizado em 750 rpm foi devido à menor fluidização proporcionada nesta vazão. Esta menor fluidização foi detectada pelo aumento da amperagem do agitador para próximo ao limite máximo, indicando maior massa de cristais próxima ao agitador. Além disso, a bomba de retirada de suspensão, que tem a sucção um pouco acima do fundo do cristalizador, apresentou diversos entupimentos ao longo do ensaio, indicando que havia presença de massa de cristais acima do normal no fundo do agitador, inviabilizando a operação nessa condição.

Além da influência no diâmetro de corte, no tamanho médio dos cristais e na concentração de finos no transbordo, avaliou-se também como a taxa de crescimento G dos cristais pode ser afetada pela variação da vazão de circulação do cristalizador. A Figura 4.14

mostra esta relação:

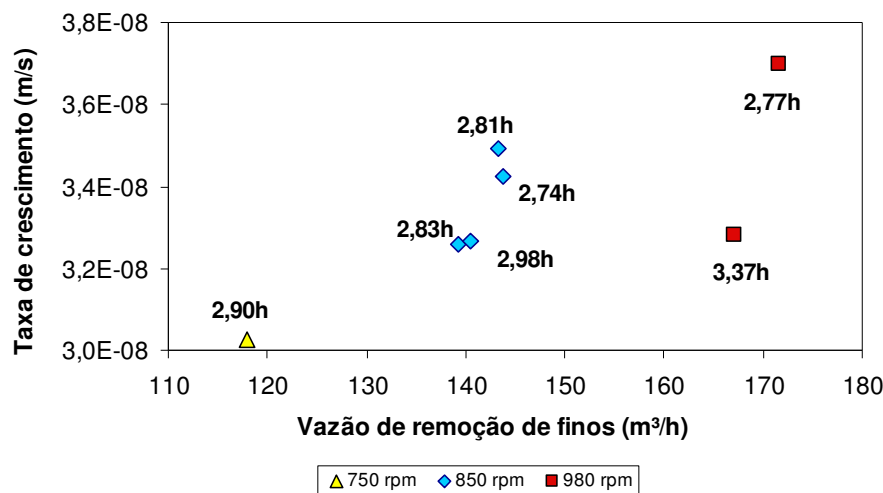


Figura 4.14: Variação da taxa de crescimento com a vazão de remoção de finos.

Foi verificado que, em geral, a remoção de finos tende a aumentar a taxa de crescimento dos cristais. Observa-se apenas um ponto fora desta tendência de aumento, que corresponde ao maior tempo de residência de todos os experimentos, igual a 3,37h, como mostrado na Figura 4.14. É interessante notar que, apesar da taxa de crescimento deste ensaio ser relativamente menor do que os outros, o tamanho médio dos cristais foi o maior de todas as outras condições. Este comportamento já era esperado já que quanto menor o tempo de residência, maior será a supersaturação e a taxa de crescimento (RANDOLPH e LARSON, 1988; MULLIN, 1993).

É relevante notar a dispersão na taxa de crescimento encontrada para as vazões de remoção de finos, o que pode ser evidenciado pelos quatro ensaios realizados com rotação da bomba de circulação em 850 rpm. O número de ensaios nas outras duas condições foi insuficiente para avaliar tal efeito.

Além da dependência do crescimento com a vazão de remoção de finos, é interessante comparar os valores das taxas de crescimento obtidas para o clorato de sódio com taxas apresentadas na literatura. De acordo com NÝVLT *et al* (1981), a taxa de crescimento para cristais de clorato de sódio é de $0,3590 \cdot 10^{-8}$ m/s ($\sigma = 0,0015$ a 40°C) e de $0,0675 \cdot 10^{-8}$ m/s ($\sigma = 0,0005$ a 40°C). Nos estudos desenvolvidos por HARDING *et al* (1992), a taxa de crescimento do cristal está na faixa de $1,0$ a $7,0 \cdot 10^{-8}$ m/s ($\sigma = 0,013$), como pode ser observado

na Figura 2.10. Os valores obtidos nos ensaios industriais apresentam uma taxa de crescimento que varia entre $3,0$ e $3,8 \cdot 10^{-8}$ m/s. Sendo assim, quando comparados com os valores apresentados por NÝVLT *et al* (1981), as taxas obtidas neste trabalho são cerca de 1/10, enquanto a relação observada para os valores de HARDING *et al* (1992) é bem mais próxima. Isto pode ser um indicativo de que a supersaturação do sistema contínuo é mais elevada, como já observado na análise da Figura 4.14.

Para verificar a tendência da taxa de crescimento com a vazão de circulação, foram considerados apenas os ensaios com tempo de residência entre 2,77 e 2,90h, ou seja, admitindo uma variação de até 5% no tempo de residência. O gráfico é mostrado na Figura 4.15.

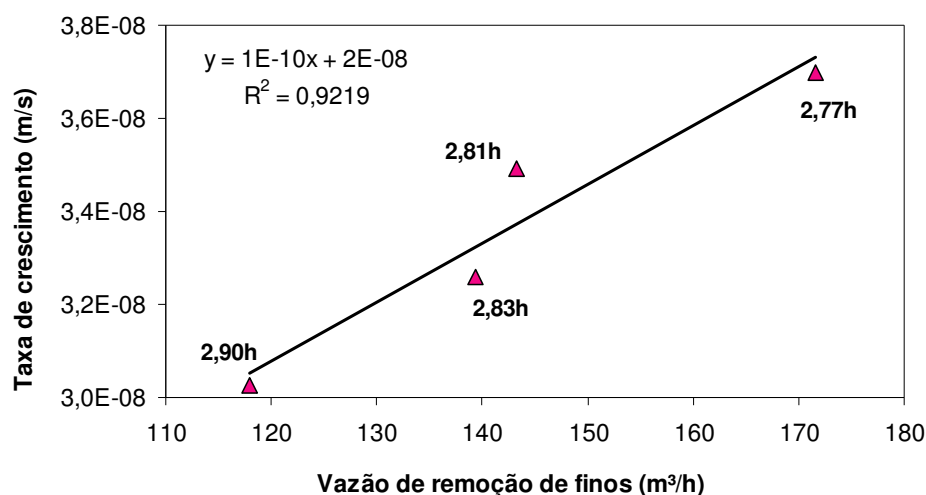


Figura 4.15: Variação da taxa de crescimento com a vazão de remoção de finos, considerando tempos de residência similares.

4.2.5 Avaliação do efeito do tempo de residência do produto

Embora se saiba da dispersão nos resultados, tentou-se analisar o efeito do tempo de residência do produto no cristalizador em estudo. Foram testados quatro tempos de residência diferentes, mantendo-se a vazão de destruição de finos e a fluidização no interior do vaso o mais constante possível (maior diferença de 3,5%). Outros três tempos de residência foram observados com modificação da fluidização. A Figura 4.16 mostra como o tempo de residência influencia no tamanho médio dos cristais L_m .

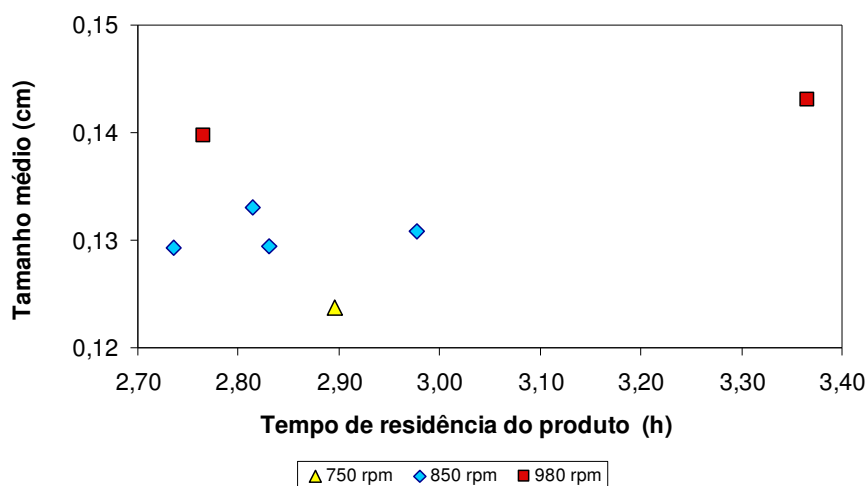


Figura 4.16: Variação do tamanho médio com o tempo de residência.

Com base no gráfico da Figura 4.16 verifica-se uma dependência do tamanho médio em relação à vazão de recirculação de finos muito mais forte do que com o tempo de residência. Considerando que se obteve uma dependência linear do tamanho médio com a vazão de remoção de finos, mesmo considerando-se tempos de residências diferentes (Figura 4.10), era de se esperar que o tempo de residência tivesse interferência pouco significativa no tamanho médio, o que é sugerido pela Figura 4.16.

A Figura 4.17 foi construída para avaliar a possibilidade de correlacionar o efeito do tempo de residência do produto na concentração de finos presentes no transbordo do cristalizador.

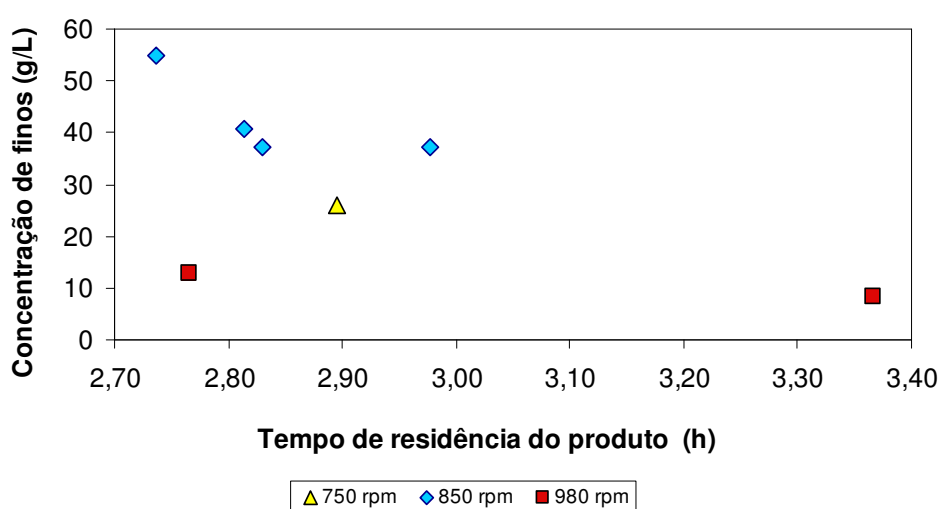


Figura 4.17: Variação da concentração de finos no transbordo com o tempo de residência.

Como já discutido na seção 4.2.5, o aumento da vazão de destruição de finos parece ter influência direta na concentração de finos do transbordo do cristalizador. Mas, além disto, observa-se também na Figura 4.17 que o tempo de residência parece interferir nesta quantidade de finos. Para tempos de residências maiores tem-se concentração de finos menores, considerando vazões de recirculação similares. Essa observação sugere que o tempo de residência pode não ter interferência no tamanho médio dos cristais, mas parece, de alguma forma, influenciar a quantidade de finos que sai do cristalizador por meio do transbordo.

Avaliou-se também como a taxa de crescimento G dos cristais pode ser afetada pela variação do tempo de residência dos cristais. A Figura 4.18 mostra esta relação:

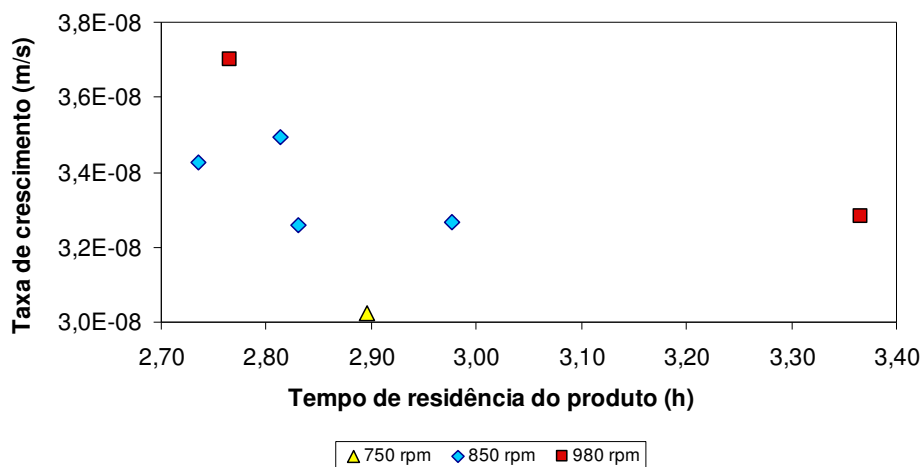


Figura 4.18: Variação da taxa de crescimento com o tempo de residência.

Foi verificado que, em geral, o aumento do tempo de residência reduz a taxa de crescimento dos cristais. Este comportamento já era esperado, uma vez que, quanto menor for o tempo de residência, maior será a supersaturação e a taxa de crescimento. (RANDOLPH e LARSON, 1988; MULLIN, 1993). No entanto, esta não é uma conclusão definitiva, já que, como citado anteriormente, observa-se uma dispersão nas taxas de crescimento, evidenciada nos ensaios para a rotação da bomba de remoção de finos de 850 rpm.

4.2.6 Avaliação da cinética da cristalização

Como foi verificado que o cristalizador industrial analisado segue o modelo teórico MSMPR, para determinar a ordem da cinética i é possível utilizar o gráfico da taxa de crescimento G versus a densidade populacional de núcleos n_0 , como mostrado na Figura 2.16.

Com base no gráfico da Figura 4.19 verifica-se que não foi possível determinar a ordem da cinética i , a partir dos dados experimentais. De acordo com a literatura (MULLIN, 1993 e RANDOLPH e LARSON, 1988 e NÝVLT *et al*, 1985), algumas hipóteses podem ser levantadas.

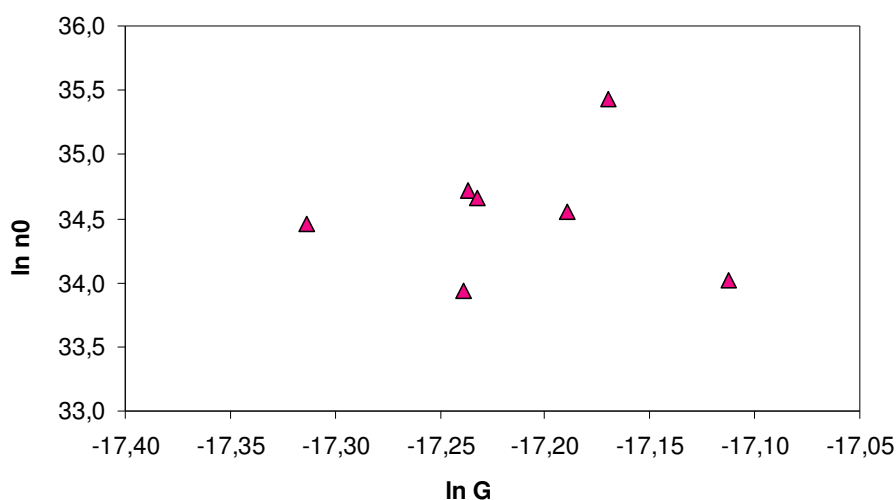


Figura 4.19: Gráfico de $\ln n_0$ versus $\ln G$.

A primeira se baseia em MULLIN (1993), que afirma que a determinação da constante cinética a partir do gráfico $\ln n_0$ versus $\ln G$ pode ser bastante especulativa quando se trabalha em pequenos cristalizadores de laboratório que operam virtualmente como um MSMPR ideal, uma vez que a taxa de crescimento de pequenos cristais pode depender significativamente do tamanho dos cristais. Já para cristalizadores industriais, o problema pode se tornar muito mais severo porque as condições ideais do MSMPR nunca são alcançadas. É conhecido que, mesmo para cristalizadores que operam em regime permanente, há uma oscilação natural da distribuição de tamanho de cristais. Esta afirmação pode ajudar a explicar o comportamento não-linear obtido para o cristalizador industrial em estudo.

A segunda hipótese é levantada em RANDOLPH e LARSON (1988), que cita que quando a ordem da cinética i é igual a 1, a distribuição de tamanhos não é afetada pelo nível de supersaturação, ou seja, $n_{0,1} = n_{0,2}$ e $G_1\tau_1 = G_2\tau_2$, embora as taxas de crescimento aumentem na proporção τ_1/τ_2 .

Além das duas hipóteses anteriores, NÝVLT *et al* (1985) menciona as dificuldades encontradas na determinação da densidade populacional para tamanho zero (n_0) por extrapolação utilizando dados experimentais. Diversos autores citados por NÝVLT *et al* (1985) concluíram que a dependência de $\ln n_0$ versus L , que normalmente tem um comportamento linear, apresenta uma curvatura que fornece densidade populacional maior para tamanhos de cristais menores, como mostrado na Figura 2.17, o que dificulta a determinação da ordem da cinética i , a partir dos dados experimentais.

4.2.7 Avaliação das etapas subsequentes à cristalização

Além dos parâmetros relacionados diretamente à operação do cristalizador, as operações subsequentes também foram analisadas. Foi verificado o impacto da passagem da suspensão pela bomba de retirada de suspensão do cristalizador (P-2201) e foram comparados dois métodos de separação dos cristais das águas-mães: filtro mesa e centrífuga. Esta análise foi realizada para dois ensaios realizados no ambiente industrial.

Para isso, foram construídos os gráficos de distribuição cumulativa de massa para quatro pontos de amostragem: sucção da P-2201, recalque da P-2201, cristais separados e lavados no filtro mesa e cristais separados e lavados na centrífuga. A Figura 4.20 mostra as curvas. O mesmo procedimento é repetido para os gráficos de distribuição diferencial de massa, mostrados na Figura 4.21.

A Tabela 4.23 mostra os tamanhos médios obtidos para cada amostra e a redução do tamanho médio dos cristais, quando comparados à amostra coletada na sucção da P-2201, ou seja, representativa do interior do cristalizador.

Tabela 4.23: Avaliação do tamanho médio nas etapas subsequentes à cristalização.

Ponto de Amostragem	Tamanho médio (cm)		Redução no tamanho médio	
	Ensaio 1	Ensaio 5	Ensaio 1	Ensaio 5
Sucção P-2201	0,1293	0,1237	-	-
Recalque P-2201	0,1199	0,1145	7%	7%
Filtro mesa	0,1176	0,1109	9%	10%
Centrífuga	0,1058	0,0950	18%	23%

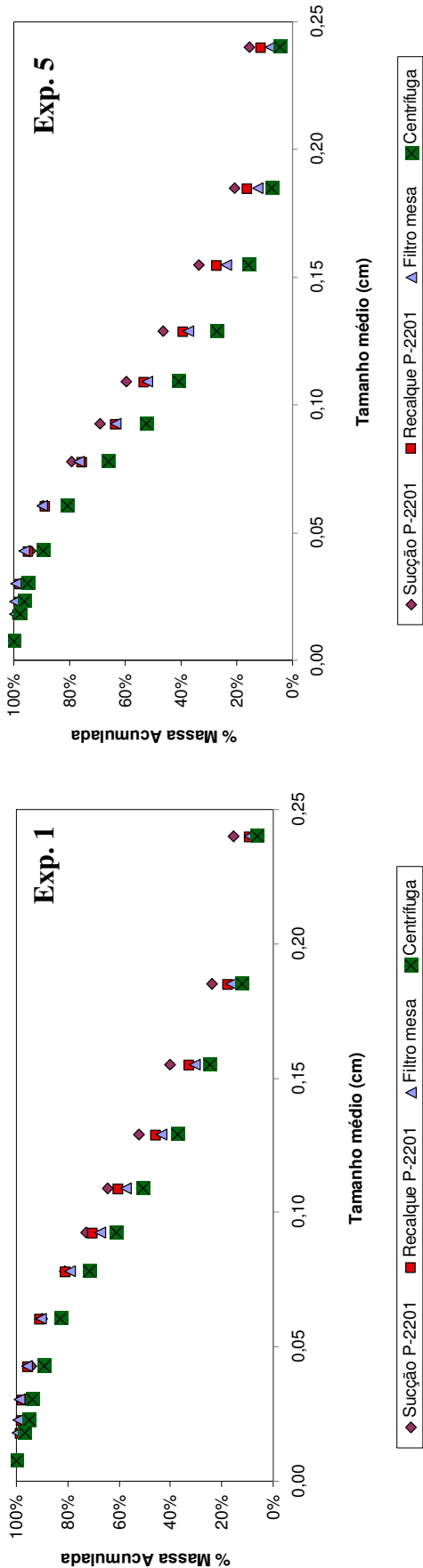


Figura 4.20: Distribuição cumulativa de massa ao longo das operações subsequentes.

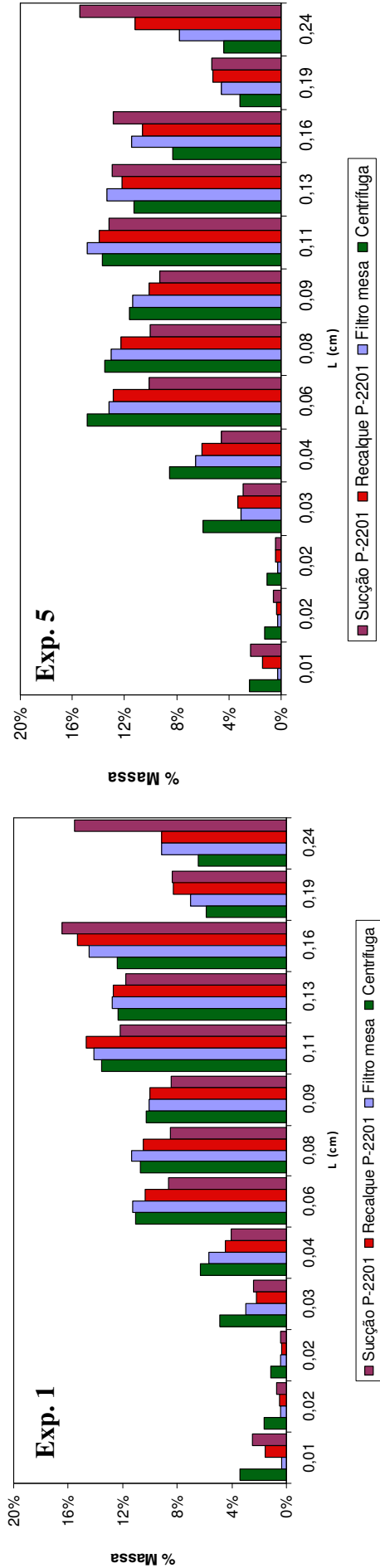


Figura 4.21: Distribuição diferencial de massa ao longo das operações subsequentes.

Como pode ser observado na Tabela 4.23, ao longo do processo de separação dos cristais há uma redução no tamanho de aproximadamente 20%. A Figura 4.22 mostra em forma de gráfico a redução dos tamanhos médios e a porcentagem de redução ao longo do processo de separação dos cristais de clorato de sódio.

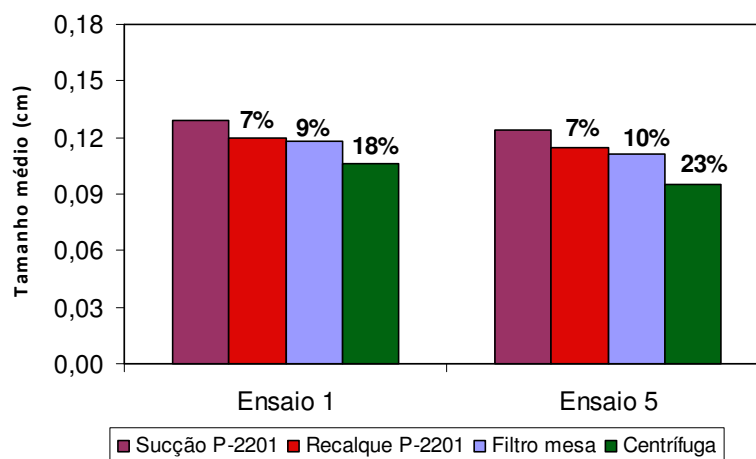


Figura 4.22: Redução dos tamanhos médios ao longo do processo de separação.

Observa-se que já na bomba de retirada de cristais há uma redução de 7% do tamanho médio dos cristais. Isso já era esperado uma vez que a bomba P-2201 é uma bomba centrífuga, que sabidamente provoca algum grau de quebra nos cristais. Após serem retirados do cristalizador pela bomba P-2201 os cristais são enviados para a rosca desaguadora e podem, então, ser separados do licor-mãe utilizando-se o filtro mesa ou a centrífuga. Quando enviados para o filtro mesa, há uma pequena redução adicional no tamanho dos cristais, entre 2 e 3%, totalizando uma redução de aproximadamente 10%. Já se enviados para a centrífuga, os cristais tem uma redução entre 11 e 16%, o que totaliza uma diminuição total de 18 a 23% do tamanho médio do cristal obtido no cristalizador industrial. Portanto, a centrífuga reduz o tamanho do cristal, em média, 10% mais que o filtro mesa. Em estudos apresentados por JONES (2002), depois da passagem da suspensão de cristais pelo sistema concentrador, filtro/centrífuga e secador, observou-se 20% de redução do tamanho médio de partícula (Figura 2.20), valor muito próximo ao encontrado no trabalho desenvolvido.

Deve ser observado, ainda, se a forma dos cristais também não está sendo afetada. As Figuras 4.23 a 4.26 mostram fotos dos cristais do experimento 1, tiradas no microscópio em diferentes aumentos (6,7x, 10x, 20x e 45x).

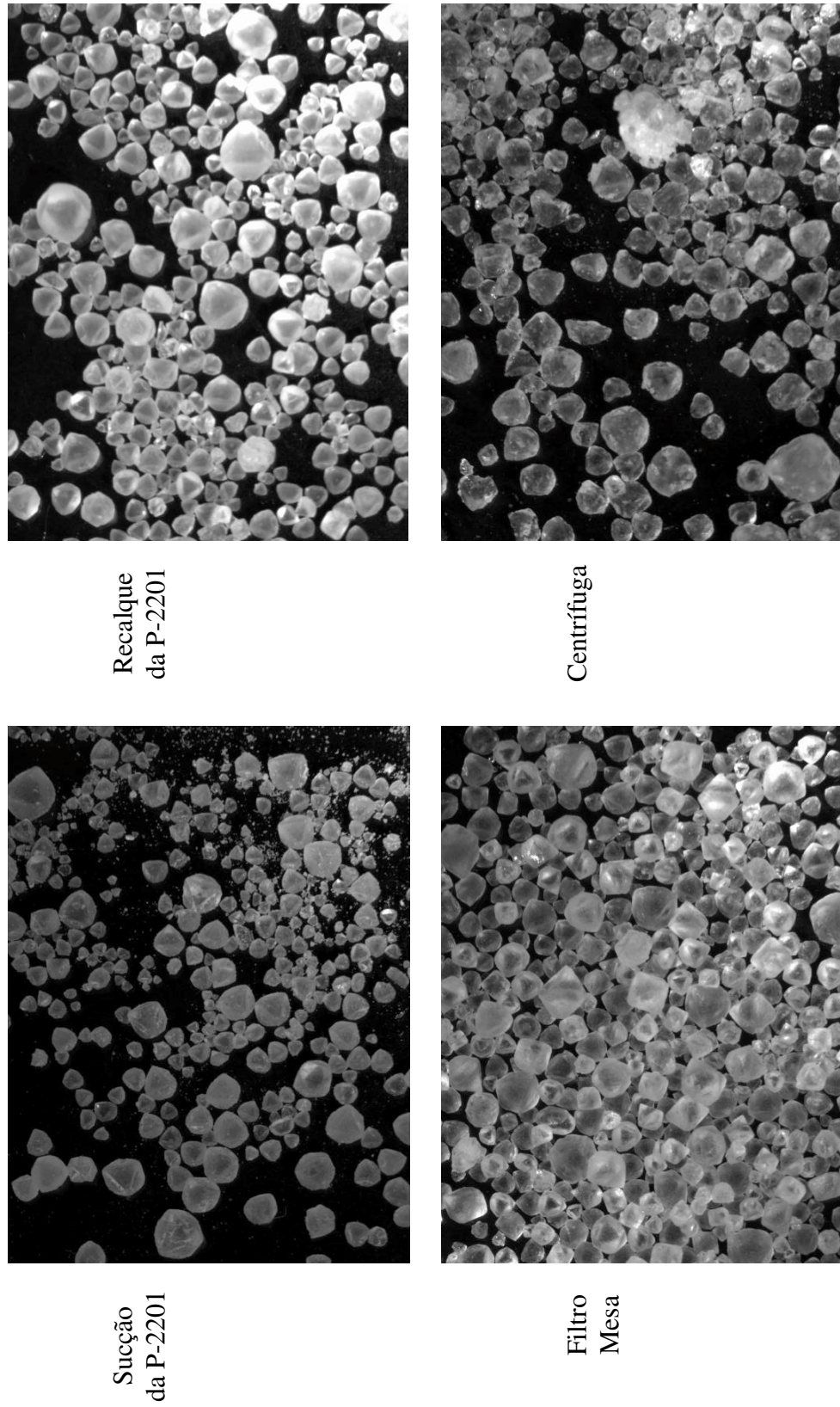
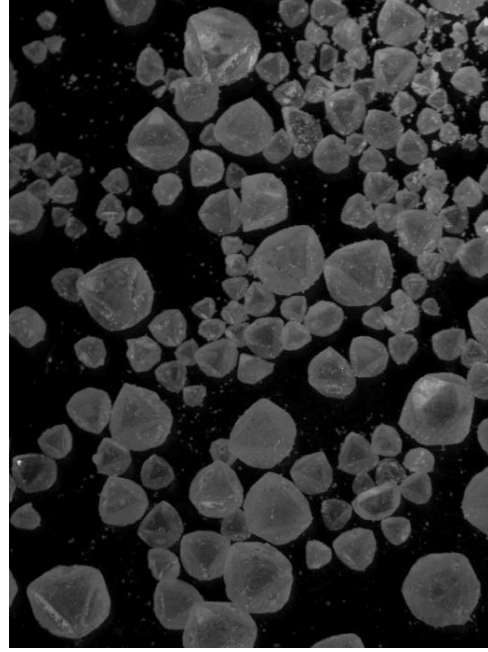
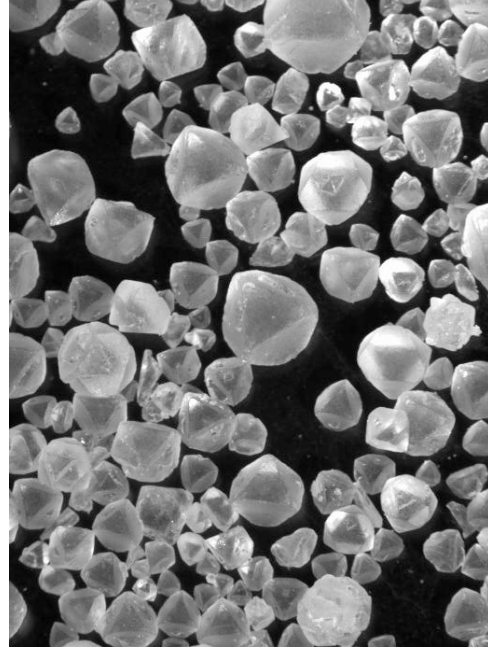


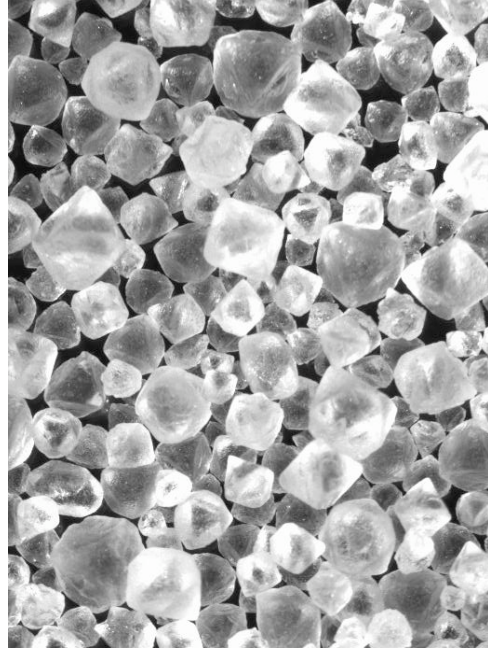
Figura 4.23: Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 6,7x).



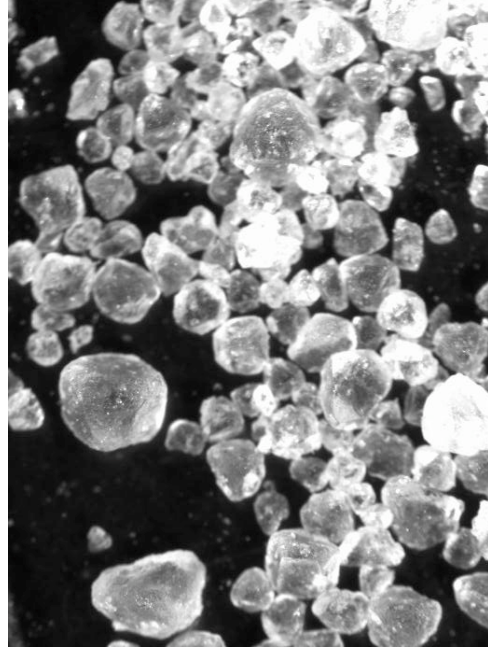
Sucção
da P-2201



Recalque
da P-2201

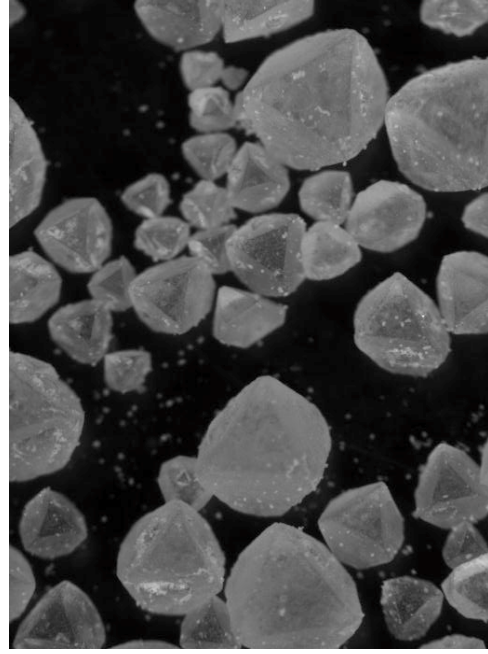


Filtro
Mesa

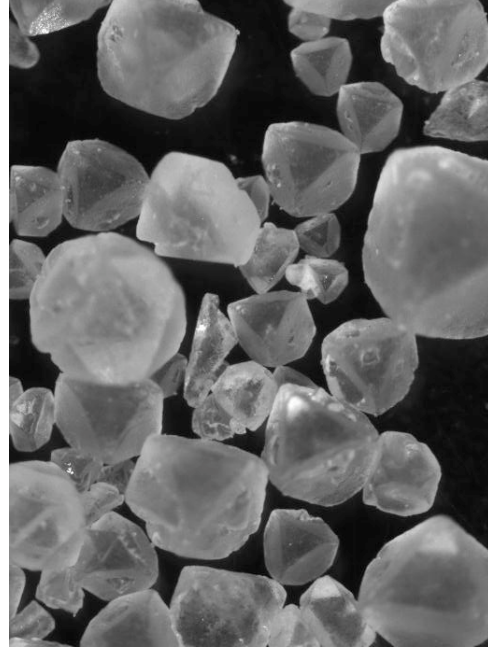


Centrifuga

Figura 4.24: Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 10x).



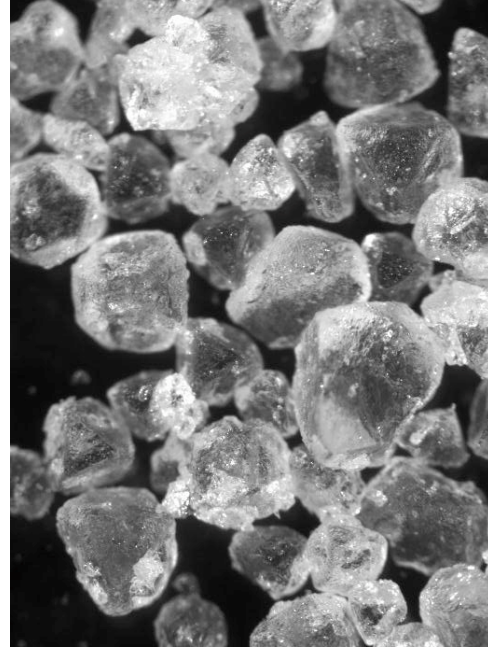
Sucção
da P-2201



Recalque
da P-2201

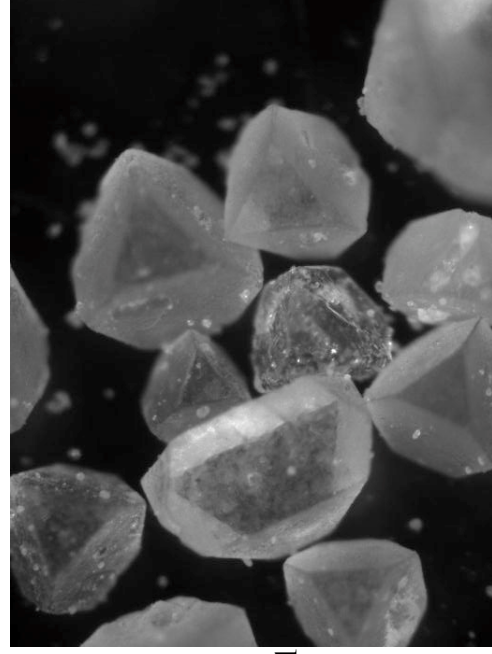


Filtro
Mesa

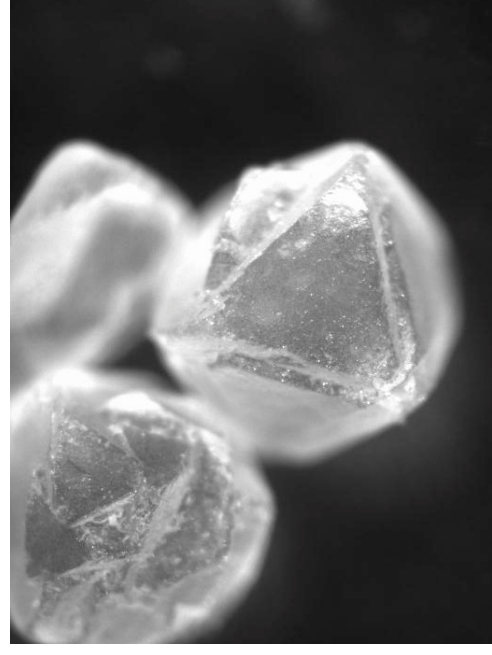


Centrífuga

Figura 4.25: Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 20x).



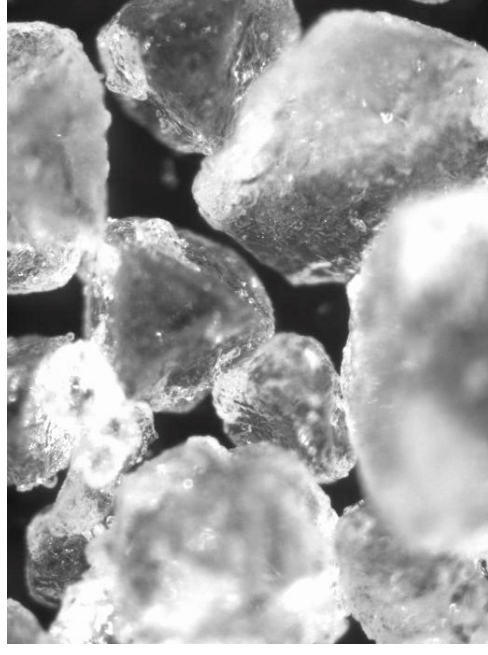
Sucção
da P-2201



Recalque
da P-2201



Filtro
Mesa



Centrífuga

Figura 4.26: Comparação dos cristais de clorato de sódio nas operações subsequentes à cristalização no microscópio (aumento 45x).

Nas Figuras 4.23 a 4.26 pode observar a forma uniforme dos cristais obtidos. É possível identificar nos cristais a forma de um polígono multifacetado, alguns deles similares a um octaedro, outros a um tetraedro, ilustrados na Figura 4.27, para cristais obtidos nas amostras da sucção da P-2201 (interior do cristalizador) e recalque da P-2201.

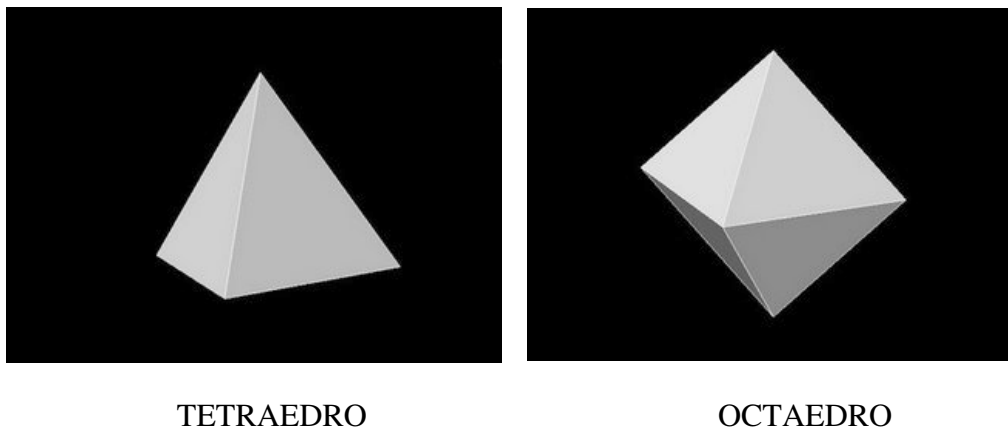


Figura 4.27: Forma de tetraedro e octaedro.

Na amostra do filtro mesa pode-se perceber um pequeno desgaste dos cristais, que apresentam paredes mais irregulares do que os cristais do cristalizador, o que pode ser bem observado na Figura 4.26, com aumento de 45 vezes. Já para a amostra da centrífuga observa-se um desgaste bem maior dos cristais, que apresentam as faces bastante irregulares, que podem ser originadas pelo movimento de abrasão que ocorre no processo da centrifugação dos cristais. Isso confirma os valores obtidos na Tabela 4.23 para a queda do tamanho médio dos cristais, indicando maior redução do tamanho médio na centrífuga do que no filtro mesa.

5 CONCLUSÕES

A cristalização contínua do clorato de sódio em escala industrial foi avaliada. Foram realizados os balanços de massa geral e por componente para o sistema de cristalização. Foi identificada uma característica particular do cristalizador em estudo, que deixa o balanço de massa mais complexo, que é o controle de nível por transbordo. Devido a esta particularidade, o controle do tempo de residência é também muito mais complexo, já que qualquer aumento ou redução da alimentação é compensado pelo transbordo de líquido, diminuindo o efeito da vazão de alimentação no tempo de residência.

Foram feitas análises granulométricas nas amostras coletadas na sucção da bomba de retirada de cristais para cada experimento. O tamanho médio dos cristais variou entre 1,237 e 1,431 mm. O coeficiente de variação das distribuições ficou na faixa de 43 a 52%, correspondendo ao valor esperado por MULLIN (1993), que é de 30 a 50% para produtos obtidos em cristalizadores industriais do tipo DTB.

O fator forma volumétrico (k_v) obtido teve média de 0,6, ficando no valor esperado para sólidos irregulares, mas geometricamente similares, que segundo RANDOLPH e LARSON (1988), tem valores típicos entre 0,5 a 0,7.

Normalmente os cristais de clorato tem forma cúbica, mas em fotos tiradas no microscópio (aumento de 10x e 20x), foi possível observar a uniformidade dos cristais de clorato de sódio obtidos e a forma de um polígono multifacetado, alguns deles similares a um octaedro, outros a um tetraedro, que poderiam ser obtidos a partir de interferências no crescimento da forma cúbica. Segundo PERRY e GREEN (1999), a forma tetraédrica encontrada indica a presença de Na_2SO_4 e NaClO_4 no licor-mãe, o que foi confirmado por análises químicas do líquido-mãe.

Pela distribuição cumulativa baseada no número de cristais foi possível identificar duas regiões distintas: a de cristais finos e a de cristais grossos. Verificou-se também que o cristalizador industrial em estudo segue o modelo teórico MSMR-R. (Figuras 4.7 e 4.8). Foi então feito o cálculo dos parâmetros característicos oriundos deste processo: diâmetro de corte, tempo de residência para os cristais finos e grossos, densidade de núcleos n_0 , taxa de nucleação B , taxa de crescimento G e taxa de reciclo R .

As variáveis de estudo analisadas foram a vazão de recirculação que passa pelo trocador de finos do cristalizador e o tempo de residência. Foi avaliado como a distribuição de

tamanho de cristais responde à modificação destes dois parâmetros.

O efeito da destruição de finos no cristalizador foi testado para três rotações: 750, 850 e 980 rpm. Com a variação da rotação, varia-se também a vazão de destruição de finos e a fluidização no interior do vaso. Verificou-se que o aumento da vazão de destruição de finos aumenta o diâmetro de corte e o tamanho médio dominante dos cristais, assim como mencionado por BERMINGHAM *et al.* (2002). Foi possível, inclusive, verificar uma tendência linear no comportamento dos pontos, o que permite prever o tamanho médio do cristal a partir da vazão de remoção de finos ajustada para o cristalizador industrial, a partir da equação obtida.

Também se pode verificar uma redução significativa na concentração de finos no transbordo do cristalizador para as vazões de circulação mais altas, o que já era esperado, uma vez que uma vazão de circulação maior aumenta o tamanho médio do cristal, o que deveria reduzir a quantidade de finos no transbordo.

Foi verificado que, em geral, a remoção de finos tende a aumentar a taxa de crescimento dos cristais, o que já era esperado uma vez que quanto menor o tempo de residência, maior será a supersaturação e a taxa de crescimento. (RANDOLPH e LARSON, 1988; MULLIN, 1993). No entanto, é relevante notar a dispersão na taxa de crescimento encontrada para as vazões de remoção de finos.

Os valores das taxas de crescimento obtidas para o clorato de sódio foram comparados com taxas apresentadas na literatura. Os valores obtidos nos ensaios industriais apresentam uma taxa de crescimento que varia entre 3,0 e $3,8 \cdot 10^{-8}$ m/s. Quando comparados com os valores apresentados por NÝVLT *et al* (1981), as taxas obtidas neste trabalho são cerca de 1/10 enquanto a relação observada para os valores de HARDING *et al* (1992) é bem mais próxima. Isto pode ser um indicativo de que a supersaturação do sistema contínuo é mais elevada, fato também observado na análise da Figura 4.14.

Embora se saiba da dispersão nos resultados, tentou-se analisar o efeito do tempo de residência do produto no cristalizador em estudo. Para tempos de residências maiores tem-se concentração de finos no transbordo menores, considerando vazões de recirculação similares. Essa observação sugere que o tempo de residência pode não ter interferência no tamanho médio dos cristais, mas parece de alguma forma, influenciar a quantidade de finos que sai do cristalizador por meio do transbordo.

Foi verificado que, em geral, o aumento do tempo de residência reduz a taxa de

crescimento dos cristais. Este comportamento já era esperado, uma vez que, quanto menor for o tempo de residência, maior será a supersaturação e a taxa de crescimento. (RANDOLPH e LARSON, 1988; MULLIN, 1993). No entanto, esta não é uma conclusão definitiva, já que, como citado anteriormente, observa-se uma dispersão nas taxas de crescimento.

Não foi possível determinar a ordem da cinética i , a partir dos dados experimentais, mas algumas hipóteses foram levantadas. A primeira se baseia em MULLIN (1993), que afirma que a determinação da constante cinética a partir do gráfico $\ln n_0$ versus $\ln G$ pode ser bastante especulativa já que cristalizadores industriais nunca alcançam as condições ideais do MSMR. A segunda hipótese é levantada em RANDOLPH e LARSON (1988), que cita que quando a ordem da cinética i é igual a 1, a distribuição de tamanhos não é afetada pelo nível de supersaturação, ou seja, $n_{0,1} = n_{0,2}$ e $G_1 \tau_1 = G_2 \tau_2$, embora as taxas de crescimento aumentem na proporção τ_1/τ_2 . Uma terceira hipótese é de NÝVLT *et al* (1985), que menciona dificuldades encontradas na determinação da densidade populacional para tamanho zero (n_0) por extrapolação utilizando dados experimentais. Diversos autores citados por NÝVLT *et al* (1985) concluíram que a dependência de $\ln n_0$ versus L , que normalmente tem um comportamento linear, apresenta uma curvatura que fornece densidade populacional maior para tamanhos de cristais menores, o que dificulta a determinação da ordem da cinética i , a partir dos dados experimentais.

Foi verificado o impacto da passagem da suspensão pela bomba de retirada de suspensão do cristizador (P-2201) e foram comparados dois métodos de separação dos cristais das águas-mães: filtro mesa e centrífuga para dois ensaios realizados no ambiente industrial. Como pode ser observado na Tabela 4.23, ao longo do processo de separação dos cristais há uma redução no tamanho de aproximadamente 20%.

Observou-se uma redução de 7% do tamanho médio dos cristais na bomba de retirada de cristais, o que já era esperado uma vez que a P-2201 é do tipo centrífuga. Após serem retirados do cristizador pela bomba P-2201 os cristais são enviados para a rosca desaguadora e podem, então, ser separados do licor-mãe utilizando-se o filtro mesa ou a centrífuga. Quando enviados para o filtro mesa, há mais uma pequena redução de tamanhos dos cristais, entre 2 e 3%, totalizando uma redução de aproximadamente 10%. Já se enviados para a centrífuga, os cristais tem uma redução entre 11 e 16%, o que totaliza uma diminuição total de 18 a 23% do tamanho médio do cristal obtido no cristizador industrial. Portanto, a centrífuga reduz o tamanho do cristal, em média, 10% mais que o filtro mesa.

Com base nas fotos dos cristais, pode-se perceber, na amostra do filtro mesa, um pequeno desgaste dos cristais, que apresentam paredes mais irregulares do que os cristais do cristalizador, o que pode ser bem observado na Figura 4.26. Já para a amostra da centrífuga observa-se um desgaste bem maior dos cristais, que apresentam as faces bastante irregulares, que podem ser originadas pelo movimento de abrasão que ocorre no processo da centrifugação dos cristais.

Um fator importante a ser analisado é que, embora a granulometria dos cristais não componha a especificação do produto final, é conhecido que o tamanho dos cristais e sua distribuição afetam diretamente a eficiência e o custo dos processos subsequentes à cristalização, como a separação dos cristais do licor-mãe, filtração e lavagem dos cristais (SOTOWA *et al*, 2001; JONES, 2002). Atualmente o método de separação utilizado normalmente é a centrífuga, que reduz em cerca de 20% o tamanho médio do cristal produzido e gera uma quantidade não desprezível de finos.

Antes da expansão da planta, grande parte do clorato produzido era dissolvida na forma de solução 50% e não era interessante produzir cristais muito grandes, uma vez que quanto maior os cristais, maior tempo é necessário para a dissolução. Entretanto, atualmente, a maior parte da produção é de cristais a granel e por este motivo, pode ser interessante produzir cristais maiores já que normalmente, para cristais de maior tamanho, menor quantidade é perdida no processo, especialmente nas operações subsequentes à cristalização.

Sendo assim, será possível escolher qual a condição de remoção de finos que melhor se encaixa a cada situação. Quando os cristais forem dissolvidos, pode-se utilizar menor remoção de finos. Já quando a produção será cristais a granel, pode-se utilizar maior remoção de finos, produzindo maiores cristais.

Outras sugestões que se acredita serem interessantes de serem testadas para a total compreensão do sistema industrial de cristalização do clorato de sódio são as seguintes:

- Realização das análises desenvolvidas neste trabalho para uma faixa de tempos de residência maior. Para isso provavelmente seja necessário estudar outro cristalizador industrial de clorato de sódio que não tenha o controle de nível por gravidade, ou seja, que não tenha o transbordo, para que se possa verdadeiramente controlar a tempo de residência desejado. Esta é uma possibilidade real, pois este tipo de cristalizador está atualmente em operação, na unidade da Bahia.

- Avaliar uma metodologia para medição da supersaturação do sistema.

- Avaliar uma metodologia alternativa à utilizada neste trabalho para determinação da ordem da cinética i para os cristais de clorato de sódio.

Para a unidade industrial, recomenda-se a elaboração de um modelo que permita aos operadores da planta determinar a melhor vazão de remoção de finos, baseada na decisão de fornecer cristais para dissolução ou cristais a granel, tendo como uma das variáveis de entrada a alimentação do cristalizador. Isso fará com que o tamanho dos cristais produzidos seja o mais adequado para cada situação, reduzindo as perdas de cristais no processo, especialmente nas operações subsequentes à cristalização.

REFERÊNCIAS

- AET – The alliance for environmental technology. **ECF: The Sustainable Technology - Quality Paper, Clean Environment**, Disponível em <<http://www.aet.org/epp/index.html>> - Acesso em: 30/03/09.
- ALVES, K. C. M. **Intensificação do processo de cristalização de parafina por ultra-som**, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
- BERMINGHAM, S. et al. **Industrial crystallization and precipitation**. TUDelft/ IPT, São Paulo, 2002.
- BERNARDO, A. **Determinação da cinética de cristalização em diferentes escalas visando o projeto de cristalizador em batelada utilizando o sistema monopentaeritritol – água como modelo**, 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, , São Carlos, 2007.
- BENNETT, R. Crystallizer selection and design, In: MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**, 2nd edition, Butterworth, Woburn, 2002.
- BRACELPA - Associação brasileira de celulose e papel. Disponível em <<http://www.bracelpa.org.br>> - Acesso em: 30/03/09.
- COSTA, C.B.B. **Modelagem detalhada e otimização de processos de cristalização**, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- DERENZO, S.; SHIMIZU, P. A.; GIULIETTI, M. On the behavior of adipic acid aqueous solution batch cooling crystallization. IN: **3rd Symposium on crystal growth of organic materials**, 1996, Washington, American Chemical Society Conference Proceeding Series, 1996. v. 1. p. 145-150.
- DERENZO, S., **Estudo da cristalização do ácido adípico em escala de laboratório em**

regime descontinuo, por resfriamento, 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994, 162p.

EKA Chemicals do Brasil. **Clorato de sódio: manual de informações do produto**, 2005.

EKA Chemicals do Brasil. **A chlorate handbook**, Confidential, Sweden, 2000.

GALLOT, J.C.; SCHUR, A. **Crystallizers and agitators**. Chemical Engineering. New York Vol. 113, Num. 13, p. 38 – 41, 2006.

GEA Process engineering Inc. **Draft tube baffle crystallizer**. Disponível em
<http://www.niroinc.com/evaporators_crystallizers/draft_tube_baffle_crystallizer.asp>
Acesso em: 01/07/08.

GIULIETTI, M. *et al.* **Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique**, Bras. J. Chem. Eng.,18, São Paulo, 2001.

HARDING, M. M. *et al.* **Growth rate dispersion in small crystals and its relation to mosaic spread**, Journal of Crystal Growth 123, p. 373—384, 1992.

HASEBE, S. *et al.* **Optimal operation of a continuous DTB crystallizer**, Journal of Process Control, 10, p. 441 – 448, 2000.

ICDD – International Centre for Diffraction Data, ©2000 JCPDS, PCPFWIN v 2.1, 2000.

JAGER, J. *et al.* **Control of industrial crystallizers**, Powder Technology, 69, p. 11-20, 1992.

JONES, A.G. **Crystallization process system**, Butterworth, Woburn, 2002.

LACMANN, R.; HERDEN, A.; MAYER, C. **Kinetics of nucleation and crystal growth**, Review, Chem. Eng. Technol. 22, Vol 4, p.279-289, 1994.

- MERSMANN, A. Particle size distribution and population balance, In: MERSMANN, A. **Crystallization technology handbook**, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2001.
- MERSMANN, A.; RENNIE, F.W. **Operation of crystallizers**, In: MERSMANN, A. **Crystallization technology handbook**, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2001.
- MOHAN, R.; MYERSON, A.S. **Growth kinetics: a thermodynamic approach**. Chemical Engineering Science 57, p.4277 – 4285, 2002.
- MYERSON, A. S.; GINDE, R. Crystals, crystal growth and nucleation, In: MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**, 2nd edition, Butterworth, Woburn, 2002.
- MULLIN, J.W. **Crystallization**, 3rd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
- NÝVLT, J. **Industrial crystallization from solution**, Butterworth, Londres, 1971.
- NÝVLT, J. *et al.* **The kinetics of industrial crystallization**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. EdUFSCar/ IPT, São Carlos, 2001.
- PATIENCE, D. B.; RAWLINGS, J. B. **Particle-shape monitoring and control in crystallization processes**. AIChE Journal Vol. 47, No. 9, p.2125-2130, 2001.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineer's handbook**. McGraw Hill, Versão em CD-Room, 1999.
- RANDOLPH, A; LARSON, M. **Theory of particulate processes**, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1988.
- SECKLER, M.M. **Desenvolvimento de sistema de controle de processo de cristalização em suspensão através da monitoração da concentração e da distribuição**. Projeto de

Pesquisa IPT/Rhodia, 2003 – (<http://watson.fapesp.br/PITE/Engenharias/engquim8.htm>)
Acesso em 10/06/08.

SINAP – Sindicato nacional dos papeleiros. Disponível em: <<http://www.sinap.org.br>> -
Acesso em: 10/06/08.

SGUALDINO, G. *et al.* **Implications of crystal growth theories for mass crystallization: application to crystallization of sucrose**, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 12, p.225-245, 1996.

SOTOWA, K.I. *et al.* **Influence of the incomplete dissolution of fines in the fines dissolver on the optimal operation of industrial continuous DTB crystallizers**, Powder Technology 121, p. 93 – 98, 2001.

SWENSON Technology Inc. **Crystallization: an industrial process for producing high-purity compounds from impure solutions with low energy input**. Disponível em: <<http://www.swensontechnology.com/crystal-broch-intro2.html>>. Acesso em: 01/07/08.

TAVARE, N.S. **Industrial crystallization, process simulation, analysis and design**. New York: Plenum Press, 1995.

VAN HOOK, A. **Crystallization – theory and practice**, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1963.

VERDAGUER, S.V., ESTEBAN, S.O., HERRERO, M.A. **The effect of stirring on sodium chlorate crystallization under symmetry breaking conditions**, Journal of Crystal Growth 303, p. 562 - 567, 2007.

WOJCIECHOWSKI, K. **Growth rates of sodium chlorate crystals grown from aqueous solution in relation to internal strain**, Crystal Research and Technology 34, n° 5 – 6, p. 661 - 666, 1999.

ANEXO 1

Os resultados das análises granulométricas das seguintes amostras estão disponíveis:

- Cristais da sucção da P-2201 para experimentos 1 a 7;
- Cristais do recalque da P-2201 para os experimentos 1 e 5;
- Cristais separados e lavados no filtro mesa para os experimentos 1 e 5;
- Cristais separados e lavados na centrífuga para os experimentos 1 e 5.

As Tabelas A1.1 a A1.20 mostram os resultados obtidos.

Tabela A1.1: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 1 (Parte 1/2)

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)	Base Massa				
				Massa retida (m _i) %		Mi		
				Densidade	Acumulada	g/cm ³	mi g/cm ⁴	m _l cristal g
2,800	-	-	-	0,000	0,000	-	-	-
2,000	80,88	0,3727	0,240	0,155	0,155	0,1019	0,1274	0,021013
1,700	43,52	0,1546	0,185	0,084	0,239	0,0549	0,1828	0,009624
1,400	85,64	0,2548	0,155	0,164	0,403	0,1079	0,3598	0,005660
1,180	61,46	0,1522	0,129	0,118	0,521	0,0775	0,3521	0,003263
1,000	63,53	0,1329	0,109	0,122	0,643	0,0801	0,4449	0,001968
0,850	43,87	0,0779	0,093	0,084	0,727	0,0553	0,3686	0,001203
0,710	44,43	0,0665	0,078	0,085	0,813	0,0560	0,4000	0,000721
0,500	45,19	0,0525	0,061	0,087	0,899	0,0570	0,2712	0,000337
0,355	20,89	0,0171	0,043	0,040	0,940	0,0263	0,1816	0,000119
0,250	12,59	0,0073	0,030	0,024	0,964	0,0159	0,1511	0,000042
0,210	2,31	0,0010	0,023	0,004	0,968	0,0029	0,0728	0,000018
0,149	3,77	0,0013	0,018	0,007	0,975	0,0048	0,0779	0,000009
0,000	12,79	0,0018	0,007	0,025	1,000	0,0161	0,1082	0,000001
0,000	520,87	1,2928		1,000	1,000	0,6565	3,0985	

Tabela A1.2: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 1 (Parte 2/2)

Abertura da peneira (mm)	Base Número			Momentos da distribuição					
	N_i cristais/cm ³	n_i cristais/cm ⁴	$\ln n_i$ cristais/cm ⁴	m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-						
2,000	4,9	61	4,11	5	1,16	0,28	0,0671	0,0161	0,0038630
1,700	5,7	190	5,25	6	1,05	0,20	0,0361	0,0067	0,0012351
1,400	19,1	636	6,45	19	2,96	0,46	0,0710	0,0110	0,0017061
1,180	23,7	1079	6,98	24	3,06	0,40	0,0510	0,0066	0,0008481
1,000	40,7	2260	7,72	41	4,43	0,48	0,0527	0,0057	0,0006259
0,850	46,0	3064	8,03	46	4,25	0,39	0,0364	0,0034	0,0003113
0,710	77,6	5545	8,62	78	6,06	0,47	0,0368	0,0029	0,0002241
0,500	169,2	8058	8,99	169	10,24	0,62	0,0375	0,0023	0,0001372
0,355	221,7	15291	9,64	222	9,48	0,41	0,0173	0,0007	0,0000317
0,250	377,2	35919	10,49	377	11,41	0,35	0,0104	0,0003	0,0000096
0,210	157,4	39358	10,58	157	3,62	0,08	0,0019	0,0000	0,0000010
0,149	540,5	88610	11,39	541	9,70	0,17	0,0031	0,0001	0,0000010
0,000	25648,8	1721396	14,36	25649	191,08	1,42	0,0106	0,0001	0,0000006
0,000	27332			27332,5	258,5	5,727	0,432	0,056	0,009

Tabela A1.3: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 2 (Parte 1/2)

Base Massa			
Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)
Massa retida (m _i) %			
Densidade	Acumulada	Mi g/cm ³	mi g/cm ⁴
0,000	0,000	-	-
0,127	0,127	0,0997	0,1247
0,089	0,216	0,0697	0,2325
0,183	0,399	0,1431	0,4769
0,166	0,565	0,1298	0,5898
0,123	0,688	0,0962	0,5345
0,067	0,754	0,0522	0,3480
0,066	0,821	0,0518	0,3701
0,079	0,900	0,0619	0,2946
0,043	0,943	0,0336	0,2316
0,032	0,974	0,0247	0,2352
0,005	0,979	0,0037	0,0928
0,007	0,985	0,0052	0,0849
0,015	1,000	0,0114	0,0766
1,000	1,000	0,7830	3,6923

Tabela A1.4: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 2 (Parte 2/2)

Abertura da peneira (mm)	Base Número			Momentos da distribuição					
	N_i cristais/cm ³	n_i cristais/cm ⁴	$\ln n_i$ cristais/cm ⁴	m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-						
2,000	4,8	60	4,10	5	1,16	0,28	0,0665	0,0160	0,0038321
1,700	7,3	245	5,50	7	1,36	0,25	0,0465	0,0086	0,0015919
1,400	25,6	854	6,75	26	3,97	0,62	0,0954	0,0148	0,0022928
1,180	40,3	1833	7,51	40	5,20	0,67	0,0865	0,0112	0,0014402
1,000	49,6	2753	7,92	50	5,40	0,59	0,0642	0,0070	0,0007624
0,850	44,0	2932	7,98	44	4,07	0,38	0,0348	0,0032	0,0002979
0,710	72,8	5202	8,56	73	5,68	0,44	0,0346	0,0027	0,0002103
0,500	186,3	8873	9,09	186	11,27	0,68	0,0413	0,0025	0,0001510
0,355	286,6	19768	9,89	287	12,25	0,52	0,0224	0,0010	0,0000409
0,250	595,0	56663	10,94	595	18,00	0,54	0,0165	0,0005	0,0000151
0,210	203,6	50897	10,84	204	4,68	0,11	0,0025	0,0001	0,0000013
0,149	597,6	97965	11,49	598	10,73	0,19	0,0035	0,0001	0,0000011
Fundo	18416,8	1236030	14,03	18417	137,21	1,02	0,0076	0,0001	0,0000004
	20530			20530	220,98	6,30	0,5222	0,0676	0,0106373

Tabela A1.5: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 3 (Parte 1/2).

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)	Base Massa				
				Densidade	Massa retida (m _i) % Acumulada	M _i g/cm ³	m _i g/cm ⁴	m _{1cristal} g
2,800				0,000	0,000	-	-	-
2,000	83,430	0,320	0,240	0,134	0,134	0,1040	0,1300	0,020678
1,700	70,720	0,209	0,185	0,113	0,247	0,0881	0,2937	0,009471
1,400	101,020	0,251	0,155	0,162	0,408	0,1259	0,4196	0,005570
1,180	89,050	0,184	0,129	0,143	0,551	0,1110	0,5044	0,003211
1,000	79,430	0,139	0,109	0,127	0,678	0,0990	0,5499	0,001937
0,850	51,000	0,076	0,093	0,082	0,760	0,0636	0,4237	0,001184
0,710	46,400	0,058	0,078	0,074	0,834	0,0578	0,4130	0,000710
0,500	50,110	0,049	0,061	0,080	0,914	0,0624	0,2973	0,000331
0,355	21,010	0,014	0,043	0,034	0,948	0,0262	0,1806	0,000117
0,250	12,530	0,006	0,030	0,020	0,968	0,0156	0,1487	0,000041
0,210	2,140	0,001	0,023	0,003	0,971	0,0027	0,0667	0,000018
0,149	4,000	0,001	0,018	0,006	0,978	0,0050	0,0817	0,000009
Fundo	13,920	0,002	0,007	0,022	1,000	0,0173	0,1164	0,000001
	624,760	1,309		1,000	1,000	0,779	3,626	

Tabela A1.6: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 3 (Parte 2/2).

Abertura da peneira (mm)	Base Número			Momentos da distribuição					
	N_i cristais/cm ³	n_i cristais/cm ⁴	$\ln n_i$ cristais/cm ⁴	m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-						
2,000	5,0	63	4,14	5	1,21	0,29	0,0695	0,0167	0,0040033
1,700	9,3	310	5,74	9	1,72	0,32	0,0589	0,0109	0,0020163
1,400	22,6	753	6,62	23	3,50	0,54	0,0842	0,0130	0,0020219
1,180	34,6	1571	7,36	35	4,46	0,58	0,0742	0,0096	0,0012345
1,000	51,1	2839	7,95	51	5,57	0,61	0,0662	0,0072	0,0007862
0,850	53,7	3579	8,18	54	4,97	0,46	0,0425	0,0039	0,0003635
0,710	81,5	5818	8,67	81	6,35	0,50	0,0387	0,0030	0,0002352
0,500	188,5	8977	9,10	189	11,40	0,69	0,0417	0,0025	0,0001528
0,355	224,0	15450	9,65	224	9,58	0,41	0,0175	0,0007	0,0000320
0,250	377,1	35914	10,49	377	11,41	0,35	0,0104	0,0003	0,0000096
0,210	146,5	36631	10,51	147	3,37	0,08	0,0018	0,0000	0,0000009
0,149	576,2	94453	11,46	576	10,34	0,19	0,0033	0,0001	0,0000011
Fundo	28044,6	1882186	14,45	28045	208,93	1,56	0,0116	0,0001	0,0000006
	29814,6			29815	282,81	6,55	0,5205	0,0681	0,0108579

Tabela A1.7: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 4 (Parte 1/2).

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)	Base Massa				
				Massa retida (m _i) %		Mi g/cm ³	mi g/cm ⁴	m _{1cristal} g
				Densidade	Acumulada			
2,800				0,000	0,000	-	-	-
2,000	106,180	0,464	0,240	0,193	0,193	0,1341	0,1676	0,020736
1,700	60,390	0,203	0,185	0,110	0,303	0,0763	0,2542	0,009497
1,400	100,880	0,285	0,155	0,184	0,487	0,1274	0,4247	0,005586
1,180	85,300	0,200	0,129	0,155	0,642	0,1077	0,4896	0,003220
1,000	63,400	0,126	0,109	0,115	0,758	0,0801	0,4448	0,001943
0,850	36,130	0,061	0,093	0,066	0,823	0,0456	0,3042	0,001187
0,710	30,940	0,044	0,078	0,056	0,880	0,0391	0,2791	0,000712
0,500	27,050	0,030	0,061	0,049	0,929	0,0342	0,1627	0,000332
0,355	12,160	0,009	0,043	0,022	0,951	0,0154	0,1059	0,000117
0,250	9,170	0,005	0,030	0,017	0,968	0,0116	0,1103	0,000042
0,210	1,830	0,001	0,023	0,003	0,971	0,0023	0,0578	0,000018
0,149	3,150	0,001	0,018	0,006	0,977	0,0040	0,0652	0,000009
Fundo	12,660	0,002	0,007	0,023	1,000	0,0160	0,1073	0,000001
	549,240	1,431		1,000	1,000	0,694	2,973	

Tabela A1.8: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 4 (Parte 2/2).

Base Número		Momentos da distribuição							
Abertura da peneira (mm)	N _i cristais/cm ³	n _i cristais/cm ⁴	ln n _i cristais/cm ⁴	m ₀ 1/cm ³	m ₁ cm/cm ³	m ₂ cm ² /cm ³	m ₃ cm ³ /cm ³	m ₄ cm ⁴ /cm ³	m ₅ cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-	6	1,55	0,37	0,0894	0,0215	0,0051490
2,000	6,5	81	4,39	8	1,49	0,27	0,0508	0,0094	0,0017401
1,700	8,0	268	5,59	23	3,54	0,55	0,0849	0,0132	0,0020405
1,400	22,8	760	6,63	33	4,32	0,56	0,0718	0,0093	0,0011951
1,180	33,5	1521	7,33	41	4,49	0,49	0,0534	0,0058	0,0006342
1,000	41,2	2290	7,74	38	3,56	0,33	0,0304	0,0028	0,0002603
0,850	38,4	2562	7,85	55	4,28	0,33	0,0260	0,0020	0,0001585
0,710	54,9	3921	8,27	103	6,22	0,38	0,0228	0,0014	0,0000834
0,500	102,8	4897	8,50	131	5,60	0,24	0,0102	0,0004	0,0000187
0,355	131,0	9037	9,11	279	8,44	0,26	0,0077	0,0002	0,0000071
0,250	278,9	26562	10,19	127	2,91	0,07	0,0015	0,0000	0,0000008
0,210	126,6	31657	10,36	459	8,23	0,15	0,0027	0,0000	0,0000009
0,149	458,5	75171	11,23	25777	192,04	1,43	0,0107	0,0001	0,0000006
Fundo	25776,6	1729972	14,36	27080	246,66	5,42	0,4624	0,0662	0,0112889
	27079,8								

Tabela A1.9: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 5 (Parte 1/2).

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)	Base Massa				
				Massa retida (m _i) %		M _i g/cm ³	m _i g/cm ⁴	m _{Icristal} g
				Densidade	Acumulada			
2,800				0,000	0,000	-	-	-
2,000	74,570	0,371	0,240	0,155	0,155	0,0939	0,1174	0,021000
1,700	25,440	0,098	0,185	0,053	0,207	0,0320	0,1068	0,009618
1,400	62,090	0,200	0,155	0,129	0,336	0,0782	0,2607	0,005657
1,180	62,580	0,167	0,129	0,130	0,466	0,0788	0,3584	0,003261
1,000	63,730	0,144	0,109	0,132	0,598	0,0803	0,4460	0,001967
0,850	44,760	0,086	0,093	0,093	0,691	0,0564	0,3759	0,001202
0,710	48,620	0,079	0,078	0,101	0,792	0,0613	0,4375	0,000721
0,500	48,900	0,061	0,061	0,101	0,893	0,0616	0,2934	0,000336
0,355	21,960	0,019	0,043	0,046	0,938	0,0277	0,1908	0,000119
0,250	13,880	0,009	0,030	0,029	0,967	0,0175	0,1665	0,000042
0,210	1,820	0,001	0,023	0,004	0,971	0,0023	0,0573	0,000018
0,149	2,710	0,001	0,018	0,006	0,977	0,0034	0,0560	0,000009
Fundo	11,290	0,002	0,007	0,023	1,000	0,0142	0,0955	0,000001
	482,350	1,237		1,000	1,000	0,608	2,962	

Tabela A1.10: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 5 (Parte 2/2).

Abertura da peneira (mm)	Base Número			Momentos da distribuição					
	N_i cristais/cm ³	n_i cristais/cm ⁴	$\ln n_i$ cristais/cm ⁴	m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-						
2,000	4,5	56	4,02	4	1,07	0,26	0,0618	0,0148	0,0035621
1,700	3,3	111	4,71	3	0,62	0,11	0,0211	0,0039	0,0007221
1,400	13,8	461	6,13	14	2,14	0,33	0,0515	0,0080	0,0012371
1,180	24,2	1099	7,00	24	3,12	0,40	0,0519	0,0067	0,0008637
1,000	40,8	2267	7,73	41	4,45	0,48	0,0529	0,0058	0,0006279
0,850	46,9	3127	8,05	47	4,34	0,40	0,0371	0,0034	0,0003176
0,710	85,0	6069	8,71	85	6,63	0,52	0,0403	0,0031	0,0002453
0,500	183,1	8721	9,07	183	11,08	0,67	0,0406	0,0025	0,0001484
0,355	233,1	16076	9,69	233	9,97	0,43	0,0182	0,0008	0,0000333
0,250	415,9	39605	10,59	416	12,58	0,38	0,0115	0,0003	0,0000105
0,210	124,1	31014	10,34	124	2,85	0,07	0,0015	0,0000	0,0000008
0,149	388,6	63704	11,06	389	6,98	0,13	0,0022	0,0000	0,0000007
Fundo	22643,8	1519716	14,23	22644	168,70	1,26	0,0094	0,0001	0,0000005
	24207,0			24207	234,52	5,43	0,4000	0,0495	0,0077701

Tabela A1.11: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 6 (Parte 1/2).

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)	Base Massa				
				Massa retida (m _i) %		Mi g/cm ³	m _i g/cm ⁴	m _{1cristal} g
				Densidade	Acumulada			
2,800				0,000	0,000	-	-	-
2,000	147,850	0,382	0,240	0,159	0,159	0,1871	0,2339	0,020736
1,700	109,620	0,218	0,185	0,118	0,277	0,1387	0,4624	0,009497
1,400	155,470	0,259	0,155	0,167	0,444	0,1967	0,6558	0,005586
1,180	103,240	0,143	0,129	0,111	0,555	0,1306	0,5939	0,003220
1,000	98,980	0,116	0,109	0,106	0,662	0,1253	0,6959	0,001943
0,850	75,050	0,075	0,093	0,081	0,743	0,0950	0,6332	0,001187
0,710	74,100	0,062	0,078	0,080	0,822	0,0938	0,6698	0,000712
0,500	74,540	0,049	0,061	0,080	0,903	0,0943	0,4492	0,000332
0,355	33,440	0,015	0,043	0,036	0,938	0,0423	0,2918	0,000117
0,250	19,630	0,006	0,030	0,021	0,960	0,0248	0,2366	0,000042
0,210	3,810	0,001	0,023	0,004	0,964	0,0048	0,1205	0,000018
0,149	6,810	0,001	0,018	0,007	0,971	0,0086	0,1413	0,000009
Fundo	26,920	0,002	0,007	0,029	1,000	0,0341	0,2286	0,000001
	929,460	1,330		1,000	1,000	1,176	5,413	

Tabela A1.12: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 6 (Parte 2/2).

Abertura da peneira (mm)	Base Número			Momentos da distribuição					
	N_i cristais/cm ³	n_i cristais/cm ⁴	$\ln n_i$ cristais/cm ⁴	m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-						
2,000	9,0	113	4,73	9	2,17	0,52	0,1247	0,0299	0,0071846
1,700	14,6	487	6,19	15	2,70	0,50	0,0925	0,0171	0,0031651
1,400	35,2	1174	7,07	35	5,46	0,85	0,1312	0,0203	0,0031512
1,180	40,6	1844	7,52	41	5,23	0,68	0,0871	0,0112	0,0014494
1,000	64,5	3582	8,18	64	7,03	0,77	0,0835	0,0091	0,0009921
0,850	80,0	5333	8,58	80	7,40	0,68	0,0633	0,0059	0,0005417
0,710	131,7	9410	9,15	132	10,28	0,80	0,0625	0,0049	0,0003803
0,500	284,0	13523	9,51	284	17,18	1,04	0,0629	0,0038	0,0002302
0,355	361,1	24903	10,12	361	15,44	0,66	0,0282	0,0012	0,0000516
0,250	598,3	56979	10,95	598	18,10	0,55	0,0166	0,0005	0,0000152
0,210	264,2	66045	11,10	264	6,08	0,14	0,0032	0,0001	0,0000017
0,149	993,4	162849	12,00	993	17,83	0,32	0,0057	0,0001	0,0000019
Fundo	54924,6	3686215	15,12	54925	409,19	3,05	0,0227	0,0002	0,0000013
	57801,2			57801	524,08	10,55	0,7841	0,1043	0,0171662

Tabela A1.13: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 7 (Parte 1/2).

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	Tamanho médio (mm)	L médio (cm)	Base Massa				
				Densidade	Massa retida (m _i) % Acumulada	Mi g/cm ³	m _i g/cm ⁴	m _{1cristal} g
2,800				0,000	0,000	-	-	-
2,000	113,080	0,439	0,240	0,183	0,183	0,1403	0,1753	0,020736
1,700	75,100	0,225	0,185	0,122	0,305	0,0931	0,3105	0,009497
1,400	111,320	0,279	0,155	0,180	0,485	0,1381	0,4602	0,005586
1,180	71,400	0,149	0,129	0,116	0,600	0,0886	0,4025	0,003220
1,000	60,440	0,107	0,109	0,098	0,698	0,0750	0,4165	0,001943
0,850	45,620	0,068	0,093	0,074	0,772	0,0566	0,3772	0,001187
0,710	48,180	0,061	0,078	0,078	0,850	0,0598	0,4268	0,000712
0,500	46,810	0,046	0,061	0,076	0,926	0,0581	0,2765	0,000332
0,355	19,380	0,013	0,043	0,031	0,957	0,0240	0,1658	0,000117
0,250	12,330	0,006	0,030	0,020	0,977	0,0153	0,1456	0,000042
0,210	2,200	0,001	0,023	0,004	0,981	0,0027	0,0682	0,000018
0,149	2,910	0,001	0,018	0,005	0,986	0,0036	0,0592	0,000009
Fundo	8,890	0,001	0,007	0,014	1,000	0,0110	0,0740	0,000001
	617,660	1,397		1,000	1,000	0,766	3,358	

Tabela A1.14: Análise granulométrica dos cristais da sucção da P-2201 – Experimento 7 (Parte 2/2).

Abertura da peneira (mm)	Base Número			Momentos da distribuição					
	N_i cristais/cm ³	n_i cristais/cm ⁴	$\ln n_i$ cristais/cm ⁴	m_0 1/cm ³	m_1 cm/cm ³	m_2 cm ² /cm ³	m_3 cm ³ /cm ³	m_4 cm ⁴ /cm ³	m_5 cm ⁵ /cm ⁴
2,800	-	-	-	7	1,62	0,39	0,0935	0,0224	0,0053858
2,000	6,8	85	4,44	10	1,81	0,34	0,0621	0,0115	0,0021253
1,700	9,8	327	5,79	25	3,83	0,59	0,0920	0,0143	0,0022115
1,400	24,7	824	6,71	28	3,55	0,46	0,0590	0,0076	0,0009825
1,180	27,5	1250	7,13	39	4,21	0,46	0,0500	0,0054	0,0005938
1,000	38,6	2144	7,67	48	4,41	0,41	0,0377	0,0035	0,0003228
0,850	47,7	3177	8,06	84	6,55	0,51	0,0398	0,0031	0,0002424
0,710	84,0	5997	8,70	175	10,57	0,64	0,0387	0,0023	0,0001417
0,500	174,8	8323	9,03	205	8,77	0,37	0,0160	0,0007	0,0000293
0,355	205,1	14146	9,56	368	11,14	0,34	0,0102	0,0003	0,0000093
0,250	368,3	35079	10,47	150	3,44	0,08	0,0018	0,0000	0,0000010
0,210	149,5	37379	10,53	416	7,47	0,13	0,0024	0,0000	0,0000008
0,149	416,0	68205	11,13	17778	132,44	0,99	0,0074	0,0001	0,0000004
Fundo	17777,8	1193139	13,99	19331	199,82	5,71	0,5107	0,0713	0,0120465
	19330,6								

Tabela A1.15: Análise granulométrica dos cristais do recalque da P-2201 – Experimento 1.

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	% Mássica	L médio (cm)	Tamanho médio (mm)	% Acumulada
2,000	67,49	9,1%	0,240	0,219	9,1%
1,700	61,50	8,3%	0,185	0,154	17,4%
1,400	113,17	15,3%	0,155	0,237	32,8%
1,180	93,62	12,7%	0,129	0,163	45,4%
1,000	108,68	14,7%	0,109	0,160	60,1%
0,850	74,16	10,0%	0,093	0,093	70,1%
0,710	77,51	10,5%	0,078	0,082	80,6%
0,500	76,49	10,3%	0,061	0,063	91,0%
0,355	32,92	4,5%	0,043	0,019	95,4%
0,250	16,27	2,2%	0,030	0,007	97,6%
0,210	2,49	0,3%	0,023	0,001	98,0%
0,149	3,53	0,5%	0,018	0,001	98,4%
0,000	11,50	1,6%	0,007	0,001	100,0%
	739,33	100%		1,199	

Tabela A1.16: Análise granulométrica dos cristais separados e lavados no filtro mesa – Experimento 1.

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	% Mássica	L médio		Tamanho médio		% Acumulada
			(cm)		(mm)		
2,000	20,64	9,1%	0,240		0,219		9,1%
1,700	15,96	7,1%	0,185		0,130		16,2%
1,400	32,68	14,4%	0,155		0,224		30,6%
1,180	28,87	12,8%	0,129		0,165		43,4%
1,000	31,88	14,1%	0,109		0,154		57,5%
0,850	22,82	10,1%	0,093		0,093		67,5%
0,710	25,72	11,4%	0,078		0,089		78,9%
0,500	25,54	11,3%	0,061		0,068		90,2%
0,355	12,80	5,7%	0,043		0,024		95,8%
0,250	6,67	2,9%	0,030		0,009		98,8%
0,210	0,90	0,4%	0,023		0,001		99,2%
0,149	0,97	0,4%	0,018		0,001		99,6%
0,000	0,87	0,4%	0,007		0,000		100,0%
	226,32	100%			1,176		

Tabela A1.17: Análise granulométrica dos cristais separados e lavados na centrifuga – Experimento 1.

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	% Mássica	L médio (cm)	Tamanho médio (mm)	% Acumulada
2,000	14,32	6,4%	0,240	0,155	6,4%
1,700	13,11	5,9%	0,185	0,109	12,3%
1,400	27,66	12,4%	0,155	0,193	24,8%
1,180	27,45	12,3%	0,129	0,159	37,1%
1,000	30,13	13,5%	0,109	0,148	50,7%
0,850	22,88	10,3%	0,093	0,095	60,9%
0,710	23,74	10,7%	0,078	0,083	71,6%
0,500	24,60	11,1%	0,061	0,067	82,7%
0,355	13,98	6,3%	0,043	0,027	89,0%
0,250	10,92	4,9%	0,030	0,015	93,9%
0,210	2,55	1,1%	0,023	0,003	95,0%
0,149	3,57	1,6%	0,018	0,003	96,6%
0,000	7,50	3,4%	0,007	0,003	100,0%
	222,41	100%		1,058	

Tabela A1.18: Análise granulométrica dos cristais do recalque da P-2201 – Experimento 5.

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	% Mássica	L médio (cm)	Tamanho médio (mm)	% Acumulada
2,000	54,42	11,2%	0,240	0,268	11,2%
1,700	25,30	5,2%	0,185	0,096	16,4%
1,400	51,59	10,6%	0,155	0,164	27,0%
1,180	59,51	12,2%	0,129	0,158	39,2%
1,000	67,87	14,0%	0,109	0,152	53,2%
0,850	49,37	10,1%	0,093	0,094	63,3%
0,710	59,92	12,3%	0,078	0,096	75,6%
0,500	62,75	12,9%	0,061	0,078	88,5%
0,355	29,60	6,1%	0,043	0,026	94,6%
0,250	16,05	3,3%	0,030	0,010	97,9%
0,210	1,86	0,4%	0,023	0,001	98,3%
0,149	1,58	0,3%	0,018	0,001	98,6%
0,000	6,70	1,4%	0,007	0,001	100,0%
	486,52	100%		1,145	

Tabela A1.19: Análise granulométrica dos cristais separados e lavados no filtro mesa – Experimento 5.

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	% Mássica	L médio (cm)	Tamanho médio (mm)	% Acumulada
2,000	11,74	7,8%	0,240	0,187	7,8%
1,700	6,90	4,6%	0,185	0,085	12,4%
1,400	17,27	11,5%	0,155	0,178	23,9%
1,180	20,05	13,3%	0,129	0,172	37,2%
1,000	22,35	14,9%	0,109	0,162	52,0%
0,850	17,14	11,4%	0,093	0,105	63,4%
0,710	19,64	13,1%	0,078	0,102	76,5%
0,500	19,83	13,2%	0,061	0,080	89,7%
0,355	9,81	6,5%	0,043	0,028	96,2%
0,250	4,63	3,1%	0,030	0,009	99,3%
0,210	0,38	0,3%	0,023	0,001	99,5%
0,149	0,40	0,3%	0,018	0,000	99,8%
0,000	0,33	0,2%	0,007	0,000	100,0%
	150,47	100%		1,109	

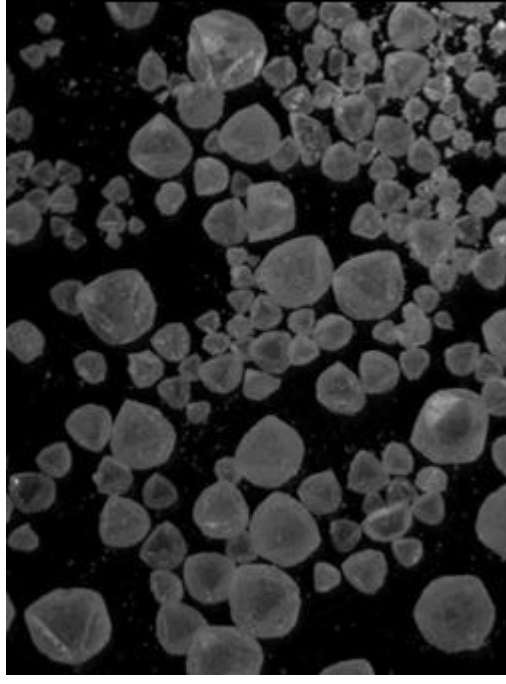
Tabela A1.20: Análise granulométrica dos cristais separados e lavados na centrífuga – Experimento 5.

Abertura da peneira (mm)	Massa cristais (g)	% Mássica	L médio (cm)	Tamanho médio (mm)	% Acumulada
2,000	7,42	4,4%	0,240	0,105	4,4%
1,700	5,35	3,2%	0,185	0,059	7,6%
1,400	13,97	8,3%	0,155	0,128	15,8%
1,180	19,08	11,3%	0,129	0,146	27,1%
1,000	23,06	13,7%	0,109	0,149	40,8%
0,850	19,59	11,6%	0,093	0,107	52,4%
0,710	22,86	13,5%	0,078	0,106	65,9%
0,500	25,04	14,8%	0,061	0,090	80,8%
0,355	14,38	8,5%	0,043	0,036	89,3%
0,250	10,04	5,9%	0,030	0,018	95,2%
0,210	1,84	1,1%	0,023	0,003	96,3%
0,149	2,13	1,3%	0,018	0,002	97,6%
0,000	4,11	2,4%	0,007	0,002	100,0%
	168,87	100%		0,950	

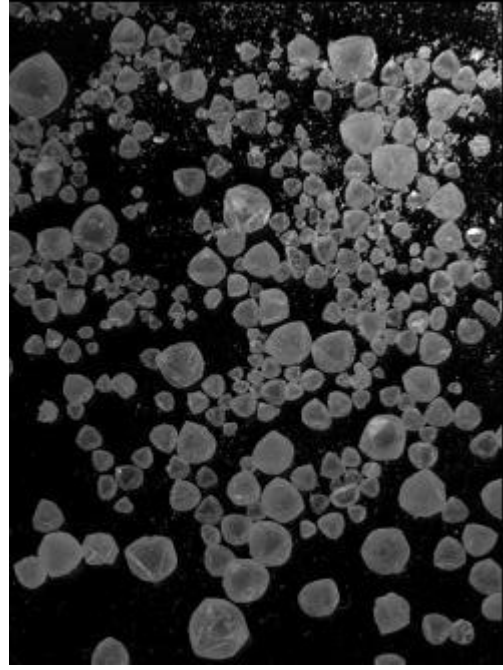
ANEXO 2

Para os sete experimentos realizados, foram tiradas fotos dos cristais de clorato obtidos, em aumentos de 6,7x, 10x, 20x e 45x.

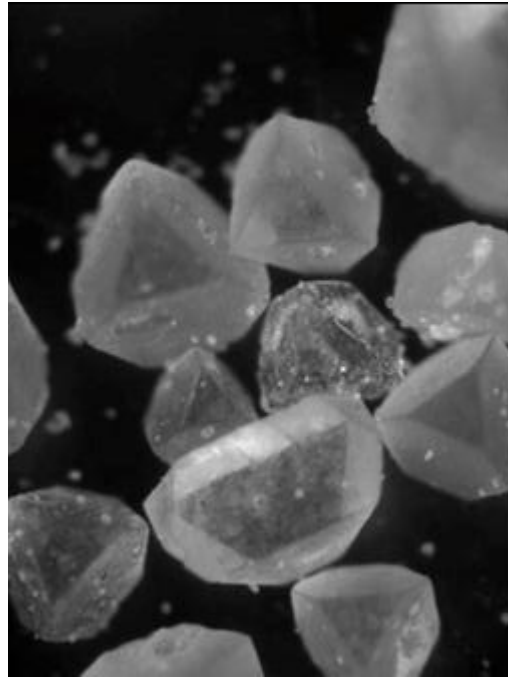
As Tabelas A2.1 a A2.7 mostram as fotos dos cristais.



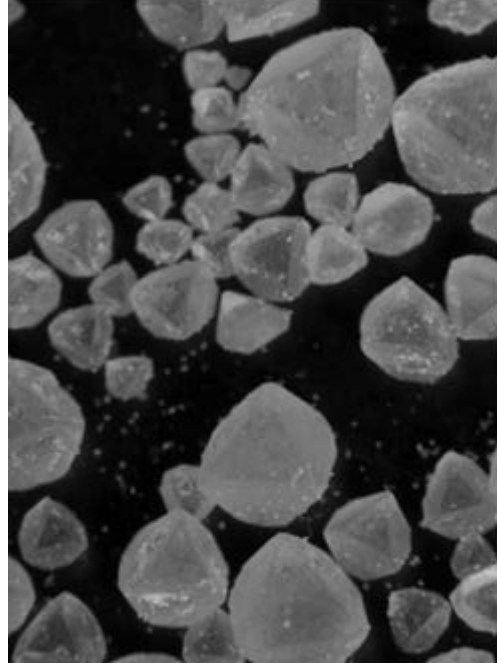
Aumento
10x



Aumento
6,7x

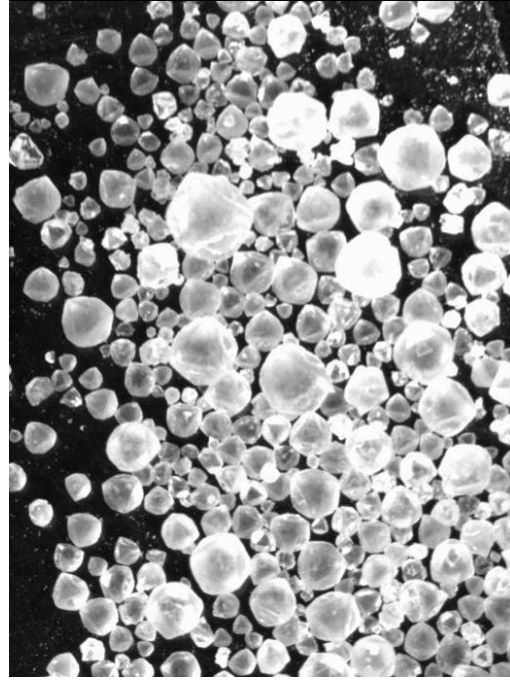


Aumento
45x

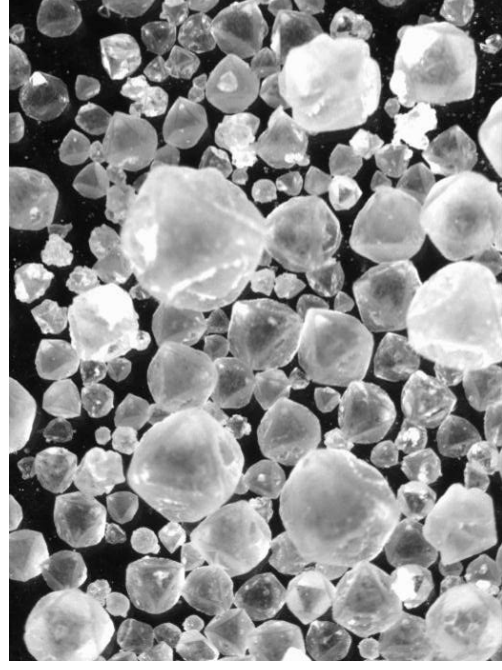


Aumento
20x

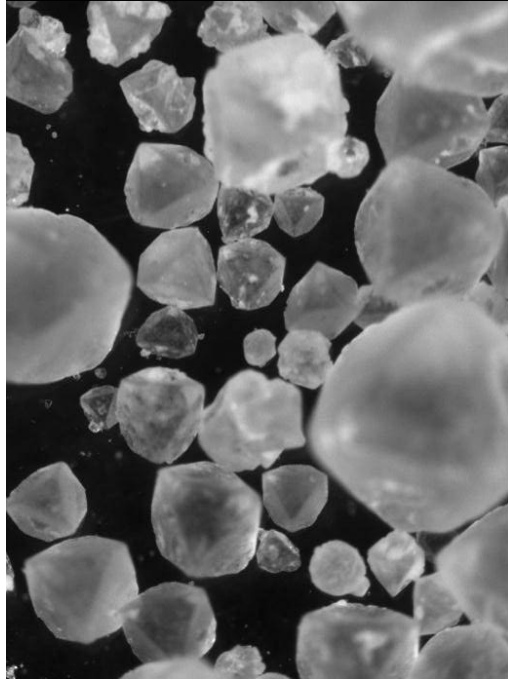
Figura A2.1: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 1 em diferentes aumentos.



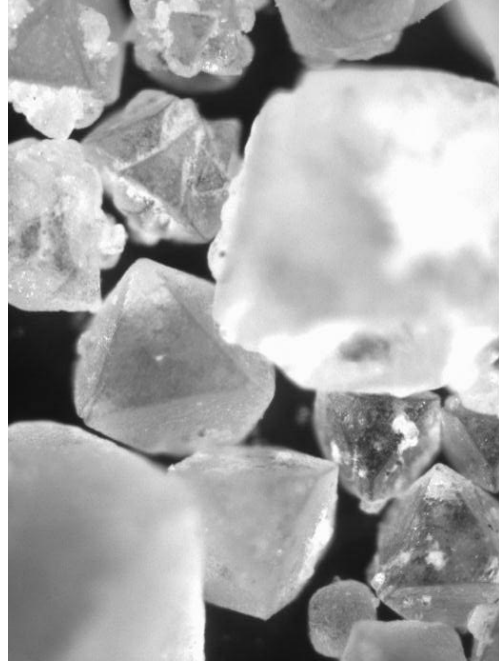
Aumento
6,7x



Aumento
10x

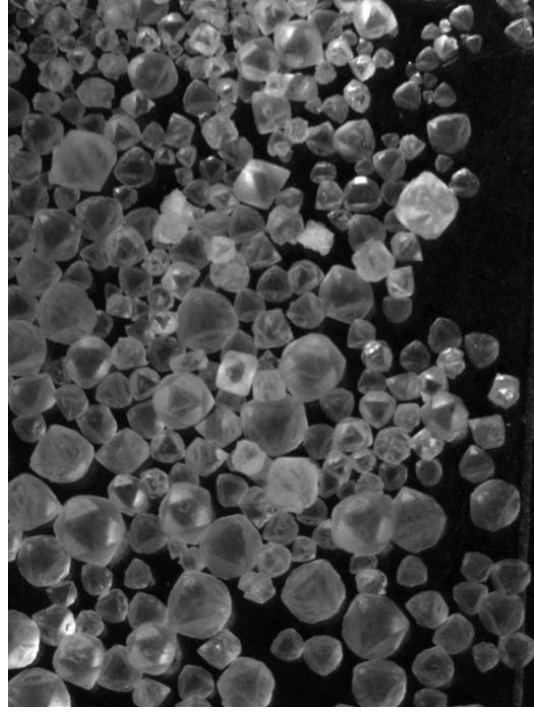


Aumento
20x

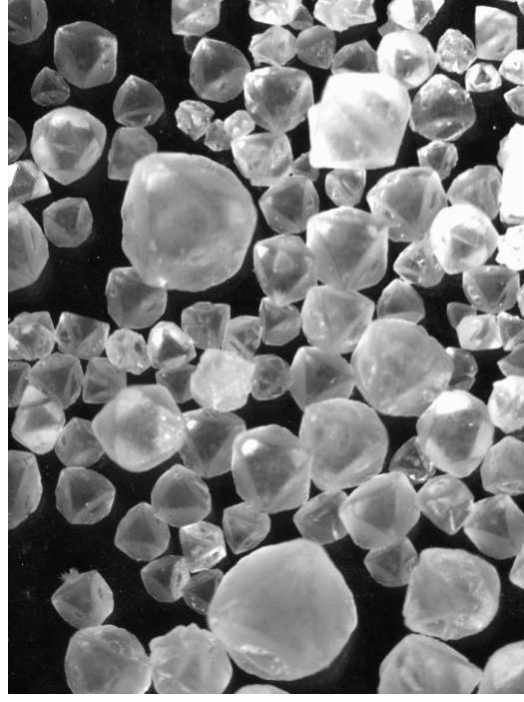


Aumento
45x

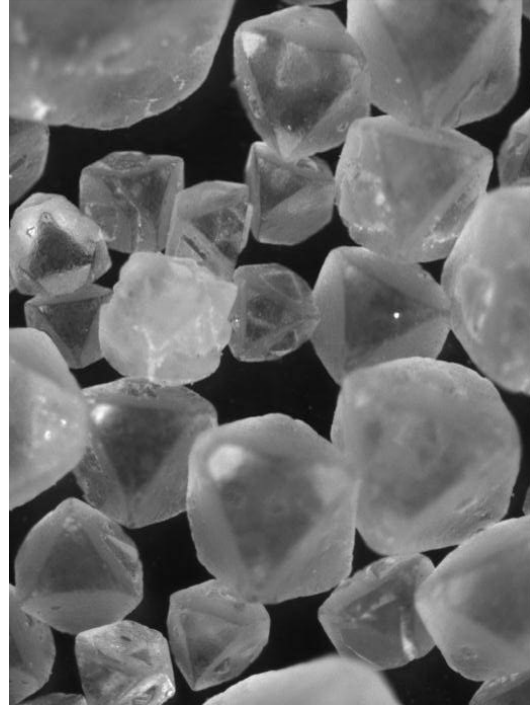
Figura A2.2: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 2 em diferentes aumentos.



Aumento
6,7x



Aumento
10x

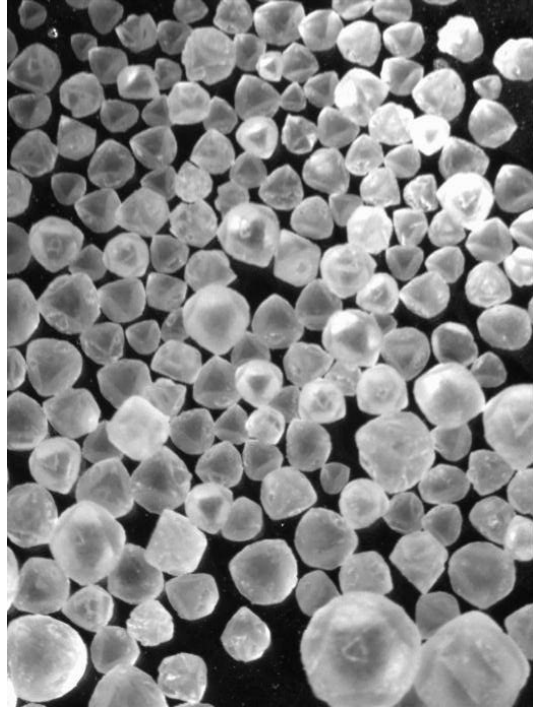


Aumento
20x

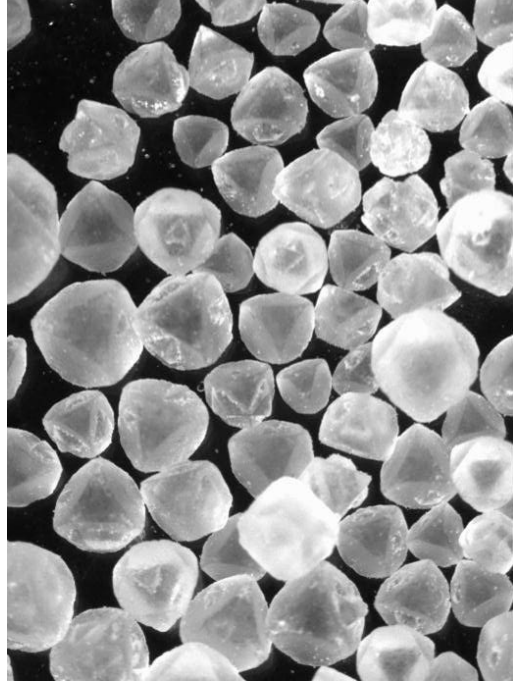


Aumento
45x

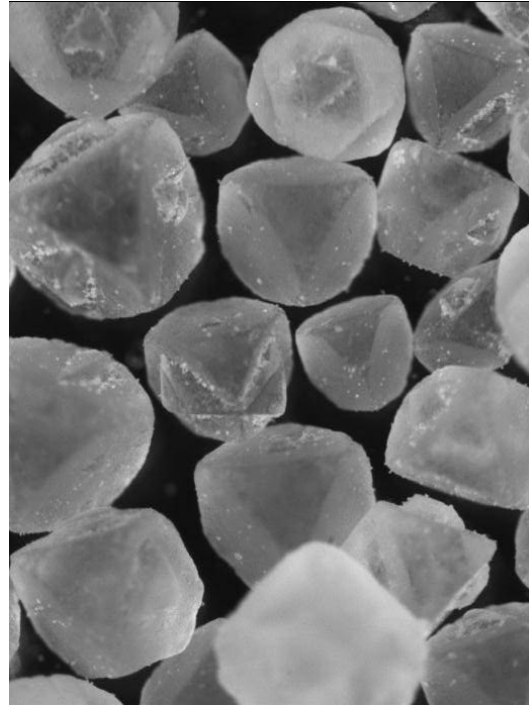
Figura A2.3: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 3 em diferentes aumentos.



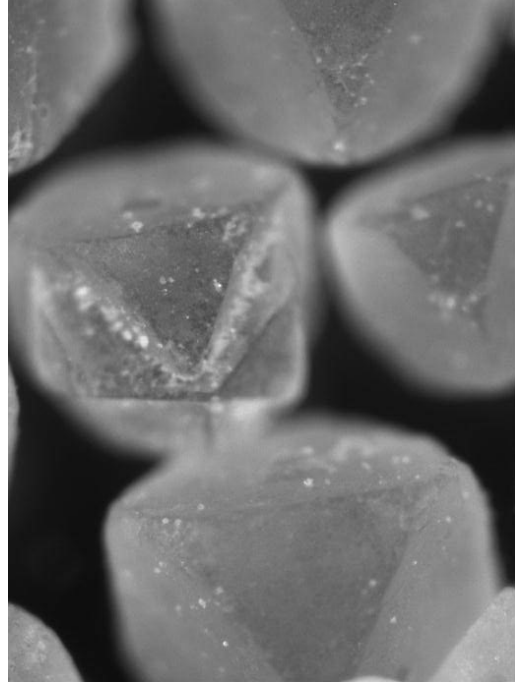
Aumento
6,7x



Aumento
10x

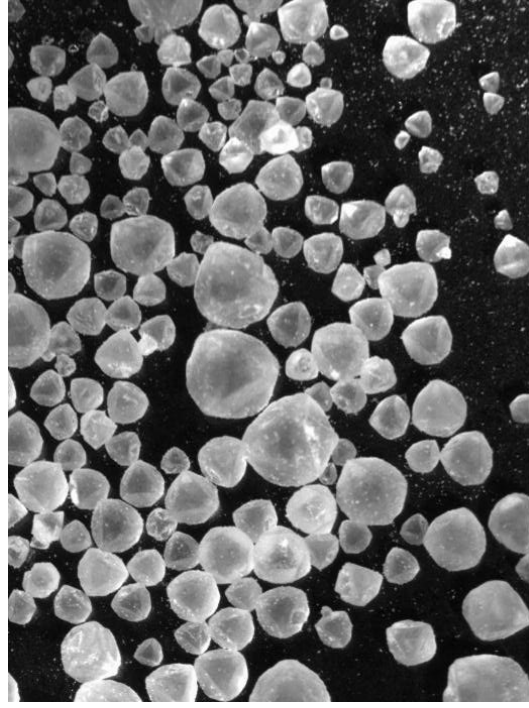


Aumento
20x

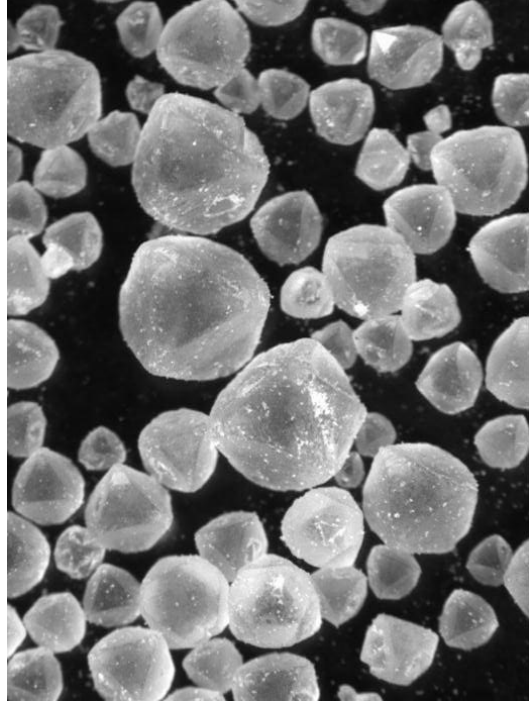


Aumento
45x

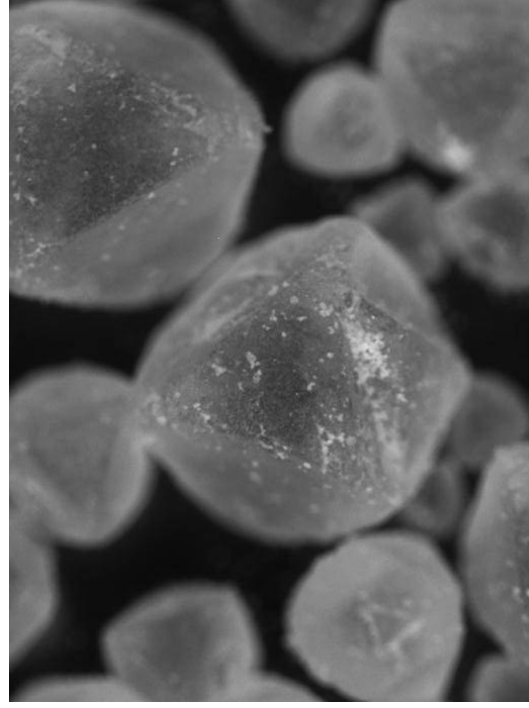
Figura A2.4: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 4 em diferentes aumentos.



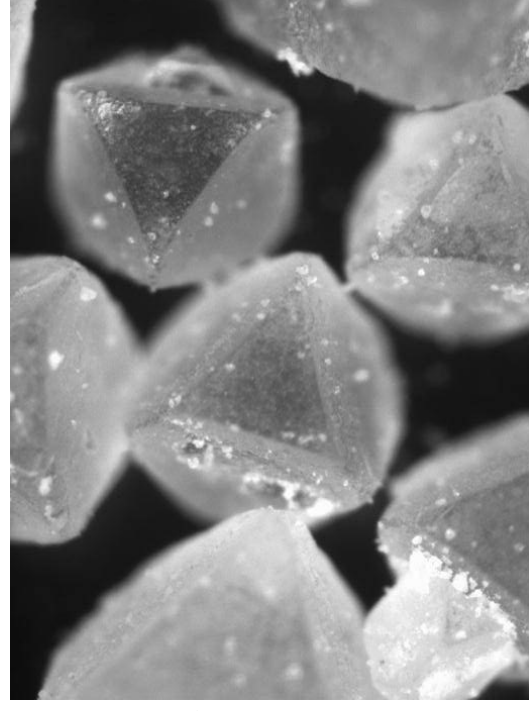
Aumento
6,7x



Aumento
10x

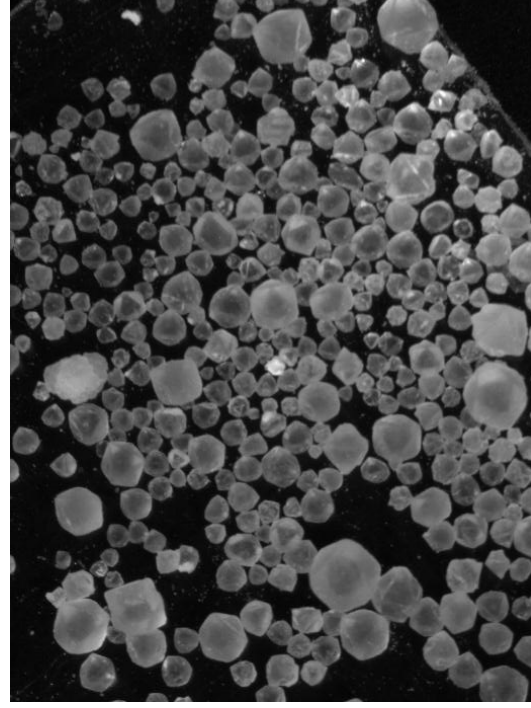


Aumento
20x

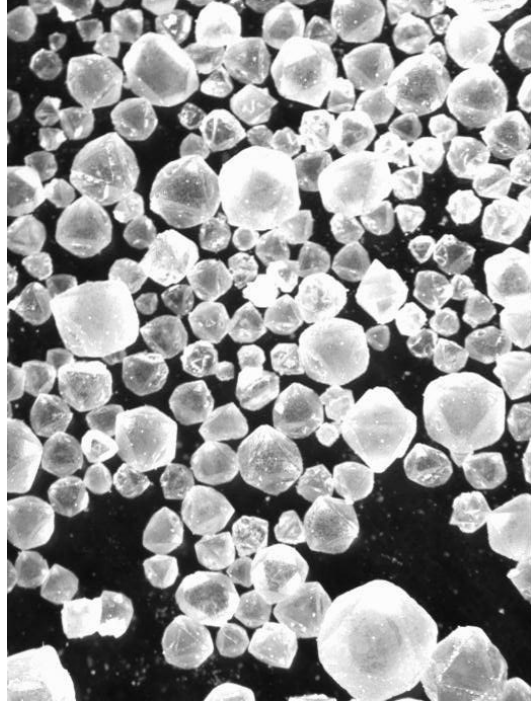


Aumento
45x

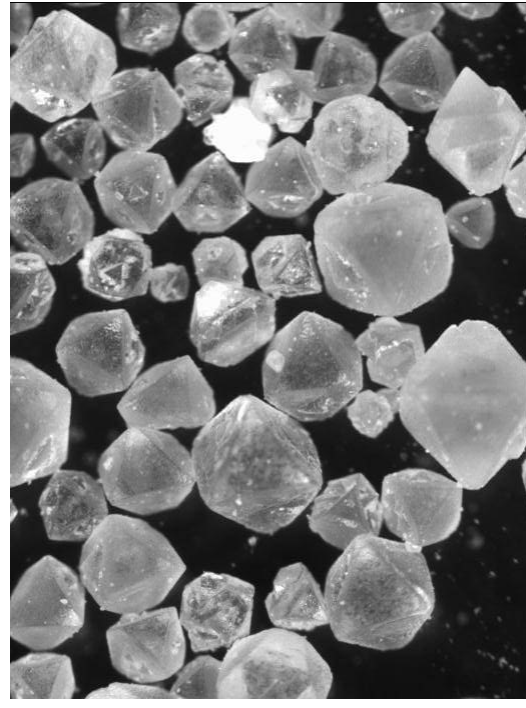
Figura A2.5: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 5 em diferentes aumentos.



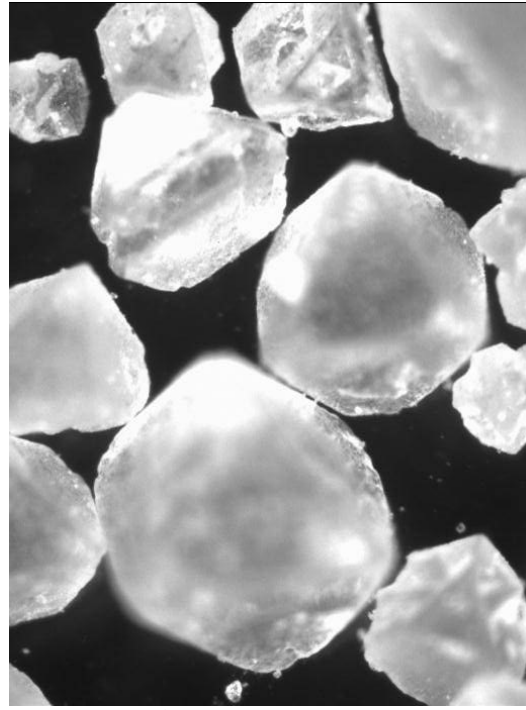
Aumento
6,7x



Aumento
10x

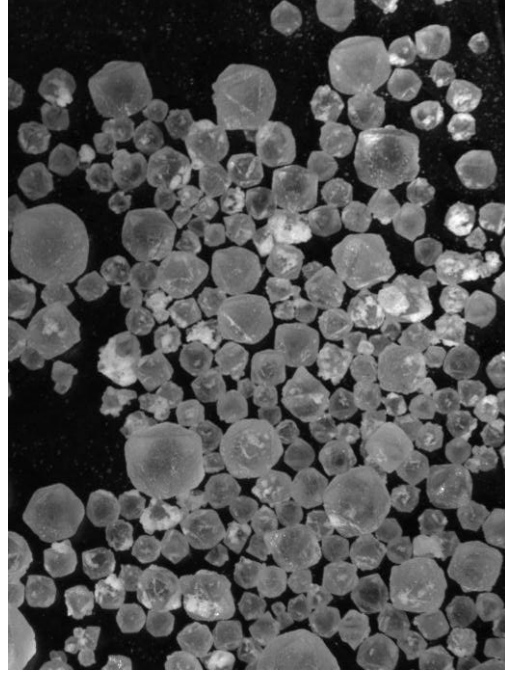


Aumento
20x

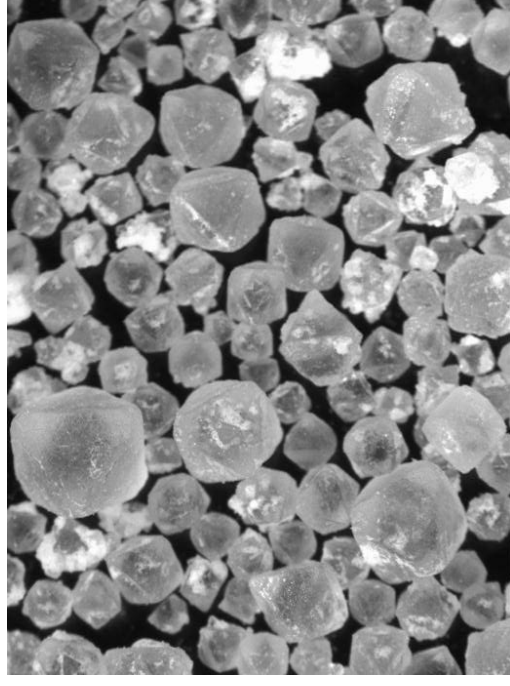


Aumento
45x

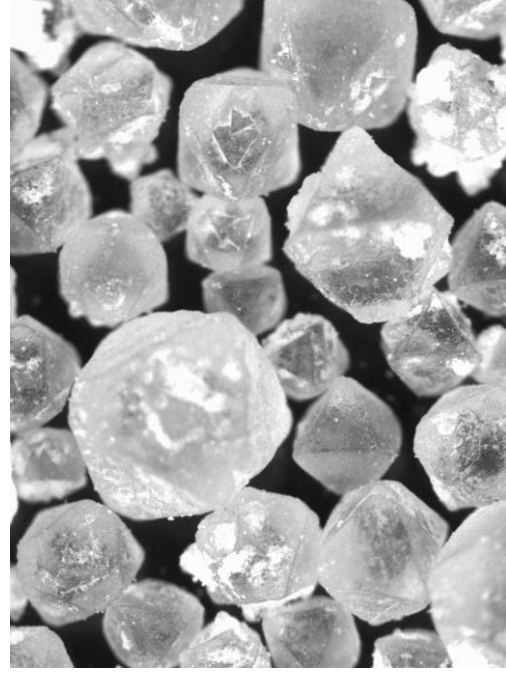
Figura A2.6: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 6 em diferentes aumentos.



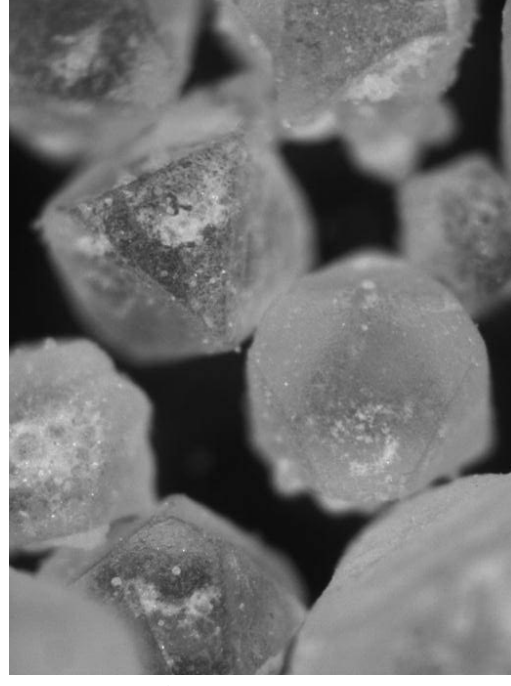
Aumento
6,7x



Aumento
10x



Aumento
20x



Aumento
45x

Figura A2.7: Fotos dos cristais de clorato de sódio para o experimento 7 em diferentes aumentos.

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](#)