

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE  
CRISTALIZAÇÃO EM DIFERENTES ESCALAS  
VISANDO O PROJETO DE CRISTALIZADOR EM  
BATELADA UTILIZANDO O SISTEMA  
MONOPENTAERITRITOL-ÁGUA COMO MODELO**

ANDRÉ BERNARDO

SÃO CARLOS – SP

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE  
CRISTALIZAÇÃO EM DIFERENTES ESCALAS  
VISANDO O PROJETO DE CRISTALIZADOR EM  
BATELADA UTILIZANDO O SISTEMA  
MONOPENTAERITRITOL-ÁGUA COMO MODELO**

ANDRÉ BERNARDO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

SÃO CARLOS – SP

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B523dc

Bernardo, André.

Determinação da cinética de cristalização em diferentes escalas visando o projeto de cristalizador em batelada utilizando o sistema monopentaeritritol-água como modelo / André Bernardo. -- São Carlos : UFSCar, 2007.  
194 f.

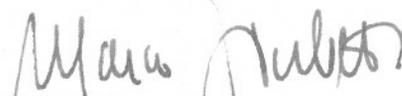
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Cristalização. 2. Pentaeritritol. 3. Controle de processo. 4. Cristalização descontínua. 5. Cristalização – aplicações industriais. I. Título.

CDD: 660.284298 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANDRÉ BERNARDO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 04 DE MAIO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marco Giulietti  
**Orientador, PPG-EQ/UFSCar**



Prof. Dr. Carlos Eduardo Calmanovici  
**Braskem**



Prof. Dr. Everson Alves Miranda  
**FEQ/UNICAMP**



Prof. Dr. Silas Derenzo  
**IPT**



Prof. Dr. José Antonio Silveira Gonçalves  
**PPG-EQ/UFSCar**

*Às mulheres da minha vida, A.R. e S. A.*

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador, mentor, amigo Prof. Dr. Marco Giulietti, pelo humor, pelas lições quase diárias, apoio, incentivo e confiança.

À FAPESP, pelo suporte financeiro que permitiu que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Laboratório de Processos Químicos e Produtos, antigo Agrupamento de Processos Químicos, pelo ambiente e condições para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao ex-colega e amigo Silas Derenzo pelo insistente incentivo.

Aos demais ex-colegas e amigos do LPP Maria Inês Ré, Shirley Thais Dias Letícia Deróbio, Maria Helena Zanin, Marisa Zuccolo, Marcelo Martins Seckler, Efraim Cekinski, Danniell Panza, Wagner Aldeia, João Guilherme Rocha Poço, Carlos Alberto da Silva, Pierre Delmório e todos os demais que tenha omitido, pelo incentivo e pelos anos de convívio.

Ao Tama, Pierre, D. Olívia, pelas piadas e momentos de humor que tornaram o laboratório um espaço ainda mais agradável.

Às estudantes Cristina Tiago, Viviane Buonno, Gabriela Lopes por boa parte do trabalho aqui contido.

Aos Drs. Carlos Eduardo Calmanovici, Silas Derenzo, e José Antônio Silveira Gonçalves pelas sugestões e comentários no exame de qualificação.

À COPENOR, pela gentileza de fornecer o pentaeritritol e pela autorização para que o trabalho fosse feito.

À minha esposa, Amanda Regina Ferrari, pelo amor, carinho, compreensão e paciência (principalmente, neste caso).

*“As coisas estão no mundo só que eu preciso aprender”.*

*(Paulinho da Viola)*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE SIMBOLOS.....	xxiii
RESUMO.....	xxvii
ABSTRACT.....	xxix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O estudo da cristalização com vistas ao projeto do processo industrial.....	2
1.2 Colocação do problema.....	4
1.3 Objetivo.....	5
1.4 Perspectiva do Trabalho.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Introdução.....	7
2.2 Cristalização.....	7
2.2.1 Balanço Populacional.....	8
2.2.2 Balanços de Massa e Energia.....	9
2.2.3 Crescimento Cristalino.....	11
2.2.4 Nucleação.....	12
2.2.5 Aspectos termodinâmicos: Solubilidade, Supersaturação e Calor de Cristalização.....	13
2.3 Projeto e desempenho de cristalizador em batelada.....	15
2.4 Controle de processo de cristalização.....	17

2.5	Agitação e escalonamento de cristalizadores do tipo tanque agitado.....	22
2.6	Método dos momentos.....	26
2.6.1	A aglomeração e as implicações da existência de aglomeração.....	27
2.6.2	Modelagem e otimização de parâmetros por meio do método dos momentos.....	29
2.7	Monitoramento de Sistemas de Cristalização.....	35
2.7.1	Monitoramento da Solução.....	36
2.7.2	Monitoramento da Suspensão.....	38
2.8	Pentaeritritol.....	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1	Introdução.....	48
3.2	Materiais.....	48
3.3	Equipamentos.....	49
3.3.1	Mettler-Toledo LabMax AutomaticLab Reactor.....	49
3.3.2	SYSTAG Automatic Lab Reactor.....	50
3.3.3	Reator Automatizado IPT-Fapesp.....	52
3.3.4	Turbidímetro de Processo FSC 402 Mettler-Toledo.....	54
3.3.5	Refratômetro EMC MPR E-Scan.....	54
3.3.6	Lasentec FBRM M500 P.....	54
3.3.7	Beckman Coulter LS 13 320 Laser.....	55

3.3.8 Microscópio CoolSNAP-ProColor Cybernetics Olympus.....	55
3.4 Método.....	55
3.4.1 Determinação da concentração de soluções de pentaeritritol.....	55
3.4.2 Determinação da curva de solubilidade do pentaeritritol.....	56
3.4.3 Ensaio de cristalização no sistema LabMax.....	57
3.4.4 Ensaio de cristalização no sistema SYSTAG.....	58
3.4.5 Ensaio de calibração do refratômetro do sistema IPT- Fapesp.....	58
3.4.6 Ensaio de cristalização no sistema IPT-Fapesp.....	59
4. ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE E OUTRAS CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO BALANÇO DE ENERGIA.....	61
4.1 Introdução.....	61
4.2 Solubilidade do monopentaeritritol puro em água.....	61
4.3 Outras considerações a respeito do balanço de energia.....	64
5. ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO LABMAX.....	68
5.1 Introdução.....	68
5.2 Taxa de nucleação média e número de potência.....	68
5.3 Estimativa dos parâmetros de nucleação e crescimento.....	74
5.4 Determinação da relação entre $k_N$ e: a “tip speed”, e a potência específica.....	77
5.5 Cinéticas de nucleação e crescimento.....	79

5.6	Ensaio de validação.....	79
5.6.1	Ensaio de validação alterando a rotação.....	79
5.6.2	Ensaio de validação alterando a taxa de resfriamento.....	80
5.6.3	Ensaio de validação alterando o tamanho da semente.....	80
5.7	Considerações finais.....	81
6.	ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SYSTAG.....	83
6.1	Introdução.....	83
6.2	Taxa de nucleação média.....	83
6.3	Estimativa dos parâmetros de nucleação, crescimento e aglomeração.....	88
6.4	Determinação da relação entre $k_N$ (e $\beta$ ) e a “tip speed”.....	91
6.5	Cinéticas de nucleação e crescimento.....	93
6.6	Considerações finais.....	94
7.	ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SISTEMA IPT-FAPESP...96	
7.1	Introdução.....	96
7.2	Taxa de nucleação média.....	97
7.3	Monitoramento do sistema.....	105
7.3.1	Monitoramento da solução.....	105
7.3.2	Monitoramento dos sólidos.....	109
7.4	Determinação dos parâmetros cinéticos.....	113
7.5	Determinação da relação entre $k_N$ (e $\beta$ ) e a “tip speed”.....	117
7.6	Cinéticas de nucleação e crescimento e a aglomeração....	119



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática da molécula de monopentaeritritol.....	42
Figura 2.2	Representação esquemática das moléculas de homólogos mais altos de pentaeritritol.....	43
Figura 3.1	Reator Automatizado LabMax Mettler Toledo de 600 mL.....	49
Figura 3.2	Representação esquemática do Reator LabMax de 600 mL com indicação das principais dimensões.....	50
Figura 3.3	Reator automatizado SYSTAG de 2000 mL.....	51
Figura 3.4	Representação esquemática do Reator SYSTAG de 2000 mL com indicação das principais dimensões.....	51
Figura 3.5	Reator automatizado IPT-Fapesp de 9000 mL.....	53
Figura 3.6	Representação esquemática do Reator IPT/Fapesp de 9000 mL com indicação das principais dimensões.....	53
Figura 3.7	Curva de calibração do sistema mono-pentaeritritol - água, I. R. a 70°C.....	56
Figura 3.8	Representação esquemática do sistema de retirada de amostra do reator automatizado IPT-Fapesp.....	60
Figura 4.1	Comparação entre os dados de solubilidade experimentais e os calculados a partir da equação (4.3).....	63

Figura 4.2	Comparação entre os dados experimentais de solubilidade e os pontos gerados a partir da correlação de Cheon et al. (2005). A equação apresentada na figura se refere aos dados experimentais.....	64
Figura 4.3	Variação da solubilidade do monopentaeritritol puro em água com a temperatura.....	66
Figura 5.1	Distribuições de tamanho de partículas da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema LabMax.....	69
Figura 5.2	Taxa de nucleação média em função da potência específica.....	71
Figura 5.3	Potência específica em função do cubo da rotação do impelidor. A seta aponta o valor referente ao ensaio de 800 rpm.....	74
Figura 5.4	Curvas experimental e calculada de $\mu_2$ para o ensaio a 400 rpm. As demais figuras estão apresentadas no <i>Anexo 1</i> .....	76
Figura 5.5	Relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e a potência específica (Pot').....	77
Figura 5.6	Relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ).....	78
Figura 6.1	Distribuições de tamanho de partículas da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema SYSTAG.....	84
Figura 6.2	Taxa de nucleação média em função do cubo da rotação.....	86

Figura 6.3	Curva experimental e teórica de $\mu_2$ para o ensaio Doc02. As demais figuras estão apresentadas no <i>Anexo 2</i> .....	89
Figura 6.4	Relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e o kernel de aglomeração ( $\beta$ ) com a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ); não se ajustou uma curva aos valores dos kernels de aglomeração, em função desses apresentarem um comportamento não monotônico.....	92
Figura 6.5	Variação do produto $k_N \cdot \beta$ com a velocidade na ponta do impelidor.....	94
Figura 7.1	Distribuições de tamanho de partículas da semente utilizada nos ensaios de cristalização do sistema IPT-Fapesp.....	98
Figura 7.2	Distribuições de tamanho de partículas dos ensaios realizados com impelidor tipo pá inclinada nos ensaios do sistema IPT-Fapesp.....	98
Figura 7.3	Distribuições de tamanho de partículas dos ensaios realizados com impelidor tipo âncora nos ensaios do sistema IPT-Fapesp.....	99
Figura 7.4	Taxa de nucleação média em função do cubo da rotação.....	101
Figura 7.5	Variação da concentração de soluto com a temperatura – ensaio a 200 rpm com impelidor do tipo pá inclinada.....	106
Figura 7.6	Variação da concentração de soluto com a temperatura para todos os ensaios.....	106

- Figura 7.7 Variação da supersaturação e da temperatura do reator com o tempo – rotação de 200 rpm com impelidor de pá inclinada.....107
- Figura 7.8 Variação da concentração de sólidos com o tempo – rotações e impelidores indicados na legenda da figura.....108
- Figura 7.9 Freqüência de cordas menores do que 50 microns....109
- Figura 7.10 Freqüência de cordas maiores do que 50 microns e menores do que 200 microns.....110
- Figura 7.11 Freqüência de cordas maiores do que 200 microns.....110
- Figura 7.12 Comparação entre a concentração de sólidos e a freqüência de cordas entre 50 e 200 microns para o ensaio a 500 rpm com impelidor de pás inclinadas.....112
- Figura 7.13 Curva experimental e teórica de concentração para o ensaio a 320 rpm com impelidor de pás inclinadas. As demais figuras estão apresentadas no *Anexo 3*.....114
- Figura 7.14 Relação entre as constantes de nucleação ( $k_N$ ) e os *kernels* de aglomeração ( $\beta$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ); o pontos não hachurados correspondem aos ensaios com impelidor do tipo âncora; as linhas pontilhadas referem-se aos ajustes para o impelidor do tipo âncora; as equações em itálico são os ajustes para o impelidor do tipo âncora; os ■ e □ apontam os

*kernels* de aglomeração, enquanto que os ▲ e △ apontam as constantes de nucleação.....117

- Figura 7.15 Relação entre o produto da constante de nucleação ( $k_N$ ) e do *kernel* de agregação ( $\beta$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ); o pontos não hachurados correspondem aos ensaios com impelidor do tipo âncora; as linhas pontilhadas referem-se aos ajustes para o impelidor do tipo âncora; a equação em itálico são o ajuste para o impelidor do tipo âncora.....118
- Figura 3.2 Representação esquemática do Reator LabMax de 600 mL com indicação das principais dimensões.....123
- Figura 3.4 Representação esquemática do Reator SYSTAG de 2000 mL com indicação das principais dimensões.....123
- Figura 3.6 Representação esquemática do Reator IPT/Fapesp de 9000 mL com indicação das principais dimensões.....124
- Figura 8.1 Relação entre a constante de nucleação secundária ( $k_N$ ) e o produto da velocidade na ponta do impelidor e do volume reacional ( $v_T \cdot V$ ). Os pontos hachurados e a reta contínua correspondem aos sistemas SYSTAG e IPT-Fapesp nos quais modelou-se também a aglomeração, além da nucleação secundária e o crescimento.....126

Figura 8.2	Relação entre o kernel de aglomeração $\beta$ e o produto da velocidade na ponta do impelidor e do volume reacional ( $v_T \cdot V$ ).....	127
Figura 8.3	Comparação entre os parâmetros cinéticos de crescimento das três escalas adotadas. ■ representam os valores de $k_g^0$ , e ● representam os valores de $E_g$ .....	128
Figura 8.4	Concepção do sistema de cristalização.....	131
Figura 8.5	Dimensões principais de um vaso vertical de fundo elíptico.....	132
Figura 8.6	Dimensões e configuração da instalação de chicanas em vasos cilíndricos verticais (ULLMANN'S, 2002).....	135
Figura 8.7	Impelidor do tipo pás inclinadas ou <i>Pitched blade turbine</i> (ULLMANN'S, 2002).....	135
Figura 8.8	Dimensões principais da camisa do cristizador de um intermediário químico.....	136
Figura 8.9	Dimensões principais da camisa do cristizador de especialidades químicas.....	139
Figura 8.10	Variação do tamanho médio final com a velocidade do impelidor para uma cristalização com resfriamento de 0,4 °C/min, saturação a 70°C e semente a 65°C de sementes de tamanho médio de 124 $\mu\text{m}$ (adicionadas a uma concentração de 0,8% da massa final de cristais).....	140

Figura 8.11	Variação do tamanho médio e do coeficiente de variação da DTC em função da velocidade na ponta do impelidor.....	141
Figura 8.12	Variações da velocidade terminal e da velocidade “ <i>just suspended</i> ” com o tempo.....	143
Figura 8.13	Comparação entre os valores experimentais e teóricos de temperatura do reator.....	144
Figura 8.14	Comparação entre os valores experimentais e teóricos de temperatura do reator após a modificação da equação do calor de cristalização.....	145
Figura 8.15	Dados experimentais do ensaio de cristalização com rotação de 400 rpm do impelidor de pás inclinadas. Pode-se observar que a diferença entre a temperatura do reator e a temperatura na entrada da camisa passou de 20°C sem a ocorrência de nucleação primária.....	148
Figura 8.16	Variação das temperaturas do reator e da entrada da camisa para o cristalizador de 2 m <sup>3</sup> projetado, considerando que a temperatura da camisa varia segundo a equação (8.23).....	150
Figura 8.17	Variação da supersaturação para o cristalizador de 2 m <sup>3</sup> projetado, considerando que a temperatura da camisa varia segundo a equação (8.23).....	150
Figura 8.18	Variação do tamanho médio ( $L_{43}$ ) para o cristalizador de 2 m <sup>3</sup> projetado, considerando que	

	a temperatura da camisa varia segundo a equação (8.23).....	151
Figura 8.19	Varição das temperaturas do cristalizador de 40 m <sup>3</sup> , considerando diferentes perfis de resfriamento – diferentes valores de x para a variação da temperatura da entrada da camisa segundo a equação (8.23).....	152
Figura 8.20	Curvas de resfriamento adequadas para a operação dos cristalizadores industriais.....	153
Figura 8.21	Evolução da supersaturação dos cristalizadores nas condições de projeto.....	154
Figura 8.22	Evolução do tamanho médio do produto dos cristalizadores nas condições de projeto.....	155
Figura 8.23	Evolução do coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristal do produto dos cristalizadores nas condições de projeto.....	155
Figura A.1	Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 300 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....	165
Figura A.2	Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 400 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....	165

Figura A.3	Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 500 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....166
Figura A.4	Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 600 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....166
Figura A.5	Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 300 rpm no LabMax....167
Figura A.6	Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 400 rpm no LabMax.....167
Figura A.7	Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 500 rpm no LabMax.....168
Figura A.8	Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 600 rpm no LabMax.....168
Figura A.9	Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 600 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....169

- Figura A.10 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 650 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....169
- Figura A.11 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 700 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....170
- Figura A.12 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 750 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....170
- Figura A.13 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 800 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....171
- Figura A.14 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 850 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....171
- Figura A.15 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 600 rpm no SYSTAG...172

- Figura A.16 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 650 rpm no SYSTAG...172
- Figura A.17 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 700 rpm no SYSTAG...173
- Figura A.18 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 750 rpm no SYSTAG...173
- Figura A.19 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 800 rpm no SYSTAG...174
- Figura A.20 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 850 rpm no SYSTAG...174
- Figura A.21 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 200 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....175
- Figura A.22 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 250 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....175
- Figura A.23 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 300 rpm

	com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....176
Figura A.24	Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 320 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....176
Figura A.25	Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 350 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....177
Figura A.26	Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 380 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....177
Figura A.27	Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 400 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....178
Figura A.28	Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 200 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....178

- Figura A.29 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 250 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....179
- Figura A.30 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 300 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....179
- Figura A.31 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 350 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....180
- Figura A.32 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 400 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.....180

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Parâmetros da equação (3.1) ajustada a partir de dados experimentais.....	59
Tabela 4.1 Solubilidade do mono-pentaeritritol puro em água.....	62
Tabela 5.1 Condições dos ensaios de cristalização no sistema LabMax.....	69
Tabela 5.2 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema LabMax.....	70
Tabela 5.3 Taxa de nucleação média e potência específica dos ensaios.....	71
Tabela 5.4 Microscopia óptica dos produtos obtidos em cada ensaio (aumento de 100X, e 40X para os ensaios 05 e 06).....	72
Tabela 5.5 Desvios associados à estimativa de parâmetros cinéticos relacionados a DTC.....	76
Tabela 5.6 Desvios associados à estimativa de parâmetros cinéticos relacionados ao balanço de massa.....	76
Tabela 5.7 Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol.....	77
Tabela 6.1 Condições dos ensaios de cristalização no sistema SYSTAG.....	84
Tabela 6.2 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema IPT-Fapesp.....	85
Tabela 6.3 Taxa de nucleação média e cubo da rotação dos ensaios.....	85
Tabela 6.4 Microscopia óptica dos produtos obtidos em cada ensaio com aumento de 6,7X e 45X para todos os ensaios....	87

Tabela 6.5 Desvios associados à DTC na estimativa de parâmetros cinéticos.....	90
Tabela 6.6 Desvios associados ao balanço de massa na estimativa de parâmetros cinéticos.....	90
Tabela 6.7 Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol.....	91
Tabela 7.1 Condições dos ensaios de cristalização no sistema SYSTAG.....	97
Tabela 7.2 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema IPT-Fapesp com impelidor do tipo pá inclinada.....	100
Tabela 7.3 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema IPT-Fapesp com impelidor do tipo pá inclinada.....	100
Tabela 7.4 Taxa de nucleação média e cubo da rotação dos ensaios.....	100
Tabela 7.5 Microscopia óptica dos produtos obtidos em cada ensaio.....	102
Tabela 3.1 Parâmetros da equação (3.1) ajustada a partir de dados experimentais.....	113
Tabela 7.6 Desvios associados à DTC na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor de pás inclinadas.....	114
Tabela 7.7 Desvios associados ao balanço de massa na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor de pás inclinadas.....	115

Tabela 7.8	Desvios associados à DTC na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor tipo âncora..	115
Tabela 7.9	Desvios associados ao balanço de massa na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor tipo âncora.....	115
Tabela 7.10	Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor de pás inclinadas.....	116
Tabela 7.11	Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor do tipo âncora.....	116
Tabela 5.7	Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol.....	124
Tabela 6.7	Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol.....	125
Tabela 7.10	Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor de pás inclinadas.....	125
Tabela 7.11	Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor do tipo âncora.....	125
Tabela 8.1	Dimensões principais do cristalizador industrial de intermediário químico.....	133
Tabela 8.2	Variação do volume ocupado com o nível (para o vaso descrito na Tabela 8.1).....	134
Tabela 8.3	Dimensões principais do cristalizador industrial de uma especialidade química.....	138
Tabela 8.4	Variação do volume ocupado com o nível para o cristalizador da Tabela 8.3.....	138

Tabela A1 Erro quadrático minimizado nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos.....	171
Tabela A2 Erro quadrático minimizado nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos.....	177
Tabela A3 Erro quadrático minimizado nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos.....	184
Tabela A4 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 5.1.....	185
Tabela A5 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 6.1.....	187
Tabela A6 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 7.1.....	189
Tabela A7 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 7.2.....	191
Tabela A8 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 7.3.....	193

## LISTA DE SIMBOLOS

### Símbolos Latinos

- a, b, c, d, e, f, g, h, i, j: parâmetros da equação (3.1);
- A: área de troca térmica ( $m^2$ );
- A: constante de proporcionalidade da taxa de nucleação primária;
- a: semi-eixo do fundo (elíptico) do cristalizador (m);
- $A_P(L)$ : área projetada por um cristal de dimensão característica L;
- $B(L)$ : taxa de surgimento de cristais em função do tamanho ( $\#/m^3/s$ );
- B: largura das chicanas do cristalizador;
- $B^0$ : taxa de nucleação secundária ( $\#/m^3/s$ ,  $\#/g$  solvente/s);
- $C^*$ : concentração de equilíbrio;
- C: concentração do soluto;
- $C_D$ : coeficiente de arrasto;
- $c_p$ : calor específico (kJ/kg/K);
- CV: coeficiente de variação da distribuição de tamanhos de cristal;
- $D(L)$ : taxa de desaparecimento de cristais em função do tamanho ( $\#/m^3/s$ );
- D: diâmetro do impelidor (m);
- $d_H$ : diâmetro hidráulico da meia-cana da camisa do cristalizador;
- $E_G$ : energia de ativação do crescimento (J/mol);
- f: fator indicativo da heterogeneidade do sistema (igual a 1 na nucleação homogênea e menor que 1 na heterogênea);
- G: energia livre de Gibbs (J/mol);
- g: aceleração da gravidade ( $m/s^2$ );
- g: ordem de crescimento;
- G: velocidade de crescimento dos cristais (m/s);
- h: altura do cristalizador (m);
- h: coeficiente de troca térmica por convecção ( $W/m^2/K$ );
- H: entalpia (J/mol);
- $H_{ext}$ : calor retirado do sistema (W);
- I.R.: índice de refração da solução;
- I: intensidade da luz não difratada que passa por uma suspensão de cristais;

- $I_0$ : intensidade da luz incidente;  
 $J$ : taxa de nucleação primária ( $\#/m^3/s$ ,  $\#/kg/s$ );  
 $k$ : condutividade térmica ( $W/m$ );  
 $k$ : constante de Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{-23} J/K$ );  
 $k_g, k_g^0$ : constante de crescimento;  
 $k_N$ : constante de nucleação;  
 $k_V$ : fator de forma volumétrico;  
 $L$ : tamanho característico dos cristais;  
 $L_{43}$ : tamanho médio mássico dos cristais;  
 $L_N$ : tamanho do núcleo;  
 $\ell$ : largura da célula de fluxo;  
 $\bar{L}$ : tamanho médio da abertura da peneira na qual os cristais foram retidos;  
 $M$ : massa de cristais no cristalizador;  
 $m_2$ : segundo momento ( $m^2/g$  solvente);  
 $m_L$  é a massa total de solvente;  
 $m_{\text{solvente}}$ : massa total de solvente no reator  
 $M_T$ : concentração da suspensão;  
 $n, n(L)$ : densidade populacional ( $\#/m/m^3$ );  
 $n$ : fator de correção da velocidade terminal;  
 $N$ : número de cristais por unidade de volume ( $\#/m^3$ );  
 $N$ : rotação do impelidor (rpm, Hz);  
 $N_{JS}$ : é a rotação (Hz) na condição “*just suspended*”, ou seja, a condição na qual nenhum cristal fica por mais de um ou dois segundos sedimentado no fundo do vaso agitado;  
 $N_p$ : número de potência;  
 $Nu$ : número de Nusselt (dado por  $h_0 \cdot d_H / k_0$ , ou  $h \cdot T / k$ );  
 $\dot{N}$ : taxa de nucleação média ( $\#/g$  solvente/s);  
 $P$ : pressão;  
 $Pot$ : potência aplicada ao impelidor (W)  
 $Pot'$ : potência específica aplicada ao impelidor ( $W/m^3$ )  
 $Pr$ : número de Prandt ( $C_p \cdot \mu / k$ );

$Q(L)$ : fator de eficiência de extinção que vale 2 para qualquer  $L$  se a difração de Fraunhofer for assumida como fenômeno de espalhamento de luz dominante;

$Q$ : vazão volumétrica;

$R$ : taxa global de transporte de massa do soluto da solução para os cristais, constante universal dos gases (8,31451 J/mol/K);

$Re$ : número de Reynolds ( $\rho_0 \cdot u \cdot d_H / \mu_0$ , ou  $\rho \cdot N \cdot D^2 / \mu$ );

$Re_p$ : número de Reynolds da partícula;

$S$ : constante de proporcionalidade da equação (8.16);

$S$ : entropia (J/mol);

$S$ : supersaturação relativa (definida como a razão entre a concentração atual e a concentração de equilíbrio);

$T$ : diâmetro do tanque (m);

$T$ : temperatura absoluta (K);

$T_q$ : torque aplicado ao impelidor (N·m);

$T_k^{in}$ : temperatura da corrente de entrada k;

$T_k^{out}$ : temperatura da corrente de saída k;

$U$ : coeficiente global de troca térmica (W/m<sup>2</sup>/K);

$u$ : velocidade do fluido refrigerante;

$u_{imp}$ : velocidade do impelidor (m/s);

$u_t$ : velocidade terminal do cristal médio da suspensão (m/s);

$u_t^0$ : velocidade terminal de um único cristal (m/s);

$V$ : volume do cristalizador (m<sup>3</sup>), volume da suspensão (m<sup>3</sup>);

$v_T$ : velocidade na ponta do impelidor (m/s);

$\dot{V}_i$ : vazão volumétrica da corrente  $i$  com densidade populacional  $n_i$ ;

$W$ : velocidade de agitação;

$x$ : índice da equação 8.23;

$x^*$ : fração molar da concentração de equilíbrio;

$X$ : razão entre a massa de sólidos e a massa de líquido

$y_i^{exp}$ : propriedade monitorada (concentração ou segundo momento, neste trabalho) no instante  $i$ ;

$y_i^{teo}$ : propriedade calculada (concentração ou segundo momento, neste trabalho) no instante  $i$ ;

$\Delta L$ : diferença de tamanho entre a peneira na qual os cristais foram retidos e a peneira que está acima na série de peneiras usadas;

$\Delta m$ : a massa retida em uma peneira;

$\Delta T$ : diferença (ou diferença logarítmica média) entre a temperatura da suspensão e a temperatura do fluido de resfriamento ou aquecimento;

$\Delta C$ : supersaturação, definida como a diferença entre a concentração do soluto e a concentração de equilíbrio naquela temperatura;

$\Delta H^*$ : entalpia de solução aparente (kJ/kg);

$\Delta H_C$ : calor de cristalização (kJ/kg);

## Símbolos Gregos

$\beta$ : kernel de aglomeração;

$\delta(L - L_0)$ : função delta de Dirac atuando em  $L = L_0$ .

$\Delta\rho$ : diferença entre a densidade do cristal e do fluido;

$\varepsilon$ : fração volumétrica livre de sólidos;

$\phi$ : fração volumétrica de sólidos;

$\gamma$ : tensão interfacial (J/m<sup>2</sup>);

$\nu$ : viscosidade cinemática do fluido (m<sup>2</sup>/s);

$v$ : volume do monômero ou unidade de crescimento;

$\rho$ : densidade da suspensão (kg/m<sup>3</sup>);

$\rho_C$ : densidade do cristal (kg/m<sup>3</sup>);

$\rho_0$ : densidade do fluido refrigerante;

$\rho_S$ : densidade do cristal;

$\mu$ : viscosidade da suspensão (Pa.s);

$\mu_0$ : viscosidade do fluido refrigerante (Pa.s);

$\mu_0$ : viscosidade do solvente (Pa.s);

$\mu_j$ : j-ésimo momento (m<sup>j</sup>/g solvente);

$\mu_S$ : viscosidade na temperatura da parede (Pa.s);

$\tau$ : turbidez da suspensão;

## RESUMO

Os trabalhos que estudam a cristalização como um processo industrial de separação muitas vezes se limitam a um único aspecto do processo. Assim, ou se estuda a otimização de parâmetros cinéticos, ou se estuda um método de monitoramento da solução ou suspensão. Quase sempre sem levar em conta os vários parâmetros que compõem a qualidade do produto cristalino, ou o fato de que o processo estudado é tanto mais importante quando pode ser aplicado na indústria.

A partir dessa constatação, esse estudo propõe avançar até o estudo da viabilidade da aplicação industrial dos próprios resultados obtidos. Inicialmente, determinou-se a solubilidade do sistema modelo – monopentaeritritol em água – buscando, a partir desses resultados, inferir alguns parâmetros termodinâmicos, calor específico e calor de cristalização necessários a um possível projeto de um cristalizador. Em seguida, foi feita a otimização de parâmetros cinéticos da cristalização em batelada semeada por resfriamento, pelo monitoramento da turbidez da suspensão, e do índice de refração da solução e da distribuição de comprimento de corda dos cristais, em três escalas diferentes: 0,35 L de suspensão em reator de 0,6 L, 1,05 L de suspensão em reator de 2L, e 6,2 L de suspensão em reator de 9L.

O monitoramento *in-line* das propriedades do sistema, bem como a medida da distribuição de tamanho de cristal e medidas de microscopia óptica da semente e dos produtos, permitiram a otimização dos parâmetros cinéticos, considerando a existência de aglomeração em duas das três escalas estudadas.

De posse dos parâmetros cinéticos, tentou-se a extrapolação desses parâmetros para outras escalas. Esse escalonamento não foi possível, mas se utilizaram os parâmetros cinéticos obtidos no reator de 9 L para projetar um sistema de cristalização, considerando dois cristalizadores: um maior de 40 m<sup>3</sup> adequado à produção de um intermediário químico como é o pentaeritritol, e outro menor de 2 m<sup>3</sup> considerando o sistema modelo como uma especialidade química.

As simulações realizadas, utilizadas no projeto dos cristalizadores, permitiram constatar que há limitação de troca térmica no cristalizador de 40 m<sup>3</sup> que impediria a imposição de perfis não-lineares de resfriamento, normalmente apontados em artigos científicos como a solução adequada para a melhoria do desempenho dos cristais produzidos. Essa limitação inexistente no cristalizador de 2 m<sup>3</sup>, o que permite impor perfis não-lineares de resfriamento e maximizar o desempenho do produto cristalino, pela obtenção de cristais maiores e com largura de distribuição de tamanho estreita.

## ABSTRACT

Previous studies on crystallization as an industrial process have been frequently limited to just one aspect of the process. They usually study parameter optimization or a method for monitoring solution or suspension, frequently not taking into account the several aspects that compose the quality of crystalline product, or the fact that the studied process is such more important when can be applied in industry.

From this point of view, this study proposes to go forward to the evaluation of feasibility of industrial application of its own results. Initially, it was determined the solubility of the model-system – monopentaerythritol in water – to infer from this result some thermodynamic parameters, specific heat and heat of crystallization, which are necessary to a possible crystallizer design. Afterwards, it was done the optimization of the crystallization parameters in seeded cooling batch of the model-system, by monitoring suspension turbidity, and refractive index of solution and chord length distribution of the crystals, in three different scales: 0,35 L in reactor of 0,6 L, 1,05 L in reactor of 2L, and 6,2 L in reactor of 9L.

In-line monitoring of system properties, as well as the measurement of crystal size distribution and measurements of optical microscopy of seeds and final product, allowed the optimization of kinetic parameters, considering the existence of agglomeration in two of the three studied scales.

With the obtained kinetic parameters, the extrapolation of them to other scales was tried. This scale up was not possible, but it was utilized the kinetic parameters obtained in the 9 L reactor to design a crystallization system, considering two crystallizers: one larger of 40 m<sup>3</sup> suitable to product an intermediate chemical as pentaerythritol, and a smaller one of 2 m<sup>3</sup> considering the system as a specialty chemical.

The simulations carried out, utilized in the design of the crystallizers, allowed to verify that there is limitation in heat exchange of the larger designed crystallizer which hinders the imposition of non-linear cooling profiles, normally indicated in scientific papers as adequate solution to improve the performance of produced crystals. This limitation does not exist in the smaller designed

crystallizer, which allows imposing non-linear cooling profiles and maximizing the performance of crystalline product, by obtaining larger crystals with narrow size distribution.

## INTRODUÇÃO

Cristalização em batelada é uma importante operação unitária de separação e purificação nas indústrias química e farmacêutica para a preparação de materiais valiosos como medicamentos, pigmentos, catalisadores, materiais fotográficos e inteligentes (*smart materials*, ou seja, materiais que têm uma ou mais propriedades que podem ser significativamente alteradas por um estímulo externo, como tensão, temperatura, umidade, pH, campos elétrico ou magnético). Para um produto sólido com alta pureza e uma distribuição de tamanhos de partículas desejável, o projeto e a otimização do cristalizador é essencial. O principal obstáculo no projeto de otimização e operação de um cristalizador é a falta de dados cinéticos de cristalização (de nucleação e crescimento) confiáveis (LIU *et al.*, 2004). Este trabalho apresenta o projeto de um cristalizador em batelada, utilizando a cristalização de monopentaeritritol em água como modelo, a partir da determinação das cinéticas de cristalização (nucleação, crescimento e aglomeração) em diferentes escalas. Os parâmetros obtidos permitiriam calcular a curva de resfriamento ótima e os impactos de sua utilização na qualidade do produto em um processo industrial.

## **1.1. O estudo da cristalização com vistas ao projeto do processo industrial**

Hoje, a área de engenharia de processos químicos tem como um dos maiores desafios progredir da química de intermediários tradicional para a nova química de materiais ativos e especialidades. Isso inclui as indústrias envolvidas com produtos alimentícios, saúde humana, animal, vegetal, e materiais avançados na interface entre a química e a biologia. Envolve também as indústrias de derivados de petróleo, carvão e gás, melhorando a conversão de matéria-prima em combustíveis. O alvo é caracterizado pelos novos objetivos do mercado, com vendas e competitividade dominadas pelas propriedades de uso final de um produto ligadas à sua qualidade. O controle das propriedades de uso final e a perícia no projeto do processo, com seus ajustes permanentes e variabilidade de demanda, junto com a velocidade em reagir às condições de mercado serão os elementos dominantes (CHARPENTIER, 2005).

É importante notar também que, hoje, cerca de 60% de todos os produtos que as indústrias químicas vendem a seus clientes são cristalinos, poliméricos ou sólidos amorfos. Numerosos materiais orgânicos são purificados por separação sólido-líquido. Em particular, as especialidades químicas usadas na indústria farmacêutica são cristalizadas a partir de solução. Como ocorre com outras técnicas de separação, a pureza do produto é a medida primária da qualidade do produto. No entanto, diferentemente de outras separações, a cristalização a partir de solução produz materiais com formas de cristal e distribuições de tamanho específicas, e essas variáveis têm impacto substancial no processamento a jusante e no desempenho do produto.

Os efeitos do tamanho e forma do cristal nos processos de sólidos são de longo alcance. Eles influenciam a velocidade com a qual o material pode ser processado (como filtração, lavagem e secagem), assim como as propriedades físicas como densidade de leito, resistência mecânica e molhabilidade. Características de armazenamento e manipulação, a facilidade com a qual o sólido escoar, e a extensão da formação de poeira são todas, de alguma forma,

uma função da morfologia do cristal; assim como também o é a dispersabilidade e estabilidade dos cristais em suspensão, que é importante para materiais como pigmentos, que são eventualmente formulados como colóides (WINN e DOHERTY, 2000).

No entanto, aparentemente, quando se analisa os trabalhos de cristalização de produtos farmacêuticos, a maioria foca em um aspecto da qualidade por vez. Por exemplo, a forma polimórfica é monitorada, mas não a distribuição de tamanhos. Há muito pouco uso de modelagem de processos e otimização no estudo de processos farmacêuticos descritos em artigo. Embora o papel das variáveis termodinâmicas na cristalização esteja bem definido, conectar variáveis de processo a resultados de qualidade de produto provavelmente requer sofisticados tratamentos de dados (YU *et al.*, 2004).

A aplicação de tecnologia analítica de processo (PAT, na sigla em inglês) à cristalização é atualmente uma área de muito interesse, tanto para os grupos ligados ao desenvolvimento quanto para os ligados à produção. Segundo o documento *PAT -- A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, Manufacturing, and Quality Assurance* publicado pelo U.S. Food and Drug Administration (FDA) em 2004, a indústria farmacêutica tem sido hesitante em introduzir sistemas inovadores ao setor de manufatura por uma série de razões. Entretanto, segundo o mesmo documento, o uso dos princípios atuais de ciência e engenharia na produção de princípios ativos farmacêuticos pode melhorar a eficiência dos processos de produção e regulatórios. Na estrutura do PAT, as ferramentas podem ser categorizadas como: ferramentas multi-variáveis para projeto, aquisição de dados e análise; analisadores de processo; ferramentas de controle de processo. Entre as ferramentas de PAT comumente citadas estão a espectroscopia de infravermelho e o FBRM da Lasentec (BIRCH *et al.*, 2005).

Dentro desse contexto, o escopo deste projeto é a aplicação do conhecimento vigente da tecnologia de cristalização para a determinação das cinéticas de cristalização para processos em batelada por resfriamento a partir de ensaios em diferentes escalas, a comparação dos resultados das diferentes

escalas, e a aplicação desses resultados visando o projeto de sistemas industriais de cristalização. Este trabalho insere-se no campo de projeto de processos químicos, que vem ganhando muita importância no momento que a indústria química volta-se cada vez mais para a produção de especialidades químicas.

## **1.2. Colocação do problema**

Como já se mencionou, os processos industriais de produção de especialidades químicas passam normalmente por uma etapa de separação sólido-líquido, e a cristalização em batelada por resfriamento costuma ser a alternativa mais viável em face das escalas envolvidas e das características dos produtos.

Entretanto, a habilidade para determinar qual é o melhor desempenho possível na operação de cristalização, por quais meios operacionais (semeadura e resfriamento ótimos), ainda não está plenamente estabelecida. Prova disso é o número crescente de artigos estudando de alguma forma a otimização da operação de cristalização em batelada (controle de processos, otimização de parâmetros, monitoramento da suspensão), bem como a constante presença do tópico 'controle de cristalização (em batelada)' nos simpósios e congressos científicos relacionados. Contudo, mesmo esses trabalhos tendem a enfatizar a tecnologia dos instrumentos de monitoramento da solução ou suspensão, quase sempre menosprezando a viabilidade de se aplicar em escala industrial as soluções propostas. Assim, a determinação dos parâmetros cinéticos em diferentes escalas pode propiciar um maior conhecimento que permita o escalonamento e o projeto de processos mais acurados.

O ineditismo e a importância deste trabalho não estão nos resultados experimentais apresentados ou no sistema utilizado, muito embora entre os trabalhos que tratam da cristalização do monopentaeritritol encontrados, e apresentados na revisão bibliográfica, nenhum utiliza a metodologia empregada neste trabalho para determinação dos parâmetros cinéticos. O sistema utilizado neste trabalho como modelo, monopentaeritritol em água, não é comumente

encontrado em trabalhos de cristalização, mas a metodologia empregada na determinação dos parâmetros cinéticos – monitoramento de uma propriedade do sistema e minimização do erro quadrático da modelagem em relação aos dados experimentais pela otimização dos parâmetros cinéticos de cristalização – vem se tornando padrão nos trabalhos científicos mais recentes. Contudo, a utilização desta metodologia no escalonamento de sistemas de cristalização é provavelmente ainda inédita. O problema do escalonamento de sistemas de cristalização é pouco estudado e, mesmo trabalhos recentes (YI, 2004) neste campo ainda se limitam a análise superficial de alguns aspectos da cristalização como largura da zona metaestável e cristalinidade do produto. Também parece inédita a preocupação com a viabilidade industrial de resultados obtidos em laboratório, e este trabalho conclui que uma das estratégias mais comumente estudadas para o controle de processos de cristalização em batelada – adoção de curvas de resfriamento controladas – pode não ser viável dependendo da escala do sistema industrial. Assim, o ineditismo deste trabalho está no uso que se faz de métodos prestes a serem tornados triviais pela comunidade científica.

### **1.3. Objetivo**

O objetivo deste trabalho é o projeto de um sistema industrial de cristalização em batelada a partir dos resultados da determinação das cinéticas de cristalização do sistema monopentaeritritol em água em três diferentes escalas. A análise do impacto da mudança de escala nos parâmetros obtidos foi feita de modo a minimizar o erro do projeto, e antecipar os problemas que podem ser enfrentados na escala industrial.

### **1.4. Perspectiva do trabalho**

Este trabalho está dividido em 10 capítulos, sendo o primeiro esta introdução, na qual se tenta contextualizar e justificar a o esforço aqui empregado: este trabalho insere-se no campo da cristalização industrial e busca avaliar o

impacto do uso de ferramentas bastante estudadas na área de cristalização – monitoramento do meio e otimização de parâmetros cinéticos – em uma aplicação prática como o projeto de um cristalizador industrial.

No Capítulo 2, apresenta-se a revisão bibliográfica dos aspectos mais aderentes ao trabalho, como os já citados monitoramento do meio e otimização de parâmetros cinéticos, e outros como aspectos fundamentais de cristalização em solução, controle do processo, escalonamento e agitação de cristalizadores, além de estudos em cristalização com o mesmo sistema empregado neste trabalho – MONOPENTAERITRITOL em água.

O Capítulo 3 contém a metodologia empregada além da descrição dos equipamentos principais. O Capítulo 4 traz algumas considerações a respeito de alguns dos aspectos termodinâmicos envolvidos – a determinação da curva de solubilidade e a estimativa do calor específico e do calor de cristalização do pentaeritritol – e de limitações do processo relacionadas à troca térmica.

Os Capítulos 5, 6 e 7 apresentam os resultados dos ensaios de cristalização nas três diferentes escalas empregadas, com a determinação dos parâmetros cinéticos em cada uma das escalas e a relação dos parâmetros cinéticos com variações de processo relacionadas à agitação – velocidade na ponta do impelidor e potência específica dissipada.

O Capítulo 8 aprofunda a discussão dos resultados obtidos nos capítulos anteriores, considerando as três escalas estudadas em conjunto. Além disso, há o dimensionamento de um cristalizador industrial com a estimativa da qualidade do produto a ser obtido e a determinação da política de controle do processo.

O Capítulo 9 traz as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros, e o capítulo 10 lista as referências consultadas na realização deste trabalho.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Introdução

Neste capítulo, apresenta-se a revisão dos aspectos teóricos mais aderentes ao objetivo do trabalho: realização de ensaios experimentais, tratamento dos dados obtidos e discussão dos resultados. A revisão avança pelos diferentes aspectos da cristalização industrial, dos fundamentos às implicações práticas, como monitoramento dos sistemas e critérios de escalonamento, passando pelas particularidades da substância utilizada, monopentaeritritol.

### 2.2. Cristalização

Sempre que partículas são formadas por cristalização em solução, dois processos fundamentais, a nucleação e o crescimento de cristais, estão envolvidos, e um bom entendimento desses fenômenos é essencial para lidar com a tecnologia de cristalização e os subseqüentes problemas de separação líquido-sólido. A força motriz para os processos envolvidos na formação de partículas é o grau de supersaturação, mas as cinéticas dos dois processos são afetadas diferentemente pela magnitude da supersaturação (BOISTELLE e ASTIER, 1988). A existência de partículas em suspensão implica na necessidade de descrever o comportamento dessa população dispersa numa fase contínua. O esteio

matemático desenvolvido para descrever sistemas gerais de fase dispersa é conhecido como balanço populacional.

### 2.2.1. Balanço Populacional

O balanço populacional foi introduzido por HULBURT e KATZ (1964) e depois detalhado para processos de cristalização por RANDOLPH e LARSON (1988). A formulação do balanço populacional é baseada na densidade populacional  $n(L)$ , que é derivada do número de partículas por unidade de volume  $N$ :

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (2.1)$$

Na prática, a densidade populacional é calculada como:

$$n = \frac{\Delta m}{k_V \cdot \rho_C \cdot \bar{L}^3 \cdot (\Delta L)} \quad (2.2)$$

onde  $\Delta m$  é a massa retida em uma peneira,  $k_V$  é o fator de forma volumétrico,  $\rho_C$  é a densidade do cristal,  $\bar{L}$  é o tamanho médio da abertura da peneira na qual os cristais foram retidos e  $\Delta L$  é a diferença de tamanho entre a peneira na qual os cristais foram retidos e a peneira que está acima na série de peneiras usadas.

A equação geral para o balanço de densidade populacional de um cristalizador de volume  $V$  é:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_i n_i}{V} = 0 \quad (2.3)$$

onde  $n$  é a densidade populacional,  $G$  é a velocidade de crescimento dos cristais,  $L$  é o tamanho característico dos cristais,  $V$  é o volume do cristalizador,  $D(L)$  e  $B(L)$  são, respectivamente, as taxas de desaparecimento e surgimento de cristais em função do tamanho e  $\dot{V}_i$  a vazão volumétrica da corrente  $i$  com densidade populacional  $n_i$ .

O termo  $\partial n/\partial t$  fornece a mudança na densidade populacional com o tempo no cristalizador em batelada e não se aplica no caso de operações contínuas em regime permanente. A expressão  $\partial(Gn)/\partial L$  descreve a diferença entre cristais crescendo para dentro e para fora de um intervalo de tamanho  $dL$  devido à velocidade de crescimento  $G = dL/dt$ . O termo  $n(\partial V/V\partial t)$  leva em conta mudanças no volume de suspensão ao longo do tempo (por exemplo, a diminuição no volume de cristalizadores evaporativos em batelada devido à evaporação do solvente). Os parâmetros  $D(L)$  e  $B(L)$  representam as taxas de desaparecimento e surgimento de cristais em função do tamanho devido à aglomeração ou ao atrito e à quebra dos cristais. O termo  $\sum_k(\dot{V}_k n_k/V)$  fornece a soma de todas as vazões contendo partículas que entram ou deixam o cristalizador (MERSMANN, 2001).

Admitindo que não há quebra ou aglomeração de cristais, que não há variação do volume durante o processo, e que os cristais são nucleados a um tamanho desprezivelmente pequeno  $L_0$ , a equação (3) pode ser simplificada a:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} - B^0 \delta(L - L_0) + \sum_k \frac{\dot{V}_k n_k}{V} = 0 \quad (2.4)$$

onde  $B^0$  é a taxa de nucleação e  $\delta(L - L_0)$  é a função delta de Dirac atuando em  $L = L_0$ . A condição de contorno da equação (4) é:

$$n(L_0, t) = \frac{B^0}{G|_{L=L_0}} \quad (2.5)$$

Deve-se observar que a equação do balanço populacional descreve a evolução do material particulado no sistema. A caracterização do sistema só é completa com a descrição dos balanços de massa e energia.

### 2.2.2. Balanços de massa e energia (MILLER, 1993)

O balanço de massa para o soluto de um processo de cristalização é:

$$\frac{d(\varepsilon VC)}{dt} = -\sum_k \varepsilon_k Q_k C_k - R \quad (2.6)$$

onde  $V$  é o volume de suspensão,  $C$  é a concentração do soluto,  $\varepsilon$  é a fração volumétrica livre de sólidos,  $Q$  é a vazão volumétrica,  $k$  é referência à  $k$ -ésima corrente e  $R$  é a taxa global de transporte de massa do soluto da solução para os cristais.

O termo  $R$  pode ser obtido do balanço populacional do cristalizador. Multiplicando a equação (4) por  $L^j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) e integrando em  $L$ :

$$\frac{d(V\mu_j)}{dt} + V \int_0^{\infty} \frac{\partial(Gn)}{\partial L} L^j dL - VB^0 L_j^j + \sum_k Q_k \int_0^{\infty} n_k L^j dL = 0 \quad (2.7)$$

onde  $\mu_j$  é o  $j$ -ésimo momento, definido por:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} n \cdot L^j \cdot dL \quad (2.8)$$

Integrando por partes e substituindo em (7):

$$\frac{d(V\mu_j)}{dt} = jV \int_0^{\infty} GnL^{j-1} dL + VB^0 L_j^0 - \sum_k Q_k \int_0^{\infty} n_k L^j dL \quad (2.9)$$

Note-se que  $\rho_C k_V \mu_3$  é a massa de cristais por volume de suspensão, onde  $\rho_C$  é a densidade dos cristais e  $k_V$  o fator de forma volumétrico. Por isso, assumindo  $\rho_C$  e  $k_V$  constantes e deixando  $M$  denotar a massa de cristais no cristalizador, a equação (2.9) torna-se:

$$\frac{dM}{dt} = \rho_C k_V 3V \int_0^{\infty} GnL^2 dL + \rho_C k_V VB^0 L_0^3 - \rho_C k_V \sum_k Q_k \int_0^{\infty} nL^2 dL \quad (2.10)$$

Os primeiros dois termos da equação (2.10) estão relacionados ao transporte de massa da solução para os cristais; o último termo é a vazão líquida de cristais no cristalizador. Portanto:

$$R = \rho_C k_V 3V \int_0^{\infty} GnL^2 dL + \rho_C k_V VB^0 L_0^3 \quad (2.11)$$

De maneira análoga, pode-se descrever o balanço de energia para o cristalizador:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \frac{d(PV)}{dt} - \sum \rho_k Q_k c_p^k (T_k^{out} - T_k^{in}) - \Delta H_C R - H_{ext} \quad (2.12)$$

onde  $\rho$  é a densidade da suspensão,  $P$  é a pressão,  $c_p$  é o calor específico,  $\Delta H_C$  é o calor de cristalização,  $T_k^{in}$  é a temperatura da corrente de entrada  $k$ ,  $T_k^{out}$  é a temperatura da corrente de saída  $k$ , e  $H_{ext}$  é o calor retirado do sistema, normalmente expresso como  $UA\Delta T$  para sistemas com camisas e serpentinas, onde  $U$  é o coeficiente global de troca térmica e  $A$  é a área de troca térmica e  $\Delta T$  é a diferença (ou diferença logarítmica média) entre a temperatura da suspensão e a temperatura do fluido de resfriamento ou aquecimento.

Pode-se observar que a caracterização do sistema pelos balanços mássico, energético e populacional passa pela determinação dos valores do crescimento e da nucleação dos cristais.

### 2.2.3. Crescimento cristalino

Uma teoria unificada de crescimento de cristais não existe, mas um conjunto de teorias complementares entre si foi desenvolvido, cada uma lidando com um único aspecto do processo de crescimento de cristais. Segundo SGUALDINO et al. (1996), 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 uma das faces 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.

Durante a cristalização, os cristais estão sujeitos a estresses mecânicos e térmicos. Dessa forma, a geração de deslocamentos é muito provável, o que implica na variação de densidade de um cristal para outro, assim como entre faces equivalentes de um cristal. Como consequência, surgem fenômenos como a

dispersão da velocidade de crescimento e o crescimento dependente do tamanho, que não podem ser explicados pelas teorias citadas (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:

$$G = k_g \Delta C^g \quad (2.13)$$

Em geral, a potência  $g$  não depende da forma da equação usada e é normalmente um número entre 1 e 2. A constante  $k_g$  é dependente da temperatura e é normalmente ajustada por uma equação do tipo Arrhenius:

$$k_g = k_g^0 \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \quad (2.14)$$

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).

#### 2.2.4. Nucleação

A nucleação é o processo de formação dos núcleos, que são a interface entre as fases fluida e sólida, a partir dos quais crescem os cristais. A nucleação pode ser primária ou secundária, se for regida por aspectos físico-químicos ou aspectos puramente físicos do sistema, respectivamente.

A nucleação primária pode ser homogênea, se o surgimento dos cristais ocorrer em uma solução isenta de outras superfícies, ou heterogênea, se ocorrer apoiada numa superfície terceira. A nucleação primária depende exclusivamente do grau de supersaturação do sistema e pode ser modelada por princípios de mecânica quântica baseada no mecanismo de adições contínuas até o tamanho crítico:

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi \cdot (f\gamma)^3 \cdot v^2}{3k^3 \cdot T^3 \ln^2 S}\right) \quad (2.15)$$

onde  $J$  é a taxa de nucleação primária,  $A$  é uma constante,  $v$  é o volume do monômero,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura absoluta,  $S$  é a supersaturação relativa (definida como a razão entre a concentração atual e a concentração de equilíbrio),  $\gamma$  é a tensão interfacial e  $f$  é um fator indicativo da heterogeneidade do sistema (igual a 1 na nucleação homogênea e menor que 1 na heterogênea) (BERNARDO et al., 2004).

A nucleação secundária resulta da presença de cristais na solução supersaturada, e é resultado da interação desses cristais com o meio: atrito com o fluido, colisão com o impelidor, com a parede do cristalizador ou com outros cristais. É um fenômeno complexo e ainda não é totalmente compreendido. Não há uma teoria para prever a taxa de nucleação secundária. Em cristalizadores industriais, a taxa de nucleação secundária é uma função do grau de agitação, densidade da suspensão e da supersaturação, modelada segundo uma lei de potências:

$$B^0 = k_N W^i M_T^j \Delta C^n \quad (2.16)$$

onde  $B^0$  é a taxa de nucleação secundária,  $k_N$  é a constante de nucleação,  $W$  é a velocidade de agitação,  $M_T$  é a concentração da suspensão e  $\Delta C$  é a supersaturação (MYERSON e GINDE, 2002).

### **2.2.5. Aspectos termodinâmicos: Solubilidade, Supersaturação e Calor de Cristalização.**

Termodinâmica (do grego, mudança de calor) é estudo das leis que regem as relações entre calor, trabalho e outras formas de energia, mais especificamente a transformação de um tipo de energia em outra, a disponibilidade de energia para a realização de trabalho e a direção das trocas de calor. Ao lidar com processos nos quais sistemas trocam massa ou energia, a termodinâmica não trata da taxa na qual os processos ocorrem, mas se ocorrem e em que condições. Por essa

razão, o uso do termo “termodinâmica” normalmente se refere à termodinâmica de equilíbrio (ATKINS, 1995). Os aspectos termodinâmicos da cristalização, ou seja, que dão condições para que essa ocorra, são a solubilidade, e a conseqüente supersaturação, e o calor de cristalização.

O termo solubilidade normalmente se refere a uma parte do equilíbrio sólido-líquido – aquela em temperaturas moderadas, entre o congelamento e a ebulição do solvente. A solubilidade é, portanto, a concentração de saturação de uma substância em um dado solvente. Normalmente, a solubilidade aumenta com a temperatura, mas há sistemas nos quais a solubilidade permanece praticamente constante, e outros nos quais a solubilidade diminui com a temperatura (ATKINS, 1995).

A supersaturação, definida da maneira mais genérica possível, é a distância do sistema ao equilíbrio, normalmente medida como a diferença entre a concentração do sistema e a solubilidade àquela temperatura. A supersaturação é a força-motriz dos processos de cristalização, o que significa que a cristalização só ocorre se o sistema estiver supersaturado. A supersaturação pode ser imposta a um sistema por resfriamento, evaporação do solvente, adição de um anti-solvente ou por reação química (JONES, 2002).

A cristalização implica no ordenamento das moléculas de soluto, ou seja, na diminuição da entropia do sistema. Como a espontaneidade de um processo implica na diminuição da energia livre, essa diminuição da entropia deve ser, portanto, compensada por uma diminuição da entalpia, caracterizado pela liberação de calor durante o processo – o calor de cristalização. Esse processo é facilmente compreendido pela análise da expressão que descreve a energia livre de Gibbs (ATKINS, 1995):

$$G = H - TS \quad (2.17)$$

Processos industriais de cristalização por resfriamento devem ter, portanto, um sistema de remoção de calor e são limitados pela quantidade máxima de calor que se pode retirar do sistema.

### 2.3. Projeto e desempenho de cristalizador em batelada

Cristalizadores em batelada são largamente empregados nas indústrias químicas e correlatas. Salinas descritas na China da antiguidade são um bom exemplo. Hoje em dia, esses cristalizadores ainda consistem em vasos simples, mas geralmente (embora não sempre) construídos com algum meio de agitação e têm acoplado algum esquema de troca térmica ou evaporação. Cristalizadores em batelada geralmente empregam mão-de-obra intensiva e por isso são preferidos para taxas de produção de até cerca de 10.000 toneladas por ano, acima do que operações contínuas se tornam mais vantajosas. Contudo, cristalizadores em batelada são muito comumente a opção na produção de componentes farmacêuticos e especialidades químicas.

O projeto de cristalizadores em batelada tem três aspectos importantes:

- dimensionamento do vaso: que implica na capacidade do cristalizador, que é determinada pelo tempo da batelada, e a agitação que é determinada pelo tamanho de partícula e pela concentração de sólidos;
- modo de operação: com a especificação da curva de resfriamento apropriada, taxa de evaporação, etc., a sementeira (massa e tamanho) que pode ser necessária, e o tempo de batelada que deve ser selecionado para garantir um dado tamanho final;
- medidas de desempenho: normalmente baseadas em algum aspecto da qualidade do produto (expressa em termos da distribuição de tamanho de cristal, DTC, correspondente ou pureza do produto) e produção de cristais em fase mássica.

Como esse três aspectos devem ser sujeitos à restrições como a supersaturação máxima (que afeta a incrustação, por exemplo), então para uma dada produção, o tamanho do vaso, o modo de operação e o desempenho do cristalizador estão relacionados.

A resolução dos balanços de massa e energia, bem como as seleções do controle e da instrumentação necessárias à operação são também etapas imprescindíveis (JONES, 2002).

BENNETT (2002) apresenta um procedimento de projeto de cristalizador, baseado no projeto de um cristalizador de circulação forçada, mas que segundo o autor, pode ser aplicado a outros tipos de equipamentos:

1. Escolher o tipo de cristalizador que melhor atende os requisitos de (a) tamanho de produto, (b) qualidade de produto, (c) economia de processo e (d) escala de produção;
2. Listar as temperaturas e propriedades físicas necessárias aos cálculos;
3. Calcular os balanços de massa, energia e o fluxograma;
4. Decidir qual o tempo de retenção necessário para chegar ao produto desejado pela (a) experiência, e pelos (b) dados de taxa de nucleação e velocidade de crescimento;
5. Dimensionar o corpo do cristalizador com base no volume necessário à retenção dos cristais com as devidas considerações à área mínima requerida a liberação do vapor (no caso de cristalizadores evaporativos);
6. Dimensionar a superfície de troca térmica e a taxa de recirculação;
7. Dimensionar o condensador e a linha de vapor (para cristalização por evaporação);
8. Selecionar o equipamento de vácuo (para o caso de operações sob vácuo);
9. Selecionar a bomba de circulação ou o agitador;
10. Selecionar as bombas de suspensão, alimentação, condensado, e outras relacionadas;
11. Especificar os requisitos mecânicos e códigos de construção (ASME, UPV, TEMA).

Depois da lista já citada, o autor faz considerações sobre a instrumentação e o controle e sobre os custos de instalação e operação.

## **2.4. Controle de processo de cristalização**

A operação de um cristalizador industrial, em batelada ou contínuo, deve satisfazer os requisitos do cliente quanto à pureza do produto cristalino e à sua distribuição de tamanhos, e aos requisitos do fabricante quanto aos custos e à ausência de problemas de produção.

A eficiência da estratégia de controle não é determinada pela potência computacional do sistema de controle, ou pela existência de uma interface operacional amigável, mas pela habilidade em alcançar e manter as condições de processo que vão ao encontro de suas especificações. Algumas das variáveis de processo devem ser controladas pela configuração do equipamento, uma consideração importante durante o projeto mecânico. Outras devem ser controladas durante a operação através da manipulação do equipamento para efetuar mudanças na condição de processo durante a cristalização em batelada, ou para compensar distúrbios e mudanças no sistema para manter condições constantes na cristalização contínua.

As principais variáveis que devem ser controladas na cristalização são a supersaturação da solução, a área específica dos cristais disponíveis para o crescimento, e a taxa de nucleação. Nos processos em batelada, as variáveis manipuláveis são: a população inicial de cristais, por semeadura; a trajetória da temperatura no tempo, com possibilidade de aquecimento para dissolução de finos; a taxa de adição de anti-solvente, em bateladas alimentadas.

A cristalização em batelada utiliza objetivos de controle que variam com o tempo, porque as condições operacionais do processo estão constantemente mudando. A habilidade do sistema de controle em levar as condições do processo ao objetivo variável, ao mesmo tempo em que evita que essas condições ultrapassem determinados limites, determina a amplitude da estratégia de controle

e implementação de hardware. Tipicamente, operações em batelada são empregadas para produtos em pequeno volume ou onde o cristalizador pode ser usado para mais de um produto. Também, um cristalizador em batelada é comumente usado mais de uma etapa de processo, incluindo reação, destilação, e decantação. As utilidades e o sistema de controle devem acomodar todas as operações e às vezes representam um compromisso para o controle de cristalização. Algumas vezes, as necessidades do controle não são levadas em conta como ao se especificar um vaso de batelada multi-funcional e as utilidades, o que leva a resultados decepcionantes.

Um aspecto do controle crítico à cristalização em batelada é controlar a população inicial de cristais. A ação do controle que intenciona produzir cristais grandes pode ser insuficiente para compensar a geração maciça de núcleos resultantes de uma nucleação espontânea. A experiência industrial corrobora a copiosa documentação acadêmica que indica a semeadura como a chave para obter o crescimento de cristais maiores com uma distribuição de tamanho mais estrito.

Além da semeadura, têm impacto no controle DTC a variação da supersaturação pela manipulação da temperatura, pressão, distribuição de sólidos no cristalizados, e taxa de introdução e dispersão de anti-solvente durante a cristalização em batelada.

Para cristalizações em batelada por resfriamento, água é comumente usada para reduzir a temperatura da suspensão a um valor entre 20 e 25°C. Em estratégia é efetiva para resfriar o conteúdo do vaso a valores próximos à temperatura do fluido refrigerante. Entretanto, utilizando apenas um meio (fluido) refrigerante, o sistema de controle não é balanceado; a uma diminuição brusca de temperatura, o controlador iria saturar a uma saída nula até que o *set-point* caísse abaixo dessa temperatura. Uma vez que a estabilidade de controle é pobre para até 10% de abertura ou de fechamento das válvulas de controle, uma resposta oscilatória da temperatura é provável. Essa oscilação pode levar as taxas de resfriamento instantâneas excessivas que poderiam causar nucleação excessiva.

Além disso, durante a fase inicial do resfriamento, a diferença entre a temperatura do fluido refrigerante e a temperatura do fluido de processo é alta, podendo ultrapassar a largura da zona metaestável, o que poderia gerar nucleação excessiva e incrustação.

Um controle melhorado do resfriamento pode ser obtido pela mistura de água e vapor na camisa do cristalizador. A injeção direta de vapor à água da camisa permite obter temperaturas entre a temperatura da água e 95°C (considerando a evaporação da água a 100°C). As desvantagens dessa estratégia são o alto consumo de vapor próximo à temperatura máxima de operação e a perda de condensado que geralmente controle aditivos anti-corrosivos caros (RAWLINGS et al., 1993; RAWLINGS et al., 2002).

Referências sobre controle de processo de cristalização em batelada em geral limitam-se à estimativa dos parâmetros cinéticos – de nucleação secundária e crescimento – e, às vezes, à apresentação de uma curva de resfriamento ótima comparada a um resfriamento natural ou linear. FREW (1973) que estudou a cristalização de açúcar mascavo em batelada alimentada por evaporação usando a “teoria de controle ótimo”. O autor modelou o sistema e determinou a taxa de evaporação ideal para uma determinada taxa de alimentação de solução de modo a minimizar o tempo de batelada e a formação de “grãos falsos” por nucleação excessiva. O autor mostrou que o resfriamento lento e controlado pode dispensar a clarificação do melaço.

MILLER e RAWLINGS (1994) trabalhando com o sistema de nitrato de potássio em água, em cristalização em batelada semeada por resfriamento, determinaram as cinéticas de nucleação e crescimento e observaram um aumento de até 48% do tamanho médio do produto quando se compararam ensaios com o resfriamento ideal obtido a partir dos parâmetros obtidos e com o resfriamento natural. Os autores destacaram que a quantidade semeada era um parâmetro importante para a determinação dos parâmetros cinéticos – pouca semente permitiria que se obtivesse mais informações a respeito da nucleação secundária do sistema.

MATHEWS e RAWLINGS (1998) descreveram a cristalização em batelada com semeadura de um fotoquímico produzido pela Eastman Kodak. Não houve classificação da semente, assumiu-se um decaimento linear da densidade populacional de zero ao tamanho máximo, onde o tamanho máximo era determinado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). “As sementes não são classificadas em tamanho porque a separação mecânica não era prática, dados o tamanho pequeno e a forma de agulha dos cristais”. Todos os ensaios de otimização foram realizados em um intervalo de 5,5°C (de 24 a 18,5°C). Não houve indicação no artigo do erro de modelagem. O objetivo do controle foi o tempo de filtração do produto final em um teste padrão, que resultou em diminuição de 25% no tempo de filtração para a curva ótima de resfriamento (que manteve a supersaturação constante) com a maior carga de sementes.

PATIENCE et al. (2004) trabalharam com a determinação da curva de resfriamento ótima de um fármaco a uma concentração inicial de 3% em massa. Os autores consideraram que não havia nucleação secundária e que o crescimento era dependente do tamanho. O monitoramento é feito por análise de imagens e a semeadura é feita com uma lama adicionada por meio de uma seringa. O perfil de resfriamento previa aquecimento com dissolução parcial.

Referências sobre a utilização de dissolução parcial como estratégia de controle são esparsas. Além do artigo de PATIENCE et al. (2004), já citado, LEWINER et al. (2002) propõem a dissolução de finos (ao invés da semeadura) como estratégia de controle para melhorar a qualidade do produto. Como se trata de processo em batelada, o mais simples segundo os autores seria o aquecimento de toda a suspensão. O protocolo proposto foi: monitorar o processo por espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão atenuada) e, após a nucleação primária, interromper o resfriamento até a suspensão atingir o equilíbrio; aquecer parcialmente a suspensão; continuar o processo. Segundo os autores, a estratégia seria boa, a menos para processos com aglomeração, para os quais o aquecimento parcial desfaz os aglomerados diminuindo o tamanho médio do produto. ROHANI et al. (1990) propuseram o controle de um processo de

cristalização em batelada por resfriamento utilizando um filtro imerso para a remoção de finos (dissolvidos pelo aquecimento da suspensão). Os próprios autores alertaram para a dificuldade operacional e para o surgimento de regiões de alta supersaturação no retorno da solução livre de finos (mais quente e concentrada) ao cristalizador. Segundo os autores, isso seria compensado pela própria remoção de finos. Foi utilizado um vaso de 27 L e o sistema sulfato de potássio alumínio em água. Obteve-se um aumento de até 80% no tamanho médio, uma diminuição de até 31% no coeficiente de variação da distribuição e de 99% na quantidade de finos para resfriamentos lineares.

Os artigos ou patentes que tratam de controle de processos de cristalização em modo contínuo adotam premissas que auxiliam pouco no estudo do controle de processos de cristalização em batelada. RANDOLPH (1981) propôs um aparato e método de controle que desenvolve sinais de controle *on-line* para o controle de processo de variáveis manipuladas pré-determinadas em malha fechada. Os sinais de controle são obtidos pela medida on-line de uma amostra pré-condicionada e classificada da distribuição da população do cristalizador. O condicionamento da amostra significa utilizar um cristalizador com tubo concêntrico e chicanas (DTB) de modo a amostrar continuamente da região de finos do vaso com auxílio de uma peneira que retém partículas maiores uma corrente de suspensão cuja distribuição de tamanho de partículas seria medida por espalhamento de laser. A suspensão seria dissolvida por aquecimento e devolvida ao cristalizador na região próxima ao impelidor. DAUDEY et al. (1990) determinaram as cinéticas de nucleação e crescimento do sulfato de amônio, e a dependência da nucleação secundária com a rotação do impelidor pelo equacionamento do MSMPR. JAGER et al. (1992) em artigo de revisão apresentaram as soluções encontradas para a otimização de um cristalizador evaporativo contínuo de sulfato de amônio: classificação de produto e remoção de finos. O artigo também ressaltou a dificuldade em medir tamanho de cristal, tentando solucionar esse problema com um sistema de amostragem e diluição para a medida on-line por espalhamento de luz.

## **2.5. Agitação e escalonamento de cristalizadores do tipo tanque agitado**

O estudo da agitação e da hidrodinâmica no cristalizador é necessário devido aos requisitos de projeto, como os critérios de escalonamento. Os efeitos da hidrodinâmica nas cinéticas influenciam o escalonamento nos processos de cristalização, uma vez que, por exemplo, os fenômenos de nucleação e transição polimórfica são dependentes da escala e da taxa de agitação. Quando cristalizando um dado material, cristalizadores de diferentes tamanhos, níveis de agitação e padrões de fluxo produzem diferentes taxas de nucleação. Na cristalização industrial, a nucleação secundária tem uma influência predominante. (YI, 2004).

Os processo de mistura – macro-mistura, meso-mistura e micro-mistura – referem-se ao reator como um todo, à zona de reação e à camada-limite difusiva respectivamente. O problema dos critérios convencionais de escalonamento é que se baseiam na hipótese de que apenas um processo de mistura (macro-, meso-, ou micro-mistura) é limitante. A manutenção da micro-mistura com o escalonamento, por exemplo, implica na variação da meso-mistura e conseqüentemente na variação das taxas cinéticas e das propriedades das partículas, que significa em falha do escalonamento (JONES, 2002).

A agitação determina o ambiente no qual os cristais nucleiam e crescem e é, portanto, central para a cristalização industrial. Cristais individuais que nucleiam e crescem respondem ao seu micro-ambiente e não de maneira simples ao macro-ambiente. A agitação é a família de processos que conecta esse micro-ambiente à escala macroscópica do cristalizador afetando a transferência de massa entre o cristal e o ambiente maior, e a distância entre os cristais da suspensão no cristalizador (GREEN, 2002).

Cristalizadores são tipicamente, mas não exclusivamente, tanques agitados. Em muitos aspectos, são similares aos vasos usados como reatores químicos e vasos de mistura em outros processos. A energia mecânica é geralmente usada para misturar fisicamente os componentes. Uma diferença

essencial, obviamente, é que cristalizadores têm de suspender e distribuir os cristais que são lá formados. É importante então reconhecer que o fluxo em cristalizadores é de uma suspensão e não de um fluido mono-fásico. Há óbvias diferenças. A viscosidade efetiva da suspensão é maior do que a solução que a contém. As velocidades e os fluxos em todo o caso devem ser grandes o suficiente para que as partículas não decantem muito. Há também diferenças sutis. A presença de partículas modifica os perfis de velocidade e afeta a turbulência. As partículas não são em geral uniformemente suspensas, mas distribuídas de maneiras inesperadas. A DTC também não é uniforme por todo o vaso. O resultado final é que as propriedades do transporte e as variáveis que mais afetam a cristalização, como a supersaturação, são afetadas.

Ao se utilizar um tanque agitado como cristizador o objetivo é obter uma suspensão o mais homogênea possível. Sólidos devem ser suspensos. Correntes de alimentação devem ser rapidamente misturadas ao seio da suspensão. O mesmo é válido para outras regiões onde a solução é concentrada ou resfriada, como nas zonas de evaporação e transferência de calor. Suficiente área de troca térmica deve ser disponibilizada. E tudo deve ser obtido de modo que o cisalhamento imposto pelo sistema de agitação não cause danos indevidos aos cristais em crescimento ou cause muita nucleação secundária.

A geometria ideal para cristalização em batelada geralmente não inclui tubos concêntricos (*draft tubes*) e deve levar em conta a suspensão dos cristais por todo o volume. Pequenas relações entre a altura e o diâmetro do cristizador permitem o uso de um único impelidor. Na medida em que essa relação aumenta, é comum o uso de múltiplos impelidores axiais ou um impelidor axial no fundo do tanque e uma ou mais seções de impelidores axiais acima. O uso de chicanas para fornecer a mistura e a suspensão adequadas é quase obrigatório. Impelidores impõem fluxos axiais, radiais e tangenciais à suspensão. Chicanas convertem o fluxo tangencial em axial, e o fluxo axial é necessário à suspensão dos cristais e à macro-mistura.

Há sempre muita discussão sobre qual o tipo ideal de agitador para a cristalização. Deve-se primeiro decidir se um impelidor radial, ou axial, ou uma combinação é necessária (GREEN, 2002).

A cristalização industrial tem a reputação (pelo menos parcialmente merecida) de ser difícil de escalonar. Considerando os aspectos já citados, a agitação é o que determina a facilidade ou dificuldade de escalonar esse processo. Um fator de complicação é que o tamanho da partícula *pro si só* não é escalonável com as dimensões do vaso. Nem as propriedades de transporte associadas à partícula ou à suspensão. Portanto, a velocidade de sedimentação das partículas e conseqüentemente as velocidades de suspensão necessárias para suspender as partículas também não são escalonáveis.

O ponto crucial do problema de escalonamento é que é normalmente fácil alcançar homogeneidade na escala de bancada, mas é sempre difícil ou impossível alcançar em escalas maiores. É obviamente mais simples misturar em vasos pequenos. A unidade de laboratório é inevitavelmente mais simples do que a unidade de escala completa (GREEN, 2002).

Segundo JONES (2002), vários critérios de escalonamento estão disponíveis e têm sido encontrados com mais ou menos frequência na literatura. Entre os principais estão:

- rotação constante: critério baseado na taxa de bombeamento específica constante que leva a macro-misturas similares em diferentes escalas, na medida que o tempo de circulação no reator se mantém constante.
- velocidade na ponta do impelidor constante: implica no cisalhamento constante na região do impelidor e pode ser considerada uma aproximação de escalonamento com meso-mistura constante.
- potência específica constante: critério de escalonamento mais usado (ou citado), implica na manutenção da micro-mistura com o escalonamento.

GREEN (2002) apresenta a questão de maneira mais complexa. Segundo ele, é tentador escalonar simplesmente mantendo a intensidade da potência

específica (definida como a razão entre a potência de agitação e o volume de suspensão) igual entre as escalas, mas isso é usualmente impraticável e geralmente indesejável. A quantidade de potência requerida é simplesmente muito grande. Além disso, se tal potência pudesse ser aplicada, esta causaria estragos inaceitáveis ao cristal em crescimento e nucleação secundária indesejável. Outro critério importante de escalonamento seria manter a velocidade na ponta do impelidor (*tip speed*) constante. Esse critério se baseia na hipótese de a velocidade de sedimentação das partículas não variar com a escala. Deve-se observar que não é possível manter a velocidade na ponta do impelidor e a potências específicas constantes durante o escalonamento. Tanto a velocidade do impelidor da escala final deverá ser muito maior do que a do laboratório se a potência específica for mantida constante, quanto a potência específica no laboratório é muito maior do que a encontrada na escala final se a velocidade na ponta do impelidor for mantida constante.

NIENOW (1976) e NIENOW e CONTI (1978) propuseram que na medida em que a escala da cristalização aumenta, os impactos cristal-impelidor diminuem muito rapidamente e cristais maiores devem ser produzidos em cristalizadores de escalas maiores. Eles concluíram também que as colisões cristal-cristal tornam-se mais importantes sob condições de alta concentração de sólidos, que são típicas de sistemas industriais.

Segundo LIIRI et al. (2002), cristalizadores industriais são um dispositivo de mistura no qual a mistura está longe do ideal. Experimentos em um reator de 30 L agitado em regime turbulento em batelada alimentada mostraram que existe segregação entre a mistura de ácido e base em duas posições diferentes. No caso da cristalização da sacarose, o campo de fluxo é laminar e desvios significativos podem ser detectados mesmo em cristalizadores de laboratório de 10 L. Os resultados do artigo mostram que o número de pás do impelidor não é tão importante quanto a distância entre o impelidor e o fundo do vaso e que a nucleação secundária gerada pelas colisões entre cristais é importante e a principal causa dos desvios observados entre os dados experimentais e os modelos matemáticos.

## 2.6. Método dos momentos

O método dos momentos substitui as equações diferenciais parciais do balanço populacional (2.3) e (2.4) por um conjunto de equações diferenciais ordinárias, que simplificam a simulação e a otimização do cristalizador em batelada. Admitindo que o cristalizador é perfeitamente agitado, e que dispersão do crescimento, aglomeração e quebra são desprezíveis, e que a velocidade de crescimento independe do tamanho, para um processo em batelada, a equação (2.4) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} = B^0 \quad (2.18)$$

As equações de momento são derivadas multiplicando (2.18) por  $L^j$ , integrando em  $L$ , e utilizando a base de cálculo por massa de solvente (constante durante o processo):

$$\frac{d\mu_j}{dt} = j \cdot G \cdot \mu_{j-1} + B \cdot r_0^j, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

onde  $r_0$  é o tamanho do núcleo (assumido constante durante o processo) e  $\mu_j$  é o  $j$ -ésimo momento definido já definido na equação 2.8 (MA, 2002):

$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j \cdot n \cdot dL \quad (2.8)$$

As equações (2.1) e (2.8) permitem inferir os significados físicos dos momentos.  $\mu_0$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  são, respectivamente, o número, o comprimento, a área e o volume total dos cristais. Da mesma forma, as razões  $\mu_1/\mu_0$ ,  $\mu_2/\mu_1$ ,  $\mu_3/\mu_2$ ,  $\mu_4/\mu_3$  são, respectivamente, os tamanhos médios ponderados em número, em comprimento, em área e em volume.

Esse equacionamento simplifica as equações dos balanços de massa e energia de um sistema de cristalização, conforme já se antecipou pelas equações (2.9) à (2.12) do item 2.2.2 deste capítulo.

Para sistemas de cristalização em batelada, com a velocidade de crescimento independente do tamanho, o método dos momentos simplifica a equação do balanço de massa (MA, 2002). Com a hipótese adicional de que o volume total não varia ao longo do processo (densidade da suspensão constante):

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\rho_C \cdot k_v}{m_{\text{solvente}}} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3) \quad (2.20)$$

onde C é a concentração do soluto em uma base por massa de solvente,  $\rho_C$  é a densidade do cristal e  $k_v$  é o fator de forma volumétrico que associa o cubo do tamanho característico ao volume do cristal.

De maneira análoga, pode-se descrever o balanço de energia para o cristalizador em batelada:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\rho_C \cdot k_v}{m \cdot c_p} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3) \cdot \Delta H_c - \frac{UA}{m \cdot c_p} \cdot (T - T_C) \quad (2.21)$$

### 2.6.1. A aglomeração e as implicações da existência de aglomeração

Aglomeração é o processo de aumento do tamanho de partícula pelo qual pequenas partículas, mais do que íons ou moléculas, são unidos em um conjunto dentro de um processo de precipitação ou cristalização em suspensão, ou ainda pela coesão de pós secos com um ligante líquido em discos rotativos, tambores ou painéis, quando o processo é geralmente conhecido como granulação.

A aglomeração de cristais é um processo de formação de partículas que leva a um rápido aumento no tamanho de partícula, particularmente durante processos de precipitação onde o grau de supersaturação é muito alto. O movimento das partículas afeta esse processo de crescimento, mas o mesmo movimento também induz ao rompimento de partículas. Então, a aglomeração de cristais é o resultado líquido de dois processos opostos – agregação e dispersão (JONES, 2002).

A aglomeração envolve a associação de partículas para formar grupos (clusters), e depende de duas influências distintas: (1) as partículas devem mover-se de modo que a colisão ocorra, e (2) partículas que se repelem umas às outras são ditas serem estáveis, desde que não formem agregados. Quase todo sistema particulado envolve em maior ou menor grau partículas que são de algum modo agregados de partículas menores do sistema. Na medida em que as partículas sofrem aglomeração, a distribuição de tamanho de partículas pode mudar dramaticamente, dependendo da natureza fractal da estrutura do agregado (O'BRIEN, 2003).

Segundo TAVARE (1995), a equação de momentos pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial t} + \nabla \circ (\mathbf{v}_e \mu_j) = r_0^j \cdot B_0 + j \cdot G \cdot \mu_{j-1} + \bar{B} - \bar{D}, j = 0, 1, 2... \quad (2.22)$$

onde  $\bar{B}$  e  $\bar{D}$  representam as taxas de surgimento e desaparecimento de cristais em função do tamanho devido à aglomeração.

SECKLER (1994), a partir do modelo de balanço populacional proposto por HULBURT e KATZ (1964) e do trabalho de HOUNSLOW et al. (1988), propõe uma taxa de aglomeração baseada no método dos momentos:

$$\bar{B}_{ag,j}(t) - \bar{D}_{ag,j}(t) = -\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{j}{3}\right) \cdot \beta \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_j(t), j = 0, 1, 2... \quad (2.23)$$

onde  $\beta$  é o kernel de aglomeração.

Por sua vez, o *kernel* de aglomeração pode ser dependente ou independente do tamanho dos cristais (O'BRIEN, 2003; JONES, 2002; SECKLER, 1994).

Artigos que estudam a aglomeração associada à cristalização (especialmente quando se trata de processos em batelada com produtos orgânicos) são mais ou menos raros. Algumas exceções são o artigo de BRAUN et al. (2004) e o artigo de COSTA et al. (2005). No primeiro, é identificado um produto cujo "crescimento aparente" é resultado principalmente de nucleação e aglomeração (e define-se que aglomeração tem cementação, agregação tem fraca

união). Há uma modelagem sofisticada (Derjaguin, Landau, Vervey e Overbeek, DLVO) em que se consideram forças entre partículas. O cálculo é feito via Parsival (programa comercial de cálculo de sistemas particulados). Chega-se à conclusão que para obter partículas maiores é necessário dissipar menos energia por meio de um *jet crystallizer* – cristalizador com tubo concêntrico no qual a agitação é feita por injeção de ar. No artigo de COSTA et al. (2005), descreve-se a modelagem matemática do processo de cristalização em batelada com semeadura por resfriamento do ácido adípico. Os pontos fortes do artigo são a modelagem complexa que leva em conta a aglomeração e usa o balanço populacional, e a revisão de literatura consistente. O ponto fraco é a ausência de dados experimentais para comparação; há apenas a comparação de duas simulações de autores diferentes.

### **2.6.2. Modelagem e otimização de parâmetros por meio do método dos momentos**

A otimização dos parâmetros cinéticos da cristalização de um determinado sistema é imprescindível à modelagem fenomenológica do processo. NÝVLT (1989) descreveu um método relativamente simples para determinação das constantes cinéticas (de nucleação e crescimento) baseado em um único experimento em batelada, no qual a supersaturação é monitorada pelas medidas do índice de refração (não afetado pela presença de sólidos) e da temperatura e a distribuição de tamanho do produto é medida. O autor chamou atenção ao fato de que por se tratar de um experimento politérmico (30-60 °C) a variação das constantes cinéticas com a temperatura deveria ser levada em conta e propôs um equacionamento para a determinação dos valores médios das constantes cinéticas.

ROHANI e BOURNE determinaram os parâmetros cinéticos de nucleação e crescimento (dependente e independente do tamanho dos cristais) da cristalização em batelada com semeadura de sulfato de potássio em água, sulfato de potássio e alumínio em água e hexa-metil-n-tetra-metil-amina (HMT) em etanol, metanol, e

2-propanol e água. A determinação dos parâmetros cinéticos foi feita pela minimização do erro quadrático entre os valores medidos e modelados (pelo método dos momentos) da curva de supersaturação ao longo do tempo. O erro entre os tamanhos médios e os coeficientes de variação finais experimentais e modelados ficou entre 10 e 20% para todos os casos.

QIU e RASMUSON estudaram a cristalização (nucleação secundária e crescimento) e a dissolução do ácido succínico determinando os parâmetros por diferentes métodos (1990, 1991, 1994). No último trabalho, descreve-se detalhadamente a obtenção de cinéticas de cristalização (nucleação e crescimento) com semeadura, medindo a concentração (por densidade) ao longo do tempo. O produto final era medido por peneira. O erro médio do tamanho predito foi de 10% e de 15% no coeficiente de variação da distribuição final medida por peneiramento. Os autores observaram que os experimentos nos quais predominou a população nucleada (pouca semente) foram bem previstos (com o erro médio de 10% no tamanho médio), enquanto que os experimentos com população semeada predominante não foram previstos “satisfatoriamente”. No trabalho anterior de QIU e RASMUSON (1991), as medidas experimentais de concentração em função do tempo e a distribuição de tamanho do produto eram aproximadas por polinômios, os quais eram utilizados na avaliação dos parâmetros cinéticos de nucleação e crescimento e, nesse caso, partes significativas dos dados experimentais tinham de ser excluídos porque resultados não realísticos seriam produzidos em caso contrário. A otimização dos parâmetros (os parâmetros cinéticos não tinham dependência com a temperatura) foi feita pela minimização do erro quadrático entre as curvas experimental e teórica da concentração e da temperatura com o tempo. O erro foi de cerca de 20% para o tamanho médio final e de cerca de 10% para o coeficiente de variação da DTC final. No primeiro estudo, QIU e RASMUSON (1990) determinaram os parâmetros da velocidade de crescimento a partir de ensaios de desupersaturação, no qual se mostrou que o ajuste polinomial pode distorcer informações relevantes. Neste trabalho, os autores apresentaram os erros dos parâmetros estimados mas não

apresenta o erro da utilização dos parâmetros estimados da determinação do tamanho médio final, por exemplo.

Trabalhando com o sistema de nitrato de potássio em água, em cristalização em batelada semeada por resfriamento, MILLER e RAWLINGS (1994) determinaram as cinéticas de nucleação secundária e crescimento e observaram um aumento de até 48% do tamanho médio do produto quando se comparam ensaios com o resfriamento ideal calculado a partir dos parâmetros obtidos e com o resfriamento natural. Os parâmetros foram obtidos pela minimização do erro quadrático entre as curvas experimental e simulada da concentração e da transmitância (associada à área total dos cristais). Os autores destacaram que a quantidade semeada é um parâmetro importante para a determinação dos parâmetros cinéticos – pouca semente permitiria que se obtivesse mais informações a respeito da nucleação secundária do sistema. O erro encontrado a partir dos parâmetros obtidos foi de 2% no tamanho médio e de 30% no coeficiente de variação, este atribuído a aglomeração dos cristais do produto seco, cuja distribuição foi medida por peneiramento. MATHEWS et al. (1996) utilizaram como única medida de monitoramento a transmitância relacionada com a área total dos cristais (segundo momento). Os autores trabalharam com dois sistemas – nitrato de potássio em água e um soluto orgânico em heptano – chegando a um erro em torno de 20% no tamanho médio final para o nitrato de potássio. A causa do erro foi atribuída ao hábito aculeiforme dos cristais de nitrato de potássio. A cristalização ocorreu em uma faixa muito estreita de temperatura, entre 32 e 28 °C. Os resultados do outro sistema não são apresentados. O resultado final do trabalho foi uma curva ótima de resfriamento que aumentaria em 48% o tamanho médio final do cristal em relação ao resfriamento natural. MATHEWS e RAWLINGS (1998) apresentaram a cristalização em batelada com semeadura de um fotoquímico produzido pela Eastman Kodak. Não houve classificação da semente, assumiu-se um decaimento linear da densidade populacional de zero ao tamanho máximo, onde o tamanho máximo foi determinado por MEV. As sementes não foram classificadas em tamanho porque “a separação mecânica não era prática dados o tamanho

pequeno e a forma de agulha dos cristais”. Todos os ensaios de otimização foram realizados em um intervalo de 5,5°C (de 24 a 18,5°C). Não houve indicação no artigo do erro de modelagem. O objetivo do controle foi o tempo de filtração do produto final em um teste padrão, que resultou em diminuição de 25% no tempo de filtração para a curva ótima de resfriamento (que manteve a supersaturação constante) com a maior carga de sementes.

TOGKALIDOU et al. (2004) utilizaram ATR-FTIR para monitorar a concentração da solução e FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) para monitorar a distribuição de comprimento de corda ao longo do ensaio. Além disso utilizou-se o PVM (*Particle and Vision Measurement*), um analisador de imagens *in situ* da empresa Lasentec (EUA). O analisador de imagens permitiria modelamentos que consideram duas dimensões características do cristal. Entretanto, foram apresentadas somente as medidas de tamanho derivadas do FBRM também da Lasentec e, em relação a esses valores a discrepância dos resultados de modelagem chegou a 40%. Foram considerados somente crescimento e nucleação secundária na modelagem, enquanto que a agregação observada serviu apenas para justificar os erros de modelagem e monitoramento.

Em todos os trabalhos citados, um mesmo procedimento se repete:

- modelar o sistema descrevendo a variação de uma determinada propriedade (área total dos cristais, concentração, temperatura etc.) monitorada ao longo do processo;
- minimizar a soma dos erros quadráticos (soma dos quadrados da diferença entre o valor experimental e o valor teórico/modelado) pela variação dos parâmetros cinéticos;
- avaliar a eficiência da otimização pela diferença entre as propriedades (tamanho médio, coeficiente de variação) do produto final experimental e o modelado.

A partir do método dos momentos, pode-se modelar o processo e, eventualmente, otimizar os parâmetros cinéticos por minimização do erro

quadrático. Muitos estudos foram feitos na tentativa de determinar qual o método numérico mais adequado para se obter essa otimização (RAWLINGS et al., 1992; RAWLINGS et al., 1993). Neste trabalho, a modelagem e a otimização dos parâmetros foi feita no programa Microsoft Excel, utilizando a ferramenta solver desse programa para a otimização dos parâmetros. Os passos da modelagem e otimização são:

1. Calcular a variação da temperatura do sistema segundo uma equação como a (2.24) no caso de uma simples modelagem, ou utilizar os valores medidos durante o experimento, no caso da otimização dos parâmetros:

$$T_i = T_{i-1} + \left. \frac{dT}{dt} \right|_i \cdot \Delta t \quad (2.24)$$

2. Calcular a solubilidade segundo uma equação que dependa exclusivamente da temperatura do sistema (2.25). A equação da solubilidade deve ser previamente conhecida

$$C^* = f(T_i) \quad (2.25)$$

3. Calcular a supersaturação do sistema naquele ponto segundo a equação (2.26):

$$\Delta C_i = C_i - C^* \quad (2.26)$$

No instante inicial ( $i = 0$ ),  $C_i$  é a concentração inicial do sistema (o instante inicial é o instante em que se faz a sementeira). Para  $i \neq 0$ ,  $C_i$  é descrita segundo a equação (2.27):

$$C_i = C_{i-1} + \left. \frac{dC}{dt} \right|_{i-1} \cdot \Delta t = C_{i-1} - \frac{\rho_c \cdot k_v}{m_{\text{solvente}}} \cdot (3 \cdot (G \cdot \mu_2)_{i-1} + (B_0)_{i-1} \cdot L_N^3) \cdot \Delta t \quad (2.27)$$

4. Calcular a velocidade de crescimento e a taxa de nucleação:

$$B_i^0 = k_N \Delta C_i^n \quad (2.28)$$

$$G = k_G \Delta C_i^g \quad (2.29)$$

5. Calcular os momentos do sistema

$$\mu_{j,j} = \mu_{j,j-1} + (j \cdot G \cdot \mu_{j,j-1} + B \cdot r_0^j) \cdot \Delta t, \quad j = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \quad (2.30)$$

onde  $\mu_{j,0}$  são os momentos iniciais, calculados a partir da distribuição de tamanho da semente utilizada. Para os casos em que se considera a existência de aglomeração a equação (2.30) é modificada pelas equações (2.22) e (2.23).

6. Calcular o tamanho médio e o coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristal:

$$L_{4,3} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \Big|_i \quad (2.31)$$

$$CV = \frac{\mu_4 \cdot \mu_2}{\mu_3^2} \Big|_i \quad (2.32)$$

7. Calcular o erro quadrático no instante  $i$ :

$$(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{teo}})^2 \quad (2.33)$$

onde  $y_i^{\text{exp}}$  é a propriedade monitorada (concentração ou segundo momento, neste trabalho) naquele instante e  $y_i^{\text{teo}}$  é a mesma propriedade calculada para aquele instante segundo os parâmetros  $k_g$ ,  $k_N$ ,  $n$ ,  $g$  (e  $\beta$  – *kernel* de aglomeração – nos casos em que se considerava a existência de aglomeração).

Cada equação apresentada nesta seqüência ocupa uma coluna do arquivo em Excel, e as linhas são cada instante do experimento. A soma das linhas da coluna da equação (2.33) é minimizada utilizando a ferramenta *Solver* variando os parâmetros cinéticos do sistema.

A resolução utilizando o Solver não é imediata. Utilizando um dos ensaios do conjunto (de uma determinada escala), minimiza-se o somatório dos erros quadráticos variando todos os parâmetros de nucleação e crescimento simultaneamente até que se obtenha um ajuste visualmente adequado, que significa que as curvas dos valores experimental e teórico estejam próximas. Em seguida tenta-se uma nova minimização variando cada um dos parâmetros

individualmente e, em seguida, faz-se uma nova minimização considerando todos os parâmetros. Esse procedimento busca obter o erro mínimo global.

Após a minimização do somatório dos erros quadráticos da propriedade monitorada (segundo momento ou concentração da solução), é feita a minimização do erro do tamanho final variando a constante de nucleação para os ensaios sem aglomeração, e a constante de nucleação e o *kernel* de aglomeração para os ensaios com aglomeração. Para os outros ensaios daquele conjunto são utilizados os mesmos parâmetros de crescimento (constante  $k_g^0$ , energia de ativação  $E_g$  e ordem de crescimento  $g$ ) e a mesma ordem de nucleação  $n$ , variando apenas a constante de nucleação e o *kernel* de aglomeração, quando for o caso.

Nunca foi possível fazer um ajuste único, minimizando um erro global que considerasse o somatório dos erros quadráticos, o erro no tamanho médio do produto e o erro no balanço de massa. Nesses casos, o cálculo do *Solver* sempre resultava em erro.

O erro do coeficiente de variação CV do produto foi considerado apenas para avaliar o desempenho da cinética obtida, não tendo sido utilizado para a otimização dos parâmetros cinéticos.

## 2.7. Monitoramento de Sistemas de Cristalização

O monitoramento de sistemas de cristalização pode ser feito por meio do monitoramento da suspensão, da solução ou dos cristais em suspensão. O monitoramento da suspensão significa o acompanhamento de propriedades que são comuns à solução e aos cristais em suspensão, como a temperatura do reator, ou de propriedades que são resultados das propriedades da solução e dos cristais, como a densidade ou a viscosidade da suspensão.

Da mesma forma, há propriedades exclusivas da solução, como índice de refração e condutividade, e propriedades dos cristais em suspensão, como distribuição de tamanho e forma. Nos processos em batelada, o controle

adequado do processo geralmente passa por uma curva de resfriamento baseada no modelo. Para esses casos, há necessariamente uma etapa de estimativa dos parâmetros do modelo baseada no monitoramento do sistema.

### **2.7.1. Monitoramento da Solução**

O monitoramento da solução significa o monitoramento da concentração do soluto, da concentração de uma impureza ou de ambos. A medida direta de concentração na solução não é possível, sendo esta feita pelo monitoramento de alguma propriedade da solução relacionada com a concentração. A definição de qual propriedade monitorar define a priori as vantagens e limitações do método.

A absorvância de ultravioleta (UV) é bastante usada em sistemas de cristalização de proteína (JUDGE et al., 1995; JUDGE et al., 1998; HU et al., 2001). A absorvância a 280 nm é, no entanto, limitada pela validade da lei de Beer-Lambert e para sistemas concentrados não tem acuidade. A medida de concentração por absorvância a 280 nm pode também sofrer influência da presença de material particulado (GEHLE e SCHÜGERL, 1984).

NÝVLT (1989) monitorou a supersaturação pelas medidas off-line (amostragem periódica) do índice de refração (não afetado pela presença de sólidos) e da temperatura. ROHANI et al. (1990) e ROHANI e BOURNE (1990) monitoraram a concentração da solução por medidas off-line da densidade da solução. QIU e RASMUSON (1990, 1991, 1994) utilizaram o mesmo método. RAWLINGS e WITKOWSKI (1992) citam a densitometria como método para medir a concentração, mas admitem que a medição on-line é difícil. MILLER e RAWLINGS (1994) mediram a concentração da solução pela medida da densidade pela amostragem direta do reator com uma peneira para reter sólidos.

Em artigo de 1996, UUSI-PENTTILÄ e BERGLUND apresentaram a técnica de monitoramento da concentração da solução por espectroscopia de fluorescência, que apresenta a vantagem de poder monitorar a concentração do soluto em um sistema de três componentes (solução aquosa de lisina, na qual a lisina é precipitada pela adição de etil-l-lactato).

TEBBUTT et al. (1999) aplicaram ultra-som no monitoramento da cristalização em batelada do sulfato de cobre (II). O método funciona bem para detecção da nucleação, mas os autores reportam a ocorrência de incrustação em função da fonte de ultra-som. A conclusão do trabalho é a de que é possível monitorar a nucleação e o crescimento com a medida de ultra-som. No trabalho foi usada a medida de densitometria para comparação das medidas de concentração.

LANG et al. (2000) descreveram a cristalização de uma solução concentrada (80%), onde ocorre o que se chama no artigo de “heat-up crystallization”, ou seja, há uma liberação de calor que o meio de resfriamento não consegue retirar; a incrustação também é crítica. Em função dessas características, os autores descreveram o processo em função do grau de super-resfriamento, o que permitiu, segundo os autores, monitorar somente as temperatura da camisa e da suspensão. No entanto, não há embasamento termodinâmico descrito no artigo para essa escolha. Por modelagem, conseguiu-se minimizar os problemas e melhorar a DTC (em 50%), sempre em comparação com a situação industrial “sem controle”.

GROEN e ROBERTS (2001) monitoraram in-line a concentração da solução por espectroscopia de ATR-FTIR e a detecção dos cristais por turbidimetria. A combinação das medidas forneceu evidências experimentais diretas para um mecanismo de cristalização envolvendo nucleação na fronteira da fase de uma dispersão formada por separação de fase líquido-líquido em uma água-mãe muito supersaturada. Espectroscopia de ATR-FTIR in-line revelou novos aspectos de processo em escala molecular antes e durante a nucleação e o crescimento cristalino. LEWINER et al. (2002) e TOGKALIDOU et al. (2004) também monitoraram a concentração da solução por ATR-FTIR.

FALCON e BERGLUND (2004) demonstraram que é possível monitorar o processo de cristalização pela variação dos componentes principais dos espectros de Raman, o que representa um avanço na correlação dos espectros (de Raman, ATR-FTIR etc.) com os valores de concentração. Entretanto, a metodologia só foi

usada para identificar o instante do surgimento dos cristais. Não há análise quantitativa da variação da concentração.

WORLITSCHEK e MAZZOTTI (2004) apresentaram a modelagem e a otimização de cristalização em batelada por resfriamento de paracetamol em etanol, utilizando medidas de densitometria on-line, com a descrição detalhada do aparato utilizado para evitar entupimento e bolhas na linha de amostragem contínua para as medidas de densidade.

QU et al. (2005) monitoraram a cristalização em batelada por resfriamento de uma substância orgânica (C15) em tolueno, utilizando ATR-FTIR para o monitoramento da concentração em solução.

A espectrometria de infravermelho, particularmente a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão atenuada (ATR-FTIR), tem sido largamente empregada para monitorar a concentração da solução em sistemas de cristalização de sais (MA., 2002; PATIENCE, 2002) e moléculas orgânicas (FENG e BERGLUND, 2002; FUJIWARA et al., 2002). A vantagem do ATR-FTIR é a possibilidade de monitorar simultaneamente a concentração de mais de um componente do sistema ou monitorar a evolução da concentração de impurezas no sistema (DERDOUR et al., 2003). As desvantagens são a complexidade na calibração do sinal (diferentes faixas do espectro de infravermelho podem ser utilizadas, o que leva à necessidade de utilizar análise por multicomponentes) e a possibilidade de *clusters* de tamanhos com mesma ordem de grandeza do sinal de medida interferirem na medida.

### **2.7.2. Monitoramento da Suspensão**

RANDOLPH, em patente de 1981, propôs um aparato e método de controle baseado no monitoramento constante distribuição de tamanho dos cristais finos amostrados em uma região de baixa concentração de sólidos, da qual os cristais maiores eram removidos pela retenção em uma peneira. JAGER et al. (1992) ressaltaram a dificuldade em medir tamanho de cristal, tentando solucionar esse problema com um sistema de amostragem e diluição para a medida on-line por

espalhamento de luz. RAWLINGS e WITKOWSKI (1992) citam a o espalhamento de luz como método para medir a DTC, mas admitem que a medição on-line é difícil. Artigos já citados, como os de ROHANI (1990a, 1990b) e de QIU e RASMUSON (1990, 1991, 1994) não monitoravam a suspensão, medindo a DTC final do produto, ou amostravam periodicamente medindo a DTC off-line.

RAWLINGS et al. (1993) citam o espalhamento de luz, a turbidez e o processamento de imagens digitais como técnicas possíveis para o monitoramento dinâmico da distribuição de tamanho de cristal. Entretanto, no mesmo artigo, são apresentadas as limitações da técnica de espalhamento de luz – a necessidade de trabalhar com soluções diluídas e a possibilidade de haver erros no resultado para cristais aculeiformes – e da técnica de processamento de imagens digitais – o desafio de obter imagens de qualidade representativas da distribuição de cristais em suspensão e a compensação de falhas nas imagens. A turbidez é definida pela lei de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(\tau \cdot \ell) \quad (2.34)$$

$$\tau = \int_0^{\infty} n(L)A_p(L)Q(L)dL \quad (2.35)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz não difratada que passa por uma suspensão de cristais,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $\tau$  é a turbidez da suspensão,  $\ell$  é a largura da célula de fluxo,  $n(L)$  é a densidade populacional,  $A_p(L)$  é a área projetada por um cristal de dimensão característica  $L$ ,  $Q(L)$  é o fator de eficiência de extinção que vale 2 para qualquer  $L$  se a difração de Fraunhofer for assumida como fenômeno de espalhamento de luz dominante.

Para o caso de partículas não esféricas, a equação (2.35) pode ser reescrita:

$$\tau = \int_0^{\infty} n(L) \left( \frac{1}{4} \right) (k_a 6L^2) dL = 3k_a \int_0^{\infty} n(L)L^2 dL \quad (2.36)$$

onde  $k_a$  é o fator de forma superficial (a razão entre a área de um cristal de tamanho  $L$  e a área de um cubo de lado  $L$ ).

Portanto, haveria uma relação proporcional direta entre a turbidez e o segundo momento da distribuição de tamanho de cristal.

MILLER e RAWLINGS (1994) mediram a transmitância com espalhamento de luz com amostragem direta sem diluição, associando-a à área total dos cristais. MATHEWS et al. (1996) utilizaram como única medida de monitoramento a transmitância relacionada com a área total dos cristais (segundo momento). Os autores trabalharam com dois sistemas – nitrato de potássio em água e um soluto orgânico em heptano.

MORENO et al. (2000) apresentam o monitoramento da turbidez da suspensão (baseado na espectroscopia de correlação de fótons, ou espalhamento de luz dinâmica) como uma alternativa viável à predição da cristalização de proteínas.

MA (2002) utilizou em sua tese de doutorado a medida da distribuição de comprimento de corda (Lasentec FBRM) e o processamento de imagens digitais (Lasentec PVM – *particle and vision measurement*) no monitoramento dos cristais em suspensão na cristalização em batelada de di-hidrogênio fosfato de potássio (KDP). No entanto, ele considera que o sinal do FBRM pode ser convertido em distribuição de tamanho de cristal (diâmetro da esfera equivalente) por uma normalização ponderada.

PATIENCE (2002) utilizou um colorímetro para monitorar a transmitância da suspensão, associando a turbidez ao segundo momento da distribuição dos cristais; um microscópio Olympus BX60 com aumento de 4X, associado a uma câmera Hitachi HV-C20 com aumento de 2X (resultando em um aumento total de 8X), acoplada a um PC capturando imagens digitais pelo software Image Pro Plus da Media Cybernetics de uma célula de fluxo que bombeava continuamente uma corrente de 50 mL/min do cristalizador. Pelo processamento de imagens digitais foi feito o controle da mudança de hábito de clorato de sódio pela adição de

contaminante. A medida de turbidez foi usada no monitoramento da cristalização de para-xileno.

LECAPTAIN e BERGLUND (1999) apresentam a técnica de geração de segundo harmônico (SHG), conversão de dois fótons de frequência  $\omega$  em um fóton de frequência  $2\omega$  pela interação do dipolo do pulso de laser com o dipolo da solução, como uma alternativa aos métodos baseados no espalhamento, difração ou reflexão da luz que seriam, segundo eles, propensos à interferência de sujeira, bolhas de ar ou mudanças na consistência da solução. No entanto, a SHG ainda não é uma alternativa comercialmente viável.

CHIANESE (2003) cita entre as técnicas disponíveis para o monitoramento *in situ* dos cristais em suspensão:

- a atenuação ultrasônica, que seria capaz de trabalhar com uma concentração de sólidos de até 60%, tem modelos de duas marcas disponíveis comercialmente (Malvern e Simpatec) e segundo trabalhos citados pelo autor apresenta bons resultados para distribuições mono-modais e algumas discrepâncias para distribuições bi-modais;
- *in-line back scatter probe*, baseada na reflexão e retro-espalhamento de um feixe de laser, está disponível em dois instrumentos – *Focused Beam Reflectance Measurement* (FBRM) da Lasentec e 3D ORM da MTS, e mede a distribuição de comprimento de corda das partículas em suspensão, e não o diâmetro da esfera equivalente, o que dificulta a inferência da distribuição de tamanho de partícula por essa técnica;
- turbidímetro, que é baseado no princípio de que a turbidez da suspensão é proporcional à área projetada das partículas.

PATIENCE et al. (2004) monitoraram os cristais por análise de imagens in-line (PVM, da Lasentec). TOGKALIDOU et al. (2004) utilizaram a reflexão de laser (Lasentec FBRM) para monitorar a distribuição de comprimento de corda ao longo do ensaio. Além disso utilizou-se o PVM, um analisador de imagens *in situ* da Lasentec. O analisador de imagens permitir modelamentos que consideram duas

dimensões características do cristal. Entretanto, são apresentadas somente as medidas de tamanho derivadas do FBRM da Lasentec e, em relação a esses valores a discrepância dos resultados de modelagem chega a 40%. WORLITSCHEK e MAZZOTTI (2004) apresentaram a modelagem e a otimização de cristalização em batelada por resfriamento de paracetamol em etanol, utilizando medidas de FBRM *in-line*. Não há apresentação dos dados numéricos de comparação entre a modelagem e os dados experimentais de tamanho final, mas os gráficos apresentados sugerem que a conversão dos dados do FBRM é satisfatória.

LYALL et al. (2004) apresentaram a espectroscopia de atenuação de ultrassom como alternativa à turbidez para o monitoramento de processos de cristalização de sistemas cuja solução apresenta coloração intensa. Segundo a metodologia usada, foi possível avaliar corretamente a ordem da nucleação, mas há dúvidas quanto à capacidade de medir corretamente a concentração e a DTC. Segundo os autores, há limitação do aparelho em função de incrustação intrínseca ao princípio de funcionamento.

QU et al. (2005) monitoraram a cristalização em batelada por resfriamento de uma substância orgânica (C15) em tolueno, utilizando e reflexão de laser (MTS) *in-line* pra monitorar a DTC. Observou-se que o MTS é sensível à nucleação e que para bateladas semeadas há um aumento drástico na contagem do aparelho, que sugere uma criação inicial de um grande número de pequenos núcleos no início da batelada.

## 2.8. Pentaeritritol

O pentaeritritol, 2,2-bis-(hidroxi-metil)-1,3-propanodiol,  $C(CH_2OH)_4$ , foi descoberto por Tollens em 1882 quando uma solução de formaldeído contendo algum acetaldeído foi misturado e armazenado com hidróxido de bário. Usualmente o nome pentaeritritol refere-se à molécula de monopentaeritritol, ou a

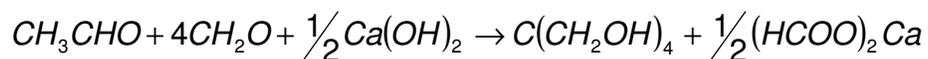
uma mistura de monopentaeritritol com outras moléculas, onde a molécula de monopentaeritritol seja a substância predominante.

O pentaeritritol é um poliol usado na fabricação de PETN (tetra-nitrato de pentaeritritol), resinas alquídicas, vernizes, estabilizadores de PVC, ésteres de tall oils, antioxidantes de olefinas, e tri-acrilato de pentaeritritol. É um álcool com quatro grupos hidroxilas, sólido, sem odor, branco, cristalino. O pentaeritritol cristaliza em um sistema tetragonal que se converte a um sistema cúbico entre 180 e 190 °C. Seu ponto de fusão é de 260,5 °C e ponto de ebulição de 276 °C a 30 mm Hg (ULLMANN'S, 2002). Sua massa molecular é de 136,15 e sua solubilidade é de 7 gramas por 100 gramas de água a 25 °C e de 77 gramas por 100 gramas de água a 97 °C. É também conhecido com os nomes de Hercules P, THME, PETP, pentaeritrito, Pentek, Hercules Aqualon PE-200. Seu número CAS é [115-77-5] e sua estrutura molecular está apresentada na Figura 2.1 (ULLMANN'S, 2002; WIKIPEDIA, 2006).



Figura 2.1 Representação esquemática da molécula de monopentaeritritol.

Pode ser preparado pela condensação de acetaldeído e formaldeído em ambiente básico. O processo ocorre por sucessivas condensações aldólicas seguidas de uma reação de Cannizzaro. O produto contém di-pentaeritritol e tri-pentaeritritol como impurezas (Wikipedia, 2006).



A produção de pentaeritritol está descrita com mais detalhes no Ullmann's (2002). O pentaeritritol é preparado pela reação de acetaldeído com formaldeído em meio alcalino. A reação de aldol resulta no reposicionamento dos três átomos de  $\alpha$ -hidrogênio, levando a tri-metilol-acetaldeído (pentaeritrose), que é reduzida a pentaeritritol pelo formaldeído de excesso na presença de base (hidróxido de sódio ou cálcio). A conversão é aproximadamente 90%. A hidrogenação

catalítica, que evitaria os sub-produtos de formato, não é praticável. Homólogos mais altos de pentaeritritol com a fórmula geral

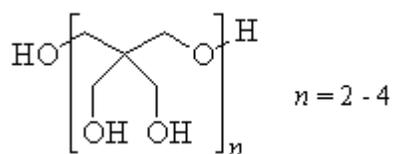


Figura 2.2 Representação esquemática das moléculas de homólogos mais altos de pentaeritritol.

são sub-produtos da produção de pentaeritritol. O produto com  $n$  igual a dois, conhecido como di-pentaeritritol, é o contaminante primário. Para minimizar sua formação, é necessário aumentar a razão de formaldeído para acetaldeído, além da razão estequiométrica de 4:1. Além disso, certas quantidades de formaldeído acetals são formadas. Estão descritos processos para produção de pentaeritritol tanto em batelada quanto contínuos.

Para isolar o produto, a solução aquosa da reação é primeiramente purificada do excesso de formaldeído e da maior parte da água pela destilação sob pressão. Após concentração adicional, geralmente sob vácuo, o pentaeritritol bruto cristaliza. A água-mãe contém o formato de sódio, além de pentaeritritol residual. Separação do formato, reciclagem do pentaeritritol residual, e eliminação do efluente aquoso ocorrem em etapas subseqüentes do processo. O pentaeritritol bruto é purificado pela recristalização em água após tratamento com carvão ativado. Usando cal hidratada, o processo é revertido; primeiro formato de calico separa por causa da sua baixa solubilidade, a água-mãe então contém o pentaeritritol dissolvido. Íons  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$  residuais podem ser removidos por resinas de troca iônica. O efluente contém uma certa quantidade de pentaeritritol dissolvida que pode ser recuperada (Ullmann's, 2002).

A produção de PETN (tetra-nitrato de pentaeritritol, também conhecido como Pentrito) pode ser considerada o uso mais nobre do pentaeritritol. O PETN é um dos explosivos mais fortes conhecidos, como fator de efetividade relativa (fator R.E.) de 1,66. É mais sensível ao choque ou a fricção do que o tri-nitrotolueno

(TNT), e nunca é usado sozinho como detonador. PETN é também usado como vasodilatador. O remédio para doenças coronárias "Lentonitrat" é PETN puro. Tall oil, ou talol, esterificado com pentaeritritol é usado como composto de adesivos e vernizes base óleo (Wikipedia, 2006).

Em 1998, a capacidade de produção mundial era estimada em 360 mil toneladas, 71 mil das quais nos EUA, 120 mil na Europa, 27 mil no Japão e 25 mil toneladas no Canadá. Produtores menores estão localizados em muitos outros países. Os principais fabricantes são Perstorp, Hoechst-Celanese, e Degussa-Hüls. O mercado total de pentaeritritol tem um crescimento esperado de 1,5 a 2% por ano (Ullmann's, 2002).

No Brasil, o único fabricante de pentaeritritol, segundo a ABIQUIM (associação brasileira de indústrias químicas), é a COPENOR com capacidade de produção de 10 mil toneladas por ano (Relatório de Administração de 2005 – Metanor S.A.).

Os maiores produtores de pentaeritritol dos Estados Unidos são a Celanese, de Bishop, Texas, que produz 75 milhões de libras por ano, a Hercules, de Louisiana, Missouri, que produz 48 milhões de libras por ano, e a Perstorp Polyols, de Toledo, Ohio, que produz 75 milhões de libras por ano. A produção comercial é a partir de formaldeído e acetaldeído. A produção geralmente inclui três graus de pentaeritritol: mono (97-98 por cento, com impurezas de di- e tri-pentaeritritol), técnico (88 por cento, com 8-10 por cento de di-pentaeritritol, e restante de tri-) e nitrato (98-99 por cento, com impurezas de di- e tri-pentaeritritol).

Monopentaeritritol e pentaeritritol técnico respondem por 85 a 90 por cento das vendas nos EUA. A demanda do produto nos EUA, definida como a produção mais a quantidade importada menos a quantidade exportada foi de 150 e 136 milhões de libras em 2001 e 2002, respectivamente. Estima-se uma demanda de 140 milhões de libras em 2006. O crescimento da demanda de pentaeritritol foi de 0,1% por ano entre 1997 e 2002, e tem sido de 0,9% a partir de 2003. O preço do pentaeritritol técnico oscilou entre US\$ 1,06 e US\$ 1,16 por libra (bags, preço fob) entre 1997 e 2002, e tem-se mantido entre US\$ 1,13 e 1,16 desde então.

O uso predominante do pentaeritritol nos EUA é em resinas alquílicas (60%). Outros usos são como éster de neopoliol para lubrificante (16%), éster de talol (11%), PETN (4%), como tintas de uretano, retardantes de chama de tintas, estabilizantes de PVC, antioxidantes de olefinas e triacrilato de pentaeritritol (9%).

O consumo de pentaeritritol em ésteres de neopoliol para lubrificantes sintéticos tem crescido a uma taxa anual de 4%. Ésteres de neopoliol são usados como substitutos dos CFCs em sistemas de refrigeração não-automotivos. São usado também como lubrificantes para motores de turbinas de avião, e motores automotivos a gasolina e a diesel, e pequenos motores de dois ciclos usados em veículos de recreação. Entretanto, o maior uso do pentaeritritol é como carga de resinas alquílicas, nas quais compete com a glicerina, cujo preço tem diminuído nos últimos anos. As resinas alquílicas têm perdido mercado para tintas de base água em função das crescentes restrições ambientais envolvendo a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC). Prevê-se que a demanda por resinas alquílicas diminuirá cerca de 0,5% ao ano (Chemprofile, 2006).

CHIANESE et al. estudaram a solubilidade e a cinética de nucleação primária (1995a), e a cinética de crescimento do pentaeritritol (1995b). No primeiro trabalho, a solubilidade e a cinética de nucleação primária foram estudadas para soluções aquosas de pentaeritritol a 98% e 94% de pureza na faixa de 20 a 80 °C, além do efeito da adição de 1% de formaldeído ou 2% de ácido fórmico. Foi observado que a solubilidade aumenta com a adição das impurezas enquanto que a taxa de nucleação diminui. A taxa de nucleação aumenta com o aumento da temperatura e a hipótese é a de que as impurezas são adsorvidas mais fortemente a baixas temperaturas, o que inibiria o crescimento dos agregados que dão origem aos núcleos. A largura da zona metaestável variou de 7,5 a 15 °C com a diminuição da temperatura para o pentaeritritol, com valores aumentando para 10 a 20 °C com a adição das impurezas. A taxa de nucleação primária foi estudada pela variação da largura da zona metaestável com a variação da taxa de resfriamento segundo método proposto por NÝVLT (1968).

No segundo trabalho, CHIANESE et al. (1995b) estudaram as cinéticas de crescimento do pentaeritritol em batelada e em modo contínuo. Observou-se que a velocidade de crescimento é menor para as operações em batelada e atribuiu-se a razão à incorporação das impurezas à superfície dos cristais. Os métodos utilizados foram o MSMPR em duas temperaturas – 30 e 60 °C – e a des supersaturação a 30°C pela adição de sementes por 1h. As cinéticas de crescimento obtidas foram  $3,33 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta C^2$  a 30°C e  $1,80 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta C^2$  a 60°C para as operações em contínuo com a supersaturação medida como a diferença entre a concentração e a concentração de equilíbrio medidas em quilo de soluto por quilo de solução. Para as operações em batelada, a cinética obtida foi  $K_G \cdot \Delta C^2$ , onde  $K_G$  valia  $9,49 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para soluções puras,  $3,58 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para soluções com 1% de formaldeído e  $4,47 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para soluções com 2% de ácido fórmico.

Ó MEADHRA et al. (1996) trabalhando em um cristalizador *draft tube* de 22 L contínuo a 50°C obtiveram as expressões cinéticas para a velocidade de crescimento e para a nucleação secundária. Entretanto, a expressão cinética para a velocidade de crescimento obtida é diferente da forma geralmente utilizada, apresentada na equação 2.13. A expressão apresentada nesse artigo tem cinco parâmetros e incorpora o atrito dos cristais, que tem um efeito negativo no crescimento. Os autores não mencionaram a pureza do material utilizado.

CHEON et al. (2005) estudaram as cinéticas de nucleação primária e de crescimento, além da solubilidade do pentaeritritol. Os autores utilizaram pentaeritritol com pureza de 94,26% em massa. Obtiveram uma curva de solubilidade comparável a de outros autores. Obtiveram cinéticas de nucleação primária nas quais a ordem de nucleação variou de 34,93 a 12,52 com o aumento da temperatura de 60 a 90°C. A cinética de crescimento apresentada neste trabalho é de  $2,76 \cdot 10^{-4} \Delta C^2$ , onde  $\Delta C$  é medida como a diferença entre a concentração e a concentração de equilíbrio em grama por grama de solução. A cinética de crescimento foi determinada pela des supersaturação isotérmica.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, descrevem-se os materiais utilizados, a metodologia empregada na determinação do equilíbrio sólido-líquido, e a metodologia empregada nos ensaios de cristalização em batelada por resfriamento em diferentes escalas. Toda a parte experimental foi desenvolvida no Laboratório de Processos Químicos e Produtos do Centro de Tecnologia de Partículas e Processos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (LPP-CTPP-IPT).

#### **3.2 MATERIAIS**

O pentaeritritol utilizado nos ensaios de cristalização foi fornecido pela COPENOR (Companhia Petroquímica do Nordeste), e tem como especificação um teor de pureza mínima de 98%, sendo a principal impureza di-pentaeritritol. Umidade máxima de 0,1% e teor máximo de cinzas de 15 ppm. Além desse, foram utilizados:

- Água destilada
- Filtros de papel Whatman (Inglaterra) nº1440 e nº1441 de 90 e 110 mm de diâmetro
- Balança digital METTLER TOLEDO (Suíça) PG2002-S
- Bomba de vácuo KNF NEUBERGER (Alemanha)

- Banho termostatzado LAUDA (Alemanha) Ecoline RE 120
- Reator de vidro encamisado com 100 mL de volume útil
- Materiais de laboratório: béqueres de diversas graduações, cadinhos, funis, filtro de porcelana, filtro de aço inox, espátula, kitassato, quarteador de amostras, peneiras.

### 3.3 EQUIPAMENTOS

#### 3.3.1 REATOR AUTOMATIZADO LABMAX METTLER TOLEDO

O reator automatizado LabMax da Mettler Toledo (Suíça) é um sistema composto por um reator encamisado e uma unidade eletrônica integradora que permite impor diferentes perfis de resfriamento e aquecimento e diferentes velocidades de agitação, e monitorar propriedades do sistema. Realiza procedimentos pré-determinados pelo operador que planeja sua operação no programa de execução WinRC LM onde também ficam armazenados os dados medidos. O reator LabMax, de volume 600 ml (Figura 3.1), pertence ao LPP-CTPP-IPT e está configurado para monitorar temperatura, turbidez, pH, rotação e torque imposto ao impelidor (medido por uma ponte de Whitestone no rotor do agitador).



Figura 3.1 Reator Automatizado LabMax Mettler Toledo de 600 mL.

Foi feita uma representação esquemática (Figura 3.2) do reator deste sistema, de modo que as principais dimensões e a geometria do vaso pudessem ser visualizadas.

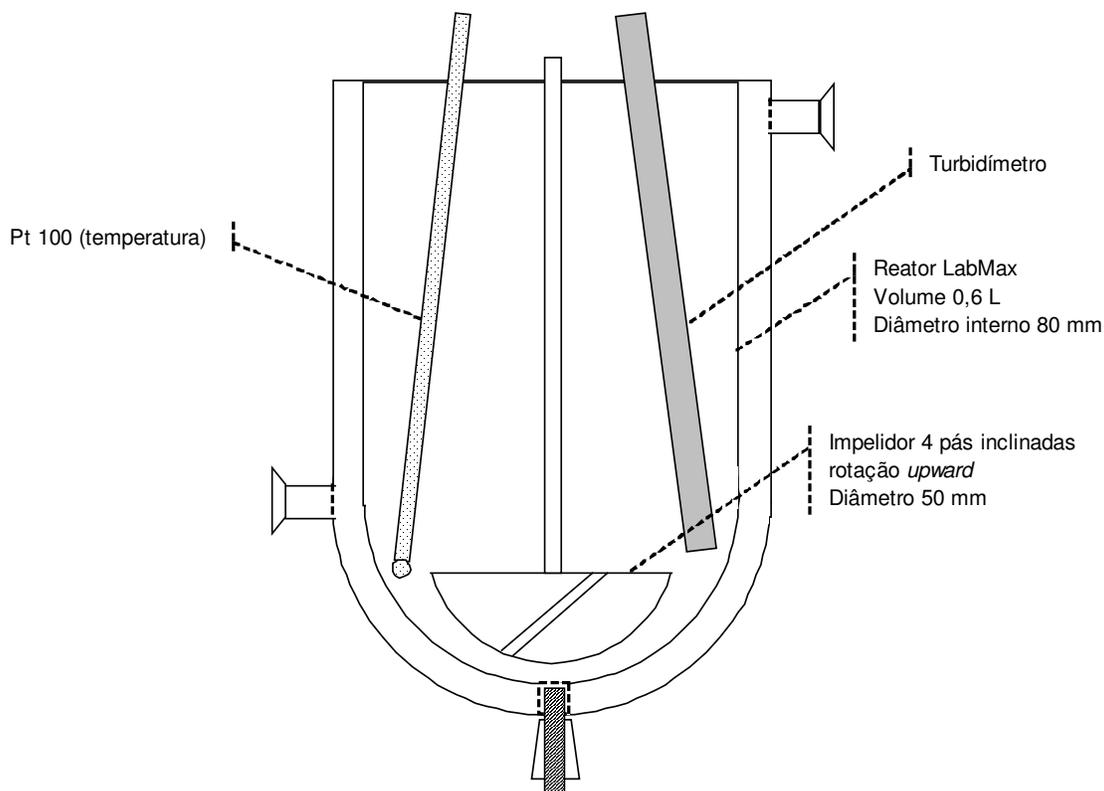


Figura 3.2 Representação esquemática do Reator LabMax de 600 mL com indicação das principais dimensões.

### 3.3.2 REATOR AUTOMATIZADO DE LABORATÓRIO SYSTAG

O reator encamisado automatizado SYSTAG (Alemanha) permite impor diferentes perfis de resfriamento e aquecimento pela circulação de um óleo térmico com auxílio de um banho termostatizado (*Hüber Unistat Tango*, Alemanha) e diferentes velocidades de agitação, e monitorar propriedades do sistema por meio do controlador/integrador Combilab. Realiza procedimentos pré-determinados pelo operador que planeja sua operação no programa de execução SYBAREX onde também ficam armazenados os dados medidos. O reator SYSTAG da Figura 3.3 tem volume de 2000 mL pertence ao LPP-CTPP-IPT. Foi

feita uma representação esquemática do reator (Figura 3.4), de modo que as principais dimensões e a geometria do vaso pudessem ser visualizadas.



Figura 3.3 Reator automatizado SYSTAG de 2000mL.

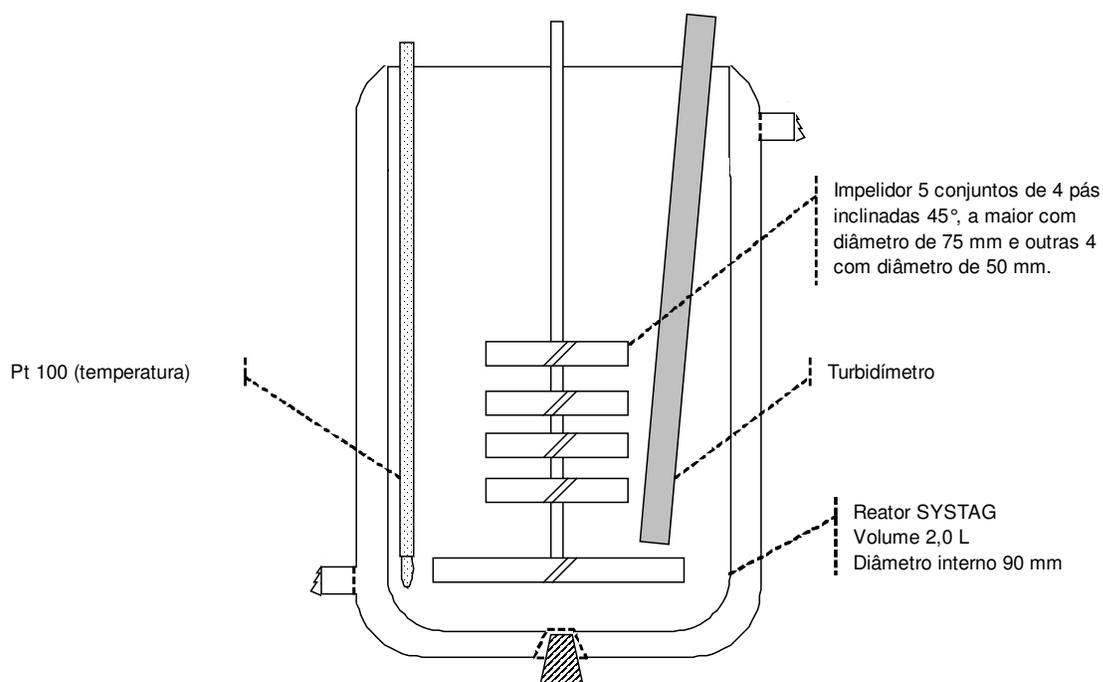


Figura 3.4 Representação esquemática do Reator SYSTAG de 2000 mL, com indicação das principais dimensões.

### 3.3.3. REATOR AUTOMATIZADO IPT-FAPESP

O reator automatizado IPT-Fapesp (Brasil) foi desenvolvido no IPT com recursos da Fapesp através de um projeto PITE com a Rhodia Poliamida e Especialidades, e é composto de um reator encamisado de vidro pintado com tinta preta para que a luz não influencie nas medidas de índice de refração da solução contida nele (Figura 3.5). Nele existem duas aberturas laterais, sem a tinta, para visualização do comportamento da solução dentro do cristalizador durante o processo. Essas aberturas eram mantidas cobertas durante a realização do ensaio. Estão acoplados ao vaso um impelidor (de vidro, do tipo pás inclinadas a 45°, ou de teflon, do tipo âncora), um termopar, um refratômetro (*EMC*, EUA) e um analisador de partículas *in-line* (*Lasentec FBRM*, EUA). Uma máquina de termo-regulação (*Hüber Unistat 385w*, Alemanha) e um controlador (receptor/atuador) também fazem parte do processo. Toda informação coletada é armazenada num computador. Softwares permitem a criação de algoritmos para a regulação térmica do sistema, que também pode ser feita manualmente. Os valores da rotação do agitador, o índice de refração e as temperaturas de entrada e saída da camisa térmica também são registrados no computador. O intervalo de aquisição de dados é determinado pelo operador. O reator IPT-Fapesp tem volume de 9000 mL. Uma representação esquemática do reator (Figura 3.6) foi feita, de modo que as principais dimensões e a geometria do vaso pudessem ser visualizadas.



Figura 3.5 Reator automatizado IPT-Fapesp de 9000 mL.

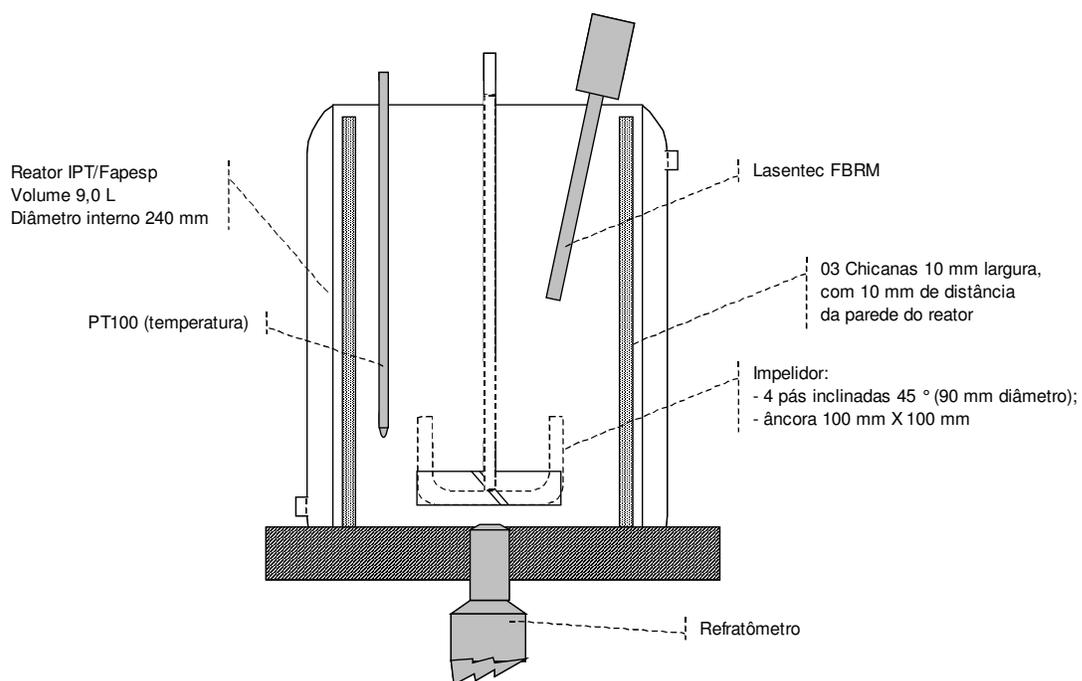


Figura 3.6 Representação esquemática do Reator IPT/Fapesp de 9000 mL, com indicação das principais dimensões.

### **3.3.4 TURBIDÍMETRO DE PROCESSO FSC 402 METTLER TOLEDO**

Um turbidímetro de processo FSC 402 Mettler Toledo (Suíça) foi acoplado aos reatores LabMax de 600 mL e SYSTAG de 2000 mL para monitorar a variação da turbidez ao longo dos ensaios, pois, segundo alguns trabalhos da literatura especializada (Rawlings, 1993), é possível relacionar a turbidez com a área total dos cristais em suspensão. Para realizar essas medidas, calibra-se a turbidez máxima que a suspensão pode atingir e o valor mínimo; a calibração do valor máximo é feita no início do experimento (quando quase nenhum soluto foi dissolvido) e a do valor mínimo quando todo o pentaeritritol estava dissolvido.

### **3.3.5 REFRAATÔMETRO EMC MPR E-SCAN**

Refratômetro acoplado ao reator IPT-Fapesp para monitorar a variação do índice de refração ao longo dos ensaios, pois, o par índice de refração e temperatura da solução é equivalente a uma determinada concentração de um sistema (com um único soluto); a calibração do sistema foi feita em ensaios a parte.

### **3.3.6 LASENTEC FBRM M500 P**

O Lasentec Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM) é um aparelho que mede distribuição de comprimento de corda de suspensões concentradas. O aparelho é constituído de um feixe de laser com foco na suspensão rotando a alta velocidade. Cada vez que uma partícula passa pelo foco do FBRM, o feixe é refletido e o tempo de reflexão é contabilizado, de modo que se determina o comprimento refletido. O aparelho totaliza as medições feitas a cada 10 segundos, gerando uma medida in-line proporcional à distribuição de tamanho de partícula, bem como uma freqüência de cordas, ou seja, contagem do número total de cordas medidas naquele intervalo de tempo proporcional a concentração de sólidos em suspensão.

### **3.3.7 BECKMAN COULTER LS 13 320 LASER**

A análise da distribuição de tamanhos de partículas das sementes e dos produtos finais de todos os ensaios realizados foi feita utilizando o princípio de difração de laser no equipamento Beckman Coulter LS 13 320 (EUA). Este equipamento analisa a difração dos raios emitidos e a relaciona ao diâmetro equivalente de uma partícula esférica. O equipamento fornece o diâmetro médio das partículas, e a distribuição volumétrica diferencial e cumulativa dos cristais. Foi utilizado o módulo Tornado que prescinde da dispersão da amostra em um líquido.

### **3.3.8 MICROSCÓPIO COOLSNAP-PROCOLOR CYBERNETICS OLYMPUS**

Microscópio óptico utilizado na obtenção das fotos dos cristais obtidos através do programa Image Pro-Plus 5.0.

## **3.4. MÉTODOS**

### **3.4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE PENTAERITRITOL**

Para determinar a concentração de equilíbrio foi levantada uma curva de referência entre o índice de refração (IR) e a concentração de soluções de monopentaeritritol em água com concentrações conhecidas (preparadas em separado) e medidas a temperatura de 70 °C. Para aquelas que operaram acima de 70 °C, as amostras foram previamente diluídas em proporções conhecidas. Com base nesta curva (Figura 3.4), a concentração das amostras dos ensaios de determinação da curva de solubilidade do pentaeritritol em água foram determinadas.

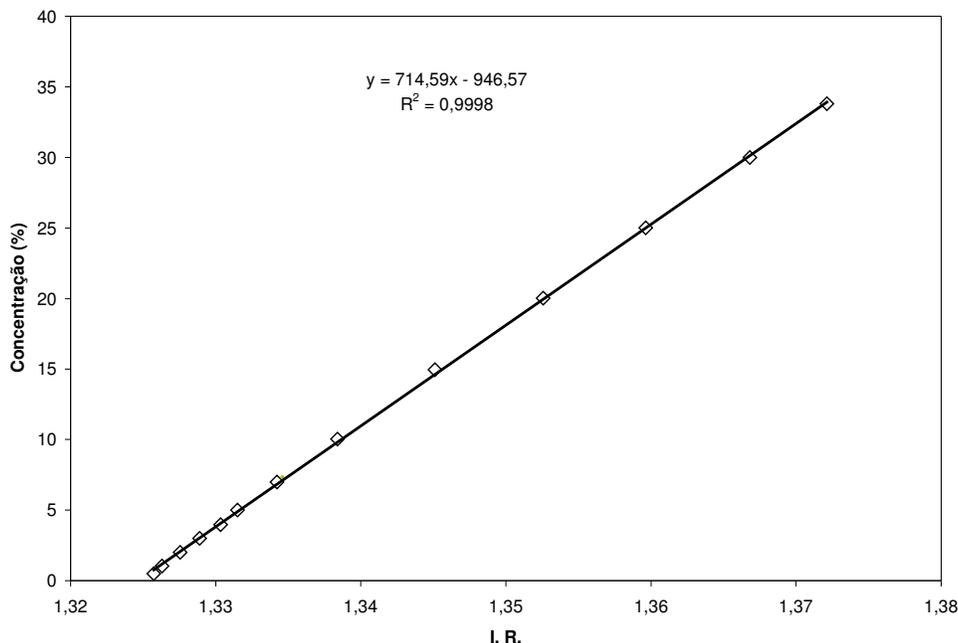


Figura 3.7 Curva de calibração do sistema monopentaeritritol-água, I. R. a 70°C.

### 3.4.2. DETERMINAÇÃO DA CURVA SOLUBILIDADE DO PENTAERITRITOL

A curva de solubilidade do mono-pentaeritritol em água foi determinada pelo método isotérmico, adaptado do método proposto por MYERSON (2001). Prepara-se uma suspensão aquosa com pentaeritritol em excesso em um reator termostaticado e agitado. Mantém-se o sistema em agitação por um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio seja alcançado, após o que se interrompe a agitação e retira-se uma amostra da fase líquida, após a decantação dos sólidos em suspensão (cerca de dois minutos de decantação), com o auxílio de uma seringa provida de um sistema de filtração (papel Whatmann 41), que é então analisada. A cada amostra gera-se um ponto na curva da concentração de equilíbrio em função da temperatura na qual o reator foi termostaticado (banho termostaticado *Lauda Ecoline Staredition RE 120*, Alemanha).

Para que haja garantia de que o equilíbrio é alcançado, deve-se realizar um ensaio preliminar com amostragem em diferentes instantes até que a concentração da fase líquida estabilize. Esse ensaio foi realizado com o

pentaeritritol, verificando que com menos de 16 horas a solução alcança o equilíbrio. Entretanto, para garantir que as amostras medidas haviam de fato atingido o equilíbrio, todas as amostras permaneceram termostalizadas e agitadas pelo período de 24 horas, quando então foram amostradas em triplicata, sendo cada amostra analisada também em triplicata.

### **3.4.3 ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SISTEMA LABMAX**

Foi realizado um procedimento comum de preparação do reator LabMax e de programação da execução das etapas do ensaio no programa WinRC LM para todos os ensaios deste sistema. Como os experimentos consistiam basicamente de aquecimento, dissolução e resfriamento da solução, a programação das etapas no computador foi feita de forma que as temperaturas, velocidades de rotação e as taxas de aquecimento e resfriamento fossem previamente planejadas, baseando-se principalmente na curva de solubilidade do pentaeritritol.

O reator era ligado, juntamente com o turbidímetro e com os banhos de fluidos refrigerantes e de aquecimento. A calibração do turbidímetro foi feita em dois momentos: uma antes de iniciar o aquecimento, com o objetivo de calibrar o ponto de máximo e outra antes de iniciar o resfriamento (dissolução total do soluto), para calibrar o ponto de mínimo.

Assim, o reator era carregado sempre com a mesma quantidade de pentaeritritol (114 g) e de água (286 g) relativos à saturação de 78,4°C, sendo alterada apenas a rotação de um ensaio para outro. A massa reacional tinha um volume total de 350 mL. Era semeado 0,5 g de pentaeritritol classificado por peneiramento (menor do que 180  $\mu\text{m}$ ) quando a temperatura atingia 75 °C. Todos os ensaios tinham velocidade de resfriamento de 0,5 °C por minuto. Os cristais obtidos no final do processo eram filtrados a vácuo. Após a secagem em temperatura ambiente, os cristais eram quarteados (manualmente ou com quarteador de amostras do tipo “Jones” com oito canais de 1/2”, uma caçamba de adição e duas caçambas de coleta) e uma amostra era utilizada para que fosse

feita a análise da distribuição de tamanhos utilizando o equipamento de difração de laser Beckman Coulter.

#### 3.4.4. ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SISTEMA SYSTAG

Os ensaios do sistema de reação automatizado SYSTAG foi realizado de maneira semelhante ao procedimento já descrito para os ensaios realizados no sistema LabMax. As principais diferenças foram: o volume da massa reacional, 1050 mL no sistema SYSTAG, com 342 g de pentaeritritol, 858 g de água e 1,5 g de sementes; e o tipo de impelidor utilizado, com pás auxiliares ao longo do impelidor do sistema SYSTAG.

#### 3.4.5. ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO DO REFRAATÔMETRO DO SISTEMA IPT-FAPESP

Como o refratômetro industrial EMC MPR E-Scan não mede valores reais de índice de refração, foi necessário que se realizassem inicialmente ensaios nos quais foi variada a concentração de pentaeritritol em solução no reator. Esses valores foram alterados de 0 a 32% em massa. Nesses ensaios a solução, contida no cristalizador, foi resfriada numa faixa de temperatura que fosse possível visualizar seu ponto de saturação. Esses ensaios tiveram o objetivo de criar uma correlação entre o índice de refração e a temperaturas medidos e as concentrações da solução usadas em cada ensaio. Para isso utilizou-se o software *Table Curve 3D (Systat)*, que ajusta superfícies e equações aos dados tridimensionais experimentais. Com os valores de índice de refração das soluções (variando com a temperatura), na zona de processamento (dissolução e cristalização), e suas respectivas concentrações reais, pôde-se encontrar a curva de concentração em função de IR e T:

$$z=a+b\cdot T+c\cdot \ln(IR)+d\cdot T^2+e\cdot (n^2(IR)+f\cdot T\cdot \ln(IR)+g\cdot T^3+h\cdot \ln^3(IR)+i\cdot T\cdot \ln^2(IR)+j\cdot T^2\cdot \ln(IR)) \quad (3.1)$$

onde os parâmetros (a-j) estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Parâmetros da equação (3.1) ajustada a partir de dados experimentais.

Parâmetros	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Valores	15,024	40,0693	-194,70	0,0003	787,38	-0,596	5E-08	-1011	1,2219	-9E-04

### 3.4.6. ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SISTEMA IPT-FAPESP

Com a função que correlaciona o índice de refração do refratômetro industrial com a concentração, foram feitos ensaios de cristalização com soluções em concentrações de 23% em massa, equivalente à saturação de 69°C. Eram alimentados 1494 g de pentaeritritol e 5000 g de água no cristalizador, e à solução eram semeados 10 g de pentaeritritol classificados da mesma maneira utilizada nos ensaios anteriores (peneiramento com classificação dos cristais menores do que 180  $\mu\text{m}$ ) a 65°C. De um ensaio para outro, foram variados parâmetros como agitação do sistema, e tipo de impelidor. Esses ensaios foram feitos resfriando as soluções até cerca de 20°C a uma velocidade de resfriamento aproximada de 0,4 °C por minuto. A falta de precisão da velocidade de resfriamento se deve a uma limitação do sistema. Do mesmo modo, foi uma limitação do sistema que implicou que as condições operacionais de saturação do solução inicial fossem modificadas: aquecendo este sistema a temperaturas maiores do que as praticadas nesses ensaios de cristalização, poderia ocorrer vazamento.

Após o término dos ensaios foram retiradas amostras do cristalizador, e estas foram secas sem o auxílio de estufa. Essas amostras foram fotografadas em microscópio óptico com câmera digital acoplada, e analisadas quanto à distribuição granulométrica, após sem quarteadas por quarteador do tipo “Jones” utilizado para análise dos produtos dos outros sistemas (escalas menores).

Como não há retirada pelo fundo do cristalizador, para retirar uma amostra do cristalizado, acoplou-se um filtro fechado de aço inox, munido do papel de filtro do tamanho adequado (Whatmann 40 de 110 mm), a um kitassato de quatro litros. Este devia ser conectado a um kitassato menor contendo esferas de sílica gel azul (para evitar a entrada de umidade na bomba), e este devia estar conectado a uma bomba de vácuo. Uma mangueira era, então, colocada com uma das pontas na

entrada do filtro e a outra dentro do cristalizado. O sistema de agitação devia ser mantido ligado durante o procedimento de retirada. A temperatura da solução deveria ser anotada de modo que se pudesse identificar a quantidade de soluto que estaria na solução que passasse pelo filtro, pois o reator não era completamente esvaziado. A suspensão tinha sua concentração corrigida e era reaproveitada para os próximos ensaios, pois não se dispunha de pentaeritritol em quantidade suficiente para descartar toda a suspensão ao final de cada ensaio. A bomba era ligada por alguns segundos, de forma a retirar uma pequena quantidade de amostra (cerca de 500 a 800ml de solução). O sistema descrito está esquematizado na Figura 3.8 a seguir.

A amostra do cristalizado deve ser retirada do filtro e colocada (espalhada) numa bandeja, de forma a não haver aglomeração dos cristais durante a secagem, que deve ser feita à temperatura ambiente.

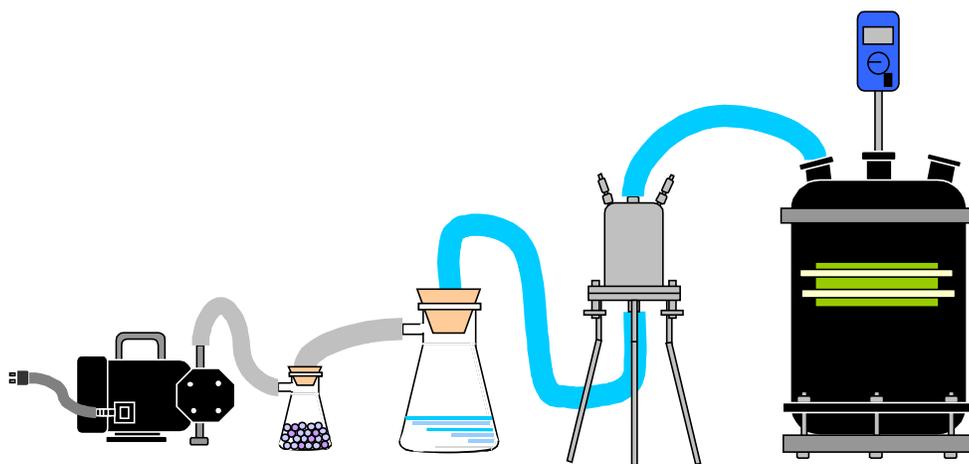


Figura 3.8 Representação esquemática do sistema de retirada de amostra do reator automatizado IPT-Fapesp.

## **CAPÍTULO 4**

### **ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE E OUTRAS CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO BALANÇO DE ENERGIA**

#### **4.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta os resultados da determinação da curva de solubilidade experimental e as estimativas da entalpia de solução aparente e da capacidade calorífica aparente do monopentaeritritol puro em água. A partir dessas grandezas aparentes e da equação da curva de solubilidade, foram feitas considerações a respeito da curva de resfriamento ideal para a manutenção da supersaturação constante e as limitações dessa curva ideal em função do balanço de energia e das limitações de troca térmica dos sistemas de cristalização.

#### **4.2 SOLUBILIDADE DO MONOPENTAERITRITOL PURO EM ÁGUA**

Seguindo metodologia descrita no item 3.3.1 do Capítulo 3, foram determinados valores de solubilidade do monopentaeritritol puro em água para diversas temperaturas. Esses valores estão descritos na tabela 4.1.

A partir dos valores descritos na tabela 4.1, foram estimadas a curva de solubilidade, a entalpia de solução aparente e a capacidade calorífica aparente do monopentaeritritol puro segundo metodologia de FUJIWARA et al (2002).

Tabela 4.1 Solubilidade do monopentaeritritol puro em água

Temperatura (°C)	Concentração (% mássica)
1,3	3,86
5,2	4,18
10	4,86
15,6	5,42
20,3	6,23
25,6	7,23
30,2	8,13
35,9	9,39
39,7	10,7
44,6	12,27
50,1	13,73
55,4	15,92
58,8	18,19
64,6	20,74
71,4	25,29
74,2	26,97
79,1	29,71
80,9	31,66
83,8	32,99
86	35,19
90,5	41,5

A curva de solubilidade pode ser descrita pela equação:

$$\ln x^* = -\frac{a}{R} \cdot T_K^{-1} + \frac{b}{R} \cdot \ln T_K + c \quad (4.1)$$

onde:  $x^*$  é a fração molar da concentração de equilíbrio na temperatura  $T_K$  medida em Kelvin, e  $R$  é a constante do gás ideal.

Então, a entalpia de solução aparente do soluto no solvente é:

$$\Delta H^* = a + b \cdot T_K \quad (4.2)$$

e  $b$  é a capacidade calorífica aparente do soluto no solvente.

Utilizando os valores da tabela 4.1, tem-se que a curva de solubilidade, a entalpia de solução aparente e a capacidade calorífica aparente do monopentaeritritol puro em água são, respectivamente:

$$\ln x^* = \frac{6440,84}{T_K} + 30,1104 \cdot \ln T_K - 197,773 \quad (4.3)$$

$$\Delta H^* = -53552,4 + 250,353 \cdot T_K \quad (4.4)$$

$$c_P = 250,353 \text{ J/mol/K} \quad (4.5)$$

Pode-se observar na Tabela 4.1 que os valores de solubilidade a 25 °C e do calor específico obtido são muito próximos aos valores de 7g/100g de água e de 255 J/mol para a capacidade calorífica específica do pentaeritritol a 100 °C apresentadas no Ullmann's Encyclopedia (2002).

A figura 4.1 apresenta a comparação entre os valores de solubilidade experimentais e os calculados a partir da equação (4.3).

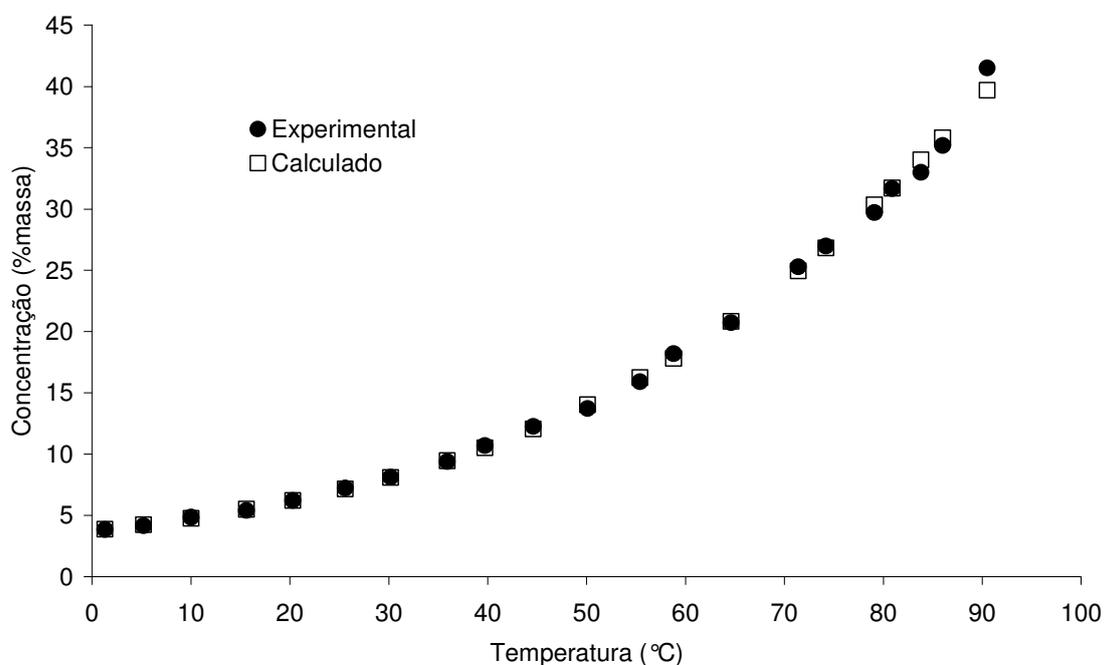


Figura 4.1 Comparação entre os dados de solubilidade experimentais e os calculados a partir da equação (4.3).

A equação (4.3) tem a vantagem de permitir obter estimativas de grandezas termodinâmicas aparentes – além da curva de solubilidade propriamente dita. Entretanto, quando se deseja comparar a qualidade dos dados experimentais obtidos com aqueles disponíveis em literatura, deve-se descrever os dados experimentais segundo uma equação do tipo da usada pelo trabalho a comparar.

De acordo com o trabalho de CHEON et al. (2005) pode-se correlacionar linearmente a concentração de equilíbrio em bases logarítmicas como função da temperatura. Esta forma de correlação é apresentada na figura 4.2, juntamente com a apresentada pela referência. Como pode ser observado, a correlação encontrada resulta num bom ajuste.

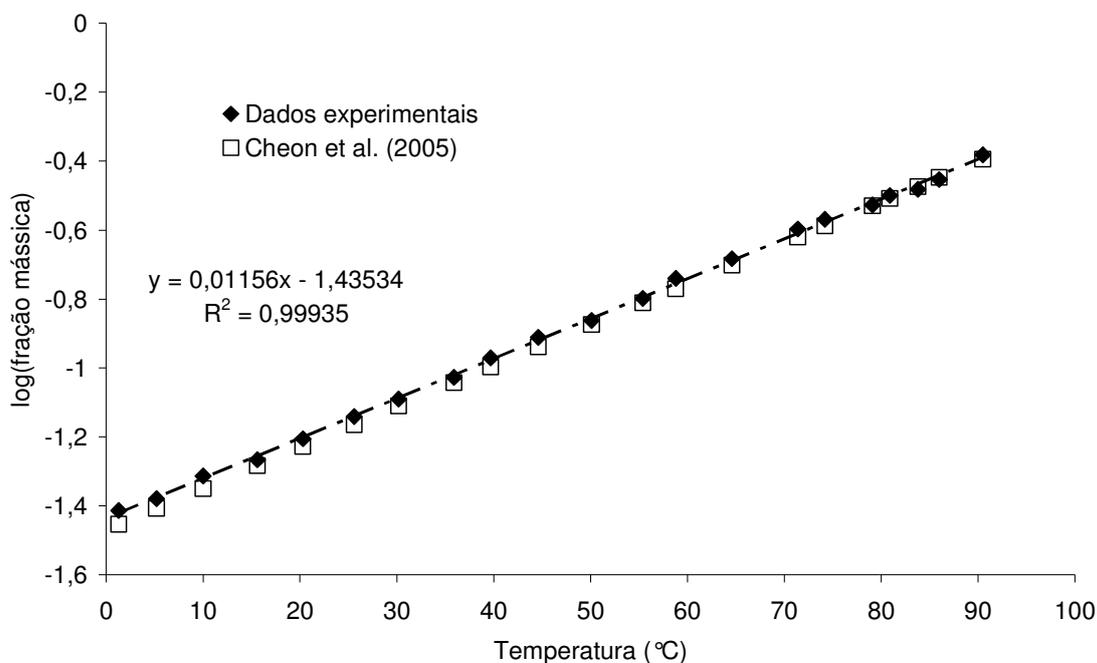


Figura 4.2 Comparação entre os dados experimentais de solubilidade e os pontos gerados a partir da correlação de Cheon et al. (2005). A equação apresentada na figura se refere aos dados experimentais.

### 4.3. OUTRAS CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO BALANÇO DE ENERGIA

Além da determinação da curva de solubilidade, outras considerações podem ser feitas. A determinação da estratégia de controle deve levar em conta necessariamente, além da curva de solubilidade, outros aspectos termodinâmicos. Por exemplo, para calcular a curva de resfriamento necessária para manter a supersaturação constante:

$$\Delta C = C - C^* = \text{cte} \Rightarrow \frac{d(\Delta C)}{dt} = 0 = \frac{dC}{dt} - \frac{dC^*}{dt} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{dC^*}{dt} \quad (4.4)$$

Pelo método dos momentos, tem-se que:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\rho_C \cdot k_v}{m_{\text{solvente}}} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3) \quad (2.20)$$

onde  $\rho_C$  é a densidade do cristal,  $k_v$  é o fator de forma do cristal,  $m_{\text{solvente}}$  é a massa total de solvente no reator,  $G$  é a velocidade de crescimento,  $\mu_2$  é o segundo momento,  $B_0$  é a taxa de nucleação e  $L_N$  é o tamanho do núcleo.

Pela regra da cadeia:

$$\frac{dC^*}{dt} = \frac{dC^*}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \cong \frac{dC^*}{dT} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (4.5)$$

Então, substituindo (4.5) em (2.20):

$$\Delta T = \frac{-\frac{\rho_C \cdot k_v}{m_{\text{solvente}}} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3)}{\frac{dC^*}{dT}} \cdot \Delta t \quad (4.6a)$$

Ou ainda:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{-\frac{\rho_C \cdot k_v}{m_{\text{solvente}}} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3)}{\left. \frac{dC^*}{dT} \right|_{T_i}} \cdot \Delta t \quad (4.6b)$$

A equação (4.6) sugere que o resfriamento ideal depende da variação da solubilidade com a temperatura. Se considerarmos a equação apresentada na figura 4.2 (aquela equação descreve a solubilidade em fração mássica, enquanto que a equação (4.3) descreve a concentração em massa de soluto por massa de solvente; quando são consideradas as derivadas, entretanto, não há diferença), temos que:

$$\frac{dC^*}{dT} = 0,02662 \cdot 10^{0,01156T - 1,43534} \quad (4.7)$$

A equação (4.7), como pode ser visto na figura 4.3, implica na diminuição de  $dC^*/dT$  com a temperatura, o que sugere que a curva de resfriamento ideal para que a supersaturação permaneça constante implica em decréscimos maiores de temperatura a medida que a temperatura do reator diminui, ou que a cristalização avance.

De maneira análoga, pode-se descrever o balanço de energia para o cristalizador em batelada supondo que o volume reacional não varie com o tempo (densidade da suspensão constante):

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\rho_c \cdot k_v}{m \cdot c_p} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3) \cdot \Delta H_c - \frac{UA}{m \cdot c_p} \cdot (T - T_c) \quad (2.21)$$

onde  $\Delta H_c$  é o calor de cristalização,  $U$  é o coeficiente global de troca térmica,  $A$  é a área de troca térmica e  $T_c$  é a temperatura da camisa. Em sistemas maiores pode haver uma variação significativa da temperatura da camisa. Nesse caso, a equação (2.21) sofre uma modificação:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\rho_c \cdot k_v}{m \cdot c_p} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3) \cdot \Delta H_c - \frac{UA}{m \cdot c_p} \cdot (\text{LMTD}) \quad (2.22)$$

onde LMTD é a diferença logarítmica média entre a temperatura de cristalização e as temperaturas de entrada e saída da camisa do cristalizador.

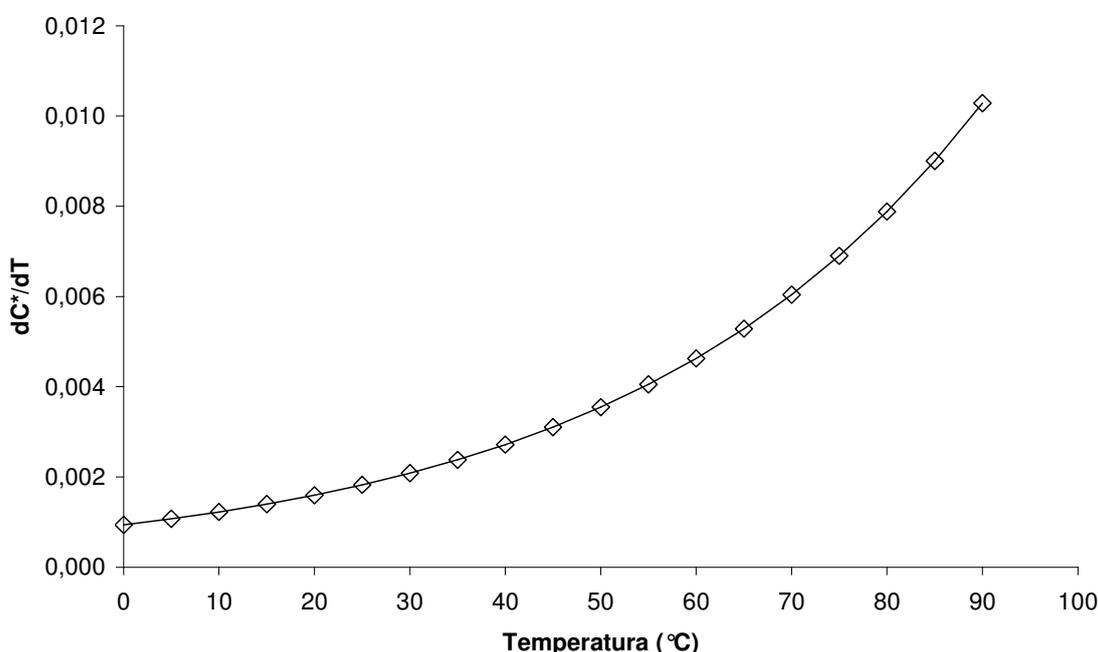


Figura 4.3 Variação da solubilidade do monopentaeritritol puro em água com a temperatura.

Portanto, tem-se que se por um lado a curva ideal de resfriamento para manter a supersaturação constante demanda variações de temperatura do

reator cada vez maiores na medida em que a cristalização avança, por outro as variações de temperatura são limitadas pelo produto  $UA(T-T_c)$ , onde U e A são característicos do equipamento, e a diferença  $(T-T_c)$  é limitada pela largura da zona metaestável. Na prática, há uma faixa estreita de valores de supersaturação possíveis de serem mantidos constante na cristalização por resfriamento, sendo que a viabilidade dessa política de resfriamento e controle depende do tempo de batelada – há um tempo de batelada mínimo que depende da capacidade do cristalizador de retirar calor do meio.

## **CAPÍTULO 5**

### **ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO LABMAX**

#### **5.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios de cristalização em batelada por resfriamento com semeadura do mono-pentaeritritol puro realizados no Mettler Toledo LabMax Automatic Reactor. Foram estimados os parâmetros cinéticos – nucleação secundária e crescimento – os quais foram validados por ensaios adicionais. A constante de nucleação foi associada à potência dissipada, calculada a partir do torque medido pelo sistema e à velocidade na ponta do impelidor. Os parâmetros cinéticos estimados geram erros no balanço de massa em torno de 3% e no tamanho médio em torno de 4% quando se correlaciona a constante de nucleação com a potência dissipada, e em torno de 9% quando se correlaciona a constante de nucleação com a velocidade na ponta do impelidor.

#### **5.2 TAXA DE NUCLEAÇÃO MÉDIA E NÚMERO DE POTÊNCIA**

Os seis ensaios de cristalização por resfriamento do pentaeritritol foram realizados todos nas mesmas condições de concentração inicial, concentração de saturação a 78,4°C. De acordo com a curva de saturação do Pentaeritritol, apresentada no *Capítulo 4*, a saturação a 78,4°C ocorre quando a suspensão possui 28,5% em massa de Pentaeritritol (114 g de soluto e 286 g de solvente). Estes ensaios foram realizados também com a mesma taxa de resfriamento (0,5 °C/min) e utilizando a mesma quantidade de sementes (0,5g,

classificadas por peneiramento, menores do que abertura de 180 $\mu$ m). Somente a rotação foi alterada de um ensaio para o outro, variando de 300 a 800 rpm, como pode ser observado na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Condições dos ensaios de cristalização no sistema LabMax

Ensaio	Pentaeritritol (g)	Água (g)	Sementes (g)	Resfriamento (°C/min)	Saturação (°C)	Semeadura (°C)	Temperatura final (°C)	Rotação (rpm)
01	114	286	0,5	0,5	78,4	75	20	300
02								400
03								500
04								600
05								700
06								800

As distribuições de tamanho de cristal (DTC) dos ensaios da tabela 5.1 estão apresentadas na Figura 5.1. Pode-se observar que com o aumento da rotação, os cristais produzidos foram menores em função do aumento da nucleação secundária, como seria de se esperar.

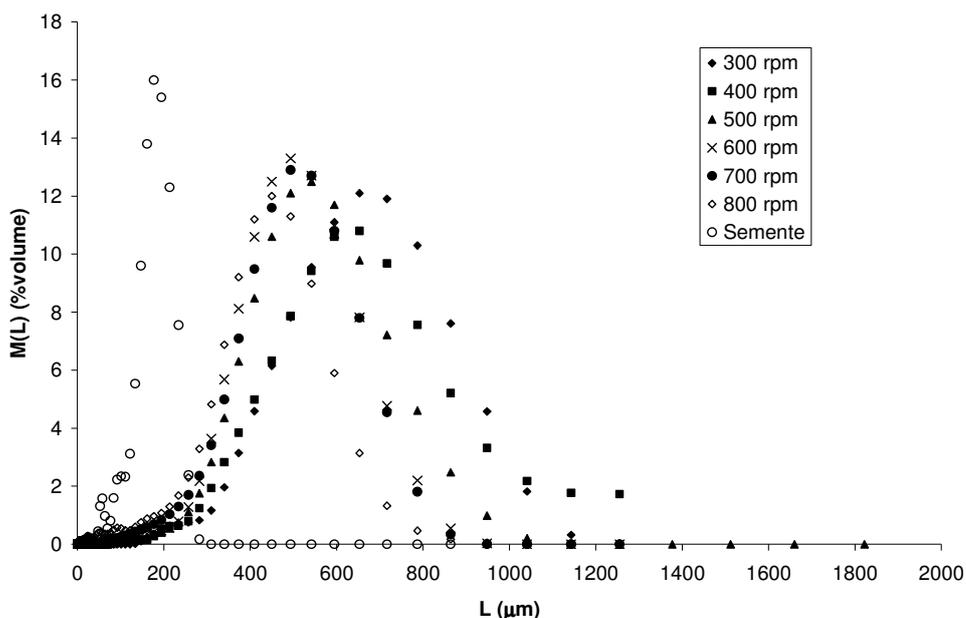


Figura 5.1 Distribuições de tamanho de partículas da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema LabMax (dados tabulados no Anexo 4).

Como mencionado anteriormente, a estimativa dos parâmetros da cristalização foi feita através do Método dos Momentos. O significado físico de  $\mu_0$ , obtido quando  $j$  é igual a zero na equação (2.8), é o número total de cristais. Assim, após a análise da DTC para as sementes utilizadas e para cada um dos

produtos obtidos, podem-se determinar os momentos inicial ( $\mu_{0i}$ ) e final ( $\mu_{0f}$ ), respectivamente, e estes valores estão apresentados na *Tabela 5.2*. Então, uma taxa de nucleação média  $\dot{N}$  pôde ser determinada para cada ensaio utilizando a seguinte fórmula:

$$\dot{N} = \frac{\mu_{0f} - \mu_{0i}}{t_{\text{batelada}}} \quad (5.1)$$

Com o monitoramento do torque em cada ensaio, a potência foi calculada através da equação (5.2):

$$T_q = \frac{\text{Pot}}{2\pi N} \quad (5.2)$$

onde  $T_q$  é o torque,  $N$  é a rotação do impelidor e  $\text{Pot}$  é a potência aplicada ao impelidor.

Como o volume total era 350 ml em todos os ensaios (assumindo a hipótese de que a variação do volume é desprezível durante a cristalização e, portanto, a densidade para essa proporção de pentaeritritol e água é de 1142,9 kg/m<sup>3</sup>), a potência específica (potência fornecida ao sistema pela agitação dividida pelo volume do sistema,  $\text{Pot}'$ ) foi calculada. Os valores de nucleação média  $\dot{N}$  e potência específica  $\text{Pot}'$  estão apresentados na *Tabela 5.3* e na *Figura 5.2*.

Tabela 5.2 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema LabMax

Semente	$\mu_{0i}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1i}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2i}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3i}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4i}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
	1531,89	$1,42 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-9}$	$3,84 \cdot 10^{-13}$
Produto (rotação)	$\mu_{0f}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1f}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2f}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3f}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4f}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
300 rpm	5292,64	1,90	$8,49 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-7}$	$2,66 \cdot 10^{-10}$
400 rpm	9719,68	2,36	$8,84 \cdot 10^{-4}$	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$2,55 \cdot 10^{-10}$
500 rpm	9905,24	2,73	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$2,29 \cdot 10^{-10}$
600 rpm	23430,47	3,64	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$	$2,10 \cdot 10^{-10}$
700 rpm	$5,15 \cdot 10^8$	566,64	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-10}$
800 rpm	$1,47 \cdot 10^{10}$	9046,71	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-10}$

Tabela 5.3 Taxa de nucleação média e potência específica dos ensaios

Ensaio	Rotação (rpm)	$\dot{N}$ (#/g <sub>solvente</sub> ·s)	Pot' (kW/m <sup>3</sup> )
01	300	0,329	40,21
02	400	0,719	102,36
03	500	0,737	156,84
04	600	1,926	160,36
05	700	45171,53	387,77
06	800	1293321,00	188,82

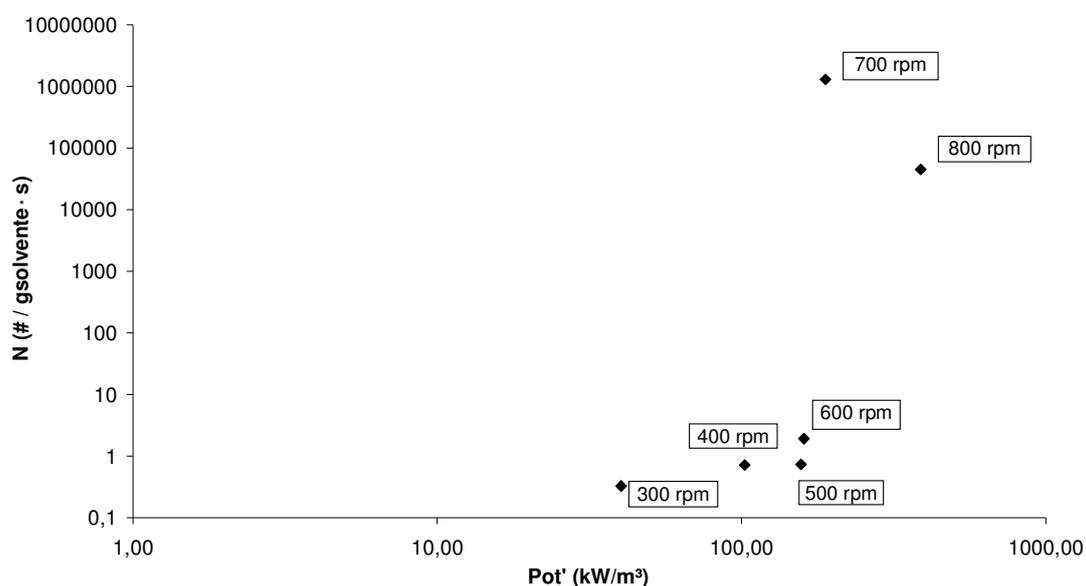


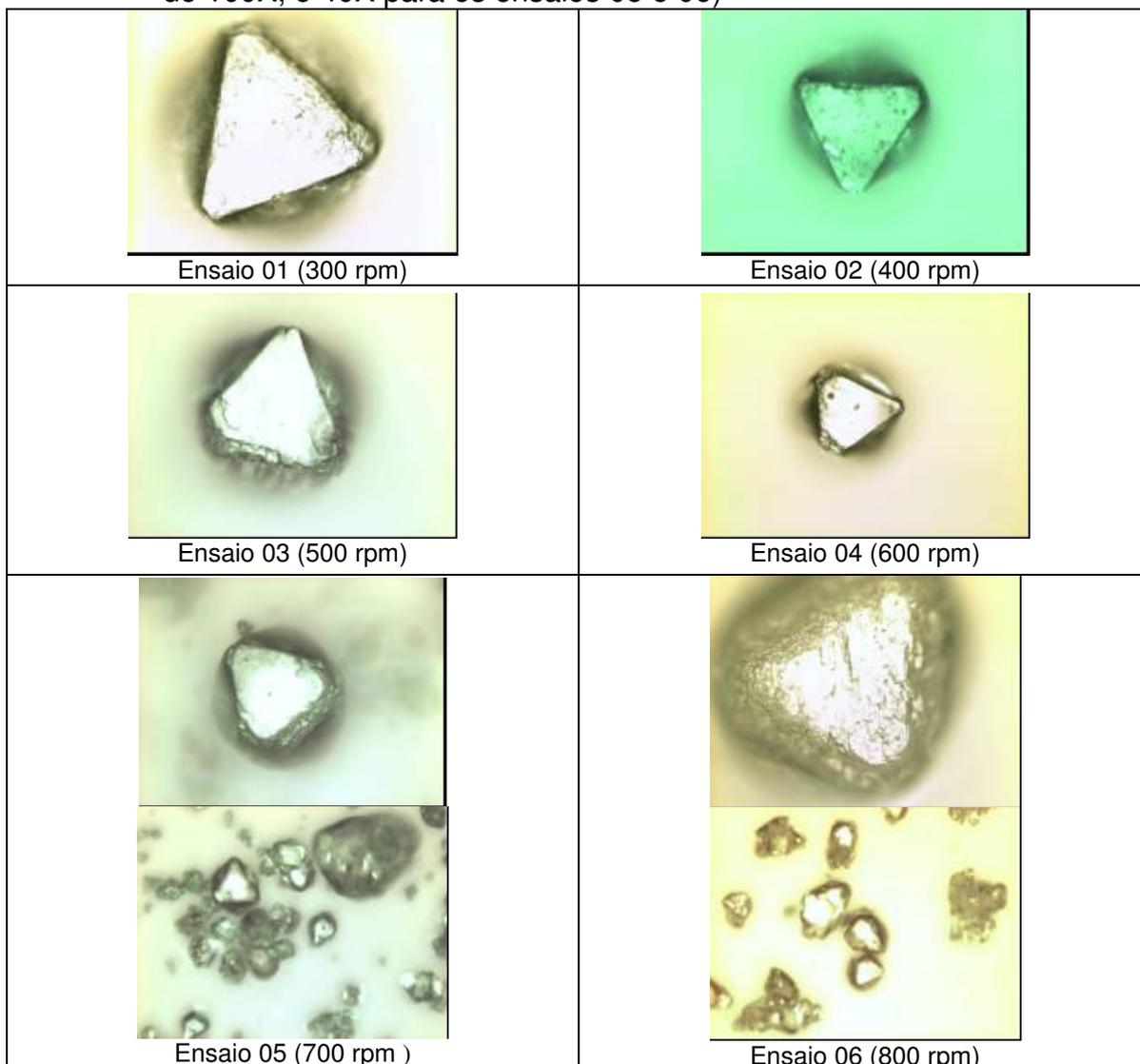
Figura 5.2 Taxa de nucleação média em função da potência específica.

Pode-se observar, a partir da Figura 5.2 e da tabela 5.3, que os ensaios de 700 e 800 rpm apresentaram uma taxa de nucleação média mais elevada que os demais. Nestes casos, pode ter ocorrido uma mudança do mecanismo predominante de nucleação relacionado com o aumento da rotação, como um aumento da colisão entre as partículas, entre as partículas e a parede do cristalizador e entre as partículas e o agitador. Isso pode ser observado nas fotos dos cristais obtidos em cada ensaio apresentadas na *Tabela 5.4*.

Nos ensaios de 700 e 800 rpm, obteve-se cristais bem menores, e com muitas imperfeições, quebras e rugosidade. No ensaio de 800 rpm, os cristais

apresentam uma rugosidade muito maior. Isso pode ter ocorrido devido a uma grande abrasão das partículas pelo fluido. A Tabela A.4 do *Anexo 4* mostra que os produtos dos ensaios a 700 e 800 rpm têm cristais com tamanhos menores do que  $36\ \mu\text{m}$ , diferentemente da semente usada e dos produtos dos demais ensaios.

Tabela 5.4 Microscopia óptica dos produtos obtidos em cada ensaio (aumento de 100X, e 40X para os ensaios 05 e 06)



Outro fato observado com relação aos ensaios de 700 e 800 rpm foi a mudança no meio reacional, com a presença de muitas bolhas no sistema com o aumento da rotação. Isso poderia explicar a diminuição da potência dissipada dos ensaios de 700 para 800 rpm, e a maior taxa de nucleação. Com o aumento da aeração do sistema ocorreria uma diminuição da densidade

aparente da solução dissipando, assim, de uma menor potência nesta agitação. Além disso, a presença de bolhas aumenta a taxa de nucleação secundária pelo choque dessas com os cristais e, no limite poderia diminuir a largura da zona metaestável a ponto de provocar uma nucleação primária heterogênea.

Entretanto, quando se analisa a variação da potência em função do cubo da rotação (Figura 5.3), pode-se observar que todos os pontos, a exceção dos pontos referentes aos ensaios a 700 e 800 rpm, ajustam-se a uma reta, como seria de se esperar. O coeficiente angular dessa reta é numericamente igual a  $N_p \cdot \rho \cdot D^5$ , onde  $N_p$  é o número de potência,  $\rho$  é a densidade da suspensão e  $D$  é o diâmetro do impelidor (0,05 m, no caso do reator do sistema LabMax). Substituindo os valores, tem-se um número de potência  $N_p$  igual a 195,16. Como o ensaio de rotação igual a 700 rpm também se alinhou à reta, pode-se concluir que o problema de aeração do sistema só ocorreu para o ensaio com rotação de 800 rpm. Em princípio, o número de potência é função do número de Reynolds. Entretanto, a variação da potência dissipada (e, portanto, do número de potência) com o curso da cristalização foi desprezível. KEMERE (1999) obteve resultados semelhantes estudando polimerização em emulsão, onde se espera que a viscosidade (e, portanto, o número de Reynolds) varie muito ao longo da reação. A constância do número de potência é esperada para agitações turbulentas, para as quais o número de Reynolds é maior do que  $5 \cdot 10^4$ . Entretanto, o número de potência calculado, considerando que o impelidor utilizado foi do tipo pás inclinadas, é obtido para Reynolds em torno de 5. Essa discrepância do número de potência se deve ao tamanho do reator (e do impelidor utilizado). As correlações existentes não se aplicam para vasos agitados dessa ordem de tamanho. As correlações de SANO e USUI (1985), por exemplo, foram obtidas para vasos com chicanas com diâmetro entre 0,2 e 0,4 m. Ainda sobre essa questão, já se mencionou a impossibilidade de manter a velocidade na ponta do impelidor e a potência específica constantes durante o escalonamento. Tanto a velocidade do impelidor da escala final deverá ser muito maior do que a do laboratório se a potência específica for mantida constante, quanto a potência específica no laboratório é muito maior do que a encontrada na escala final se a velocidade na ponta do impelidor for mantida constante (GREEN, 2002).

Com a mudança de tendência de nucleação dos ensaios a 700 e 800 rpm, a estimativa dos parâmetros de nucleação e crescimento através do Método dos Momentos não forneceu bons ajustes para estas duas frequências de agitação. Assim, a determinação da cinética da cristalização do pentaeritritol através do Método dos Momentos foi feita descartando estes dois ensaios.

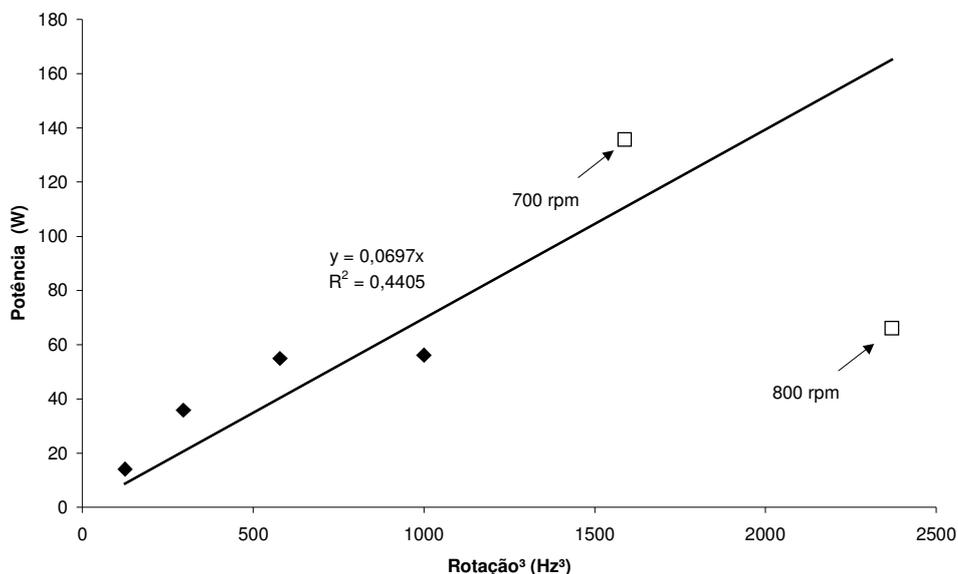


Figura 5.3 Potência específica em função do cubo da rotação do impelidor. Os pontos hachurados foram utilizados no ajuste da reta. As setas apontam os valores referentes aos ensaios de 700 e 800 rpm.

### 5.3 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Como mencionado no item 2.6.2 da Revisão Bibliográfica, a otimização dos parâmetros de nucleação e crescimento foi realizada através de um programa matemático desenvolvido em Microsoft Excel. De posse de dados experimentais e calculados, a estimativa dos parâmetros das taxas de nucleação e crescimento pode ser feita utilizando o critério de minimização do erro quadrático entre a medida experimental e o valor calculado.

Os dados experimentais foram obtidos pela variação do segundo momento ( $\mu_2$ ) com o tempo, coletados pelo turbidímetro (MORENO et al., 2000, RAWLINGS et al. 1993). O significado físico de  $\mu_2$  é a área total dos cristais. A forma de se obter os pontos experimentais da curva do segundo momento é a apresentada na equação (5.3).

$$\mu_{2(\text{exp})} = \mu_{2i} + (\mu_{2f} - \mu_{2i}) \cdot \frac{\tau(\%)}{100} \quad (5.3)$$

onde  $\mu_{2i}$  é o segundo momento relativo à semente utilizada e  $\mu_{2f}$  é o segundo momento relativo ao produto final obtido em cada ensaio.  $\tau$  é a turbidez medida pelo turbidímetro a cada segundo. Os valores dos momentos inicial das sementes e final de cada uma dos produtos estão apresentados na *Tabela 5.2*.

Os valores calculados de variação do segundo momento foram obtidos utilizando a equação (2.30). Com os valores da variação do segundo momento calculado e experimental foram feitos gráficos das duas curvas pelo tempo. Como descrito anteriormente, a otimização dos parâmetros foi feita pela minimização da soma do erro quadrático, através de uma planilha no software Excel, onde foram feitos todos os cálculos da variação dos momentos calculados e, para a otimização dos parâmetros, foi utilizada a ferramenta *Solver*.

O gráfico da Figura 5.4 apresenta as duas curvas, experimental e calculada, para o ensaio realizado a 400 rpm.

Observa-se um bom ajuste dos dados calculados do segundo momento com os experimentais, utilizando o Método dos Momentos. Neste caso, o desvio associado ao tamanho final dos cristais foi de 0,03% e o desvio associado à massa final dos cristais foi de -3,44%. Os valores dos erros associados ao tamanho e a massa, relativos a todos os ensaios utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos, estão apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6. Assim, para os ensaios 01 a 04, onde se admite que o mecanismo de nucleação foi o mesmo, foram encontrados os valores das constantes de nucleação ( $k_N$ ) para cada ensaio utilizando o Método dos Momentos.

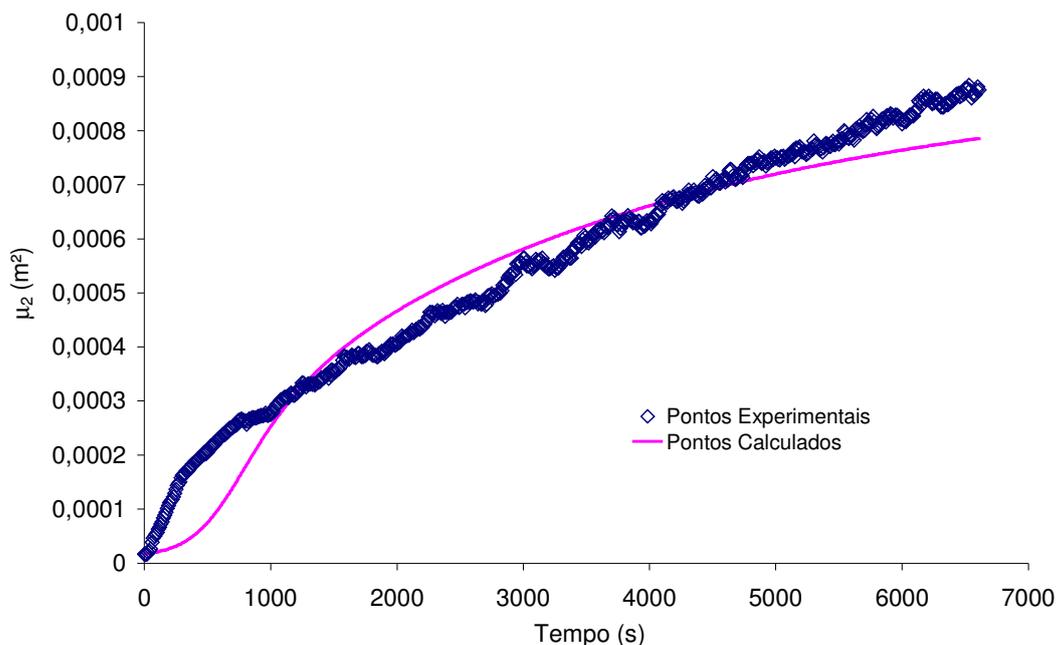


Figura 5.4 Curvas experimental e calculada de  $\mu_2$  para o ensaio a 400 rpm. As demais figuras estão apresentadas no Anexo 1.

Tabela 5.5 Desvios associados à estimativa de parâmetros cinéticos relacionados a DTC.

Ensaio	$L_{\text{calculado}} (\mu\text{m})$	$L_{\text{exp}} (\mu\text{m})$	Desvio <sup>1</sup> (%)	$CV_{\text{calculado}} (\text{g})$	$CV_{\text{exp}} (\text{g})$	Desvio <sup>1</sup> (%)
01	594,63	594,58	0,01	0,191	0,354	-46,05
02	584,35	584,15	0,03	0,204	0,43	-52,56
03	501,53	501,22	0,06	0,26	0,349	-25,50
04	461,29	461,14	0,03	0,285	0,361	-21,05

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

Tabela 5.6 Desvios associados à estimativa de parâmetros cinéticos relacionados ao balanço de massa.

Ensaio	$m_{\text{calculada}} (\text{g})$	$m_{\text{experimental}}^2 (\text{g})$	Desvio <sup>1</sup> (%)
01	92,11	95,42	-3,47
02	92,14	95,42	-3,44
03	92,41	95,42	-3,15
04	92,58	95,42	-2,98

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

<sup>2</sup>A massa experimental foi calculada como sendo a soma da massa de sementes e da diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio da temperatura final

Através deste método também foram determinados os parâmetros de crescimento (a constante  $k_g^0$ , a energia de ativação  $E_g$  e a ordem  $g$ ) e a ordem de nucleação  $n$  apresentadas nas equações (2.13), (2.14) e (2.16). Como se trata da mesma substância em todos os ensaios, admitiu-se os parâmetros de crescimento constantes em todos os ensaios e admitiu-se também que a nucleação secundária ocorre predominantemente pelos mesmos mecanismos de modo que a ordem da taxa de nucleação possa ser considerada constante.

O parâmetro que apresentou variação entre os ensaios e que será relacionado com a potência foi a constante de nucleação ( $k_N$ ). Esses valores estão apresentados na Tabela 5.7 juntamente com a potência determinada para cada ensaio.

Tabela 5.7 Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol

Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	n	$k_N$ (#/g <sub>solvente</sub> /s)	Pot' (kW/m <sup>3</sup> )
300	$6,4913 \cdot 10^{-5}$	332,58	1,9	3,8	$4,1151 \cdot 10^4$	40,21
400					$5,0919 \cdot 10^4$	102,36
500					$1,5069 \cdot 10^5$	156,84
600					$2,3282 \cdot 10^5$	160,36

#### 5.4 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE $k_N$ E: A “TIP SPEED”, E A POTÊNCIA ESPECÍFICA

Segundo Oldshue (1985), os critérios de escalonamento mais comuns para sistemas agitados são: potência específica constante, taxa de bombeamento constante, velocidade na ponta do impelidor (“tip speed”) constante e número de Reynolds constante. A partir dos parâmetros de nucleação ( $k_N$ ) apresentados na Tabela 5.7, foram determinadas as relações entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e a potência específica e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ), apresentadas na *Figura 5.5* e *5.6*, respectivamente.

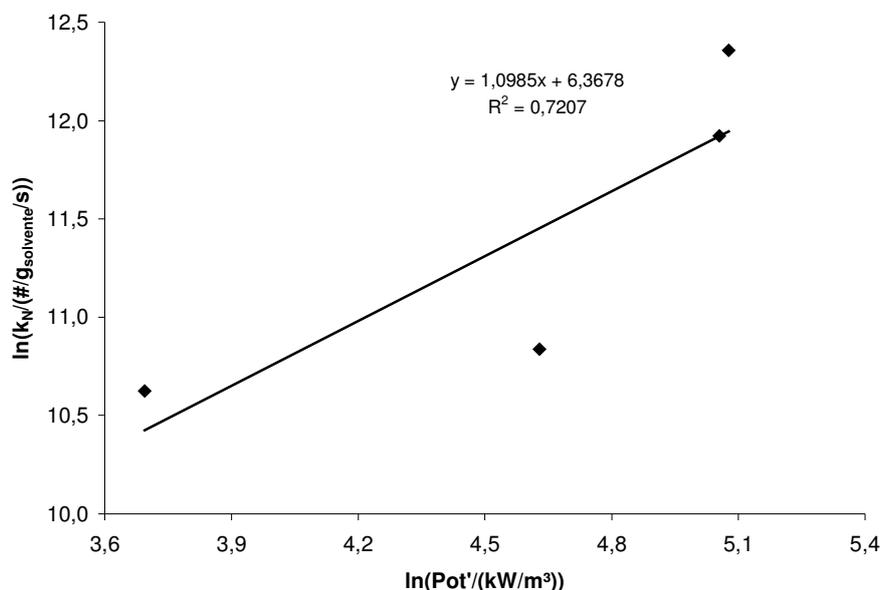


Figura 5.5 Relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e a potência específica (Pot').

A equação (5.4) apresenta a equação da constante de nucleação em função da potência específica:

$$k_N = 582,77 \cdot (\text{Pot}')^{1,1} \text{ [#/g}_{\text{solvente}}/\text{s}] \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0,7207$$

onde a potência específica está descrita em kW/m<sup>3</sup>. Esta equação apresenta um desvio médio de 37,76% em relação aos parâmetros originais.

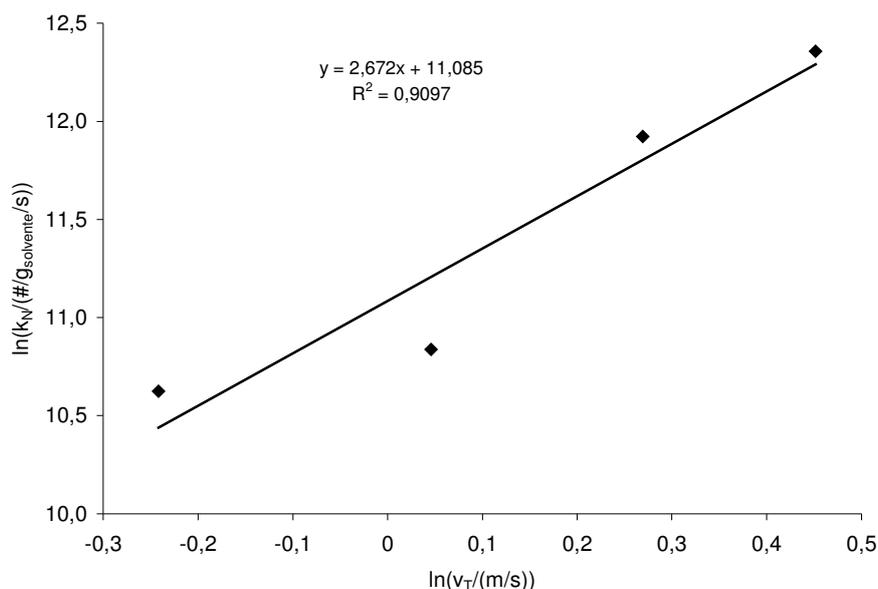


Figura 5.6 Relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ).

A equação (5.5) apresenta a equação da constante de nucleação em função da velocidade na ponta do impelidor:

$$k_N = 65186 \cdot v_T^{2,67} \text{ [#/g}_{\text{solvente}}/\text{s}] \quad (5.5)$$

$$R^2 = 0,9097$$

onde a velocidade está descrita em m/s. Esta equação apresenta um desvio médio de 24,10% em relação aos parâmetros originais.

Em princípio, poderiam ser construídas relações entre a constante de nucleação e quaisquer dos parâmetros citados normalmente utilizados para o escalonamento. Optou-se pela potência específica dissipada e pela velocidade na ponta do impelidor, porque o equipamento utilizado monitora o torque (e, portanto, a potência) transmitido ao eixo e a rotação do impelidor. A

capacidade de bombeamento é função do tipo de impelidor e o número de Reynolds depende da viscosidade da suspensão que possivelmente não permaneceu constante durante a cristalização. A potência fornecida ao eixo (medida experimentalmente) foi constante para cada valor de rotação utilizado.

## 5.5 CINÉTICAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

De acordo com os resultados obtidos, as cinéticas de nucleação e crescimento puderam ser determinadas e estão apresentadas nas equações (5.6), (5.7) e (5.8), respectivamente.

$$B_0 = 582,77 \cdot (\text{Pot}')^{1,1} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (5.6)$$

$$B_0 = 65186 \cdot v_T^{2,67} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (5.7)$$

$$G = 6,49 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-40}{T}\right) \cdot \Delta C^{1,9} \quad (5.8)$$

## 5.6 ENSAIOS DE VALIDAÇÃO

Foram realizados três ensaios para validação das relações encontradas para a relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e a potência dissipada ( $\text{Pot}'$ ) e para validação dos parâmetros cinéticos encontrados na cristalização do pentaeritritol. Esta validação foi feita verificando o tamanho final do cristal quando utilizados, na planilha de cálculos, os valores encontrados pelas relações das equações (5.6), (5.7) e (5.8).

### 5.6.1 ENSAIO DE VALIDAÇÃO ALTERANDO A ROTAÇÃO

A potência experimental obtida através do monitoramento do torque para esse ensaio a 450 rpm foi de 44,43 W. Utilizando a equação (5.6), como o volume de suspensão é de 350 ml, foi obtido o valor de  $k_N$  igual a  $1,20 \cdot 10^5$ . Com este valor, o produto obtido tem um tamanho médio e um CV de 521,11  $\mu\text{m}$  e 0,255, respectivamente, que em comparação com o medido experimentalmente (510,85  $\mu\text{m}$  e 0,348) gera desvios de -1,97% e -26,72%.

Utilizando a equação (5.7), o valor de  $k_N$  seria igual a  $1,01 \cdot 10^5$ , que resultaria em um produto calculado com tamanho médio de  $535,29 \mu\text{m}$  e CV de  $0,245$ , ou seja, com diferenças respectivas de  $-4,57\%$   $-29,60\%$ .

As massas de cristal calculadas obtidas utilizando as equações (5.6) e (5.7) foram  $92,36 \text{ g}$  e  $92,31 \text{ g}$ , respectivamente. Em comparação com o valor experimental ( $95,42\text{g}$ ), resultaram em desvios de  $-3,21\%$  e  $-3,26\%$ , respectivamente.

### **5.6.2 ENSAIO DE VALIDAÇÃO ALTERANDO A TAXA DE RESFRIAMENTO**

A outra condição alterada visando a validação da cinética determinada para a cristalização do pentaeritritol foi a taxa de resfriamento. Um ensaio realizado a  $400 \text{ rpm}$ , mas com uma taxa de resfriamento de  $0,75 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , foi analisado. Utilizando a equação (5.6), encontra-se um valor de  $k_N$  igual a  $9,68 \cdot 10^4$  a partir da potência obtida experimentalmente de  $36,53 \text{ W}$  e do volume de suspensão de  $350 \text{ ml}$ . O tamanho calculado do cristal calculado com este valor da constante de nucleação é de  $513,88 \mu\text{m}$  e o CV calculado é de  $0,263$ , o que fornece desvios de  $-1,97\%$  e  $-21,02\%$ , em comparação com o medido experimentalmente ( $524,23 \mu\text{m}$  e  $0,333$ ).

A partir da equação (5.7), a constante de nucleação é  $7,37 \cdot 10^4$  e o tamanho médio final calculado é  $536,09 \mu\text{m}$  e o CV final calculado é de  $0,247$ , ou seja, com diferença de  $2,26\%$  e  $-25,83\%$ .

As massas de cristal calculadas obtidas utilizando as equações (5.6) e (5.7) foram  $91,62 \text{ g}$  e  $91,52 \text{ g}$ , respectivamente. Em comparação com o valor experimental ( $95,42\text{g}$ ), resultaram em desvios de  $-3,98\%$  e  $-4,09\%$ , respectivamente.

### **5.6.3 ENSAIO DE VALIDAÇÃO ALTERANDO O TAMANHO DA SEMENTE**

Neste ensaio foi utilizada sementes de tamanho maior ( $246,6 \mu\text{m}$ ) que a dos ensaios anteriores ( $176,0 \mu\text{m}$ ). Foi utilizada uma frequência de rotação de  $400 \text{ rpm}$ . Utilizando a equação (5.6) o valor de  $k_N$  obtido a partir da potência

medida no ensaio (35,63 W) e do volume da suspensão de 350 ml, foi  $9,68 \cdot 10^4$ . A partir deste valor é obtido um cristal final calculado com tamanho médio e CV de 553,21  $\mu\text{m}$  e 0,333. Em comparação com os valores obtidos experimentalmente (550,63  $\mu\text{m}$  e 0,412), os desvios são de 0,47% e -19,17%.

O valor de kN utilizando a equação (5.7) é  $7,34 \cdot 10^4$  e o tamanho médio final calculado é 591,52  $\mu\text{m}$  com CV de 0,332, o que resulta em desvios de 7,42% em relação ao tamanho médio final e -19,42% em relação ao CV.

As massas de cristal calculadas obtidas utilizando as equações (5.6) e (5.7) foram 92,31 g e 92,19 g, respectivamente. Em comparação com o valor experimental (95,42g), resultaram em desvios de -3,26% e -3,39%, respectivamente.

## 5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que nos ensaios de modelagem obteve-se um desvio máximo de 0,06% em relação ao tamanho médio do produto, de -3,47% em relação ao balanço de massa, e de -52,56% (com média de -36,298%) em relação ao CV do produto. Ou seja, pode-se verificar que a melhor estimativa de cinética praticamente não produz diferença em relação ao tamanho médio final e subestima a massa final de cristais, o que poderia ser considerado bom, pois a massa real de cristais seria maior. Aqui cabe uma consideração: considera-se como a massa real de cristais a diferença entre as concentrações inicial e final, o que pode ser verdade (ou mais próximo ao valor verdadeiro) para um experimento, em que depois de se alcançar a temperatura final os cristais permanecem em contato com a fase líquida até o término da filtração. No entanto, eventualmente pode-se considerar que no instante em que se alcança a temperatura final, a supersaturação residual implica em uma diferença entre a massa de cristais existentes e a diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio na condição final.

O desvio maior está no coeficiente de variação do produto calculado e esse desvio, também negativo, significa que o produto calculado é menos disperso do que o experimental, ou seja, é melhor do que o real. Deve-se

observar, entretanto, que o desvio do coeficiente de variação CV do produto foi considerado apenas para avaliar o desempenho da cinética obtida, não tendo sido utilizado para a otimização dos parâmetros cinéticos.

Nos ensaios de validação, o desvio médio do balanço de massa também esteve sempre em torno de -3%. Quando se utilizou uma constante de nucleação com dependência da potência dissipada (equação (5.6)), os desvios variaram de -1,97% a 0,47%, para o tamanho médio final, e de -19,17% a -26,72% para o CV final. Entretanto, quando se utiliza um  $k_N$  dependente da velocidade na ponta do impelidor (equação (5.7)), os desvios são maiores: do tamanho médio final e do CV final variaram, respectivamente, de -4,57 % a 7,42% e de -19,42% a -29,60%. Pode-se atribuir essa diferença ao fato de que para o cálculo da constante de nucleação utilizou-se a potência medida e a rotação imposta. Como o sistema LabMax controla o torque (a potência) do impelidor de modo a manter a rotação requerida, a utilização dos valores de potência medidos implica em considerar as oscilações estocásticas de cada ensaio, que não são percebidas quando se utiliza a velocidade de rotação do impelidor. Entretanto, os dois modelos são bons, se considerarmos que em ambos os casos o desvio do tamanho médio final sempre foi menor do que 10%, e o desvio do CV final não passou de 30%.

Mesmo considerando as ressalvas ou os caso do coeficiente de variação final calculado com maior discrepância em relação à medida experimental, pode-se concluir que o modelo obtido, bem como a metodologia utilizada para obtê-lo, permitiram descrever satisfatoriamente o processo de cristalização em batelada do pentaeritritol em água, por resfriamento com sementeira.

## **CAPÍTULO 6**

### **ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SYSTAG**

#### **6.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios de cristalização em batelada por resfriamento com semeadura do mono-pentaeritritol puro realizados no SYSTAG Automatic Lab Reactor. Há algumas diferenças importantes entre esse sistema de reação e o LabMax utilizado nos ensaios do Capítulo 5: a escala (enquanto o LabMax tem volume de 0,6 L, o SYSTAG tem volume de 2L); o impelidor utilizado (quatro pás inclinadas a 45° com rotação *upward* no LabMax e quatro séries de pás – a primeira com quatro pás maiores inclinadas a 45° e as outras três menores com quatro pás retas – no impelidor do SYSTAG); as variáveis monitoradas, pois no SYSTAG não há registro do torque ou da potência imposta ao agitador.

#### **6.2 TAXA DE NUCLEAÇÃO MÉDIA**

Os seis ensaios de cristalização por resfriamento do pentaeritritol foram realizados todos nas mesmas condições de saturação a 78,4°C. De acordo com a curva de saturação do Pentaeritritol, apresentada no *Capítulo 4*, a saturação a 78,4°C ocorre quando a suspensão possui 28,5% em massa de Pentaeritritol. Estes ensaios foram realizados também com a mesma taxa de resfriamento (0,5 °C/min) e utilizando a mesma quantidade de sementes (1,5g, classificadas por peneiramento, menores do que abertura de 180µm). Somente a rotação foi alterada de um ensaio para o outro, variando de 600 a 850 rpm, como pode ser observado na tabela 6.1.

Tabela 6.1 Condições dos ensaios de cristalização no sistema SYSTAG

Ensaio	Pentaeritritol (g)	Água (g)	Sementes (g)	Resfriamento (°C/min)	Saturação (°C)	Semeadura (°C)	Temperatura final (°C)	Rotação (rpm)
Doc01	342	858	1,5	0,5	78,4	75	20	600
Doc02								650
Doc03								700
Doc04								750
Doc05								800
Doc06								850

As distribuições de tamanho de cristal (DTC) dos ensaios da tabela 6.1 estão apresentadas na Figura 6.1. Pode-se notar uma tendência à diminuição do tamanho médio dos cristais com o aumento da rotação, como era de se esperar. Essa diminuição é causada principalmente pelo aumento da nucleação secundária com o aumento da rotação, que provoca aumento da turbulência e da velocidade de choque entre os cristais, entre os cristais e a parede do reator e entre os cristais e o impelidor. Além disso, pode-se notar que as distribuições apresentadas na Figura 6.1 são mais largas – têm menor curtose – que as apresentadas na Figura 5.1 (dos ensaios no LabMax), além de apresentarem tamanhos médios maiores do que aqueles, apesar de terem sido produzidas com rotações (e velocidades de ponta de impelidor) maiores, o que sugere alguma aglomeração dos cristais produzidos no sistema SYSTAG.

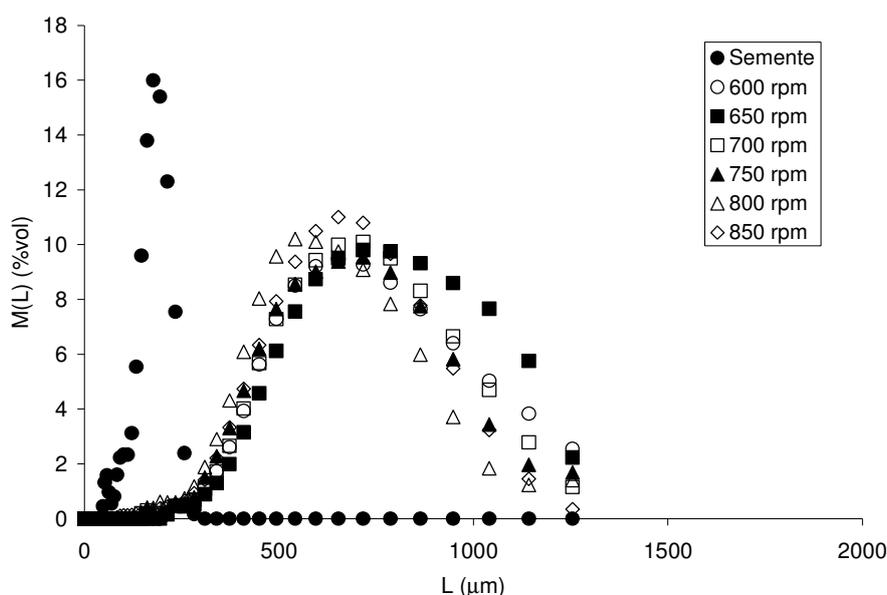


Figura 6.1 Distribuições de tamanho de partículas da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema SYSTAG (dados tabulados no Anexo 4).

Como mencionado anteriormente, a estimativa dos parâmetros da cristalização foi feita através do Método dos Momentos. O significado físico de  $\mu_0$ , obtido quando  $j$  é igual a zero na equação (2.8), é o número total de cristais. Assim, após a análise da DTC para as sementes utilizadas e para cada um dos produtos obtidos, podem-se determinar os momentos inicial ( $\mu_{0i}$ ) e final ( $\mu_{0f}$ ), respectivamente, e estes valores estão apresentados na *Tabela 6.2*. Então, uma taxa de nucleação média pôde ser determinada para cada ensaio utilizando a seguinte fórmula, já apresentada no capítulo anterior:

$$\dot{N} = \frac{\mu_{0f} - \mu_{0i}}{t_{\text{batelada}}} \quad (5.1)$$

Diferentemente do sistema LabMax, não há monitoramento do torque no sistema SYSTAG, cujo volume total era 1050 ml em todos os ensaios (assumindo a hipótese de que a variação do volume é desprezível durante a cristalização e, portanto, a densidade para essa proporção de pentaeritritol e água é de 1142,9 kg/m<sup>3</sup>). O que se fez para analisar os valores de nucleação média foi interpolar esses valores em função do cubo da rotação em Hertz. Os valores de nucleação média  $\dot{N}$  e rotação ao cubo estão descritos na *Tabela 6.3* e na Figura 6.2.

Tabela 6.2 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema IPT-Fapesp

Semente	$\mu_{0i}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1i}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2i}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3i}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4i}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
	4595,659	0,427	5,042E-05	7,181E-09	1,152E-12
Produto (rotação)	$\mu_{0f}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1f}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2f}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3f}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4f}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
600 rpm	9876,50	4,352	0,00221	1,288E-06	8,486E-10
650 rpm	8657,88	4,007	0,00216	1,341E-06	9,363E-10
700 rpm	13166,04	4,918	0,00232	1,310E-06	8,413E-10
750 rpm	14720,3	5,279	0,00239	1,293E-06	8,046E-10
800 rpm	16564,48	6,040	0,00263	1,335E-06	7,718E-10
850 rpm	24150,10	6,460	0,00261	1,361E-06	8,232E-10

Tabela 6.3 Taxa de nucleação média e cubo da rotação dos ensaios

Ensaio	Rotação (rpm)	Rotação <sup>3</sup> (Hz <sup>3</sup> )	$\dot{N}$ (#/g solvente/s)
Doc01	600	1000,0	1,858
Doc02	650	1271,4	1,862
Doc03	700	1588,0	3,016
Doc04	750	1953,1	3,563
Doc05	800	2370,4	4,211
Doc06	850	2843,2	6,881

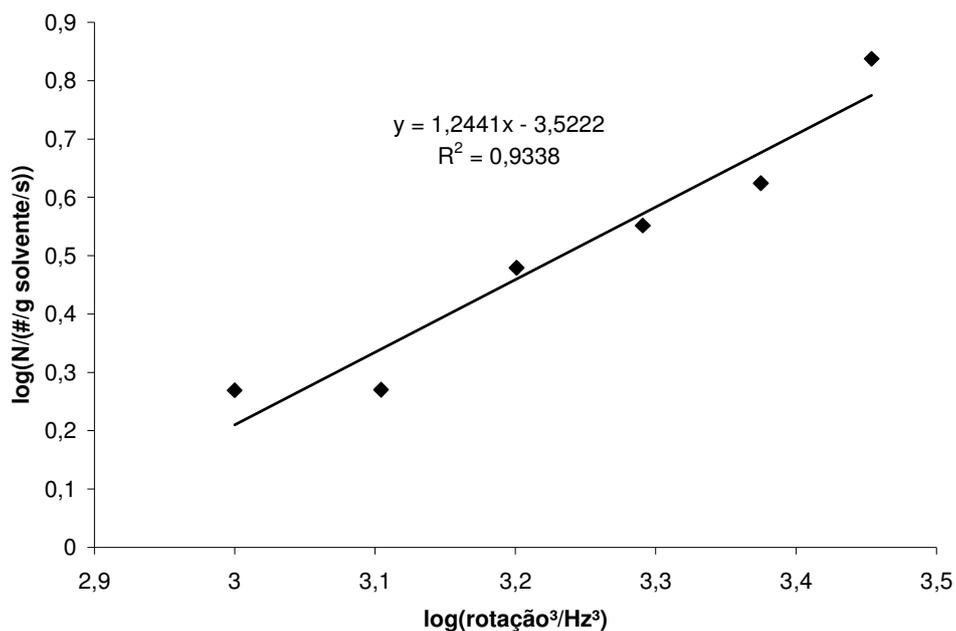
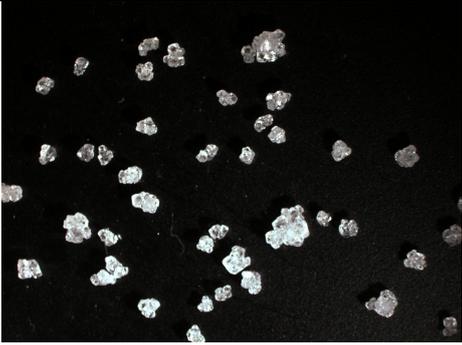
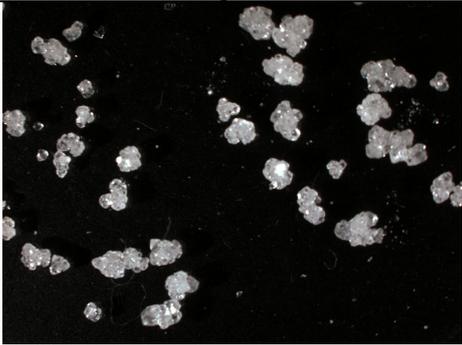
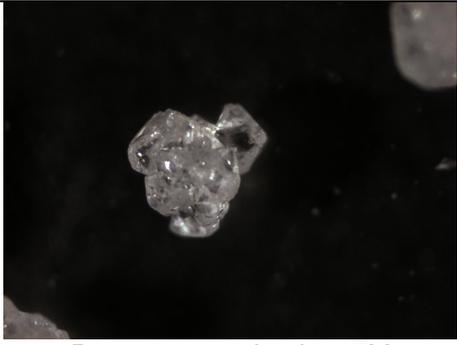
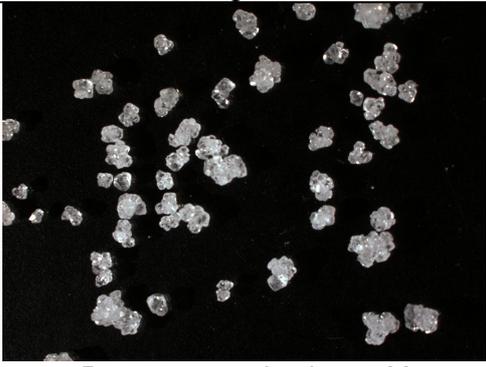
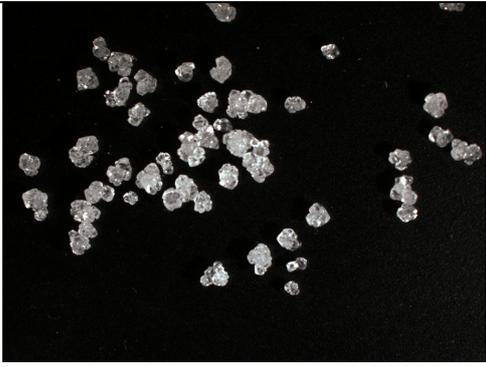


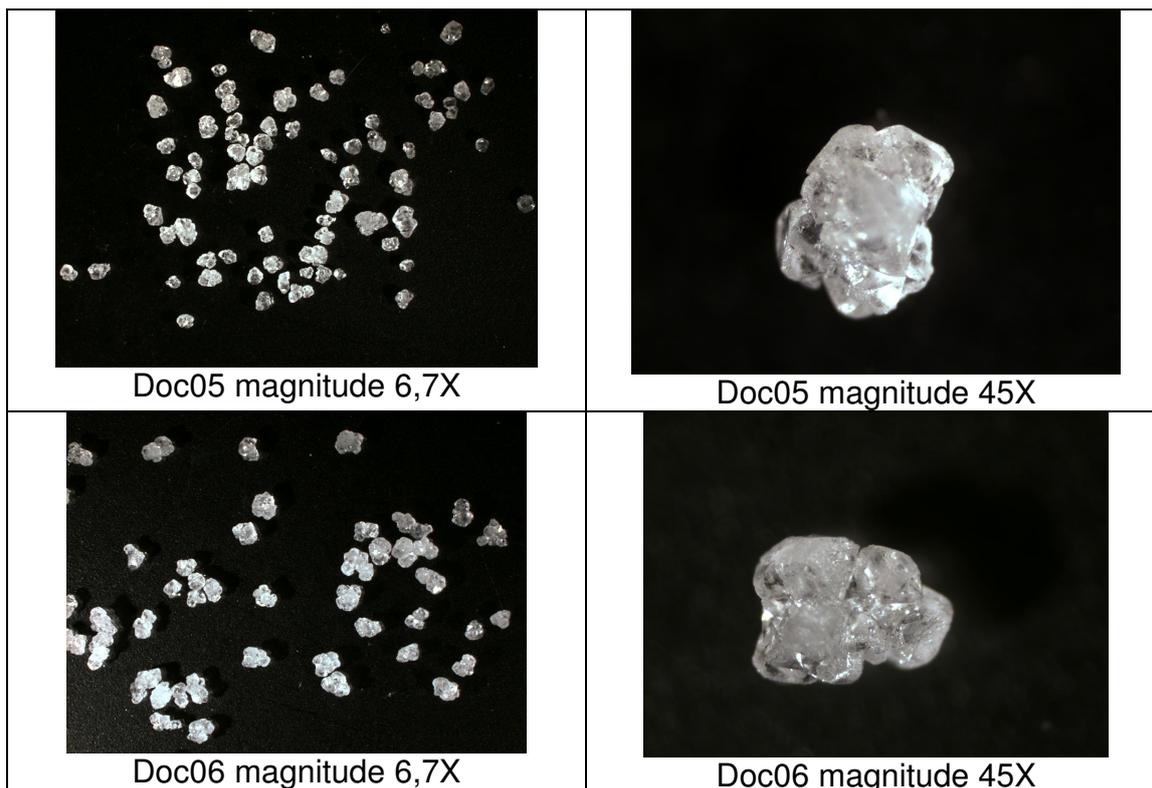
Figura 6.2 Taxa de nucleação média em função do cubo da rotação.

Pode-se observar, a partir da Figura 6.2 e da Tabela 6.3, que, diferentemente dos ensaios realizados no LabMax, não há nenhum ensaio em que a taxa de nucleação média seja muito maior que os restantes.

Outra análise necessária a ser feita é a da forma dos cristais. Observando a Tabela 6.4, pode-se notar que em todos os ensaios ocorreu a aglomeração dos cristais. As microscopias de menor magnitude sugerem que há uma diminuição da aglomeração dos cristais com o aumento da rotação, mas como não há significância estatística, não se pode concluir isso pelas imagens apresentadas.

Tabela 6.4 Microscopia óptica dos produtos obtidos em cada ensaio com aumento de 6,7X e 45X para todos os ensaios

 <p>Doc01 magnitude 6,7X</p>	 <p>Doc01 magnitude 45X</p>
 <p>Doc02 magnitude 6,7X</p>	 <p>Doc02 magnitude 45X</p>
 <p>Doc03 magnitude 6,7X</p>	 <p>Doc03 magnitude 45X</p>
 <p>Doc04 magnitude 6,7X</p>	 <p>Doc04 magnitude 45X</p>



Como não havia monitoramento do torque ou da potência dissipada pela agitação durante os ensaios, não se pôde calcular o número de potência ( $Po$ ) do impelidor utilizado nesses ensaios. As análises realizadas até esse ponto não permitem descartar nenhum dos ensaios realizados para a estimativa dos parâmetros cinéticos.

### 6.3 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO E AGLOMERAÇÃO

Os parâmetros cinéticos foram estimados de maneira análoga à apresentada no capítulo 5. Entretanto, como os resultados das distribuições de tamanho de partícula dos produtos dos ensaios e as imagens de microscopias sugerem a existência de aglomeração dos cristais, as equações de variação dos momentos com o tempo foram modificadas de modo a considerarem a existência de aglomeração (Seckler, 1994 e Smit et al., 1994). Nesse caso, há um parâmetro adicional a ser estimado – o *kernel* de aglomeração  $\beta$  (independente do tamanho dos cristais). Tal como feito para os resultados no LabMax, a otimização dos parâmetros cinéticos foi realizada através de um

programa matemático desenvolvido em Microsoft Excel. De posse de dados experimentais e calculados, a estimativa dos parâmetros das taxas de nucleação e crescimento, e do *kernel* de aglomeração, pode ser feita utilizando o critério de minimização do desvio quadrático entre a medida experimental e o valor calculado.

Os dados experimentais foram obtidos pela variação do segundo momento ( $\mu_2$ ) com o tempo, coletados pelo turbidímetro (MORENO et al., 2000, RAWLINGS et al. 1993). O significado físico de  $\mu_2$  é a área total dos cristais. A forma de se obter os pontos experimentais da curva do segundo momento é a apresentada na equação (5.3).

$$\mu_{2(\text{exp})} = \mu_{2i} + (\mu_{2f} - \mu_{2i}) \cdot \frac{\tau(\%)}{100} \quad (5.3)$$

onde  $\mu_{2i}$  é o segundo momento relativo à semente utilizada e  $\mu_{2f}$  é o segundo momento relativo ao produto final obtido em cada ensaio.  $\tau$  é a turbidez medida pelo turbidímetro a cada segundo. Os valores dos momentos inicial das sementes e final de cada uma dos produtos estão apresentados na *Tabela 5.2*.

O gráfico da *Figura 6.3* apresenta as duas curvas, experimental e calculada, para o ensaio Doc02.

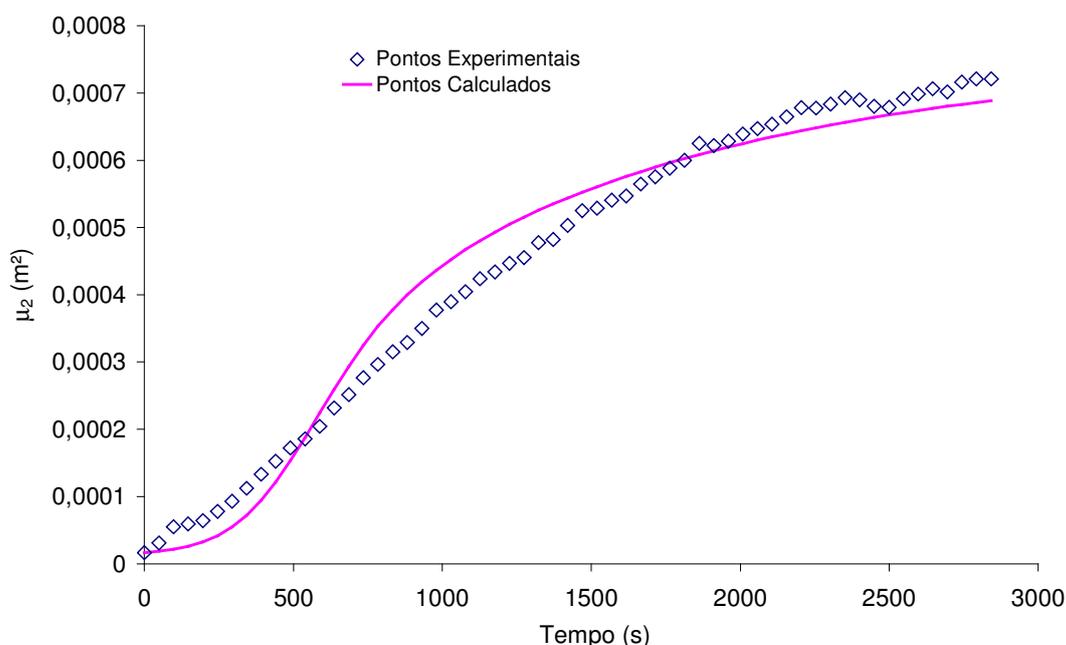


Figura 6.3 Curvas experimental e calculada de  $\mu_2$  para o ensaio Doc02. As demais figuras estão apresentadas no *Anexo 2*.

Observa-se um bom ajuste dos dados calculados do segundo momento com os experimentais, utilizando o Método dos Momentos. Neste caso, o desvio associado ao tamanho final dos cristais foi de -0,01% e o desvio associado à massa final dos cristais foi de 5,77%. O desvio associado ao coeficiente de variação final foi de -9,61%. Os valores dos desvios associados ao tamanho e à massa relativos aos demais ensaios estão apresentados nas Tabela 6.5 e 6.6.

Tabela 6.5 Desvios associados à DTC na estimativa de parâmetros cinéticos.

Ensaio	$L_f^{teo}$	$L_f^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)	$CV^{teo}$	$CV^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)
Doc01	658,67	658,73	-0,01	0,287	0,363	-20,94
Doc02	698,21	698,13	0,01	0,351	0,355	-1,13
Doc03	642,63	642,37	0,04	0,435	0,374	16,31
Doc04	622,34	622,41	-0,01	0,405	0,386	4,92
Doc05	577,28	577,98	-0,12	0,529	0,372	42,20
Doc06	604,72	604,87	-0,02	0,524	0,402	30,35

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

Tabela 6.6 Desvios associados ao balanço de massa na estimativa de parâmetros cinéticos.

Ensaio	$m_c^{teo}$	$m_c^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)
Doc01	267,36	284,3	-5,96
Doc02	268,21	284,62	-5,77
Doc03	268,61	283,95	-5,40
Doc04	268,76	284,59	-5,56
Doc05	230,52	284,62	-19,01
Doc06	269,78	284,57	-5,20

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

A metodologia para a estimativa dos parâmetros cinéticos foi utilizar os parâmetros cinéticos estimados para um dos ensaios realizados no sistema LabMax como valor inicial dos parâmetros para a minimização da soma dos erros quadráticos do segundo momento pelo *Solver*, considerando apenas a existência de nucleação e crescimento.

A mesma ordem de nucleação foi utilizada e mantida constante para todos os ensaios. Fazia-se então uma nova minimização da soma dos erros quadráticos, variando desta vez a constante de nucleação e o *kernel* de aglomeração. Em seguida, ajustou-se o *kernel* de aglomeração de modo a minimizar o desvio relativo ao tamanho médio.

Portanto, obteve-se um conjunto de novos parâmetros de cristalização para o sistema SYSTAG – a constante de nucleação e o *kernel* de

aglomeração variando para cada ensaio (nível de agitação). Esses valores estão apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol

Ensaio	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	$k_N$ (#/g <sub>solvente</sub> /s)	n	$\beta$
Doc01	$5,49 \cdot 10^{-5}$	390,78	1,9	$9,27 \cdot 10^3$	3,8	$4,31 \cdot 10^{-8}$
Doc02				$9,27 \cdot 10^3$		$6,72 \cdot 10^{-8}$
Doc03				$3,11 \cdot 10^4$		$4,44 \cdot 10^{-8}$
Doc04				$3,11 \cdot 10^4$		$3,65 \cdot 10^{-8}$
Doc05				$6,71 \cdot 10^4$		$3,12 \cdot 10^{-8}$
Doc06				$6,71 \cdot 10^4$		$3,58 \cdot 10^{-8}$

Como se pode observar nos resultados da tabela 6.7, há um aumento da constante de nucleação (como da nucleação média apresentada na figura 6.2) e uma tendência à diminuição do *kernel* de aglomeração. A diminuição da taxa de aglomeração coincide com a conclusão obtida das imagens de microscopia óptica. Pode ser notar também, com relação às constantes de nucleação, que os valores são menores do que aqueles obtidos para os ensaios no reator LabMax, ao contrário do que seria de se esperar, uma vez que no reator SYSTAG utilizou-se rotações maiores para um impelidor com diâmetro maior.

#### 6.4 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE $k_N$ (E $\beta$ ) E A “TIP SPEED”

Como já mencionado no capítulo anterior, segundo Oldshue (1985), os critérios de escalonamento mais comuns para sistemas agitados são: potência específica constante, taxa de bombeamento constante, velocidade na ponta do impelidor (“tip speed”) constante e número de Reynolds constante. A partir dos parâmetros de nucleação ( $k_N$ ) e aglomeração ( $\beta$ ) apresentados na Tabela 6.6, foram determinadas as relações entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e o kernel de aglomeração (independente do tamanho,  $\beta$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ), apresentadas na Figura 6.4. A relação entre esses parâmetros e a potência específica não foi calculada, pois, como já mencionado, a potência fornecida ao impelidor não é monitorada no sistema SYSTAG.

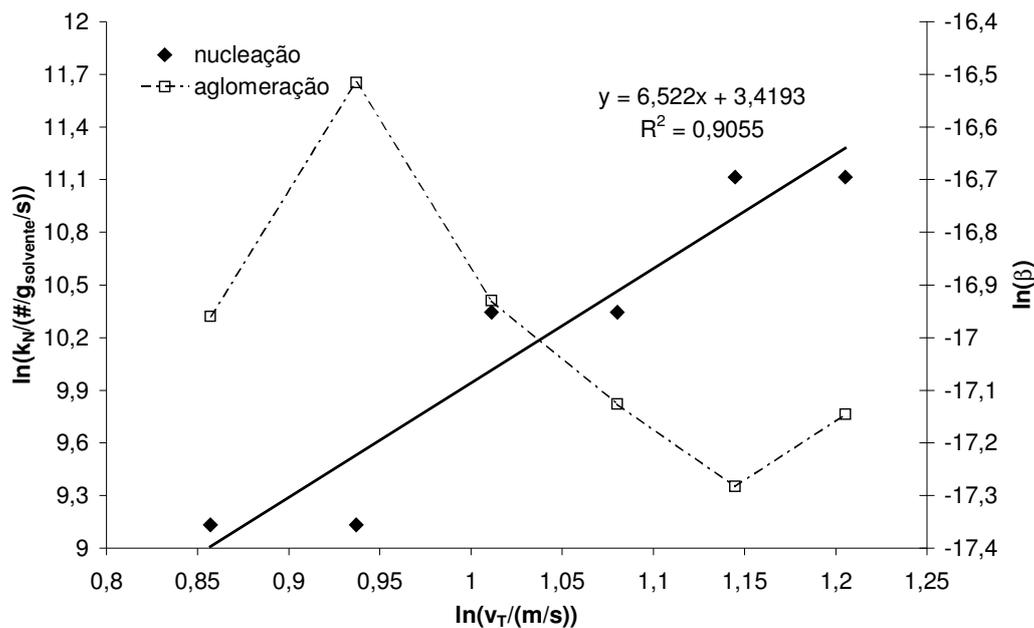


Figura 6.4 Relação entre a constante de nucleação ( $k_N$ ) e o kernel de aglomeração ( $\beta$ ) com a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ); não se ajustou uma curva aos valores dos kernels de aglomeração, em função desses apresentarem um comportamento não monotônico.

A equação (6.1) apresenta a equação da constante de nucleação em função da velocidade na ponta do impelidor:

$$k_N = 30,548 \cdot v_T^{6,5} \quad [\#/g_{\text{solvente}}/s] \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0,9055$$

onde a velocidade está descrita em m/s. A equação apresenta um desvio médio de 23,32%, em módulo, em relação aos valores experimentais.

Em princípio, poderiam ser construídas relações entre a constante de nucleação e quaisquer dos parâmetros normalmente citados utilizados para o escalonamento. Optou-se pela velocidade na ponta do impelidor porque o equipamento utilizado monitora somente a rotação do impelidor. A capacidade de bombeamento é função do tipo de impelidor e o número de Reynolds depende da viscosidade da suspensão que possivelmente variou durante a cristalização.

## 6.5 CINÉTICAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

De acordo com os resultados obtidos, a cinética de nucleação pôde ser determinada e está apresentada na equação (6.2).

$$B_0 = 30,548 \cdot v_T^{6,5} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (6.2)$$

onde  $v_T$  é a velocidade na ponta do impelidor em m/s.

A cinética de crescimento (equação (6.3)) é determinada de maneira análoga, pelos parâmetros apresentados na tabela 6.7.

$$G = 5,49 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-47}{T}\right) \cdot \Delta C^{1,9} \quad (6.3)$$

onde T é a temperatura em Kelvin.

Em função das oscilações dos valores do *kernel* de aglomeração, não se calculou a sua relação com a velocidade na ponta do impelidor.

A comparação com as cinéticas de nucleação e de crescimento obtidas na escala de 600 mL (sistema LabMax, equações 5.7 e 5.8) mostra que nesta escala de 2000 mL (sistema SYSTAG) a taxa de nucleação é sempre muito menor, qualquer que seja a velocidade na ponta do impelidor, e que a velocidade de crescimento é também menor para qualquer temperatura entre 20 e 90 °C. A diferença na taxa de nucleação secundária calculada para os dois sistemas é função da diferença nas condições fluidodinâmicas, causada principalmente pela diferença entre os impelidores. A existência de aglomeração neste sistema, diferentemente do sistema estudado no capítulo anterior, poderia explicar a obtenção de uma velocidade de crescimento medida (observada) menor.

Ou seja, como a evolução da distribuição de tamanho de cristal, e conseqüentemente dos momentos da distribuição, do tamanho médio dos cristais e da turbidez da suspensão, ao longo do tempo foi causada também pela aglomeração dos cristais, a velocidade de crescimento medida, que gera o melhor ajuste dos valores de turbidez calculada à curva de turbidez experimental, foi menor que a medida no sistema estudado no capítulo anterior, onde não se observou a existência de aglomeração. Como a aglomeração é

função das condições fluidodinâmicas, pode-se dizer que a diferença entre as expressões cinéticas obtidas é função da diferença nas condições de fluidodinâmica dos sistemas estudados.

## 6.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que nos ensaios de modelagem obteve-se um desvio médio de 7,82% em relação ao balanço de massa e um desvio desprezível (média de -0,02%, considerando todos os ensaios) em relação ao tamanho médio final. Um dos ensaios teve desvio grande no balanço de massa, mas esse desvio pode ser atribuído a um problema na obtenção dos dados. O desvio médio em relação ao coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristal do produto calculado foi de 11,95% (e desvio máximo de 42,20%). Entretanto, como comentado no capítulo anterior, o coeficiente de variação não foi usado como critério de ajuste para os parâmetros cinéticos.

Chama atenção que embora os valores de  $k_N$  e  $\beta$  tomados isoladamente tenham variado de maneira não monotônica com a velocidade na ponta do impelidor, o produto  $k_N \cdot \beta$  apresenta variação linear com a velocidade na ponta do impelidor (Figura 6.5).

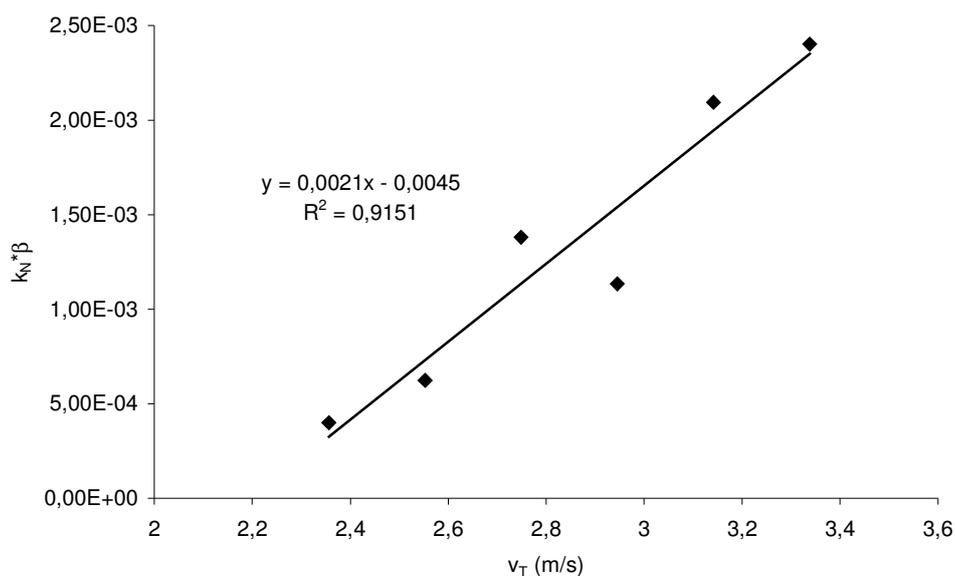


Figura 6.5 Variação do produto  $k_N \cdot \beta$  com a velocidade na ponta do impelidor.

Os ensaios considerados neste capítulo diferem-se dos ensaios apresentados no capítulo anterior especialmente pela escala e pelo tipo de impelidor usado. Entretanto, quando todos os ensaios são considerados como um único conjunto, pode-se concluir que a medida da turbidez permite o monitoramento e a estimativa dos parâmetros cinéticos de ensaios de cristalização em batelada por resfriamento com sementeira.

## CAPÍTULO 7

### ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SISTEMA IPT-FAPESP

#### 7.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios de cristalização em batelada por resfriamento com semeadura do mono-pentaeritritol puro realizados no Sistema IPT-Fapesp. Além da diferença de escala – 9 L, enquanto que os outros sistemas tinham 0,6 e 2 L – o sistema IPT-Fapesp diferencia-se pelo monitoramento possível do processo. Além das temperaturas de entrada e saída do óleo térmico e da temperatura do reator, eram monitorados a rotação do impelidor, o índice de refração da solução e a distribuição do comprimento de corda dos cristais. O par índice de refração temperatura corresponde, para um dado sistema binário soluto-solvente, à concentração de soluto. Como o índice de refração não é afetado pela presença de cristais em suspensão o monitoramento do índice de refração corresponde ao monitoramento do nível de supersaturação do sistema. A distribuição de comprimento de corda guarda alguma relação com a distribuição de tamanho de partículas, o que significa poder analisar semiquantitativamente a evolução dos parâmetros de cristalização – nucleação, crescimento, aglomeração, quebra. Foram utilizados dois impelidores: quatro pás inclinadas a 45° com rotação *upward*; e tipo âncora. Outra diferença importante: o reator do sistema IPT-Fapesp tinha três chicanas, diferentemente dos outros reatores que não tinham chicanas.

## 7.2 TAXA DE NUCLEAÇÃO MÉDIA

Os doze ensaios de cristalização por resfriamento do pentaeritritol foram realizados todos nas mesmas condições de saturação a 68,9°C. De acordo com a curva de saturação do Pentaeritritol, apresentada no *Capítulo 4*, a saturação a 68,9°C ocorre quando a suspensão possui 23% em massa de Pentaeritritol (1494 g de pentaeritritol e 5000 g de água). Estes ensaios foram realizados também com a mesma taxa de resfriamento (0,4 °C/min) e utilizando a mesma quantidade de sementes (10 g, classificadas por peneiramento). De um ensaio para o outro foram alterados a rotação, variando de 200 a 400 rpm, e o tipo de impelidor usado, de pás inclinadas ou do tipo âncora, como pode ser observado na tabela 7.1.

Tabela 7.1 Condições dos ensaios de cristalização no sistema SYSTAG

Ensaio	Pentaeritritol (g)	Água (g)	Sementes (g)	Resfriamento (°C/min)	Saturação (°C)	Semeadura (°C)	Temperatura final (°C)	Rotação (rpm)	Impelidor (tipo)
Z01	1494	5000	10	0,4	68,9	65	20	200	Pá inclin.
Z02								200	Âncora
Z03								250	Pá inclin.
Z04								250	Âncora
Z05								300	Pá inclin.
Z06								300	Âncora
Z07								320	Pá inclin.
Z08								350	Pá inclin.
Z09								350	Âncora
Z10								380	Pá inclin.
Z11								400	Pá inclin.
Z12								400	Âncora

As distribuições de tamanho de cristal (DTC) dos ensaios da tabela 7.1 estão apresentadas na Figuras 7.1, 7.2 e 7.3. Diferentemente dos ensaios realizados no sistema SYSTAG (apresentados no capítulo anterior), há uma variação significativa das distribuições de tamanho de cristal entre os ensaios. Há a diminuição do tamanho dos cristais com aumento da rotação. As distribuições de tamanho, por si só, não sugerem a ocorrência de agregação. Por outro lado, o aumento da quantidade de finos com o aumento da rotação é facilmente perceptível.

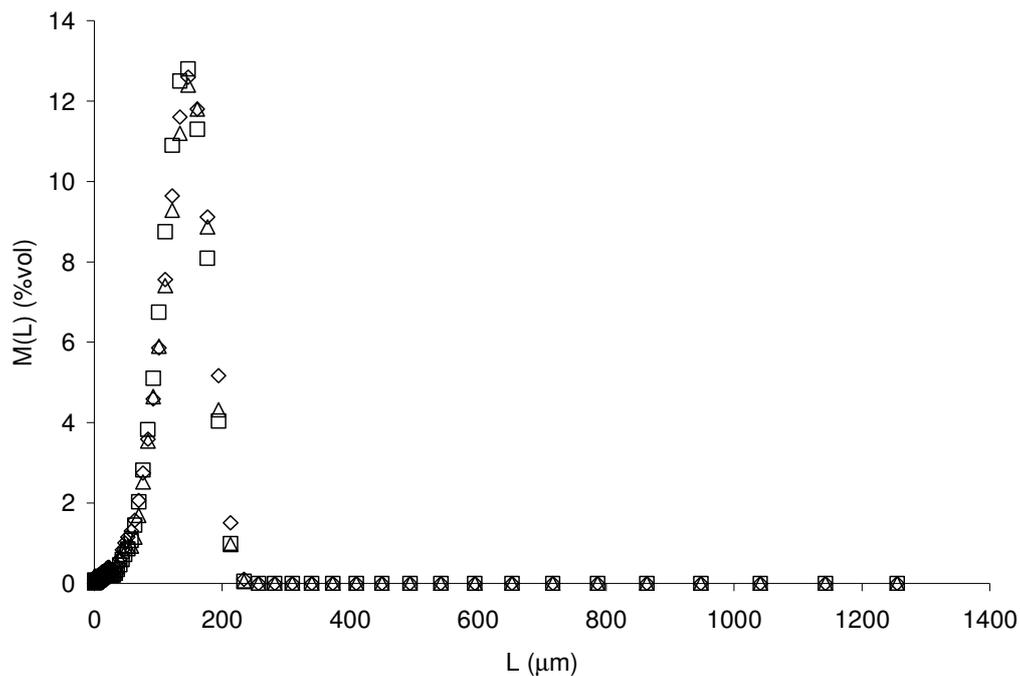


Figura 7.1 Distribuições de tamanho de partículas da semente utilizada nos ensaios de cristalização do sistema IPT-Fapesp (dados tabulados no Anexo 4).

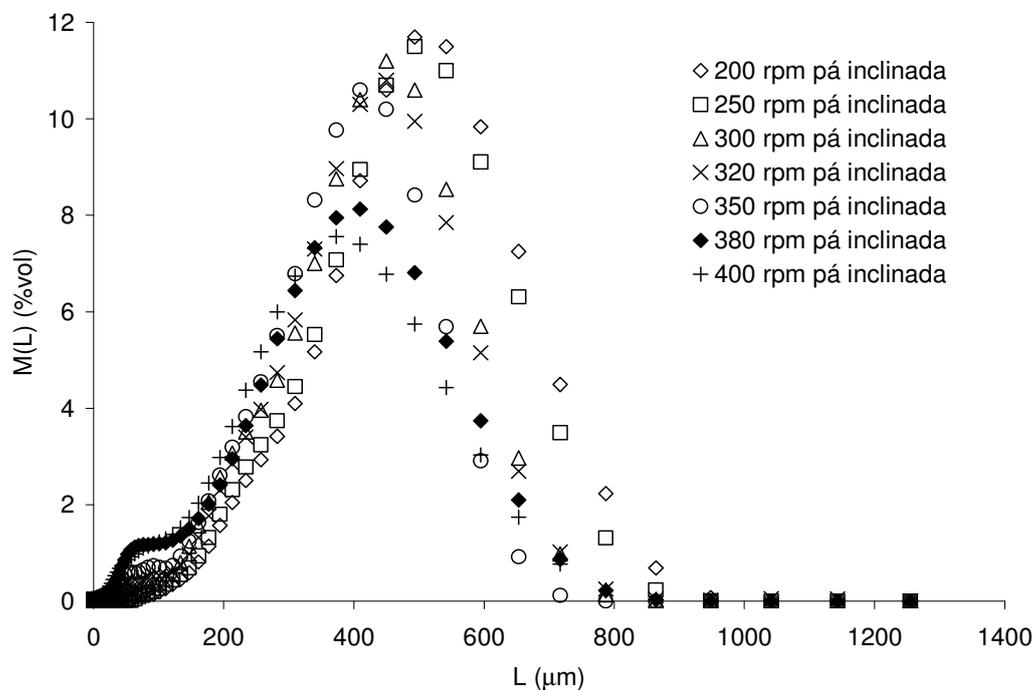


Figura 7.2 Distribuições de tamanho de partículas dos ensaios realizados com impelidor tipo pá inclinada nos ensaios do sistema IPT-Fapesp (dados tabulados no Anexo 4).

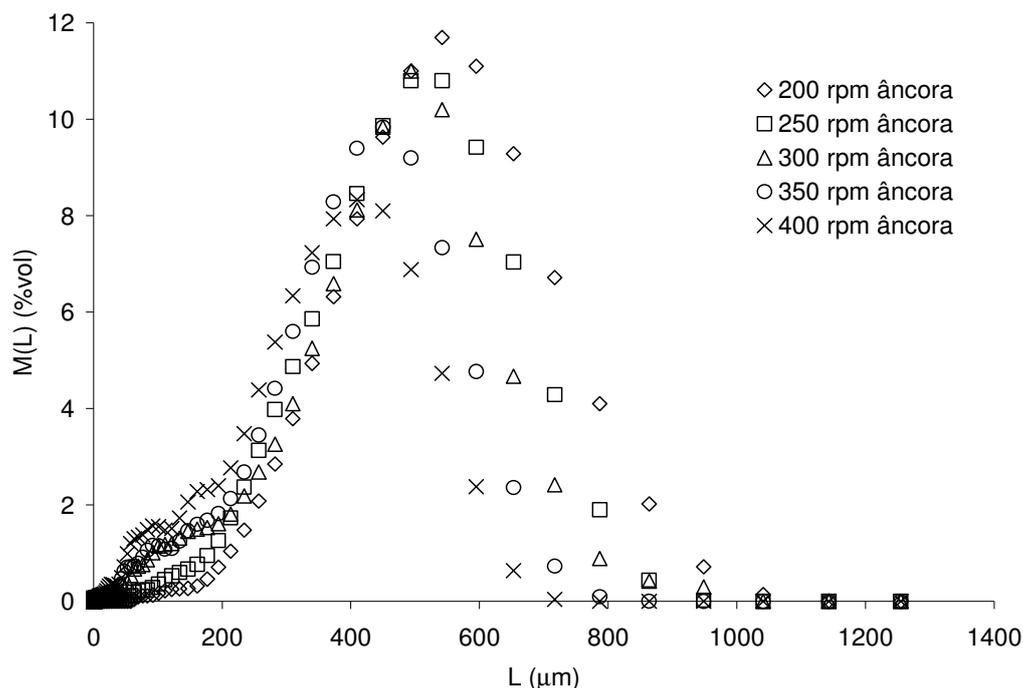


Figura 7.3 Distribuições de tamanho de partículas dos ensaios realizados com impelidor tipo âncora nos ensaios do sistema IPT-Fapesp (dados tabulados no Anexo 4).

Após a análise da DTP para as sementes utilizadas e para cada um dos produtos obtidos, podem-se determinar os momentos inicial ( $\mu_{0i}$ ) e final ( $\mu_{0f}$ ), respectivamente, e estes valores estão apresentados nas Tabelas 7.2 (para os ensaios com impelidor do tipo pá inclinada) e 7.3 (ensaios com impelidor do tipo âncora). Então, uma taxa de nucleação média pôde ser determinada para cada ensaio utilizando a seguinte fórmula, já apresentada nos capítulos anteriores:

$$\dot{N} = \frac{\mu_{0f} - \mu_{0i}}{t_{\text{batelada}}} \quad (5.1)$$

Como no sistema SYSTAG, não há monitoramento de torque no sistema IPT-Fapesp, cujo volume total era 6197,7 mL em todos os ensaios (assumindo a hipótese de que a variação do volume é desprezível durante a cristalização e, portanto, a densidade para a proporção de pentaeritritol – 23% em massa – e água é de 1051,1 kg/m<sup>3</sup>). O que se fez para analisar os valores de nucleação

média foi interpolar esses valores em função do cubo da rotação em Hertz. Os valores de nucleação média  $\dot{N}$  e rotação ao cubo estão descritos na Tabela 7.4 e na Figura 7.4.

Tabela 7.2 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema IPT-Fapesp com impelidor do tipo pá inclinada

Semente	$\mu_{0i}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1i}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2i}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3i}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4i}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
Média <sup>1</sup>	7,00E+07	44,94505	6,13E-05	2,73E-09	3,54E-13
Produto	$\mu_{0f}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1f}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2f}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3f}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4f}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
200 rpm	12936,42	2,607029	0,000792	3,20E-07	1,53E-10
250 rpm	3,36E+08	421,4807	0,001517	3,19E-07	1,46E-10
300 rpm	4,84E+08	615,1527	0,002013	3,20E-07	1,28E-10
320 rpm	5,61E+08	721,0565	0,002322	3,20E-07	1,25E-10
350 rpm	1,65E+09	1495,301	0,003104	3,20E-07	1,13E-10
380 rpm	2,87E+09	2091,282	0,003839	3,20E-07	1,07E-10
400 rpm	2,71E+09	2000,502	0,003934	3,20E-07	1,01E-10

<sup>1</sup>média de duas análises

Tabela 7.3 Momentos da semente e dos produtos dos ensaios de cristalização no sistema IPT-Fapesp com impelidor do tipo pá inclinada

Semente	$\mu_{0i}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1i}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2i}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3i}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4i}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
Média <sup>1</sup>	7,00E+07	44,94505	6,13E-05	2,73E-09	3,54E-13
Produto	$\mu_{0f}$ (#/gsolvente)	$\mu_{1f}$ (m/gsolvente)	$\mu_{2f}$ (m <sup>2</sup> /gsolvente)	$\mu_{3f}$ (m <sup>3</sup> /gsolvente)	$\mu_{4f}$ (m <sup>4</sup> /gsolvente)
200 rpm	9134,238	2,046672	0,000708	3,20E-07	1,68E-10
250 rpm	3,08E+08	379,6546	0,001459	3,20E-07	1,48E-10
300 rpm	2,61E+07	108,9188	0,001693	3,20E-07	1,32E-10
350 rpm	7,61E+09	4858,537	0,005542	3,20E-07	1,15E-10
400 rpm	8,39E+09	5271,922	0,006123	3,20E-07	9,86E-11

<sup>1</sup>média de duas análises

Tabela 7.4 Taxa de nucleação média e cubo da rotação dos ensaios

Impelidor	Ensaio	Rotação <sup>3</sup> (Hz <sup>3</sup> )	$\dot{N}$ (#/g solvente/s)
Pá inclinada	Z01	37,0	-11097,1
Pá inclinada	Z03	72,3	38834,8
Pá inclinada	Z05	125,0	56347,6
Pá inclinada	Z07	151,7	74331,2
Pá inclinada	Z08	198,5	277808,8
Pá inclinada	Z10	254,0	526917,6
Pá inclinada	Z11	296,3	296162,4
Âncora	Z02	37,0	-11045,2
Âncora	Z04	72,3	36458,1
Âncora	Z06	125,0	-6086,1
Âncora	Z09	198,5	1124954
Âncora	Z12	296,3	1150626

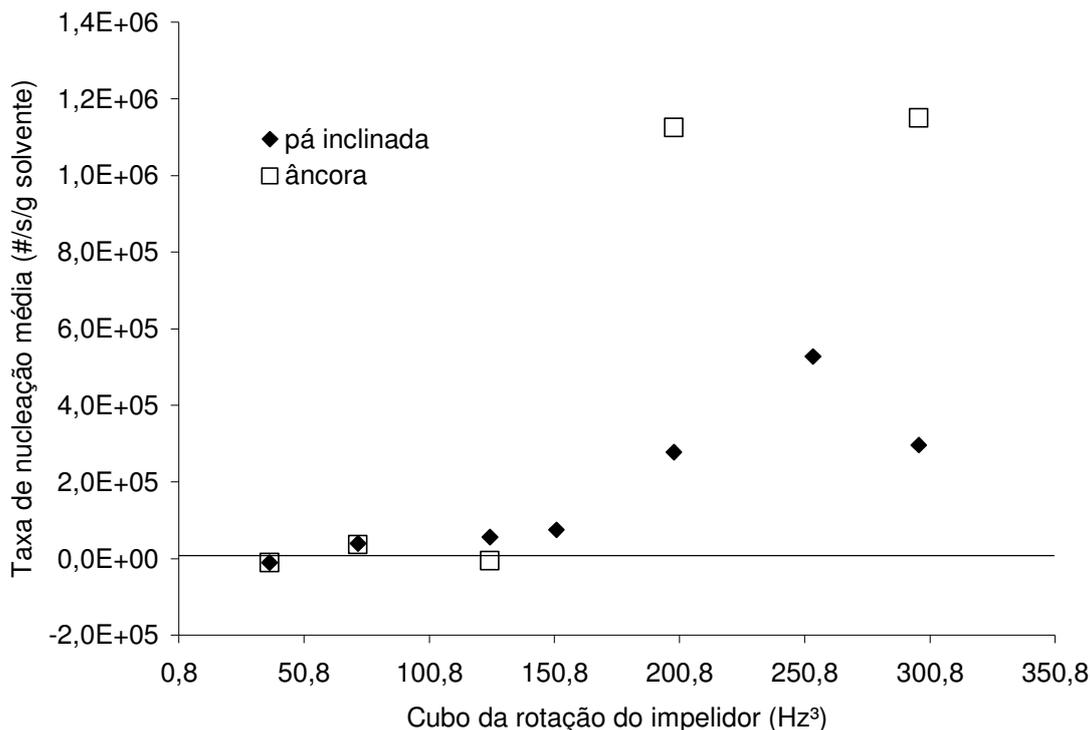


Figura 7.4 Taxa de nucleação média em função do cubo da rotação.

Pode-se observar, a partir da Figura 7.4 e da tabela 7.4, que: há ensaios nos quais a taxa de nucleação média foi negativa, o que pode ser indício de ocorrência de agregação; não há um aumento monotônico da nucleação com a rotação; a taxa de nucleação média para o impelidor do tipo âncora tende a ser maior (nos casos em que não é negativa).

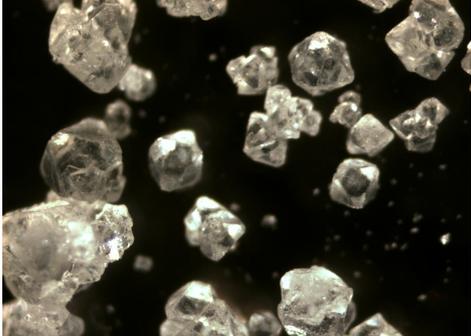
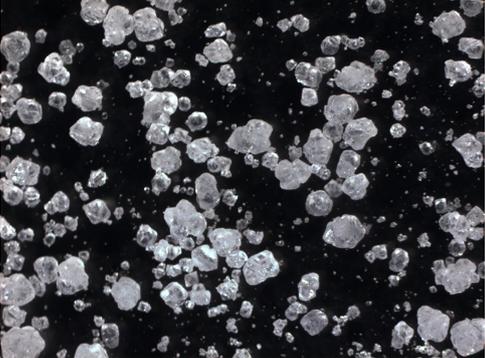
Aqui cabe uma observação: foram utilizados dois impelidores – tipo pás inclinadas  $45^\circ$  e tipo âncora. Entretanto, os dois impelidores foram utilizados em regime turbulento. Essa observação é necessária, pois impelidores do tipo âncora são normalmente utilizados em outras condições: agitação de meios viscosos em regime laminar (rotações mais baixas do que as utilizadas aqui) com diâmetro mais próximo ao diâmetro do vaso.

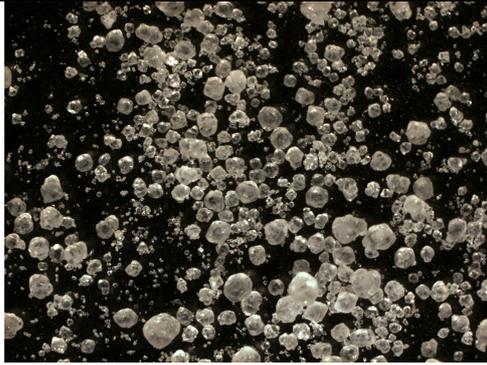
A análise com relação à forma dos cristais corrobora a informação do cálculo das taxas de nucleação média de que a agregação de cristais foi significativa em pelo menos alguns dos cristais. Pode-se notar também a abrasão dos cristais na medida em que aumenta a rotação

Como não havia monitoramento do torque ou da potência dissipada pela agitação durante os ensaios, não se pôde calcular o número de potência ( $Po$ )

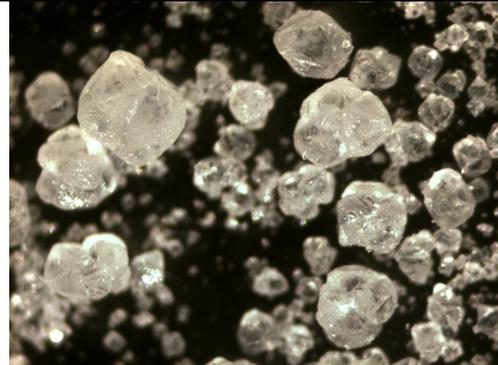
do impelidor experimental utilizado nesses ensaios. Há, entretanto, correlações empíricas válidas para as dimensões do reator utilizado. As análises realizadas até esse ponto não permitem descartar nenhum dos ensaios realizados para a estimativa dos parâmetros cinéticos.

Tabela 7.5 Microscopia óptica dos produtos obtidos em cada ensaio.

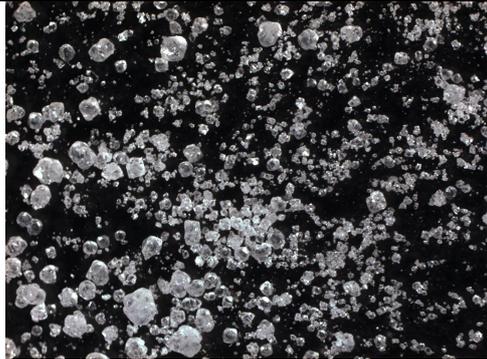
 <p>200 rpm pá inclinada magnitude 15X</p>	 <p>200 rpm pá inclinada magnitude 45X</p>
 <p>200 rpm âncora magnitude 15X</p>	 <p>200 rpm âncora magnitude 45X</p>
 <p>250 rpm pá inclinada 10X</p>	 <p>250 rpm pá inclinada 45X</p>
 <p>250 rpm âncora 15X</p>	 <p>250 rpm âncora 45X</p>



300 rpm pá inclinada 15X



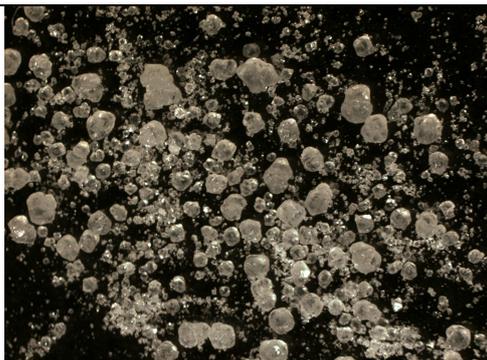
300 rpm pá inclinada 45X



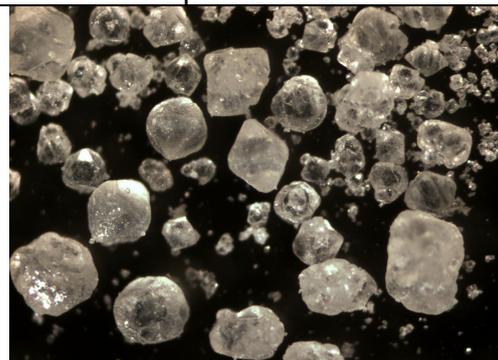
300 rpm âncora 15X



300 rpm âncora 45X



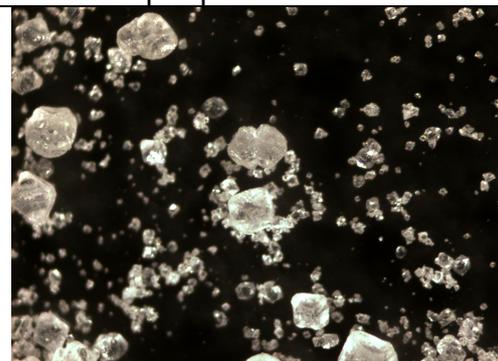
320 rpm pá inclinada 15X



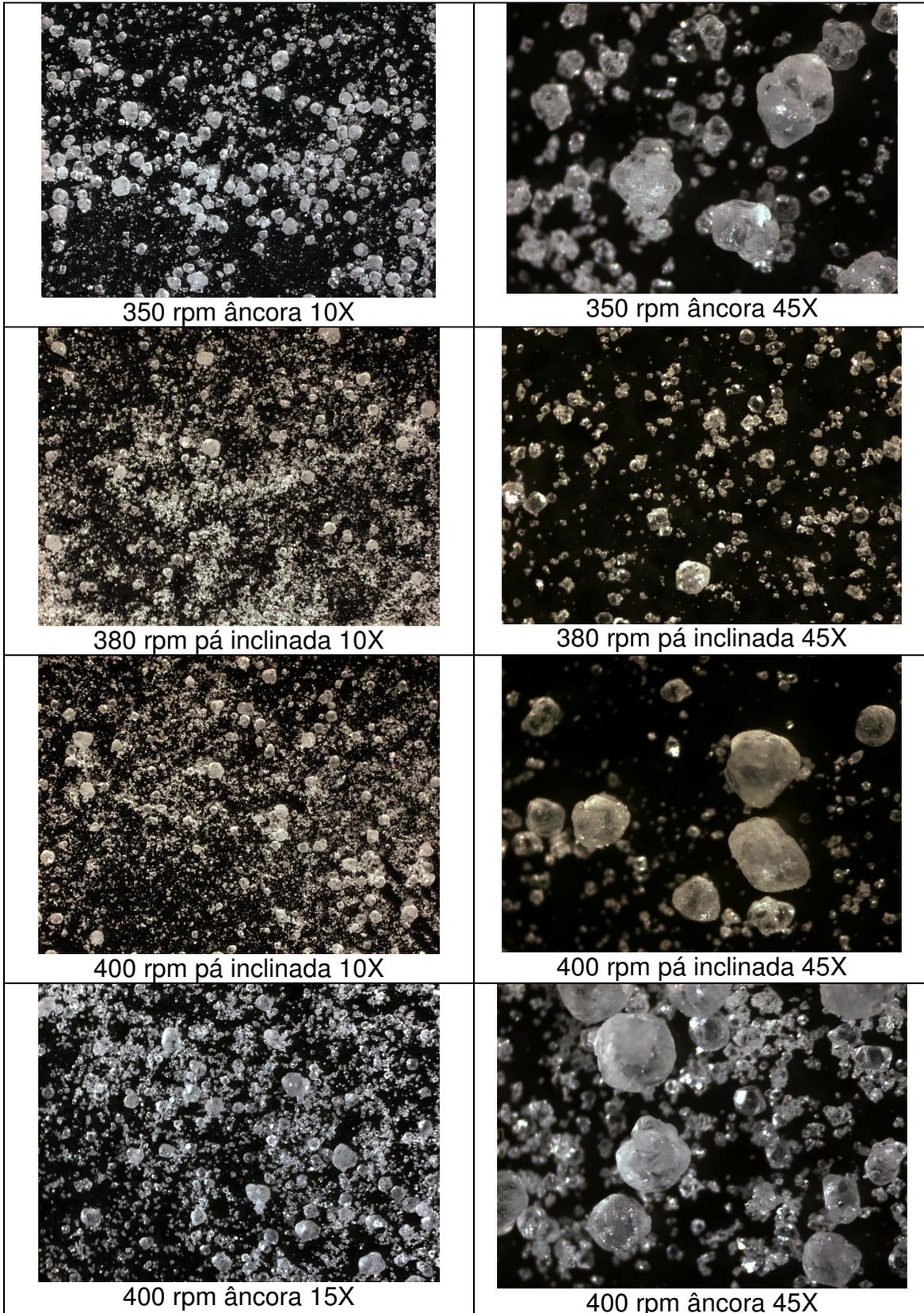
320 rpm pá inclinada 45X



350 rpm pá inclinada 25X



350 rpm pá inclinada 45X



### **7.3 MONITORAMENTO DO SISTEMA**

Para dirimir quaisquer dúvidas a respeito do impacto da eficiência da agitação no monitoramento do sistema, foram feitas diversas simulações com o programa Visimix que permitem concluir, considerando uma concentração de sólidos de 20% com tamanho médio e tamanho máximo de 500  $\mu\text{m}$  e de 1 mm, respectivamente, que a suspensão era completa para todos os casos, com exceção dos ensaios a 200 rpm para os quais a condição de suspensão completa é questionável. As condições calculadas correspondem à condição mais crítica, ao fim da cristalização, quando a concentração de sólidos e o tamanho dos cristais são máximos. O Visimix é um programa comercial que calcula as condições de agitação e os parâmetros envolvidos no processo de mistura de tanques agitados, e é baseado em correlações experimentais.

#### **7.3.1. Monitoramento da solução**

O sistema IPT-Fapesp, como já mencionado, permite o monitoramento da concentração do soluto por meio da medida simultânea do índice de refração e da temperatura do reator. O monitoramento da concentração de soluto em solução, por sua vez, permite o monitoramento da supersaturação (diferença entre a concentração da solução e a concentração de equilíbrio que depende só da temperatura) e da concentração de sólidos (pela diferença entre a concentração inicial e a concentração no tempo, uma vez que o processo é em batelada). A figura 7.5 apresenta a variação da concentração com a temperatura e a distância ao equilíbrio ao longo do processo.

Pode-se observar na Figura 7.5, que mesmo após a semeadura há um atraso até que o soluto passe a ser consumido pela formação dos cristais. Esse atraso já podia ser observado no monitoramento da turbidez realizado nos outros sistemas (Figura 5.4). Todos os ensaios se diferenciaram apenas pela rotação empregada e pelo tipo de impelidor. Pode-se confirmar que a variação no grau de supersaturação foi desprezível de um ensaio para outro (figura 7.6).

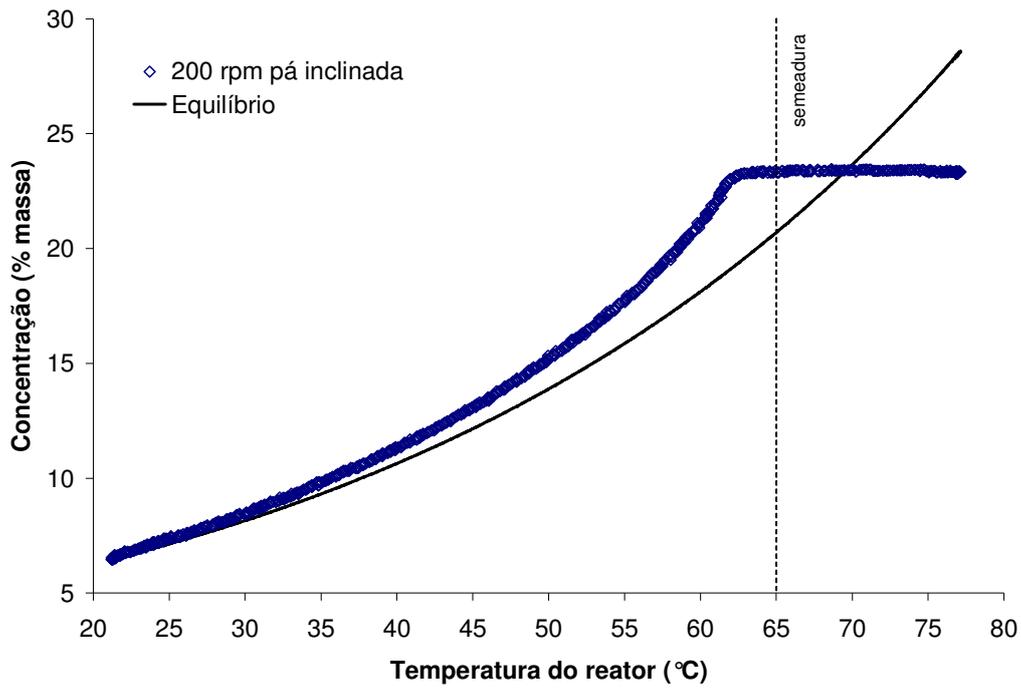


Figura 7.5 Variação da concentração de soluto com a temperatura – ensaio a 200 rpm com impelidor do tipo pá inclinada.

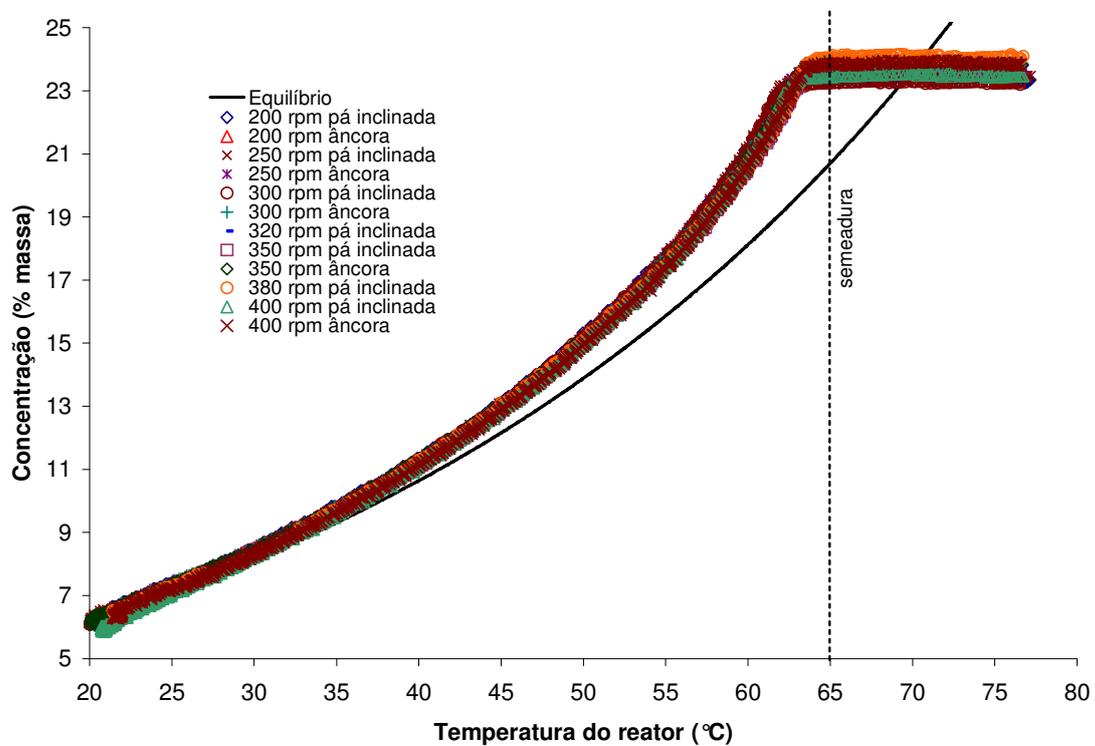


Figura 7.6 Variação da concentração de soluto com a temperatura para todos os ensaios

A variação da concentração no reator em relação à concentração de equilíbrio em função da temperatura do reator, observada nas figuras 7.5 e 7.6, permite notar que a supersaturação é maior no início dos ensaios e tende a diminuir a medida em que o ensaio prossegue. Entretanto, para que se tenha a real noção da dinâmica dessa variação, é mais adequada a interpolação da supersaturação e da temperatura do reator em função do tempo (Figura 7.7). A análise da dinâmica do processo permite observar que para aquele ensaio, com rotação de 200 rpm do impelidor de pás inclinadas, o tempo da sementeira até que a supersaturação comece a diminuir em função da cristalização é de aproximadamente cinco minutos.

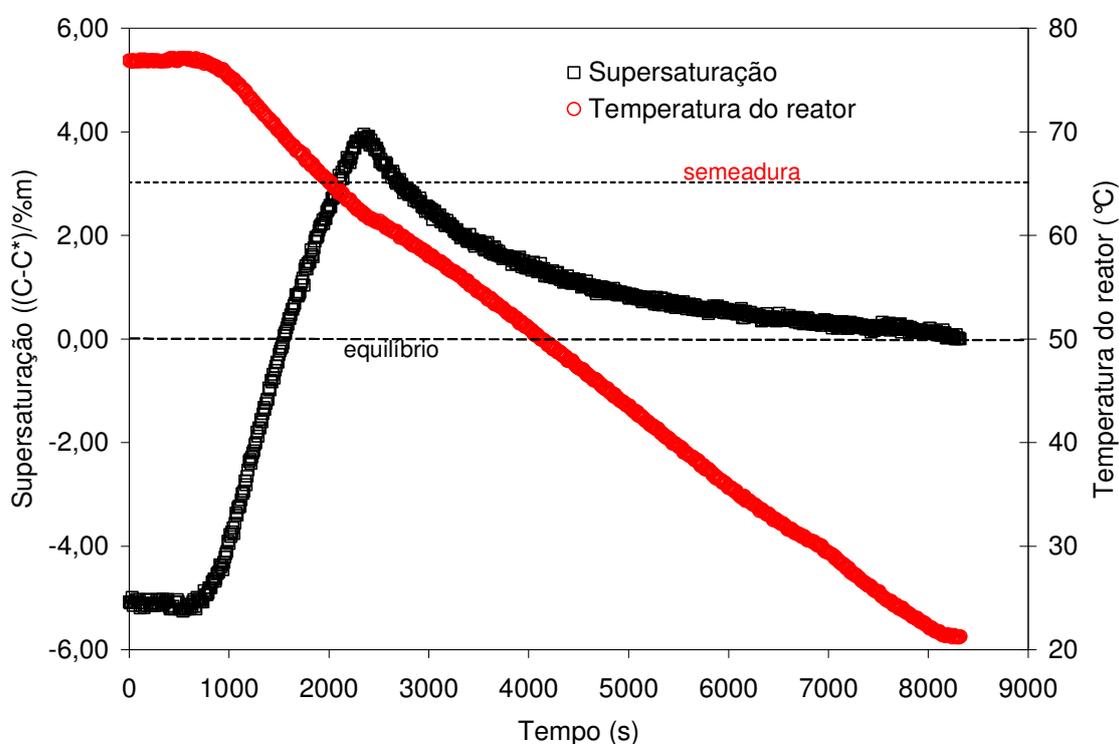


Figura 7.7 Variação da supersaturação e da temperatura do reator com o tempo – rotação de 200 rpm com impelidor de pá inclinada.

Outra análise possível é a evolução da concentração de sólidos com o tempo. A figura 7.8 permite observar que a concentração de sólidos aumenta monotonicamente a partir do início efetivo da cristalização, como seria de se esperar. As diferenças entre os diferentes ensaios se devem a pequenas diferenças de concentração entre um ensaio e outro – as exceções são o ensaios a 200 rpm com pá inclinada, deslocado no tempo em relação aos demais; e o ensaio a 380 rpm com pá inclinada, que apresenta uma

discontinuidade provavelmente resultante de um problema na extração dos dados.

As figuras 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 foram geradas a partir do monitoramento da concentração da solução e permitem que se faça alguma análise do processo. Particularmente, a figura 7.7 indica que o processo da forma como foi conduzido – resfriamento linear de  $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  – não é ideal, pois o resfriamento é muito rápido no início a ponto de a supersaturação continuar aumentando mesmo depois da semente, e muito lenta no fim com a supersaturação tendendo assintoticamente a zero. Entretanto, o monitoramento da concentração da solução, e as análises decorrentes desse monitoramento, fornecem muito pouca informação a respeito da evolução da qualidade dos cristais, uma vez que não há praticamente diferença entre os ensaios no que se refere à concentração inicial e a velocidade de resfriamento.

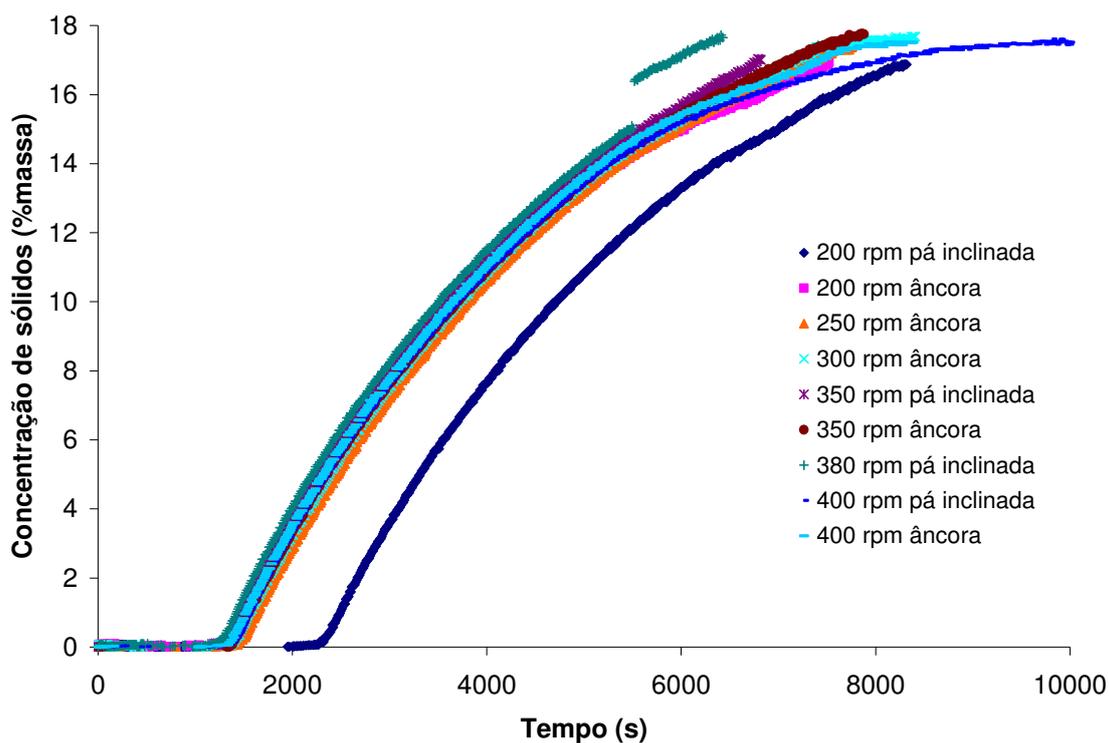


Figura 7.8 Variação da concentração de sólidos com o tempo – rotações e impelidores indicados na legenda da figura.

### 7.3.2 MONITORAMENTO DOS SÓLIDOS

Nos ensaios realizados no sistema IPT-Fapesp, foi monitorada também a evolução da distribuição de comprimento de corda dos cristais, pelo FBRM da Lasentec. Sabe-se que a medida do equipamento – frequência de cordas em uma determinada faixa de tamanho – não é diretamente conversível em medidas mais usuais de monitoramento de cristais, como a distribuição de tamanho de cristais medida por espalhamento de luz ou por peneiramento. Entretanto, a comparação da evolução dessa medida semi-quantitativa para ensaios com diferentes condições de agitação auxilia na avaliação da agitação na qualidade dos cristais.

As frequências de cordas foram medidas em 103 canais de 0 a 1030 microns a cada 10 segundos. Para melhor avaliar a diferença entre os ensaios, as frequências de cordas foram agrupadas em três grupos: cordas menores do que 50 microns, cordas de tamanho entre 50 e 200 microns, e cordas maiores do que 200 microns. Os resultados são apresentados nas figuras 7.9, 7.10 e 7.11.

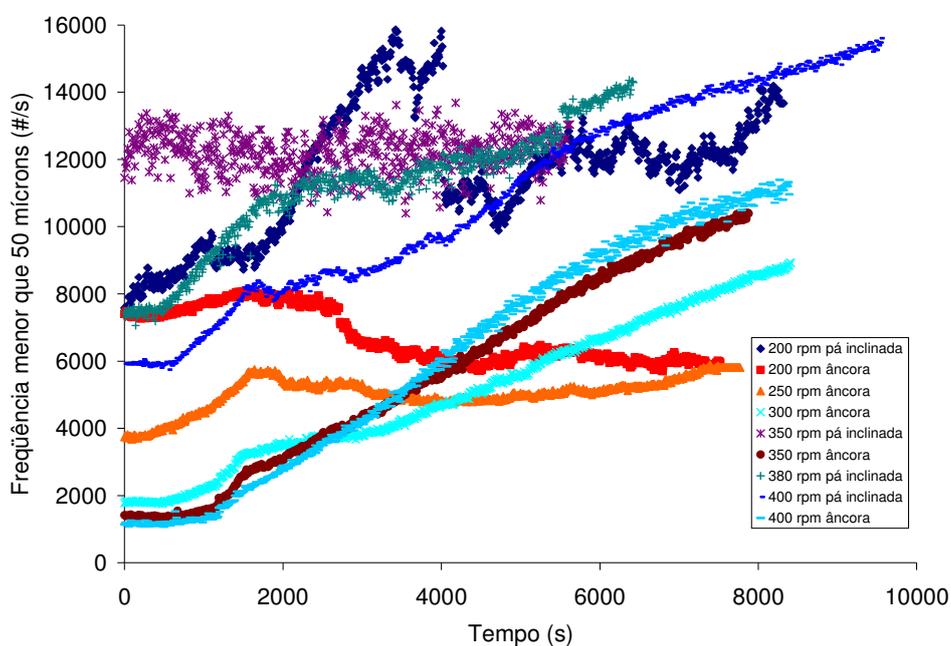


Figura 7.9 Frequência de cordas menores do que 50 microns.

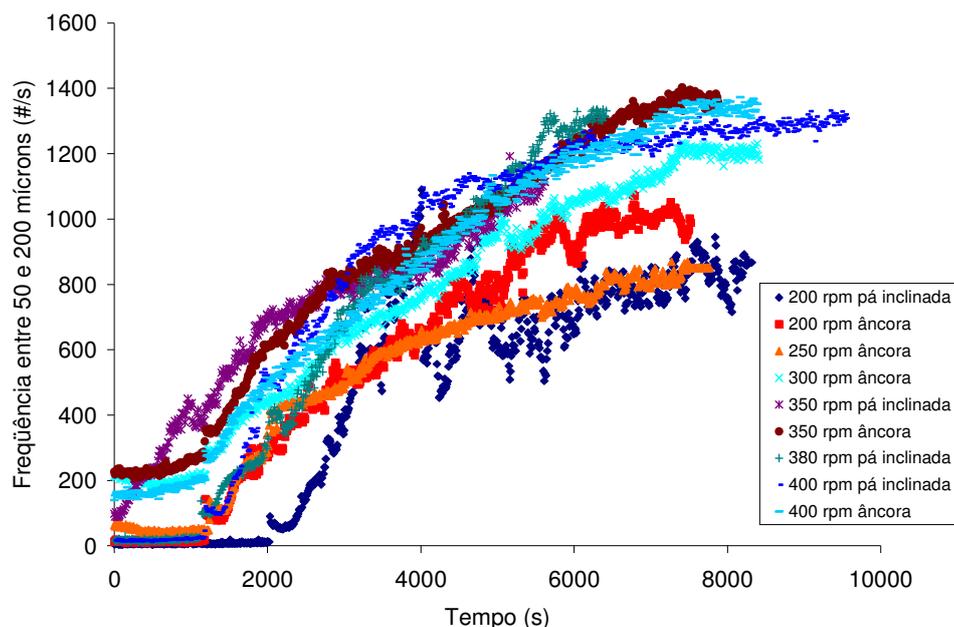


Figura 7.10 Frequência de cordas maiores do que 50 microns e menores do que 200 microns.

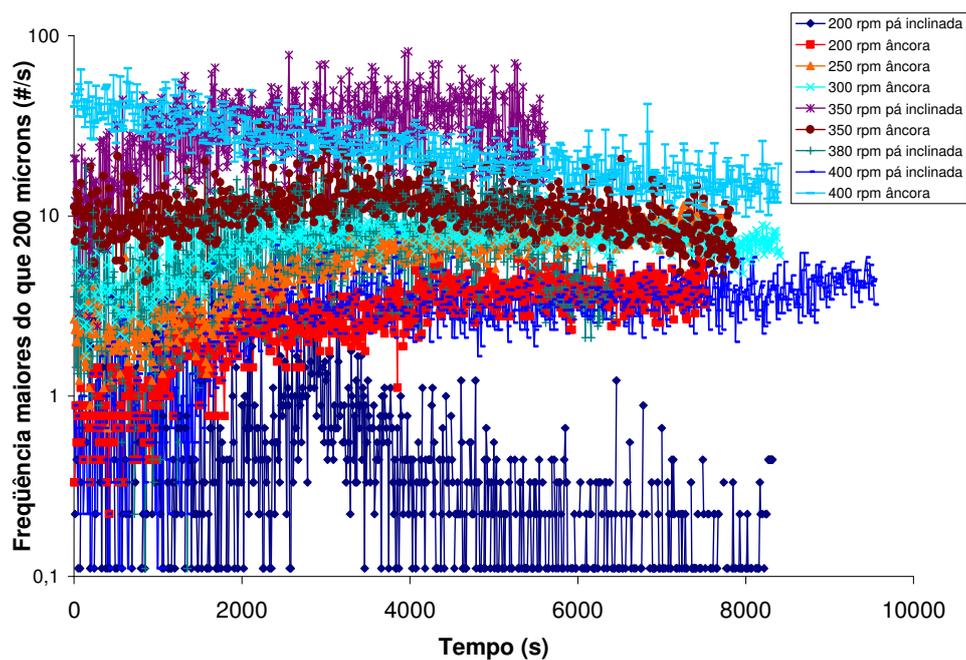


Figura 7.11 Frequência de cordas maiores do que 200 microns.

Os ensaios com pá inclinada a 250 e 300 rpm não são apresentados por um problema na extração dos dados.

Os dados são apresentados a partir do momento em que se inicia o resfriamento, com a concentração da solução já estabilizada e a temperatura do reator acima da temperatura de saturação da solução por mais de duas

horas, sendo cerca de vinte minutos a 76°C – sete graus acima da temperatura de saturação. Apesar disso, somente para os ensaios a 300, 350 e 400 rpm com impelidor do tipo âncora, as cordas menores do que 50 microns atingem um patamar mínimo. Isso é um indício de que há uma deficiência na agitação da suspensão. Além disso, nota-se que o impelidor do tipo âncora promove uma agitação mais intensa, o que corrobora os cálculos de taxa de nucleação média.

Para o impelidor do tipo pá inclinada, a 400 rpm não se atinge um patamar mínimo, mas há um aumento constante da frequência de cordas menores do que 50 microns. Os outros ensaios mantêm uma contagem alta das partículas menores mesmo com a temperatura acima da temperatura de saturação por duas horas. Além disso, não há aumento significativo do número de cordas ao longo do ensaio. Isso pode significar tanto uma baixa taxa de nucleação secundária quanto uma tendência das partículas menores se agregarem em função da agitação pouco intensa.

Quando se observa a evolução das cordas com tamanho entre 50 e 200 microns, pode-se observar que antes da semeadura, o número de partículas é muito baixo, aumentando a partir da semeadura. Há três níveis quando se considera o número de partículas com cordas entre 50 e 200 microns: para o ensaio a 200 rpm com impelidor de pás inclinadas tem-se o nível mais baixo; para os ensaios a 200 e 250 rpm com impelidor do tipo âncora, um nível intermediário; e o nível mais alto para os demais ensaios. Não há uma relação direta, pelo menos não facilmente perceptível, entre a intensidade de agitação e o número de cordas nesse terceiro grupo de ensaios.

Como para todos os ensaios houve um aumento do número de cordas entre 50 e 200 microns, a nucleação secundária é significativa e, portanto o perfil da evolução das cordas menores do que 50 microns tem como causa mais provável a aglomeração das partículas menores.

Para as cordas maiores do que 200 microns, nota-se que o ensaio a 200 rpm com impelidor de pás inclinadas tem um número total de partículas com cordas maiores do que 200 microns menor do que os demais ensaios. Entre esses não há uma relação direta entre intensidade de agitação e contagem de

cordas maiores. Essa observação corrobora as simulações feitas no programa visimix.

Quando se compara a evolução das cordas entre 50 e 200 microns com a evolução da concentração de sólidos, nota-se uma alta correlação entre as medidas (Figura 7.12). Pode-se dizer que o aumento do número (frequência) de cordas é proporcional à concentração de sólidos.

O monitoramento da evolução das cordas das partículas pelo FBRM da Lasentec permite algumas análises semi-quantitativas, mas esbarra na correlação entre a distribuição de comprimento de corda em distribuição de tamanho de partícula. Alguns trabalhos como o de TOGKALIDOU et al. (2004) tentaram utilizar diretamente as medidas do FBRM. Nesse trabalho específico, foram apresentadas somente as medidas de tamanho derivadas do FBRM da Lasentec e, em relação a esses valores, a discrepância dos resultados de modelagem chega a 40%. São considerados somente crescimento e nucleação secundária na modelagem, enquanto que a agregação observada serviu apenas para justificar os erros de modelagem e monitoramento.

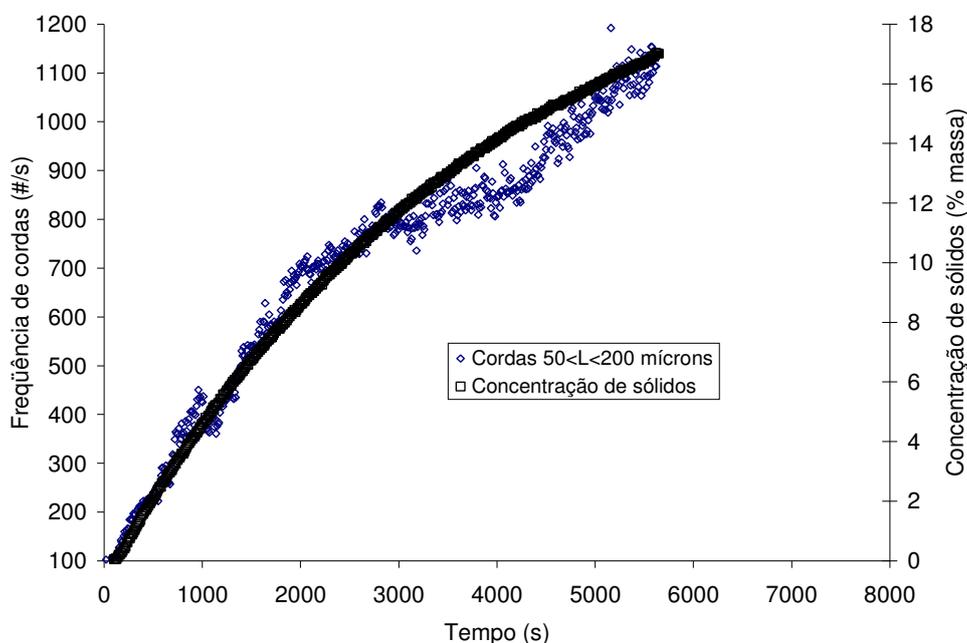


Figura 7.12 Comparação entre a concentração de sólidos e a frequência de cordas entre 50 e 200 microns para o ensaio a 500 rpm com impelidor de pás inclinadas.

Alguns trabalhos tentam correlacionar as medidas do FBRM com as medidas de DTC por outros instrumentos (espalhamento de luz) utilizando ferramentas sofisticadas como o ajuste por redes neurais. (NASCIMENTO et al., 1997; GIULIETTI et al., 2003) com resultados promissores. Entretanto, esse tipo de ajuste não faz parte do escopo deste trabalho.

#### 7.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos foram estimados de maneira análoga à apresentada no capítulo 6. Entretanto, como os resultados das distribuições de tamanho de partícula dos produtos dos ensaios e as imagens de microscopias sugerem a existência de agregação dos cristais, as equações de variação dos momentos com o tempo foram modificadas de modo a considerarem a existência de agregação (Seckler, 1994 e Smit et al., 1994). Nesse caso, há um parâmetro adicional a ser estimado – o *kernel* de agregação  $\beta$  (independente do tamanho dos cristais). Tal como feito para os resultados anteriores, a otimização dos parâmetros cinéticos foi realizada através de um programa matemático desenvolvido em Microsoft Excel. De posse de dados experimentais e calculados, a estimativa dos parâmetros das taxas de nucleação e crescimento, e do kernel de agregação, pode ser feita utilizando o critério de minimização do erro quadrático entre a medida experimental e o valor calculado.

Os dados experimentais foram obtidos pela variação do par índice de refração e temperatura do reator. O significado físico dessa variação é a variação da concentração da solução. A forma de se obter os pontos experimentais da curva da concentração da solução é apresentada pela equação (3.1).

$$z = a + b \cdot T + c \cdot \ln(IR) + d \cdot T^2 + e \cdot (n^2(IR) + f \cdot T \cdot \ln(IR) + g \cdot T^3 + h \cdot \ln^3(IR) + i \cdot T \cdot \ln^2(IR) + j \cdot T^2 \cdot \ln(IR)) \quad (3.1)$$

onde os parâmetros (a-j) estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Parâmetros da equação (3.1) ajustada a partir de dados experimentais.

Parâmetros	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Valores	15,024	0,0693	-194,70	0,0003	787,38	-0,596	5E-08	-1011	1,2219	-9E-04

A figura 7.13 apresenta a comparação entre as curvas experimental e teórica da concentração para o ensaio realizado a 320 rpm com impelidor de pás inclinadas.

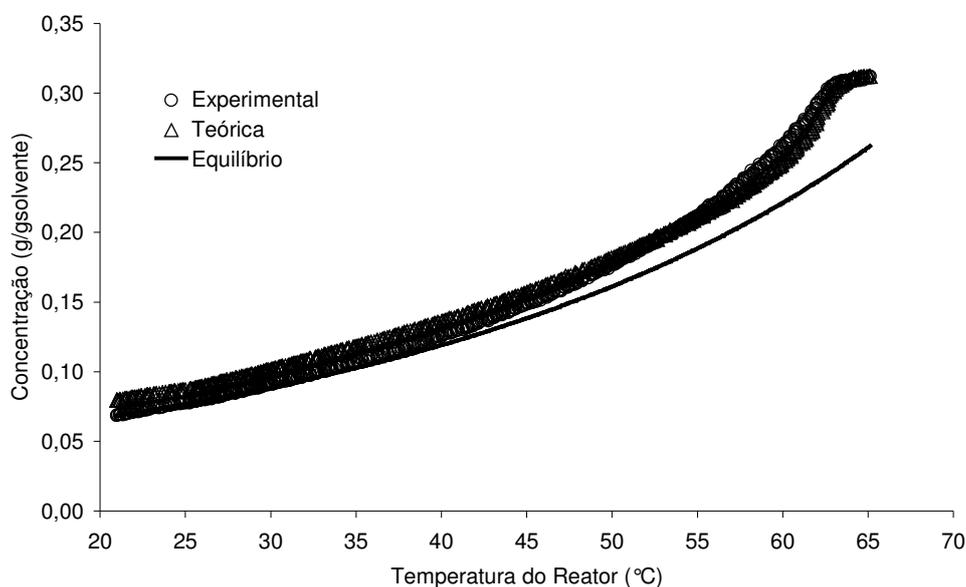


Figura 7.13 Curva experimental e teórica de concentração para o ensaio a 320 rpm com impelidor de pás inclinadas. As demais figuras estão apresentadas no Anexo 3.

Observa-se um ajuste razoável dos dados calculados de concentração da solução com os experimentais, utilizando o Método dos Momentos. Neste caso, o desvio associado ao tamanho final dos cristais foi de -0,09% e o desvio associado à massa final dos cristais foi de 1,04%. O desvio em relação ao coeficiente de variação CV foi de 109,96%. Os valores dos desvios associados ao tamanho e à massa relativos aos demais ensaios estão apresentados nas Tabelas 7.6, 7.7, 7.8 e 7.9.

Tabela 7.6 Desvios associados à DTC na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor de pás inclinadas.

Ensaio	$L_f^{teo}$	$L_f^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)	$CV^{teo}$	$CV^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)
Z01	480,6	480,24	0,07	2,549	0,436	484,63
Z03	455,81	455,79	0,00	2,906	1,079	169,32
Z05	399,67	399,95	-0,07	2,81	1,232	128,08
Z07	390,3	390,66	-0,09	2,847	1,356	109,96
Z08	351,54	351,99	-0,13	2,774	1,555	78,39
Z10	333,21	333,27	-0,02	2,737	1,733	57,93
Z11	316,33	316,46	-0,04	2,757	1,701	62,08

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

Tabela 7.7 Desvios associados ao balanço de massa na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor de pás inclinadas.

Ensaio	$m_c^{teo}$	$m_c^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)
Z01	1117,71	1157,87	-3,47
Z03	1166,42	1167,97	-0,13
Z05	1155,82	1170,24	-1,23
Z07	1173,00	1160,89	1,04
Z08	1154,76	1140,00	1,29
Z10	1188,89	1155,38	2,90
Z11	1183,53	1161,49	1,90

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

Tabela 7.8 Desvios associados à DTC na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor tipo âncora.

Ensaio	$L_f^{teo}$	$L_f^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)	$CV^{teo}$	$CV^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)
Z02	526,61	526,7	-0,02	3,056	0,436	600,92
Z04	463,03	463,74	-0,15	2,969	1,057	180,89
Z06	412,24	412,64	-0,10	2,968	1,088	172,79
Z09	360,02	360,77	-0,21	3,152	2,293	37,46
Z12	308,95	308,45	0,16	3,136	2,215	41,58

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

Tabela 7.9 Desvios associados ao balanço de massa na estimativa de parâmetros cinéticos para os ensaios com impelidor tipo âncora.

Ensaio	$m_c^{teo}$	$m_c^{exp}$	Desvio <sup>1</sup> (%)
Z02	1192,77	1154,85	3,28
Z04	1175,32	1163,79	0,99
Z06	1211,15	1160,24	4,39
Z09	1207,88	1167,36	3,47
Z12	1205,42	1154,85	4,38

<sup>1</sup>Desvio relativo percentual do valor calculado em relação ao valor experimental

A metodologia para a estimativa dos parâmetros cinéticos foi utilizar os parâmetros cinéticos estimados para um dos ensaios realizados no sistema SYSTAG como valor inicial para a minimização da soma dos erros quadráticos do segundo momento pelo Solver, considerando apenas a existência de nucleação e crescimento.

A mesma ordem de nucleação foi utilizada e mantida constante para todos os ensaios. Fazia-se então uma nova minimização da soma dos erros quadráticos, variando desta vez a constante de nucleação e o *kernel* de aglomeração. Em seguida, ajustou-se o *kernel* de aglomeração de modo a minimizar o desvio relativo ao tamanho médio.

Portanto, obteve-se um conjunto de novos parâmetros de cristalização para o sistema IPT-Fapesp – a constante de nucleação e o *kernel* de aglomeração variando para cada ensaio (nível de agitação). Esses valores estão apresentados nas *Tabelas 7.10 e 7.11*.

Tabela 7.10 Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor de pás inclinadas.

Ensaio	Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	kn (#/gsolvente/s)	n	$\beta$
Z01	200	$9,63 \cdot 10^{-6}$	2244,9	1,9	$1,04 \cdot 10^7$	3,8	$2,65 \cdot 10^{-10}$
Z03	250				$8,82 \cdot 10^7$		$1,00 \cdot 10^{-10}$
Z05	300				$3,33 \cdot 10^8$		$7,39 \cdot 10^{-11}$
Z07	320				$1,32 \cdot 10^9$		$6,59 \cdot 10^{-11}$
Z08	350				$2,25 \cdot 10^9$		$6,27 \cdot 10^{-11}$
Z10	380				$3,62 \cdot 10^9$		$5,64 \cdot 10^{-11}$
Z11	400				$4,19 \cdot 10^9$		$2,95 \cdot 10^{-11}$

Tabela 7.11 Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor do tipo âncora.

Ensaio	Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	kn (#/gsolvente/s)	n	$\beta$
Z02	200	$9,63 \cdot 10^{-6}$	2244,9	1,9	$6,23 \cdot 10^7$	3,8	$1,10 \cdot 10^{-10}$
Z04	250				$6,72 \cdot 10^8$		$9,06 \cdot 10^{-11}$
Z06	300				$2,94 \cdot 10^9$		$5,18 \cdot 10^{-11}$
Z09	350				$2,45 \cdot 10^{10}$		$2,23 \cdot 10^{-11}$
Z12	400				$4,89 \cdot 10^{10}$		$1,34 \cdot 10^{-11}$

Como se pode observar nos resultados das tabelas 7.10 e 7.11, há um aumento monótono da constante de nucleação e uma diminuição monótona do *kernel* de aglomeração. Pode ser notar também, com relação às constantes de nucleação, os valores obtidos são os maiores entre todos os sistemas (escalas) utilizados, como seria de se esperar, uma vez que para esse sistema foram obtidas as maiores velocidades de impelidor. Além disso, nota-se um aumento da energia de ativação e uma diminuição da constante  $k_g^0$  com o aumento da escala. Os valores das ordens de nucleação e crescimento foram mantidos constantes em todas as escalas.

## 7.5 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE $k_N$ (E $\beta$ ) E A “TIP SPEED”

Seguindo o mesmo critério adotado no capítulo anterior, a constante de nucleação e o *kernel* de aglomeração foram relacionados à velocidade na ponta do impelidor. Os resultados são apresentados na Figura 7.14.

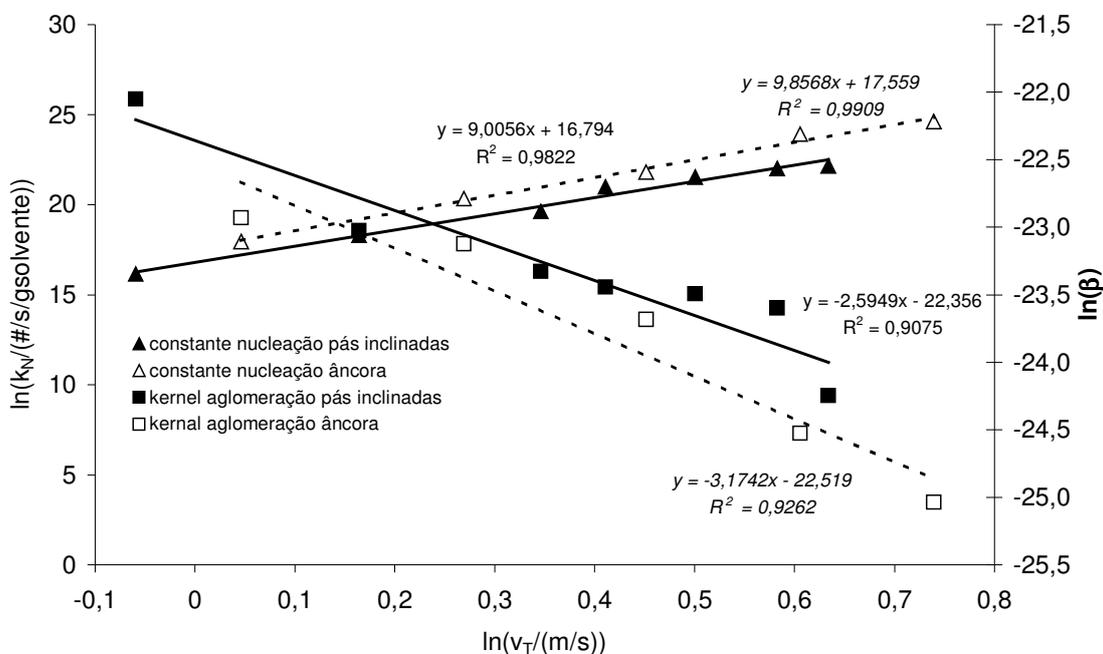


Figura 7.14 Relação entre as constantes de nucleação ( $k_N$ ) e os *kernels* de aglomeração ( $\beta$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ); o pontos não hachurados correspondem aos ensaios com impelidor do tipo âncora; as linhas pontilhadas referem-se aos ajustes para o impelidor do tipo âncora; as equações em itálico são os ajustes para o impelidor do tipo âncora; os ■ e □ apontam os *kernels* de aglomeração, enquanto que os ▲ e △ apontam as constantes de nucleação.

De um modo geral a figura permite inferir que as constantes de nucleação são menores e os *kernels* de aglomeração são maiores para o impelidor do tipo pás inclinadas, e vice-versa para o impelidor do tipo âncora. Ou seja, o tipo de impelidor utilizado para a mesma faixa de condições operacionais permite que haja mais ou menos nucleação em favor de menos ou mais aglomeração, respectivamente.

Além disso, o produto  $k_N \cdot \beta$  também pode ser interpolado em função da velocidade na ponta do impelidor como já apresentado para os resultados do sistema SYSTAG (Figura 7.15).

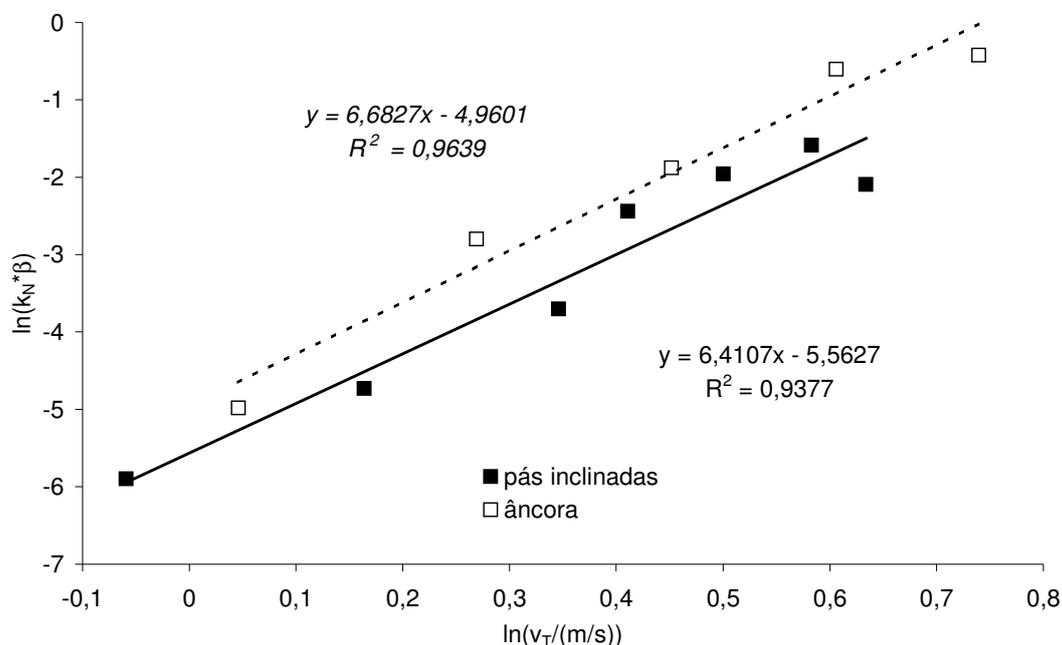


Figura 7.15 Relação entre o produto da constante de nucleação ( $k_N$ ) e do *kernel* de agregação ( $\beta$ ) e a velocidade na ponta do impelidor ( $v_T$ ); o pontos não hachurados correspondem aos ensaios com impelidor do tipo âncora; as linhas pontilhadas referem-se aos ajustes para o impelidor do tipo âncora; a equação em itálico são o ajuste para o impelidor do tipo âncora.

A equações (7.1) e (7.2) apresentam as relações entre a constante de nucleação e a velocidade na ponta do impelidor para os dois impelidores:

$$\begin{aligned} \text{Pás inclinadas:} \quad k_N &= 1,966 \cdot 10^7 \cdot v_T^{9,01} & (7.1) \\ R^2 &= 0,9822 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Âncora:} \quad k_N &= 4,225 \cdot 10^7 \cdot v_T^{9,86} & (7.2) \\ R^2 &= 0,9909 \end{aligned}$$

onde a velocidade está descrita em m/s e a constante  $k_N$  em #/g sovente/s.

A equações (7.3) e (7.4) apresentam as relações entre o kernel de agregação e a velocidade na ponta do impelidor:

$$\text{Pás inclinadas: } \beta = 1,954 \cdot 10^{-10} \cdot v_T^{-2,60} \quad (7.3)$$

$$R^2 = 0,9564$$

$$\text{Âncora: } \beta = 1,660 \cdot 10^{-10} \cdot v_T^{-3,17} \quad (7.4)$$

$$R^2 = 0,9564$$

onde a velocidade está descrita em m/s

Como mencionado para o sistema SYSTAG, em princípio, poderiam ser construídas relações entre a constante de nucleação e quaisquer dos parâmetros normalmente utilizados para o escalonamento citados. Optou-se pela velocidade na ponta do impelidor porque o equipamento utilizado monitora somente a rotação do impelidor. A capacidade de bombeamento é função do tipo de impelidor e o número de Reynolds depende da viscosidade da suspensão que possivelmente variou durante a cristalização.

## 7.6 CINÉTICAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO E A AGLOMERAÇÃO

De acordo com os resultados obtidos, a cinética de crescimento pôde ser determinada e está apresentada na equação (7.5).

$$G = 9,63 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-270}{T}\right) \cdot \Delta C^{1,9} \quad (7.5)$$

onde T é a temperatura em Kelvin e G é a velocidade de crescimento em m/s.

A cinéticas de nucleação secundária para o impelidor de pás inclinadas (7.6) e para o tipo âncora (7.7) são:

$$\text{Pás inclinadas: } B_0 = 1,966 \cdot 10^7 \cdot v_T^{9,01} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (7.6)$$

$$\text{Âncora: } B_0 = 4,225 \cdot 10^7 \cdot v_T^{9,86} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (7.7)$$

onde  $v_T$  é a velocidade na ponta do impelidor e  $B_0$  é a nucleação secundária.

Os *kernels* de agregação foram descritos em função da velocidade na ponta do impelidor (Equações (7.3) e (7.4)), e permitem calcular a taxa efetiva aparente de agregação em função dos momentos (Equações (7.8) e (7.9)):

$$\text{Pás inclinadas: } \bar{B}_{ag,i}(t) - \bar{D}_{ag,i}(t) = -1,954 \cdot 10^{-10} \cdot \left(1 - \frac{i}{3}\right) \cdot v_T^{-2,60} \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_i(t) \quad (7.8)$$

$$\text{Âncora: } \bar{B}_{ag,i}(t) - \bar{D}_{ag,i}(t) = -1,660 \cdot 10^{-10} \cdot \left(1 - \frac{i}{3}\right) \cdot v_T^{-3,17} \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_i(t) \quad (7.9)$$

onde  $v_T$  é a velocidade na ponta do impelidor.

A comparação das taxas de nucleação e da velocidade de crescimento com aquelas obtidas nos capítulos anteriores mostra que a velocidades de crescimento nesta escala é menor que nas escalas anteriores e que as taxas de nucleação são muito maiores (de 50 mil a 500 milhões de vezes maiores, dependendo da velocidade na ponta do impelidor) do que as obtidas anteriormente. Os valores dos *kernels* de aglomeração obtidos neste capítulo são sempre menores do que os obtidos no capítulo anterior, o que significa que há menos aglomeração neste sistema. A razão para essas diferenças é, novamente, a diferença entre as condições de fluidodinâmica entre os sistemas das diferentes escalas.

## 7.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que nos ensaios de modelagem obteve-se um desvio médio de  $-0,04\%$  e  $-0,06\%$  em relação ao tamanho médio do produto para os impelidores de pás inclinadas e tipo âncora respectivamente, ou seja, praticamente não há diferença quanto ao tamanho médio do produto predito e o experimental. Quanto ao balanço de massa, o desvio também foi pequeno: média de  $0,33\%$  para o impelidor de pás inclinadas e  $3,30\%$  para o impelidor do tipo âncora, próximos aos obtidos para os outros sistemas e bons se comparados com os valores da literatura. Quanto ao coeficiente de variação da distribuição CV, os desvios dos valores preditos em relação aos experimentais foram muito maiores do que os encontrados para os outros sistemas estudados (todos maiores do que  $40\%$ , chegando a  $600\%$ ). Entretanto, para todos os casos o desvio relativo é positivo, o que para a maneira como foi calculado significa que os valores preditos são sempre maiores do que os valores experimentais, ou seja, as distribuições de tamanho de cristal calculadas são sempre mais largas do que as reais. Como o objetivo final desta tese é o projeto de um sistema de cristalização, esse é um desvio

menos ruim, pois significa que o valor de projeto seria pior do que o obtido na prática.

Como para o sistema SYSTAG, foi possível interpolar o produto da constante de nucleação com o *kernel* de aglomeração em função da velocidade na ponta do impelidor, embora o significado físico desse produto não esteja claro.

Os monitoramentos da solução pelo refratômetro, e dos sólidos pelo FBRM permitem avaliar o processo e otimiza-lo, ainda que não se utilizem esses dados para uma modelagem numérica do processo.

Mesmo considerando as ressalvas ou os casos com maior discrepância em relação à medida experimental, pode-se concluir que o modelo obtido, bem como a metodologia utilizada para obtê-lo, permitiram descrever satisfatoriamente o processo de cristalização em batelada do pentaeritritol em água, por resfriamento, com semeadura.

## **CAPÍTULO 8**

### **COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS, ESCALONAMENTO E PROJETO DE CRISTALIZADORES INDUSTRIAIS**

#### **8.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta a comparação dos resultados de otimização dos parâmetros cinéticos obtidos nos capítulos 5, 6 e 7. A comparação dos resultados buscava o escalonamento dos parâmetros, ou seja, inferir quais seriam os parâmetros cinéticos da cristalização do pentaeritritol em escalas industriais e dessa forma projetar um cristalizador industrial que permitisse obter cristais de qualidade (distribuição de tamanho de cristal) adequada para a viabilidade do processo.

Observou-se que o escalonamento dos parâmetros obtidos não é possível a partir das variáveis de processo relacionadas à fluidodinâmica monitoradas (rotação e velocidade na ponta do impelidor) em todas os sistemas estudados.

Utilizaram-se os parâmetros obtidos – sem extrapolações de escala – para o projeto de cristalizadores industriais, avaliando a possibilidade de utilizar curvas de resfriamento ideais para maximização da qualidade do produto.

A partir de uma dada taxa de produção, tem-se a escala adequada de processo. De posse dos parâmetros cinéticos e de correlações empíricas de engenharia para o cálculo de coeficientes globais de troca térmica, pode-se determinar qual estratégia de controle adequada para a maximização da qualidade do produto levando em conta as limitações do processo, especialmente no que se refere à troca térmica, e quais as dimensões principais e variáveis críticas de processo do cristalizador na escala desejada – projeto.

## 8.2 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos nos capítulos anteriores, são novamente apresentados os esquemas dos reatores utilizados (Figuras 3.2, 3.4 e 3.6).

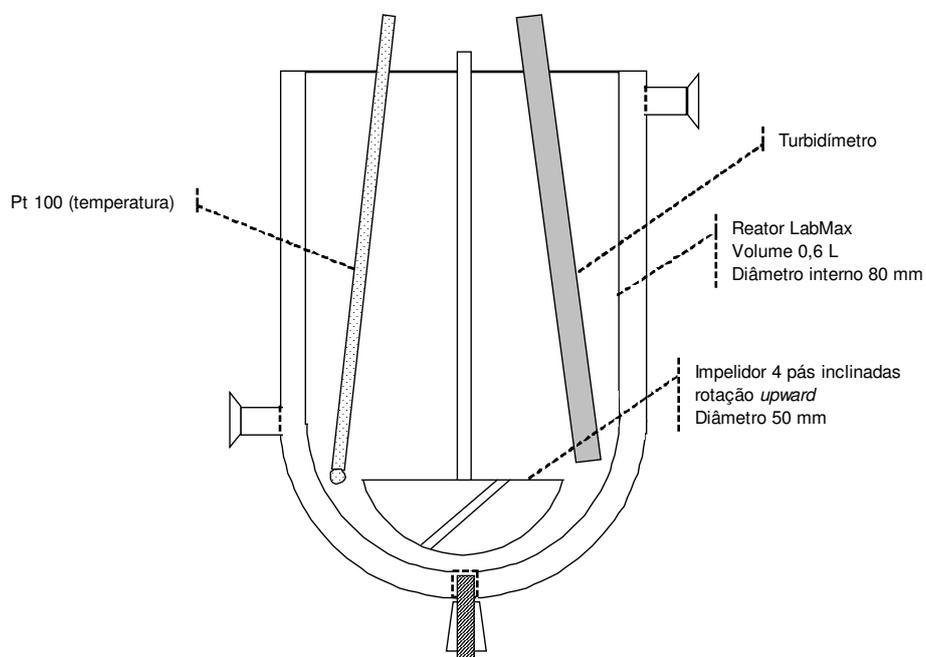


Figura 3.2 Representação esquemática do Reator LabMax de 600 mL, com indicação das principais dimensões.

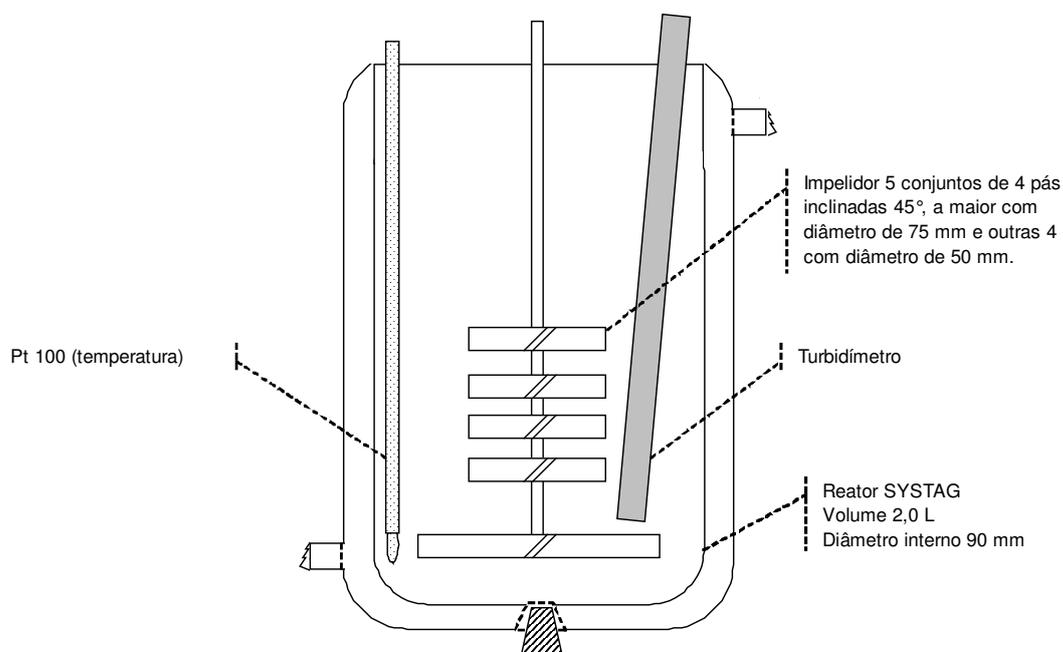


Figura 3.4 Representação esquemática do Reator SYSTAG de 2000 mL, com indicação das principais dimensões.

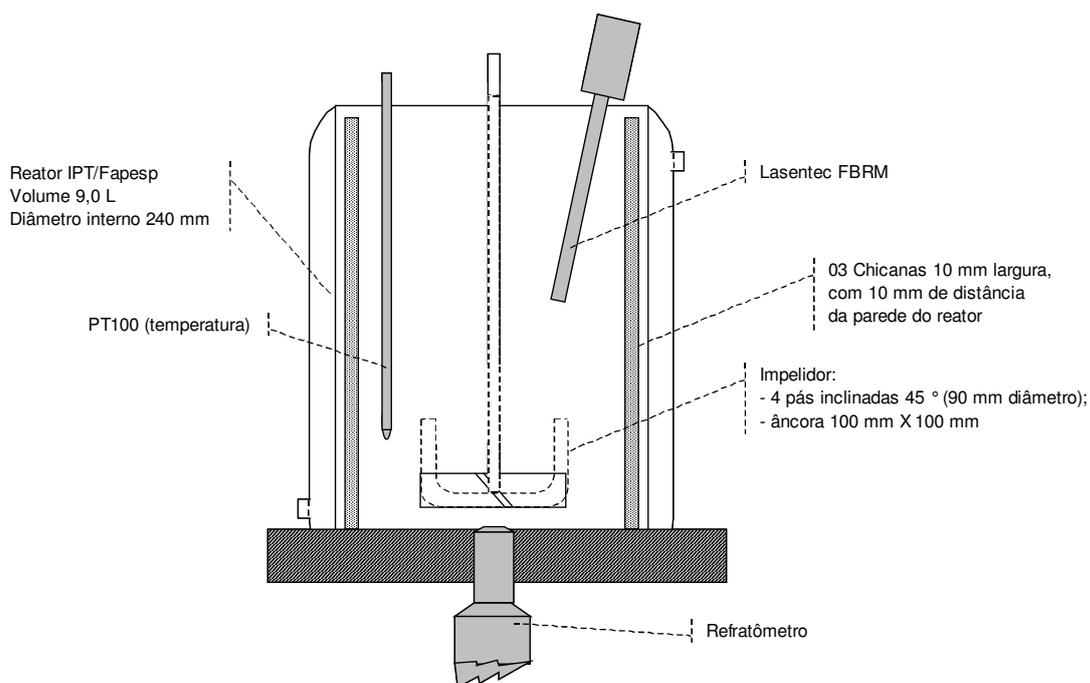


Figura 3.6 Representação esquemática do Reator IPT/Fapesp de 9000 mL, com indicação das principais dimensões.

Pode-se notar nas Figuras 3.2, 3.4 e 3.6 que as similaridades geométricas são praticamente inexistentes – os impelidores são completamente diferentes entre si, os vasos têm formas diferentes (fundo esférico, fundo reto com cantos arredondados, fundo reto com cantos vivos), além da existência de chicanas em um deles (IPT-Fapesp) e da diferença relativa entre os medidores (temperatura, turbidez, FBRM) e o volume do vaso. Essa pouca similaridade geométrica dificulta o escalonamento.

Os resultados da determinação dos parâmetros cinéticos são apresentados nas tabelas 5.6, 6.7, 7.10 e 7.11. Os únicos parâmetros cinéticos que se mantiveram constantes são as ordens de crescimento e nucleação secundária.

Tabela 5.7 Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol no sistema LabMax

Ensaio	Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	$k_N$ (#/g <sub>solvente</sub> /s)	n
01	300	$6,49 \cdot 10^{-5}$	332,58	1,9	$4,1151 \cdot 10^4$	3,8
02	400				$5,0919 \cdot 10^4$	
03	500				$1,5069 \cdot 10^5$	
04	600				$2,3282 \cdot 10^5$	

Tabela 6.7: Parâmetros da cristalização do Pentaeritritol no sistema SYSTAG

Ensaio	Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	$k_N$ (#/g <sub>solvente</sub> /s)	n	$\beta$
Doc01	600	$5,49 \cdot 10^{-5}$	390,78	1,9	$9,27 \cdot 10^3$	3,8	$4,31 \cdot 10^{-8}$
Doc02	650				$9,27 \cdot 10^3$		$6,72 \cdot 10^{-8}$
Doc03	700				$3,11 \cdot 10^4$		$4,44 \cdot 10^{-8}$
Doc04	750				$3,11 \cdot 10^4$		$3,65 \cdot 10^{-8}$
Doc05	800				$6,71 \cdot 10^4$		$3,12 \cdot 10^{-8}$
Doc06	850				$6,71 \cdot 10^4$		$3,58 \cdot 10^{-8}$

Tabela 7.10 Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor de pás inclinadas.

Ensaio	Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	kn (#/g <sub>solvente</sub> /s)	n	$\beta$
Z01	200	$9,63 \cdot 10^{-6}$	2244,9	1,9	$1,04 \cdot 10^7$	3,8	$2,65 \cdot 10^{-10}$
Z03	250				$8,82 \cdot 10^7$		$1,00 \cdot 10^{-10}$
Z05	300				$3,33 \cdot 10^8$		$7,39 \cdot 10^{-11}$
Z07	320				$1,32 \cdot 10^9$		$6,59 \cdot 10^{-11}$
Z08	350				$2,25 \cdot 10^9$		$6,27 \cdot 10^{-11}$
Z10	380				$3,62 \cdot 10^9$		$5,64 \cdot 10^{-11}$
Z11	400				$4,19 \cdot 10^9$		$2,95 \cdot 10^{-11}$

Tabela 7.11 Parâmetros cinéticos da cristalização do Pentaeritritol no sistema IPT-Fapesp para o impelidor do tipo âncora.

Ensaio	Rotação (rpm)	$k_g^0$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	g	kn (#/g <sub>solvente</sub> /s)	n	$\beta$
Z02	200	$9,63 \cdot 10^{-6}$	2244,9	1,9	$6,23 \cdot 10^7$	3,8	$1,10 \cdot 10^{-10}$
Z04	250				$6,72 \cdot 10^8$		$9,06 \cdot 10^{-11}$
Z06	300				$2,94 \cdot 10^9$		$5,18 \cdot 10^{-11}$
Z09	350				$2,45 \cdot 10^{10}$		$2,23 \cdot 10^{-11}$
Z12	400				$4,89 \cdot 10^{10}$		$1,34 \cdot 10^{-11}$

A ordem de crescimento está próxima dos resultados da literatura (CHEON et al. 2005).

### 8.3 COMPARAÇÃO E ESCALONAMENTO

Os parâmetros de escalonamento possíveis para os parâmetros cinéticos são os volumes reacionais – 350 mL, 1050 mL e 6197,7 mL para os sistemas LabMax, SYSTAG e IPT-Fapesp respectivamente – e as velocidades na ponta do impelidor ( $v_T = \pi \cdot D_{\text{impelidor}} \cdot \text{rotação}$ ), uma vez que a potência

dissipada só foi medida no sistema LabMax. Além disso, deve-se levar em conta que em um dos sistemas (LabMax) foi observada (e modelada) somente a existência de nucleação secundária e crescimento, enquanto que nos outros sistemas considerou-se a existência de nucleação secundária, aglomeração e crescimento.

Aparentemente, o produto da velocidade na ponta do impelidor pelo volume reacional é um bom critério de comparação para a constante de nucleação secundária, pois permite a interpolação dos parâmetros de nucleação dos dois sistemas onde se observou a existência de aglomeração, como pode ser observado na Figura 8.1.

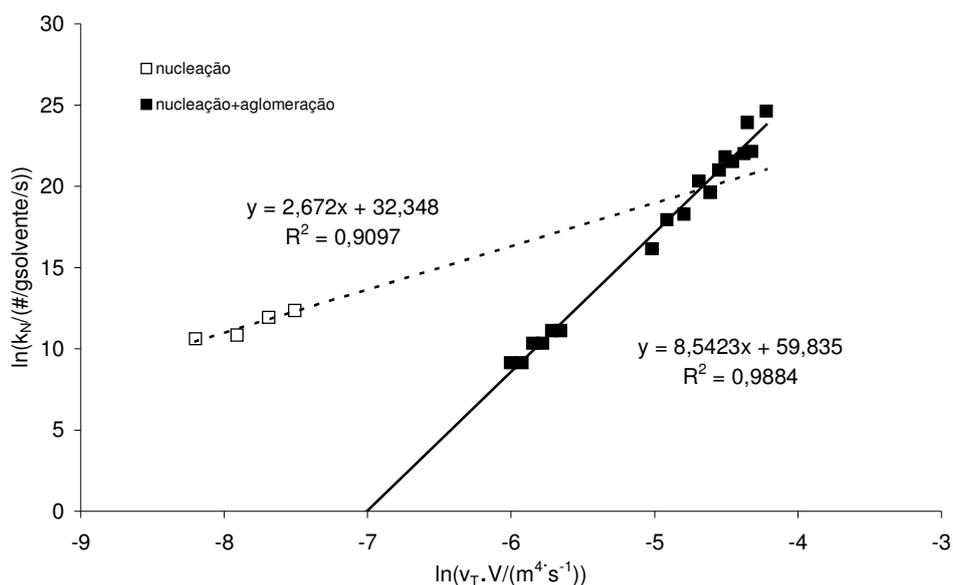


Figura 8.1 Relação entre a constante de nucleação secundária ( $k_N$ ) e o produto da velocidade na ponta do impelidor e do volume reacional ( $v_T \cdot V$ ). Os pontos hachurados e a reta contínua correspondem aos sistemas SYSTAG e IPT-Fapesp nos quais modelou-se também a aglomeração, além da nucleação secundária e o crescimento.

A partir da Figura 8.1, pode-se obter equações que descrevam a nucleação secundária em sistemas com e sem aglomeração.

$$\text{Sistemas com aglomeração: } B_0 = 9,683 \cdot 10^{25} \cdot (v_T \cdot V)^{8,5} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (8.1)$$

$$\text{Sistemas sem aglomeração: } B_0 = 1,118 \cdot 10^{14} \cdot (v_T \cdot V)^{2,7} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (8.2)$$

onde  $B_0$  é a taxa de nucleação secundária em  $\#/g_{\text{solvente}}/s$ ,  $v_T$  é a velocidade na ponta do impelidor em  $m/s$ ,  $V$  é o volume reacional em  $m^3$ , e  $\Delta C$  é a supersaturação medida como a diferença entre a concentração e a concentração de equilíbrio naquela temperatura em  $g/g_{\text{solvente}}$ .

O mesmo critério de escalonamento pode ser usado para o *kernel* de aglomeração  $\beta$ , como se observa na Figura 8.2.

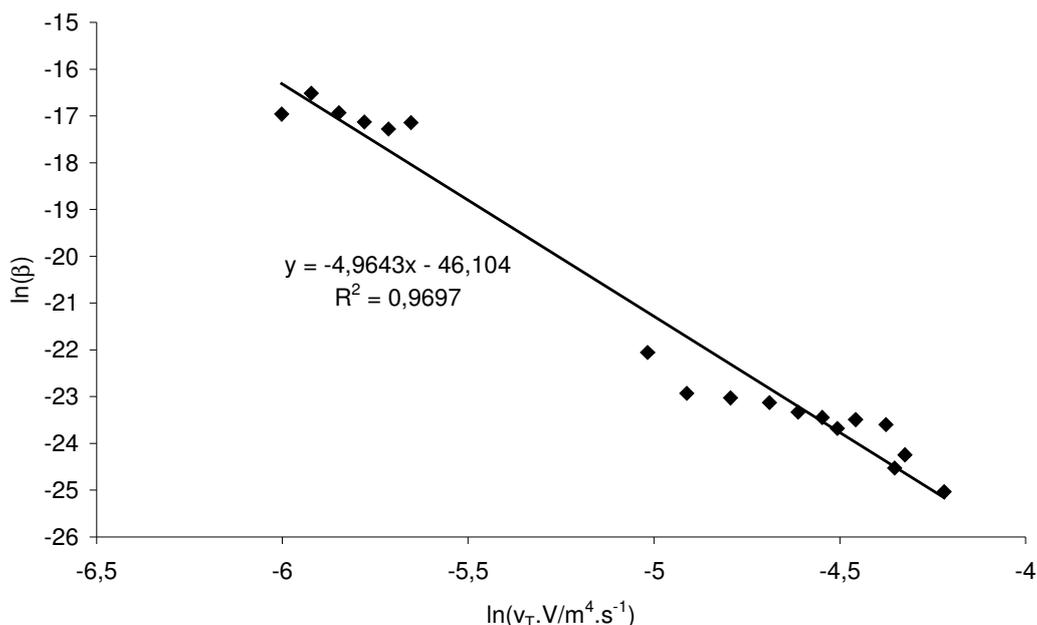


Figura 8.2 Relação entre o kernel de aglomeração  $\beta$  e o produto da velocidade na ponta do impelidor e do volume reacional ( $v_T \cdot V$ ).

A partir da Figura 8.2, tem-se que o kernel de aglomeração pode ser relacionado com o produto da velocidade na ponta do impelidor e do volume reacional ( $v_T \cdot V$ ) pela equação (8.3).

$$\beta = 9,49 \cdot 10^{-21} \cdot (v_T \cdot V)^{-4,96} \quad (8.3)$$

A comparação das velocidades de crescimento dos três sistemas estudados não pode levar em consideração a velocidade na ponta do impelidor, uma vez que para cada sistema considerava-se um único conjunto de parâmetros de crescimento –  $k_g^0$ ,  $E_g$  e  $g$  – para todas as velocidades. A ordem de crescimento  $g$  foi constante para todos os sistemas, portanto não precisa ser considerada para comparação. O diâmetro do impelidor também não pode ser um parâmetro de escalonamento, pois para o sistema IPT-

Fapesp utilizaram-se dois impelidores com diâmetros diferentes sem variação dos parâmetros da velocidade de crescimento. Assim o único parâmetro de comparação possível é o volume reacional (Figura 8.3).

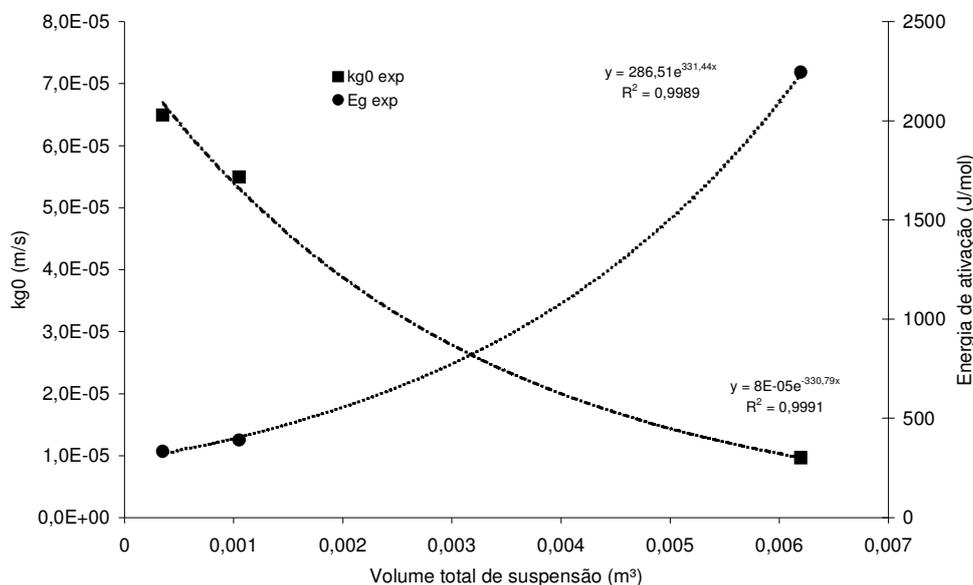


Figura 8.3 Comparação entre os parâmetros cinéticos de crescimento das três escalas adotadas. ■ representam os valores de  $k_g^0$ , e ● representam os valores de  $E_g$ .

A partir da Figura 8.3, pode-se descrever os parâmetros da velocidade de crescimento segundo equações exponenciais – equações 8.4 e 8.5.

$$k_g^0 = 8 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-330,79 \cdot V) \quad (8.4)$$

$$E_g = 286,51 \cdot \exp(331,44 \cdot V) \quad (8.5)$$

A comparação dos parâmetros cinéticos de crescimento se mostrou possível com base no volume total da suspensão. No entanto, como o ajuste foi baseado em três pontos experimentais, não se pode considerar o ajuste robusto.

Há também complicações adicionais que devem ser consideradas. Embora os volumes utilizados para determinação dos parâmetros sejam bastante diferentes entre si (os volumes totais das suspensões utilizados no SYSTAG e no IPT-Fapesp são respectivamente três e vinte vezes maiores que o volume reacional no LabMax), todos os volumes são muito pequenos se comparados com o volume de um cristalizador industrial. Mais do que isso, um

critério de escalonamento tem de ser necessariamente baseado em parâmetros intensivos ou adimensionais. Especificamente, no caso da cristalização, se o escalonamento for baseado na dimensão do cristalizador, então está se considerando que os cristais produzidos em escala de bancada são imensamente maiores, ou menores que cristais produzidos em cristalizadores industriais, o que obviamente não é verdade.

A obtenção de parâmetros de crescimento diferentes para cada escala estudada inviabiliza o escalonamento baseado na velocidade na ponta do impelidor, que era a intenção inicial deste trabalho. A literatura disponível ainda não apresenta uma solução definitiva para o problema do escalonamento em cristalização. O trabalho já citado de CHEON et al. (2005) apresenta uma tabela com os parâmetros cinéticos de crescimento do pentaeritritol obtidos em diferentes artigos, baseados em uma equação do tipo da equação (2.13) desta tese, onde há variação de até 3.944.000% na constante de crescimento, de um trabalho para outro. Os próprios autores sugerem que a velocidade de crescimento seja dependente da potência dissipada específica para valores de Reynolds menores do que  $10^5$ . YI (2004) limitou-se a comparar a DTC e o tempo de indução em diferentes escalas (duas escalas – 50 e 500 mL), correlacionando as diferenças a propriedades hidrodinâmicas.

Os resultados deste trabalho indicam que a velocidade na ponta do impelidor não é um parâmetro que explica todas as variações observadas. O número de potência calculado no capítulo 5,  $N_p$  igual a 195,16 para valores de Reynolds da ordem de  $10^5$ , sugere que a potência dissipada tem um papel importante nos resultados, mas que o cálculo da potência dissipada baseado em correlações empíricas existentes levaria a resultados errôneos.

Outra questão que deve ser apontada é a existência (ou percepção) de diferentes fenômenos nas diferentes escalas – a aglomeração se mostrou significativa em duas das três escalas.

Dessa forma, não é possível, com os dados disponíveis e com as medidas realizadas, escalonar os parâmetros cinéticos de nucleação, crescimento e aglomeração. Para o projeto de um cristalizador industrial serão utilizados os parâmetros cinéticos do maior sistema estudado utilizando impelidores de pás inclinadas. Ou seja:

$$G = 9,63 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-270}{T}\right) \cdot \Delta C^{1,9} \quad (7.5)$$

$$B_0 = 1,966 \cdot 10^7 \cdot v_T^{9,01} \cdot \Delta C^{3,8} \quad (7.6)$$

$$\bar{B}_{ag,i}(t) - \bar{D}_{ag,i}(t) = -1,954 \cdot 10^{-10} \cdot \left(1 - \frac{i}{3}\right) \cdot v_T^{-2,60} \cdot \mu_0(t) \cdot \mu_i(t) \quad (7.8)$$

onde G é a velocidade de crescimento em m/s e T é a temperatura em Kelvin,  $B_0$  é a taxa de nucleação secundária em #/s/g<sub>solvente</sub> e  $v_T$  é a velocidade na ponta do impelidor em m/s.

#### 8.4 PROJETO DE CRISTALIZADORES INDUSTRIAIS

O título deste item sugere mais de um cristalizador. Embora o sistema utilizado – monopentaeritritol em água – conduza à escolha de uma escala final, deve-se lembrar que este é um sistema modelo. Como o objetivo desse trabalho é utilizar os parâmetros cinéticos previamente determinados para o dimensionamento de um sistema industrial, devem ser consideradas duas escalas finais: uma escala menor típica de princípios ativos farmacêuticos e outros produtos de alto valor agregado; e outra maior, típica de intermediários químicos como o monopentaeritritol.

Algumas hipóteses necessárias ao projeto já estão implícitas ao longo deste trabalho. O cristalizador industrial a ser projetado será um tanque agitado encamisado operando em batelada; a cristalização será por resfriamento. A faixa de temperaturas a ser empregada será de 90 °C a 30 °C, já considerando que o cristalizador será resfriado e aquecido por água e vapor. Considerando a curva de solubilidade do pentaeritritol, isso implica em uma produtividade de 0,32 kg de cristal por kg de suspensão por batelada. Considerando todo o sistema de cristalização – carregamento do cristalizador, aquecimento e dissolução completa, resfriamento e separação dos cristais, lavagem do cristalizador – é razoável supor a realização de três bateladas a cada dois dias. Assim, tem-se uma produtividade total do sistema de 0,48 kg de cristal por kg de suspensão por dia.

Definidas as condições de processamento, deve-se representar esquematicamente a concepção global do processo antes que os cristalizadores tenham suas dimensões principais calculadas.

O processo de cristalização implica em resfriamento pela camisa do cristalizador utilizando água e vapor. Pode-se conceber a injeção direta de vapor no caso de uma recristalização, para que se tenha o aquecimento e dissolução acelerados. Assim, o sistema de cristalização pode ser representado conforme a Figura 8.4.

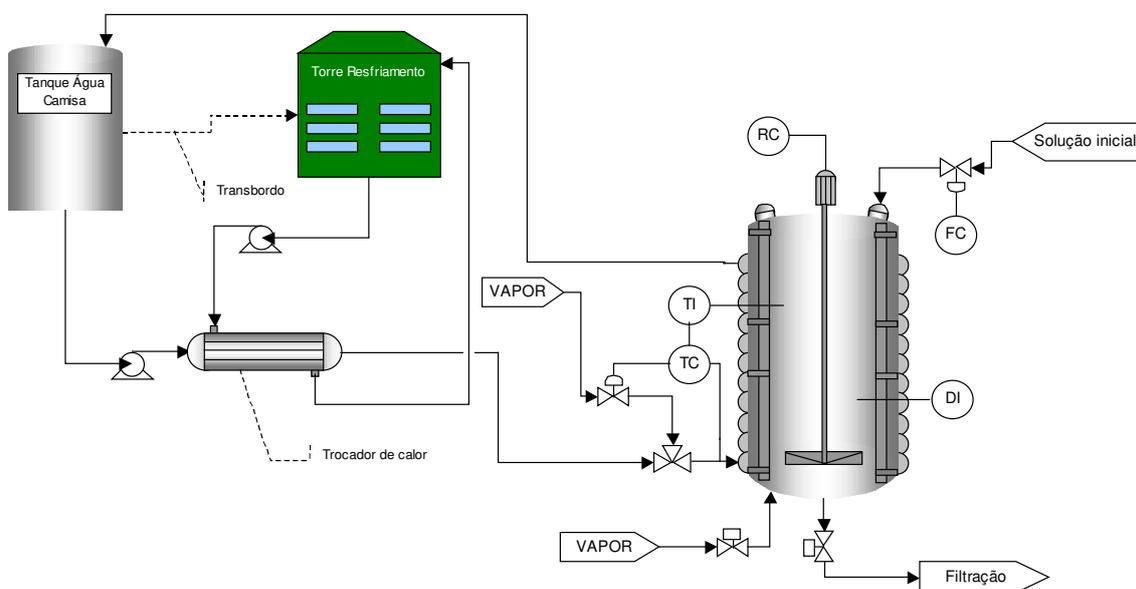


Figura 8.4 Concepção do sistema de cristalização.

No sistema concebido, há um tanque que armazena a água que recircula na camisa. Como há injeção de vapor a essa água de circulação, é possível que ao longo das sucessivas bateladas, ocorra o transbordamento desse tanque. O excedente de água pode ser usado para repor o nível da bacia da torre de resfriamento que resfria a própria água da camisa por meio de um trocador de calor. Há, no sistema projetado, a possibilidade de injetar vapor diretamente à suspensão para o caso de o cristalizador ser alimentado com cristais de pentaeritritol e água para recristalização e purificação dos cristais.

O projeto completo de um sistema industrial de cristalização implica no dimensionamento do trocador de calor, do tanque de água fria, da torre de resfriamento e das bombas apresentadas na Figura 8.4. Entretanto, esses

resultados não são imprescindíveis ao escopo deste trabalho e, por isso, optou-se por não apresentá-los neste trabalho. Compreende-se que para cada cristalizador, as dimensões dos outros equipamentos apresentados na Figura 8.4 variam.

#### 8.4.1. Projeto de um cristalizador de intermediário químico

Considerando que as vendas de pentaeritritol (técnico) da COPENOR (única fabricante do produto no Brasil segundo a ABIQUIM) estejam em torno de 10 mil toneladas por ano (Relatório de Administração de 2005 – Metanor S.A.), que a demanda por monopentaeritritol seja de 50 % da demanda total de pentaeritritol, e que a densidade da solução saturada de pentaeritritol a 90 °C seja igual a 1159,2 kg/m<sup>3</sup>, tem-se que:

$$\text{Produção} = 5000 \frac{\text{t}}{\text{ano}} \cdot \frac{\text{ano}}{330 \text{ dias}} \cdot \frac{\text{dia}}{1,5 \text{ bateladas}} \cong 10100 \frac{\text{kg cristal}}{\text{batelada}} \quad (8.6)$$

E que o volume da batelada seja:

$$\text{Volume} = 10100 \frac{\text{kg cristal}}{\text{batelada}} \cdot \frac{\text{suspensão}}{0,32 \text{ kg cristal}} \cdot \frac{\text{m}^3}{1159,2 \text{ kg}} \cong 27 \text{ m}^3 \quad (8.7)$$

Portanto o projeto de um cristalizador industrial de pentaeritritol deve considerar um vaso com um volume de 40 m<sup>3</sup>.

Considerando que o cristalizador seja um vaso vertical de fundo elíptico, como na Figura 8.5, tem-se que o cristalizador poderia ter as dimensões descritas na tabela 8.1.

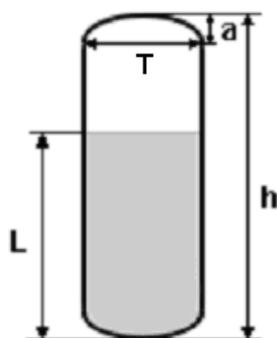


Figura 8.5 Dimensões principais de um vaso vertical de fundo elíptico.

Tabela 8.1 Dimensões principais do cristalizador industrial de intermediário químico.

Dimensões Internas do Tanque		
Diâmetro (T)	Semi-eixo (a)	Altura (h)
3 m	0,6 m	6 m
Volume Total	Área Interna Total	
39,6 m <sup>3</sup>	66,5 m <sup>2</sup>	

Além disso, pode-se considerar a variação do volume ocupado do tanque com o nível (Tabela 8.2), de modo que se possa calcular qual a área de troca térmica efetiva da batelada.

A partir dos valores da tabela 8.2, tem-se que o nível ocupado pela suspensão durante a batelada seria inicialmente igual a 4,3 m. Considerando que a camisa do reator seja do tipo meia-cana presente na parte cilíndrica do vaso, a área de troca térmica A é:

$$A = \pi \cdot T \cdot h = \pi \cdot 3,0 \cdot (4,3 - 0,6) = 35,3 \text{ m}^2 \quad (8.8)$$

Outras dimensões do tanque que são possíveis de serem calculadas são o diâmetro do impelidor (D) e a largura das chicanas (B). Chicanas são utilizadas em tanques agitados para diminuir o vórtice e evitar a rotação da suspensão em vasos cilíndricos. Geralmente, são instaladas chicanas com um diâmetro de T/10, verticalmente dispostas ao longo da parede do vaso. Para evitar volume morto atrás das chicanas, essas são instaladas a uma distância de T/50 da parede (Figura 8.6).

Ainda segundo o ULLMANN'S (2002), o diâmetro de impelidores pode variar de T/3 a 2T/3, dependendo do tipo de impelidor. Para impelidores axiais, do tipo *Pitched blade turbine* ou pás inclinadas (Figura 8.7), a relação usada varia de T/2 a 2T/3.

Desse modo, pode-se considerar para o projeto do cristalizador industrial, a largura das chicanas B igual a 0,3 m. O impelidor considerado no projeto é de três pás inclinadas, como o utilizado para aquisição dos dados de cinética, com diâmetro D igual a 1,8 m. Como o impelidor projetado tem três pás, serão utilizadas no projeto quatro chicanas. Em geral o número de pás do impelidor deve ser diferente do número de chicana para evitar o surgimento de

ressonância na agitação, que, no limite, pode provocar danos mecânicos ao impelidor ou ao vaso.

Tabela 8.2 Variação do volume ocupado com o nível (para o vaso descrito na Tabela 8.1).

Nível (m)	Nível (%)	Volume (m <sup>3</sup> )	Volume (%)
0,2	3,3	0,4	1,1
0,4	6,7	1,5	3,7
0,6	10,0	2,8	7,1
0,8	13,3	4,2	10,7
1,0	16,7	5,7	14,3
1,2	20,0	7,1	17,9
1,6	26,7	9,9	25,0
2,0	33,3	12,7	32,1
2,4	40,0	15,6	39,3
2,8	46,7	18,4	46,4
3,0	50,0	19,8	50,0
3,4	56,7	22,6	57,1
3,8	63,3	25,4	64,3
4,0	66,7	26,9	67,9
4,4	73,3	29,7	75,0
4,8	80,0	32,5	82,1
5,0	83,3	33,9	85,7
5,4	90,0	36,8	92,9
5,8	96,7	39,2	98,9

O material de construção pode ser aço carbono, uma vez que será utilizado em faixas de temperaturas moderadas (<150°C), a pressão atmosférica e utilizando água (camisa) e solução aquosa de produto orgânico não corrosivo. A espessura do vaso pode ficar em torno de 20 mm.

Quanto à camisa do vaso, considerando que a parte cilíndrica do vaso tem altura de 2,7 m, pode utilizar meia-cana com passo de 0,3 m ou 300 mm, espessura de 4 mm, altura de 70 mm e raio de 200 mm (Figura 8.8).

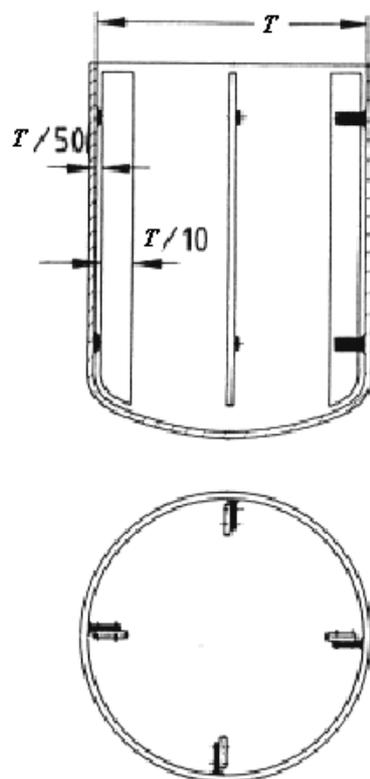


Figura 8.6 Dimensões e configuração da instalação de chicanas em vasos cilíndricos verticais (ULLMANN'S, 2002).

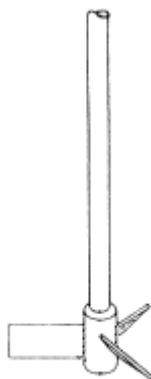


Figura 8.7 Impelidor do tipo pás inclinadas ou *Pitched blade turbine* (ULLMANN'S, 2002).

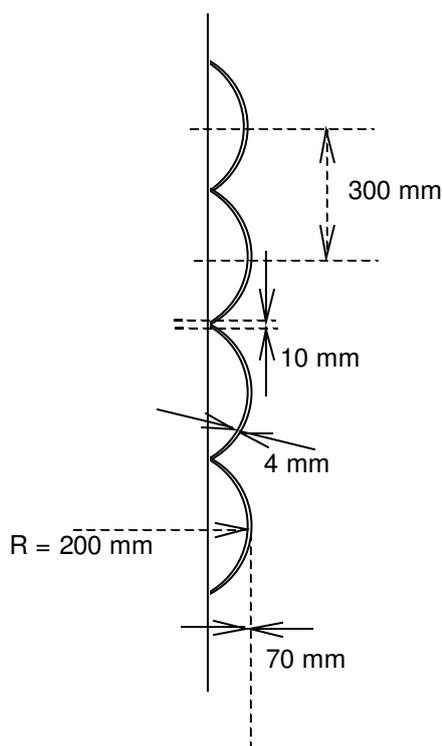


Figura 8.8 Dimensões principais da camisa do cristizador de um intermediário químico.

A meia-cana da camisa tem área transversal de  $0,0136 \text{ m}^2$  e perímetro de  $0,614 \text{ m}$ , que implica em um diâmetro hidráulico  $d_H$  de  $0,0885 \text{ m}$ . O cálculo do coeficiente de troca térmica por convecção nos tubos da meia-cana pode ser obtido pela seguinte equação (INCROPERA e DEWITT, 1996):

$$\text{Nu} = 0,027 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,33} \left( \frac{\mu_0}{\mu_s} \right)^{0,14} \quad (8.9)$$

onde  $\text{Pr}$  é o número de Prandtl do fluido ( $C_p \cdot \mu / k$ ),  $C_p$  é o calor específico e  $\mu_0$  é a viscosidade do fluido,  $\mu_s$  é a viscosidade na temperatura da parede,  $k$  é a condutividade térmica do fluido,  $\text{Re}$  é o número de Reynolds ( $\rho_0 \cdot u \cdot d_H / \mu_0$ ),  $\rho_0$  e  $u$  são a densidade e a velocidade do fluido,  $d_H$  é o diâmetro hidráulico do tubo,  $\text{Nu}$  é o número de Nusselt (dado por  $h_0 \cdot d_H / k_0$ ),  $h$  é o coeficiente de troca térmica por convecção e  $k$  é a condutividade térmica do fluido.

Do lado do processo, o cálculo do coeficiente de troca térmica depende do tipo de impelidor utilizado. Para o impelidor de três pás inclinadas (EDWARDS, 2000), a correlação empírica entre o número de Nusselt e os números de Reynolds e Prandtl é:

$$\text{Nu} = 0,33 \cdot \text{Re}^{0,67} \cdot \text{Pr}^{0,33} \cdot \left( \frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \quad (8.10)$$

onde Pr é o número de Prandt da suspensão ( $C_p \cdot \mu / k$ ),  $C_p$  é o calor específico e  $\mu$  é a viscosidade da suspensão,  $\mu_s$  é a viscosidade na temperatura da parede,  $k$  é a condutividade térmica da suspensão, Re é o número de Reynolds ( $\rho \cdot N \cdot D^2 / \mu$ ),  $\rho$  é a densidade da suspensão e N e D são a rotação e o diâmetro do impelidor, Nu é o número de Nusselt (dado por  $h \cdot T / k$ ),  $h$  é o coeficiente de troca térmica por convecção, T é o diâmetro do cristalizador e  $k$  é a condutividade térmica da suspensão.

Um parâmetro importante para os cálculos de troca térmica ou de suspensão dos cristais é a viscosidade da suspensão. SCOTT (2005) apresenta a seguinte equação:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left( 1 - \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \phi \right)^{-\frac{5}{2}} \quad (8.11)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade da suspensão,  $\mu_0$  é a viscosidade do solvente e  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos (SCOTT, 2005).

#### 8.4.2. Projeto de um cristalizador de especialidade química

No caso que estamos estudando, trata-se de definir qual a escala adequada de um cristalizador para um produto com maior valor agregado. No item anterior, foi considerada como adequado um cristalizador de 40 m<sup>3</sup> (utilizando 30 m<sup>3</sup> no processo) como adequado à produção de mono-pentaeritritol purificado. Trata-se de um produto com preço em torno de US\$ 2,50 por quilograma (CHEMPROFILE, 2006), com uma demanda estimada em 5000 toneladas por ano. Existem produtos de concepção completamente diferente: o tPA (*tissue plaminogen activator*) tem uma demanda aproximada de 80 kg por ano nos EUA e era vendido em 2000 por US\$ 2000 a dose de 100 mg com faturamento total de US\$ 300 milhões por ano da Genentech, detentora da patente (SEIDER et al., 2003). Segundo a DECHEMA ([www.dechema.de](http://www.dechema.de)), ainda hoje reatores de produtos biotecnológicos para a

indústria farmacêutica têm tamanho típico entre 2 e 3 m<sup>3</sup>. Se o monopentaeritritol for avaliado como uma especialidade química de alto valor agregado, então é razoável considerar um cristalizador de 2 m<sup>3</sup> como adequado à escala industrial.

Considerando o cristalizador como um vaso de fundo elíptico (tal como apresentado na Figura 8.5), as dimensões do cristalizador de especialidade química são apresentadas na Tabela 8.3 e na Tabela 8.4.

Tabela 8.3 Dimensões principais do cristalizador industrial de uma especialidade química.

Dimensões Internas do Tanque		
Diâmetro (D)	Semi-eixo (a)	Altura (h)
1 m	0,2 m	2,6 m
Volume Total	Área Interna Total	
1,94 m <sup>3</sup>	9,3 m <sup>2</sup>	

Outras dimensões principais são o diâmetro do impelidor (pitched blade) D e a larguras das chicanas B. Seguindo as mesmas proporções utilizadas para o cristalizador anterior, temos que D e B são, respectivamente, iguais a 0,6 m e 0,10 m, com o impelidor com três pás e quatro chicanas no vaso, tal como no cristalizador anterior. A espessura desse cristalizador pode ser 20 mm como o anterior. A camisa desse cristalizador deve ter dimensões diferentes (Figura 8.9), como área transversal de 0,000482 m<sup>2</sup> e diâmetro hidráulico d<sub>H</sub> de 0,0214 m.

Tabela 8.4 Variação do volume ocupado com o nível para o cristalizador da Tabela 8.3.

Nível (m)	Nível (%)	Volume (m <sup>3</sup> )	Volume (%)
0,2	7,7	0,1	5,4
0,4	15,4	0,3	13,5
0,6	23,1	0,4	21,6
0,8	30,8	0,6	29,7
1,0	38,5	0,7	37,8
1,2	46,2	0,9	45,9
1,4	53,8	1,0	54,1
1,6	61,5	1,2	62,2
1,8	69,2	1,4	70,3
2,0	76,9	1,5	78,4
2,2	84,6	1,7	86,5
2,4	92,3	1,8	94,6
2,6	100,0	1,9	100,0

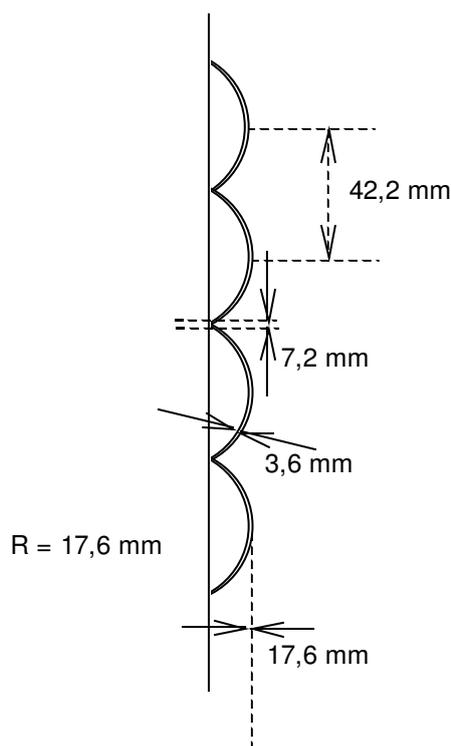


Figura 8.9 Dimensões principais da camisa do cristalizador de especialidades químicas.

Para continuar o projeto do tanque é necessário levar a cabo a simulação do processo de cristalização, pois todos os aspectos pendentes ao projeto, como a troca térmica com o perfil de temperatura a ser utilizado ou a escolha da velocidade do impelidor baseada na suspensão dos sólidos, dependem do tamanho dos cristais e da concentração de sólidos que variam ao longo do processo.

#### 8.4.3. Simulação de processo – a velocidade do impelidor

A simulação do processo utilizando as cinéticas de nucleação, aglomeração e crescimento descritas pelas equações (7.5), (7.6) e (7.8) mostra que a velocidade da ponta do impelidor tem impacto crucial no tamanho médio final dos cristais (e, portanto, na qualidade do produto final). A Figura 8.10 mostra resultado de simulações em condições similares às utilizadas na obtenção dos parâmetros cinéticos: saturação a 70°C e semeadura a 65°C, com resfriamento linear de 0,4°C/min.

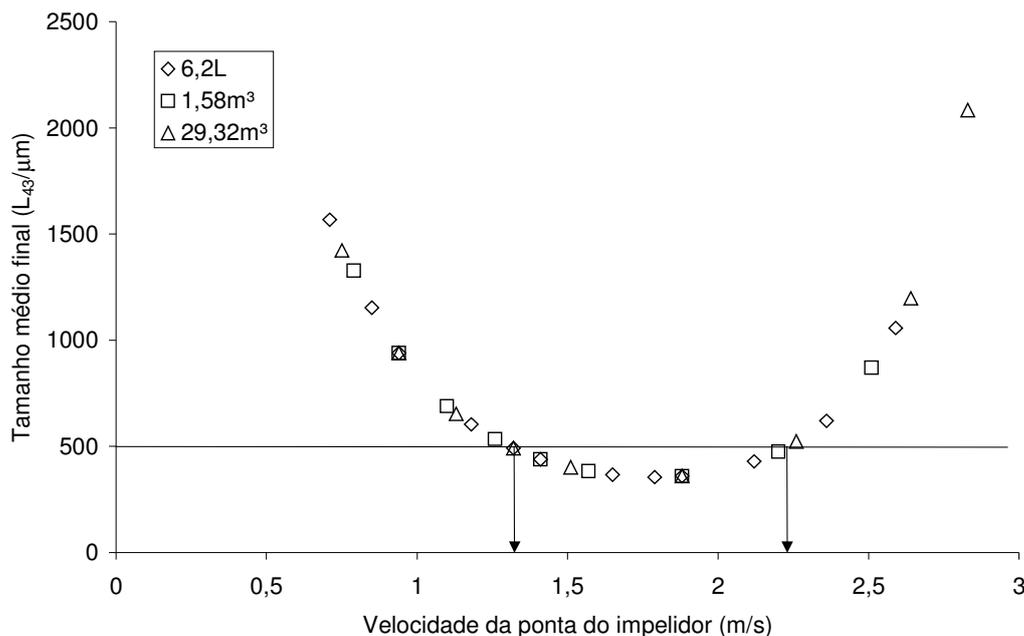


Figura 8.10 Variação do tamanho médio final com a velocidade do impelidor para uma cristalização com resfriamento de  $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , saturação a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  e semente a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  de sementes de tamanho médio de  $124\text{ }\mu\text{m}$  (adicionadas a uma concentração de  $0,8\%$  da massa final de cristais).

A figura 8.10 mostra que, naquelas condições, para que se tenha um produto com tamanho médio maior do que  $500\mu\text{m}$ , a velocidade do impelidor deveria ser menor ou igual a  $1,3\text{ m/s}$ , ou maior ou igual a  $2,2\text{ m/s}$ . Como essa velocidade interfere também na troca térmica (quanto maior a velocidade, maior a troca térmica), deveria ser adotada a maior velocidade para o projeto –  $v_T$  igual a  $2,2\text{ m/s}$ .

Entretanto, a variação da velocidade na ponta do impelidor implica também em variação do coeficiente de variação da DTC, calculado pela equação (2.32), e o coeficiente de variação não varia como o tamanho médio: para as duas velocidades em que o tamanho médio mede cerca de  $500\text{ }\mu\text{m}$ , o CV mede, respectivamente, cerca de  $3,0$  e  $3,7$  (Figura 8.11). Ou seja, na velocidade maior, a DTC é mais larga, ou seja, os cristais têm uma “qualidade” menor. Entretanto, a necessidade de obter velocidades de resfriamento maiores mantém a escolha da velocidade do impelidor maior.

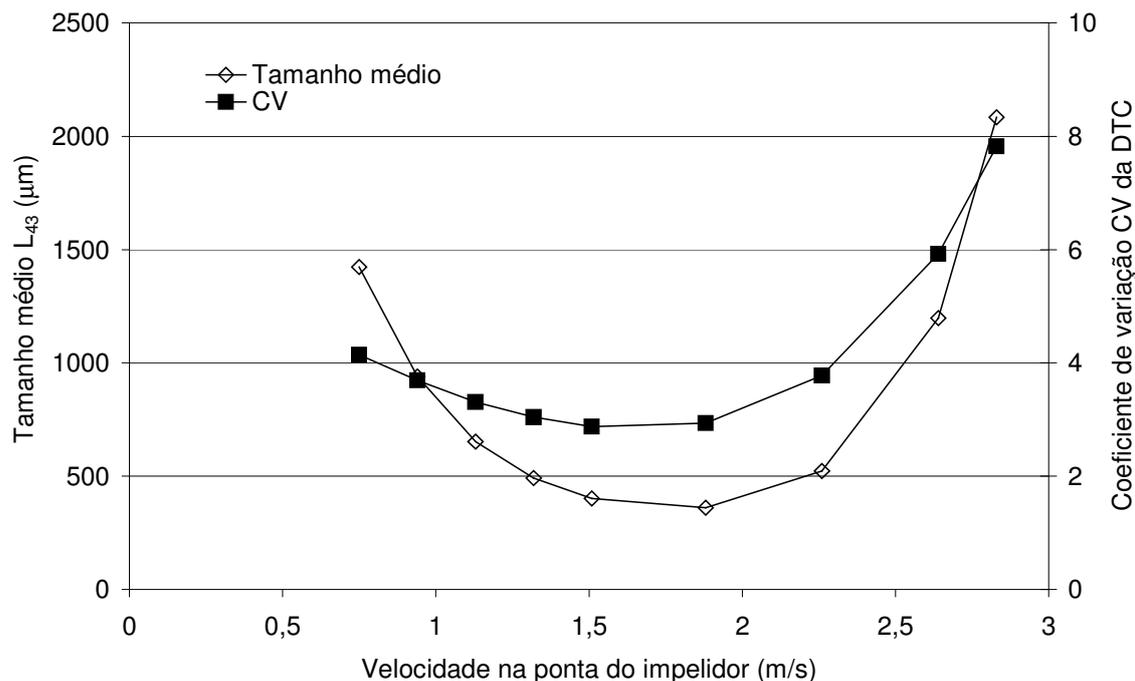


Figura 8.11 Variação do tamanho médio e do coeficiente de variação da DTC em função da velocidade na ponta do impelidor.

As considerações apresentadas até aqui são válidas para um resfriamento aproximadamente linear de  $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de um sistema saturado a  $70^{\circ}\text{C}$ . Na medida em que se varia a temperatura de saturação da solução inicial, ou a curva de resfriamento, o tamanho médio do produto também varia. A massa de sementes também tem impacto no tamanho final. Portanto, fica claro que a velocidade na ponta do impelidor é uma variável de controle importante e deve ser selecionada levando em conta a concentração inicial e a curva de resfriamento.

No caso da velocidade do impelidor, outras considerações podem ser feitas. Podem ser calculadas a velocidade terminal do cristal médio da suspensão  $u_t$  e a rotação na condição “*just suspended*”  $N_{JS}$ , ou seja, a condição na qual nenhum cristal fica por mais de um ou dois segundos sedimentado no fundo do vaso agitado.

Segundo TILTON (1999), no regime newtoniano, com  $Re_p$  entre 1000 e 350000 e coeficiente de arraste  $C_D$  igual a 0,445 a velocidade terminal  $u_t$  de uma partícula em um fluido é:

$$u_t = 1,73 \sqrt{\frac{g \cdot d_p \cdot (\rho_p - \rho)}{\rho}} \quad (8.12)$$

onde  $\rho$  é a densidade do fluido e  $Re_p = \frac{d_p \cdot \rho \cdot u}{\mu}$ ,  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

No regime intermediário, com  $0,1 < Re_p < 1000$ :

$$C_D = \left( \frac{24}{Re_p} \right) (1 + 0,14 \cdot Re_p^{0,7}) \quad (8.13)$$

$$u_t = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d_p \cdot (\rho_p - \rho)}{3 \cdot \rho \cdot C_D}} \quad (8.14)$$

Quando a concentração de partículas aumenta, as velocidades de sedimentação de partícula diminuem por causa das interações fluidodinâmicas entre as partículas e o movimento ascendente do líquido deslocado. A viscosidade da suspensão aumenta. Para partículas esféricas de qualquer tamanho em sistemas polidispersos:

$$u_t = u_t^0 \cdot (1 - \phi)^n \quad (8.15)$$

onde  $u_t^0$  é a velocidade terminal de uma única partícula,  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos e  $n$  é um fator de correção que depende de  $Re_p$  (4,65 no regime de Stokes,  $Re_p < 0,3$ ; 2,33 no regime newtoniano)

ZWITERING (1958) obteve uma equação para a rotação na condição “*just suspended*”:

$$N_{JS} = \frac{S \cdot \nu^{0,1} \cdot d_p \cdot \left( \frac{g \cdot \Delta\rho}{\rho} \right)^{0,45} \cdot X^{0,13}}{D^{0,85}} \quad (8.16)$$

onde  $N_{JS}$  é a rotação na condição “*just suspended*” em Hz,  $\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido,  $\Delta\rho$  é a diferença entre a densidade do cristal e do fluido, e  $X$  é a razão entre a massa de sólidos e a massa de líquido.  $S$  é uma constante de proporcionalidade.

NIENOW (1968) obteve uma equação para a estimativa da constante  $S$ :

$$S = 2 \left( \frac{T}{D} \right)^{1,33} \quad (8.17)$$

Pode-se avaliar como variam a velocidade terminal dos cristais e a velocidade “*just suspended*” para condições de resfriamento iguais às utilizadas nos ensaios do sistema IPT-Fapesp e dimensões do maior tanque projetado. Nesse caso, com uma velocidade na ponta do impelidor de 2,26 m/s, as variações da velocidade terminal e da velocidade “*just suspended*” com o tempo estão descritas na Figura 8.12.

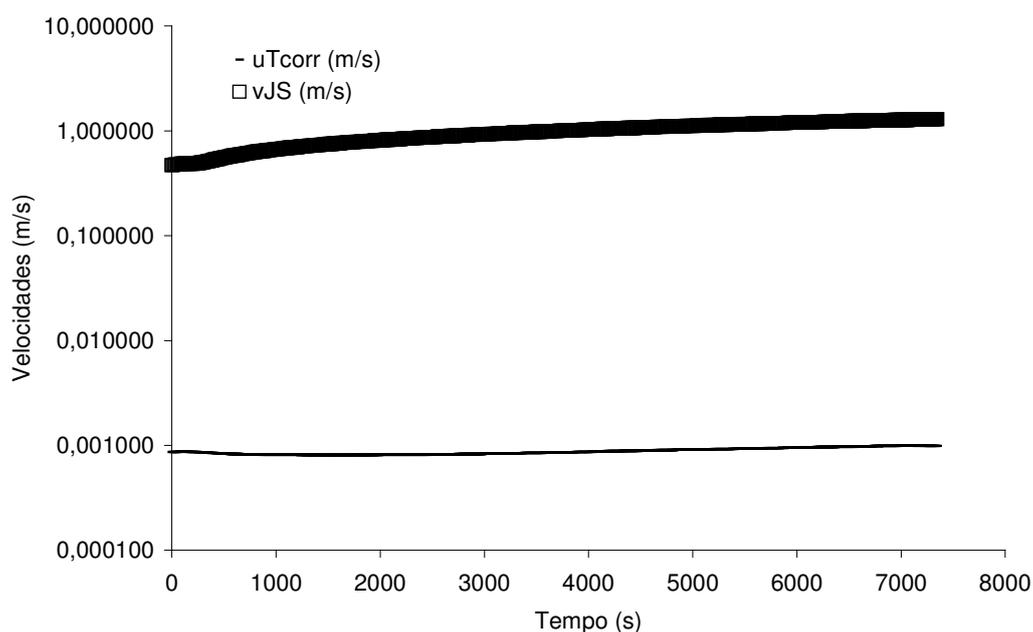


Figura 8.12 Variações da velocidade terminal e da velocidade “*just suspended*” com o tempo.

Pode-se concluir pela análise da Figura 8.12 que a velocidade terminal varia pouco ao longo do processo, enquanto que a velocidade para a condição “*just suspended*” varia mais, acompanhando a evolução do tamanho médio dos cristais (o que era esperado, uma vez que foi calculada considerando o tamanho médio dos cristais do processo). Além disso, tanto a velocidade terminal quanto a velocidade para a condição “*just suspended*” são sempre menores do que a velocidade na ponta do impelidor (a velocidade para a condição “*just suspended*” chega a 1,30 m/s), o que sugere que a rotação utilizada nesse caso foi suficiente para suspender adequadamente os cristais formados no processo.

#### 8.4.4. Simulação de processo – a troca térmica

Antes de avaliar o impacto de diferentes curvas de resfriamento no processo, deve-se avaliar se os parâmetros e correlações utilizadas descrevem adequadamente a troca térmica do processo. Essa avaliação foi feita pela comparação da curva de resfriamento experimental com a curva de resfriamento obtida com as correlações de engenharia (equações (8.9) e (8.10)) e com o calor de cristalização calculado (equação 4.4). A comparação é apresentada na figura 8.13.

Pode-se observar que os valores experimentais e teóricos se afastam ao longo do experimento. As razões da diferença são os erros existentes e as simplificações utilizadas em todos os modelos empregados (cinéticas de cristalização, correlações de engenharia, estimativa das propriedades físicas do sistema, etc.). Uma maneira de minimizar essa diferença é modificar um dos parâmetros empregados pela minimização do erro quadrático entre as temperaturas teóricas e experimentais, por um procedimento similar ao empregado para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Optou-se por modificar a equação do calor de cristalização. A Figura 8.14 apresenta a diferença entre as temperaturas experimentais e teóricas após a modificação dos parâmetros da equação que descreve o calor de cristalização.

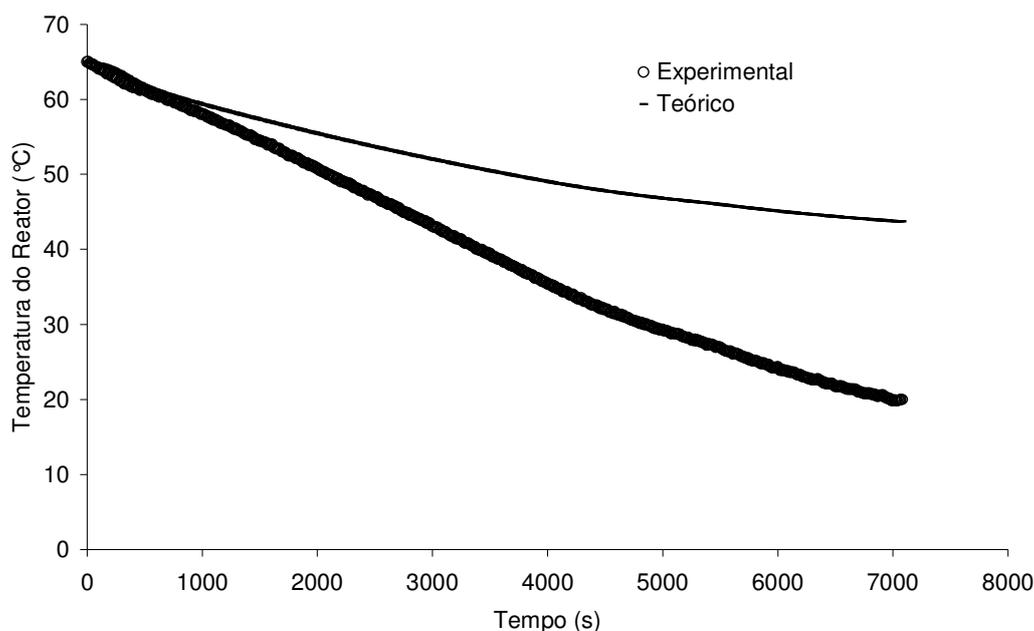


Figura 8.13 Comparação entre os valores experimentais e teóricos de temperatura do reator.

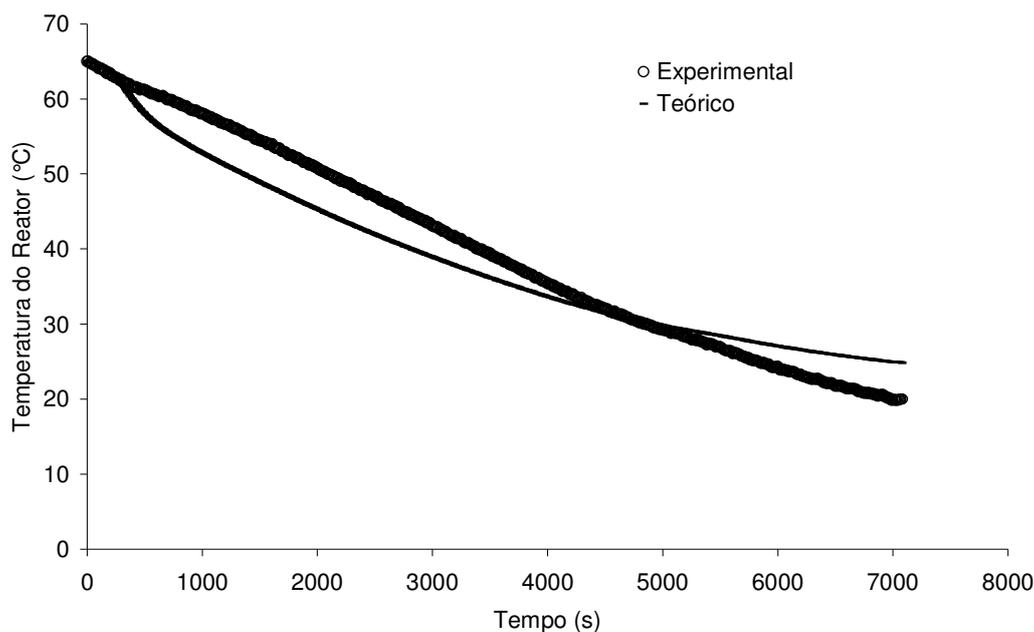


Figura 8.14 Comparação entre os valores experimentais e teóricos de temperatura do reator após a modificação da equação do calor de cristalização.

A equação que descreve o calor de cristalização do sistema passou a ser:

$$\Delta H_C = 20,287 - 1,869 \cdot T \quad (8.18)$$

onde  $\Delta H_C$  é o calor de cristalização em kJ/kg, e T é a temperatura em K.

A partir dos cálculos apresentados até esse ponto, é possível modelar o processo, analisando o impacto de diferentes tipos de resfriamento na qualidade final dos cristais.

#### 8.4.5. Simulação de processo – o impacto de diferentes curvas de resfriamento na qualidade do produto final

Quando se trata de controle de processo de cristalização em batelada, em geral não se consegue ir muito além da utilização de sementeira e de uma curva de resfriamento controlada, em oposição a um resfriamento “natural”, ou seja, a utilização de água fria na camisa do cristalizador desde o início do processo. Pode-se ainda utilizar reaquecimento parcial do sistema, mas essa estratégia pode não ser adequada quando há aglomeração durante a

cristalização. Todos esses aspectos já foram mencionados de maneira mais detalhada na revisão de literatura no segundo capítulo deste trabalho.

A respeito da curva de resfriamento controlada, muito já foi escrito. Este trabalho propõe no Capítulo 4, uma estratégia de resfriamento para manter a supersaturação constante ao longo do processo:

$$\Delta T = \frac{-\frac{\rho_C \cdot k_V}{m_{\text{solvente}}} (3 \cdot G \cdot \mu_2 + B_0 \cdot L_N^3)}{dC^*/dT} \cdot \Delta t \quad (4.6a)$$

onde:  $\rho_C$  é a densidade do cristal,  $k_V$  é o fator de forma volumétrico,  $m_{\text{solvente}}$  é a massa total de solvente,  $C^*$  é a solubilidade,  $T$  a temperatura,  $t$  o tempo,  $G$  a velocidade de crescimento,  $\mu_2$  o segundo momento,  $B_0$  a taxa de nucleação secundária e  $L_N$  o tamanho do núcleo.

WIBOWO et al. (2001) resumem as propostas de resfriamento controlado existentes:

1. Resfriamento natural:  $\frac{dT}{dt} = -\frac{UA}{m \cdot C_P} (T - T_m)$  (8.19)

2. Resfriamento constante:  $\frac{dT}{dt} = k_c$  (8.20)

3. Resfriamento programado com sementeira:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{3m_s G}{L_s m_L (dC^*/dT)} \left(1 + \frac{Gt}{L_s}\right)^2 \quad (8.21)$$

4. Resfriamento programado (sem sementeira):

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{k_V \rho_S G^3 B t^3}{(dC^*/dT)} \quad (8.22)$$

5. Resfriamento controlado:  $\frac{T - T_0}{T_f - T_0} = \left(\frac{t}{t_f}\right)^x$  (8.23)

onde 0 e f representam as condições inicial e final, respectivamente,  $\rho_S$  é a densidade do cristal,  $k_V$  é o fator de forma volumétrico,  $m_L$  é a massa total de solvente,  $C^*$  é a solubilidade,  $T$  a temperatura,  $t$  o tempo,  $G$  a velocidade de

crescimento,  $\mu_2$  o segundo momento, B a taxa de nucleação secundária e  $L_N$  o tamanho do núcleo.

Nesse artigo, há uma certa contradição: afirma-se que as curvas descritas pelas equações (8.21) e (8.22) têm uma diminuição lenta da supersaturação no começo e mais rápida no fim do processo e mantêm a supersaturação constante, enquanto que a curva descrita pela equação (8.23), com valores de  $x$  maiores do que 1 apenas deslocam o aumento da supersaturação para o fim do processo e são piores que o resfriamento linear ( $x$  igual a 1 ou curva 2), pois levam à formação de cristais com tamanho menor e porosidade menor do leito de sólidos, quando comparados ao resfriamento linear, que aumentariam o tempo de filtração e lavagem dos cristais. A possível causa dessa contradição está explicada no artigo de WARD et al. (2006), onde se demonstra que dependendo das considerações feitas na modelagem do processo e na escolha do objetivo do processo, têm-se que resfriamentos “controlados” ou “naturais” são mais ou menos adequados.

Outra questão chama atenção em quase todos os textos que tratam de “proposições de curvas ótimas de resfriamento ótimas”: não há preocupação com a capacidade de resfriamento do cristalizador, nem com as temperaturas que devem ser utilizadas na camisa do cristalizador para que se obtenha os tais “resfriamentos ótimos”. Essa é uma questão mais ou menos complexa: quando se menciona a temperatura da camisa, aconselha-se a manter a diferença entre a temperatura do reator menor que a largura da zona metaestável para que se evite a ocorrência de nucleação primária (RAWLINGS et al., 2002). No entanto, com o aumento da escala, a área específica de resfriamento (razão entre a área de resfriamento e o volume da suspensão) diminui e a necessidade de impor resfriamentos parabólicos ou mesmo lineares respeitando a restrição à diferença entre a temperatura do reator e da camisa levaria a tempos proibitivos de batelada. Por outro lado, mesmo que não se respeite essa restrição para as diferenças de temperatura, a nucleação primária não ocorrerá necessária necessariamente, uma vez que é um processo estocástico. Por exemplo, nos ensaios do sistema IPT-Fapesp deste trabalho tem-se tipicamente (Figura 8.15):

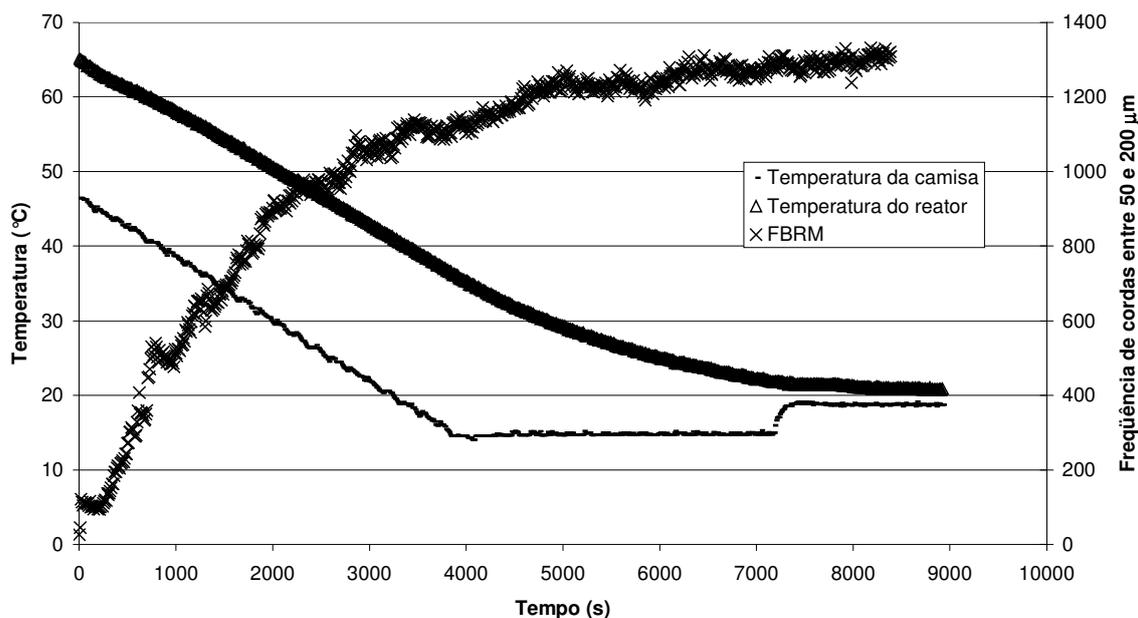


Figura 8.15 Dados experimentais do ensaio de cristalização com rotação de 400 rpm do impelidor de pás inclinadas. Pode-se observar que a diferença entre a temperatura do reator e a temperatura na entrada da camisa passou de 20°C sem a ocorrência de nucleação primária.

Nos ensaios do sistema IPT-Fapesp, para que se conseguisse um resfriamento aproximadamente linear com velocidade de resfriamento de 0,4°C/min (24°C/h), a diferença entre a temperatura do reator e a temperatura da camisa ultrapassou 20°C sem que as medidas do FBRM, ou do próprio sensor de temperatura (com um pequeno reaquecimento) indicassem a ocorrência de nucleação primária, apesar de a largura da zona metaestável estar em torno de 6°C para essas condições (COMUNICAÇÃO PRIVADA).

Para o cristalizador de intermediário químico projetado, tem-se que a área de troca térmica específica é cerca de 1,20 m<sup>-1</sup> (variando ao longo do processo, de acordo com a densidade do sistema), enquanto que para o cristalizador de especialidades químicas a área de troca térmica específica é cerca de 4,48 m<sup>-1</sup> para as mesmas condições. No sistema IPT-Fapesp, a área de troca térmica específica é cerca de 16,7 m<sup>-1</sup>. Ou seja, a troca térmica possível em sistemas industriais é até 13 vezes menor do que nos sistemas de laboratório usados no estudo, e normalmente usados em artigos que tratam de resfriamentos controlados. Feita essa ressalva, pode-se avaliar qual o impacto

de diferentes tipos de resfriamentos controlados na qualidade do produto final dos dois cristalizadores projetados. Deve-se adotar uma rotação tal que a velocidade na ponta do impelidor seja maior do que a velocidade “*just suspended*” no fim da cristalização.

Utilizando a equação (8.23) para variar a temperatura de entrada da camisa dos cristalizadores tem-se que para o cristalizador de especialidades químicas (2 m<sup>3</sup>) a variação da temperatura do reator, a supersaturação e a variação do tamanho médio estão apresentadas nas Figuras 8.16, 8.17 e 8.18, respectivamente. Em todos os casos a velocidade na ponta do impelidor utilizada – 1,82 m/s – é maior do que a maior velocidade “*just suspended*” calculada (para o caso no qual o tamanho médio final atingiu o maior valor) – 1,76 m/s. A massa de sementes, a massa de soluto e a massa de solvente usadas foram de 300 g, 702 kg e 1040 kg, respectivamente, a temperatura inicial do cristalizador era 88 °C (saturação 90 °C) e as temperaturas inicial e final da entrada da camisa foram 84 e 20 °C.

Pode-se observar, a partir dos resultados da Figuras 8.16, que a troca térmica não é limitante à obtenção de curvas de resfriamento “controladas” para o cristalizador de 2 m<sup>3</sup>. A Figura 8.17 mostra que para curvas de resfriamento similares ao “resfriamento natural”, ou seja,  $x < 1$  na equação (8.23), há aumento da supersaturação ao longo da cristalização. A consequência é mostrada na Figura 8.18: para as curvas de resfriamento do tipo “resfriamento natural” o tamanho médio dos cristais e o coeficiente de variação da distribuição de tamanho dos cristais são maiores do que para as curvas de “resfriamento controlado”, o que sugere que para as primeiras, a nucleação e a aglomeração foram mais intensas, o que levaria a produtos mais impuros (pela provável oclusão de água-mãe nas partículas) e frágeis (produto como aglomerado de vários cristais) com filtração e secagem dificultadas (DTC larga). Adicionalmente, nos casos em que o valor de  $x$  (Equação (8.23)) era menor do que 1, ou seja, para as situações nas quais o resfriamento “controlado” se aproxima do resfriamento natural, aumenta a propensão à ocorrência de nucleação primária, não considerada nas simulações.

Portanto, para um cristalizador de 2 m<sup>3</sup>, valem as conclusões usualmente observadas nos artigos científicos, ou seja, curvas de “resfriamento

controlado” produzem cristais de melhor desempenho. Entretanto, a existência de aglomeração implica na necessidade de uma análise mais criteriosa, impedindo que se adote o tamanho médio final como um único critério (ou como critério principal) de análise da qualidade do produto final, como normalmente se observa nos artigos científicos.

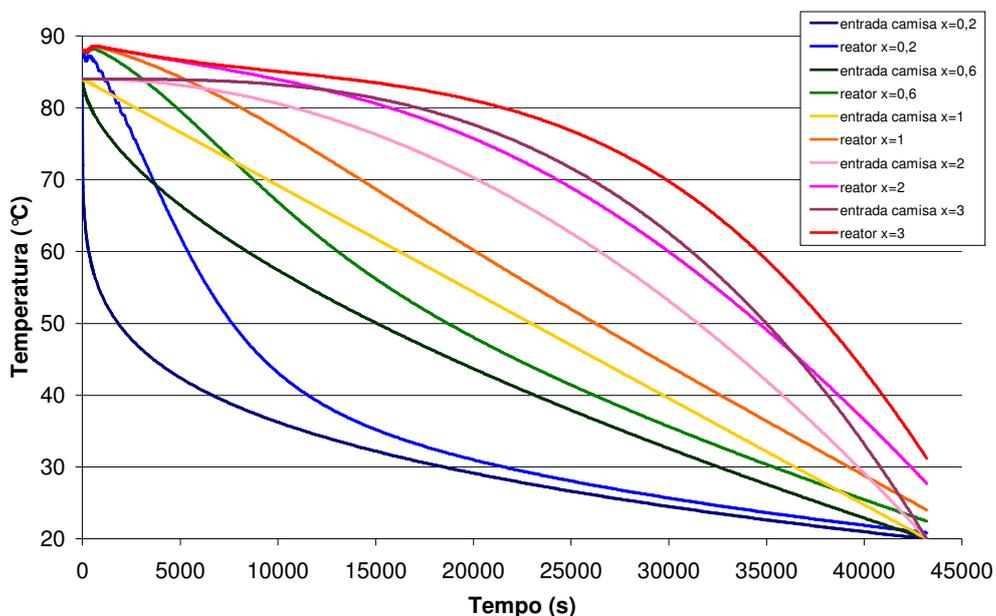


Figura 8.16 Variação das temperaturas do reator e da entrada da camisa para o cristalizador de 2 m<sup>3</sup> projetado, considerando que a temperatura da camisa varia segundo a equação (8.23).

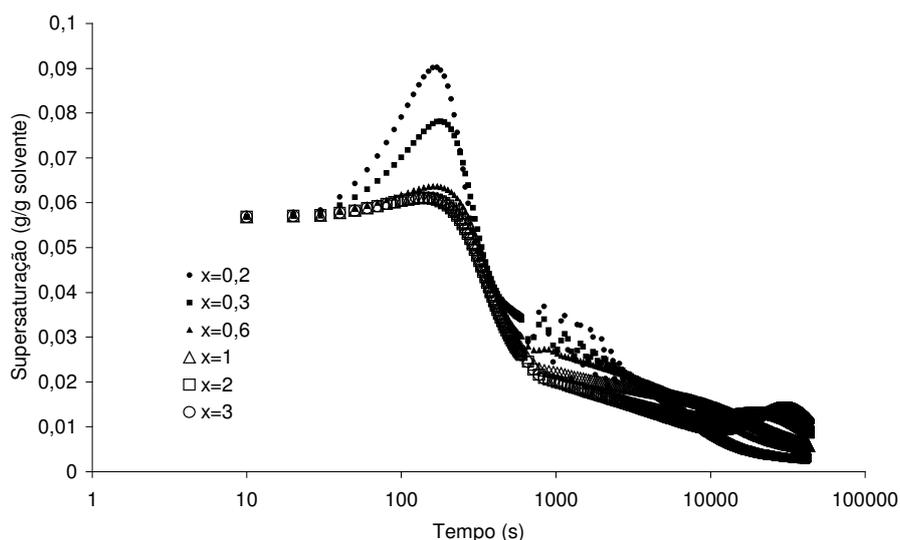


Figura 8.17 Variação da supersaturação para o cristalizador de 2 m<sup>3</sup> projetado, considerando que a temperatura da camisa varia segundo a equação (8.23).

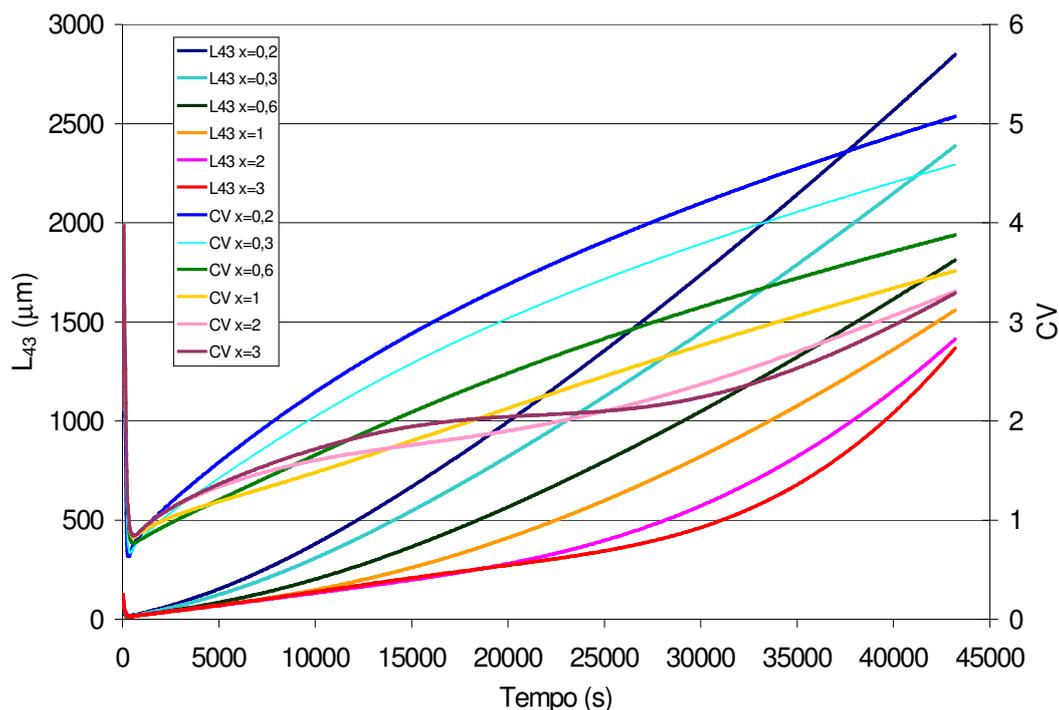


Figura 8.18 Variação do tamanho médio ( $L_{43}$ ) para o cristalizador de 2 m<sup>3</sup> projetado, considerando que a temperatura da camisa varia segundo a equação (8.23).

Para o cristalizador de intermediários químicos (40 m<sup>3</sup>), ao contrário do caso anterior, há limitação na troca térmica. Em todos os casos a velocidade na ponta do impelidor utilizada – 2,07 m/s – é maior do que a maior velocidade “*just suspended*” calculada (para o caso no qual o tamanho médio final atingiu o maior valor) – 1,67 m/s. A massa de sementes, a massa de soluto e a massa de solvente usadas foram de 6000 g, 13,04 t e 19,3 t, respectivamente, a temperatura inicial do cristalizador era 88 °C (saturação 90 °C) e as temperaturas inicial e final da entrada da camisa foram 84 e 20 °C. Os únicos casos em que a temperatura do cristalizador chegou próxima aos 30 °C ao final de 12 h de resfriamento foram para aquelas cujo valor de  $x$  (Equação (8.23)) era menor ou igual a 1 (para  $x$  igual a 1, temperatura do reator chegou a 40 °C), ou seja, para as situações nas quais o resfriamento “controlado” se aproxima do resfriamento natural, e portanto, aumenta a propensão à ocorrência de nucleação primária, não considerada nas simulações. A Figura 8.19 apresenta os resultados das variações da temperatura do cristalizador das simulações do cristalizador de 40 m<sup>3</sup>.

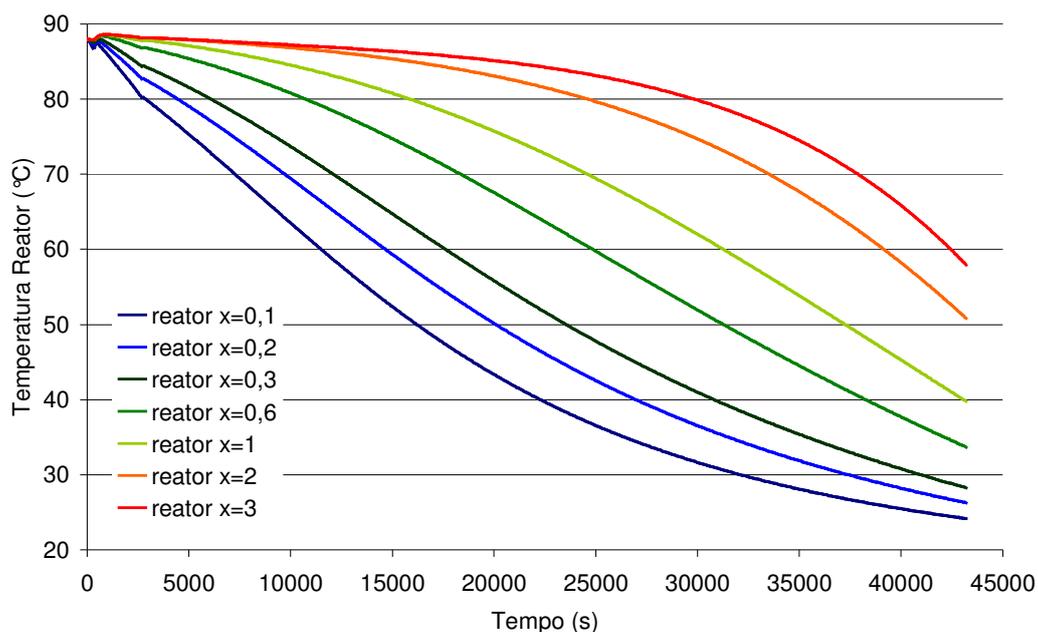


Figura 8.19 Variação das temperaturas do cristalizador de 40 m<sup>3</sup>, considerando diferentes perfis de resfriamento – diferentes valores de x para a variação da temperatura da entrada da camisa segundo a equação (8.23).

Há outra limitação à utilização de uma curva de resfriamento ideal: a necessidade de semear em uma condição na qual a temperatura do cristalizador esteja abaixo da saturação. Nas simulações apresentadas, a diferença entre a temperatura inicial e a temperatura do cristalizador era de 2°C, o que implicou em uma supersaturação inicial alta, cerca de 0,06 g/g solvente, que resultou em altas taxa de nucleação e aglomeração e velocidade de crescimento iniciais. A consequência da alta taxa de nucleação inicial pode ser observada nas curvas de variação do tamanho médio (Figura 8.17): uma diminuição do tamanho médio nos instantes iniciais do resfriamento (com diminuição simultânea do CV da DTC, resultado da aglomeração, não apresentado). Entretanto, esse  $\Delta T$  inicial é necessário, pois quando se utilizam reatores (cristalizadores) de grandes volumes, não há a garantia de que a temperatura seja uniforme em todo o volume (ainda que essa seja uma hipótese da simulação), e também se deve levar em conta que os instrumentos reais podem apresentar erros de calibração.

Portanto, os resultados das simulações sugerem que se deve utilizar um resfriamento hiperboliforme da temperatura da camisa do cristalizador de 40 m<sup>3</sup>, de modo a obter um resfriamento quasilinear da suspensão para um tempo total de 12 h, com  $x$  igual 0,6 na equação (8.23) sendo adequado. Para o cristalizador de 2 m<sup>3</sup>, para o qual não há limitação de troca térmica,  $x$  pode ser 3. A Figura 8.20 apresenta as curvas de resfriamento adequadas aos cristalizadores industriais projetados, considerando as limitações de troca térmica.

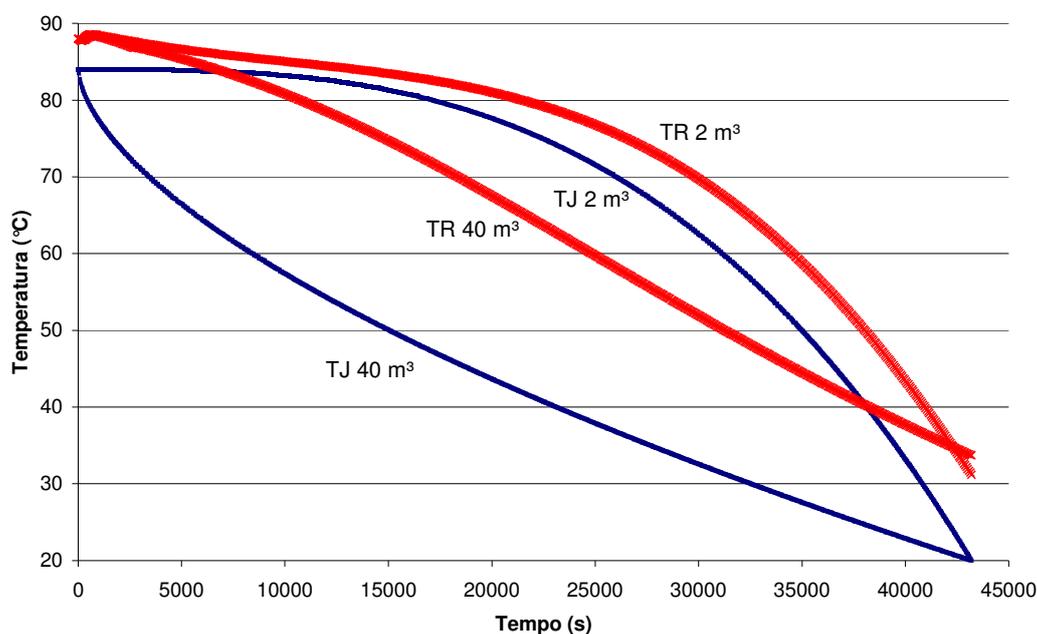


Figura 8.20 Curvas de resfriamento adequadas para a operação dos cristalizadores industriais.

Pode-se observar que embora com trajetórias diferentes, as curvas de temperatura dos dois cristalizadores alcançam cerca de 30°C ao fim do processo. Ambos os cristalizadores partem das mesmas condições iniciais de concentração e temperatura, e a camisa dos dois atinge 20°C ao fim do processo; a diferença é que no cristalizador menor adiciona-se 300 g de semente, enquanto que no cristalizador maior adiciona-se 1 kg. As velocidades da ponta do impelidor e a velocidade da condição “*just suspended*” para o produto final são respectivamente 2,07 e 1,65 m/s, e 1,82 e 1,47 m/s, para os vasos maior e menor, respectivamente (rotações de 22 e 58 rpm).

Os perfis de supersaturação e de evolução do tamanho médio e do coeficiente de variação da DTC estão apresentados nas Figuras 8.21, 8.22 e 8.23, respectivamente.

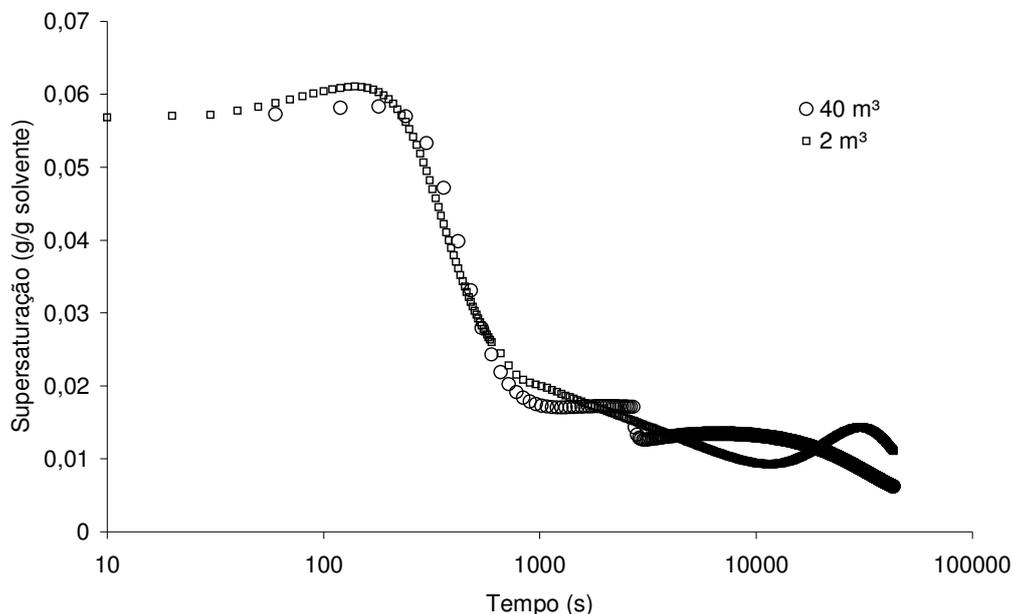


Figura 8.21 Evolução da supersaturação dos cristalizadores nas condições de projeto.

Os perfis de supersaturação apresentados na Figura 8.20 mostram que em ambos os casos parte-se de uma alta supersaturação inicial. O resfriamento mais lento no início e mais rápido no fim do cristalizador de 2 m<sup>3</sup> leva a um aumento suave da supersaturação no fim do processo.

As Figuras 8.21 e 8.22 que apresentam a evolução do tamanho médio e do coeficiente de variação da DTC mostram que a alta supersaturação inicial implica em muita nucleação e aglomeração iniciais, que resultam em diminuição do tamanho médio e do coeficiente da variação nos instantes iniciais dos processos. Além disso, a aglomeração e a nucleação são mais intensas no cristalizador de 40m<sup>3</sup>, o que resulta em um produto final como um aglomerado de cristais – maior, mas mais impuro e mais frágil.

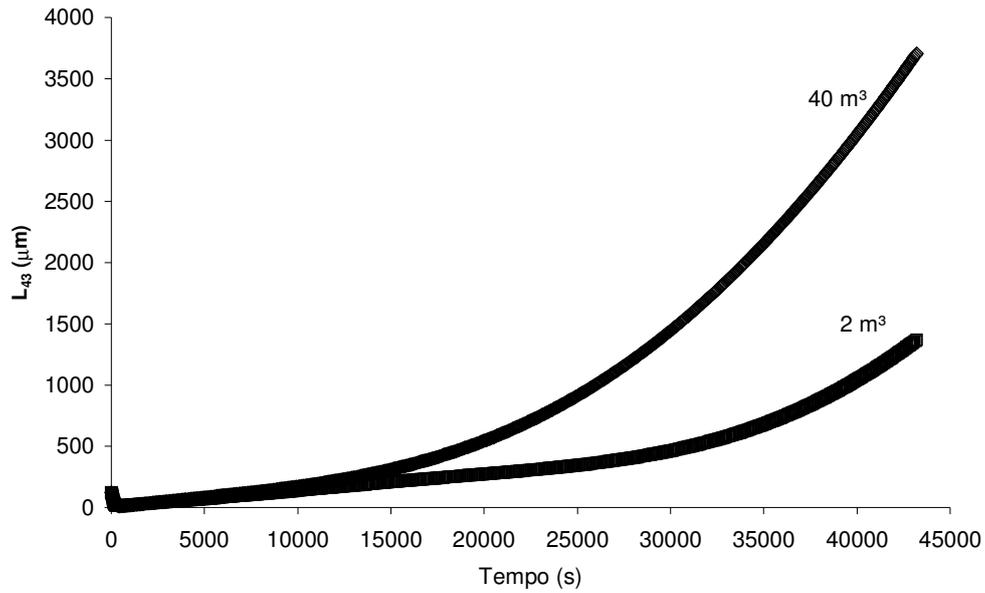


Figura 8.22 Evolução do tamanho médio do produto dos cristalizadores nas condições de projeto.

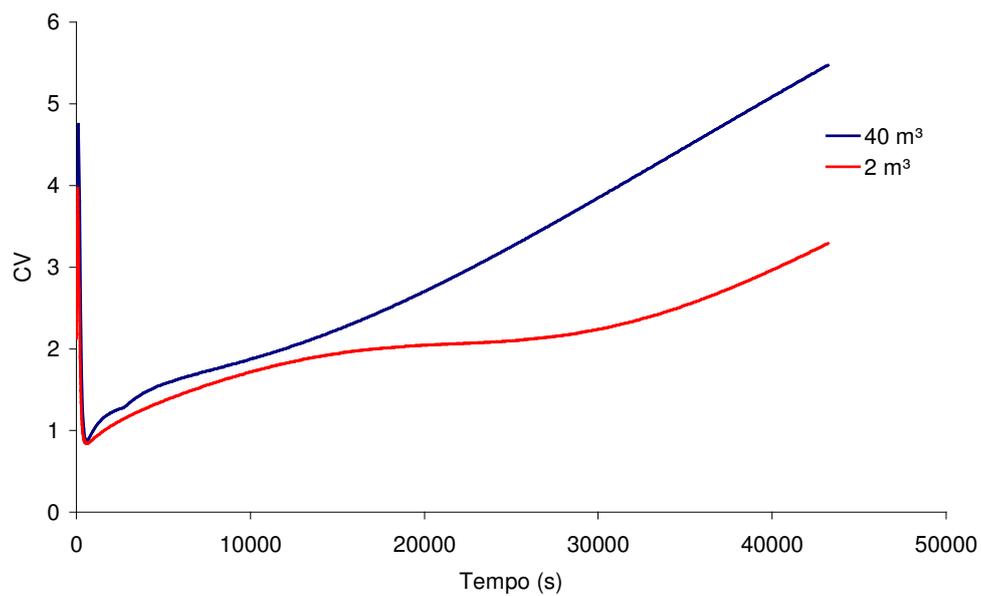


Figura 8.23 Evolução do coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristal do produto dos cristalizadores nas condições de projeto.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 9.1 Conclusões

A motivação deste trabalho era obter os parâmetros cinéticos de cristalização do monopentaeritritol em água e utilizar essa cinética como modelo para o projeto de sistemas industriais de cristalização. A partir dos resultados apresentados nos capítulos anteriores, pode-se concluir que:

- A metodologia empregada, ensaios de cristalização por resfriamento com sementeira, permite que se estude a nucleação secundária, o crescimento dos cristais e eventual aglomeração;
- O monitoramento de pelo menos uma propriedade do sistema (da solução ou da suspensão) além da temperatura permite que se faça a otimização dos parâmetros cinéticos de um processo de cristalização em batelada semeada, desde que se meça também a distribuição de tamanho de cristal da semente e do produto final, utilizando o método dos momentos;
- É possível utilizar o programa Microsoft Excel para fazer a otimização de parâmetros cinéticos nas condições citadas no item anterior bem como a

modelagem do processo de cristalização e o projeto de um cristalizador industrial;

- O monitoramento *in-line* da concentração da solução utilizando um refratômetro é possível e permite a análise e otimização do processo de cristalização em batelada sem se necessariamente se obtenha os parâmetros cinéticos de nucleação, crescimento e aglomeração (se houver). O mesmo pode ser dito sobre o monitoramento *in-line* da DTC pelo FBRM da Lasentec, embora este produza resultados semi-quantitativos ou relacionados de maneira complexa com a DTC “verdadeira”;
- A frequência de cordas medida pelo FBRM da Lasentec é proporcional à concentração de sólidos do sistema;
- A cristalização em batelada semeada do monopentaeritritol em água por resfriamento é limitada em sistemas industriais de grande volume pela troca térmica, que limita a possibilidade de adotar curvas de resfriamento controladas que permitam a manutenção de um nível constante de supersaturação;
- A existência de aglomeração torna o projeto de cristalizadores industriais mais complexo, pois implica na necessidade de uma análise mais criteriosa, impedindo que se adote o tamanho médio final como um único critério (ou como critério principal) de análise da qualidade do produto final, como normalmente se observa na literatura;
- O monitoramento da velocidade na ponta do impelidor não é suficiente para extrapolar os dados cinéticos obtidos em laboratório. Uma vez que, aparentemente, na escala dos sistemas de reação automatizados de bancada as correlações de número de potência não são válidas, é possível que o monitoramento da potência dissipada forneça mais informações sobre a hidrodinâmica do processo e facilite a extrapolação das cinéticas de cristalização.

## 9.2 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se a partir dos resultados deste trabalho:

- Considerar a inversão dos momentos como uma ferramenta adicional à utilização do método dos momentos para a simulação do processo e otimização dos parâmetros cinéticos. CHOUDHURY e WHITT (1996) estudaram a inversão de momentos de distribuições por meio de série de Fourier. A inversão dos momentos permitiria a avaliação mais precisa de fenômenos secundários como aglomeração e quebra dos cristais;
- A utilização de redes neurais ou outro método numérico de permita a conversão dos resultados de distribuição de comprimento de corda do FBRM da Lasentec em valores de distribuição de tamanho de cristal. Isso permitiria a avaliação da evolução dos cristais (nucleação, crescimento, aglomeração, quebra etc) sem a necessidade da otimização de parâmetros e no limite o projeto de sistemas industriais sem o conhecimento prévio dos parâmetros cinéticos;
- A avaliação da fluidodinâmica do sistema por meio de ferramentas como a fluidodinâmica computacional (CFD) de modo a facilitar a extrapolação dos dados cinéticos e escalonamento dos sistemas de cristalização estudados em escalas de laboratório;
- Avaliação experimental e modelagem da filtração de diferentes produtos de cristalização de modo a projetar cristalizadores industriais considerando o tempo total da campanha (incluindo a separação dos cristais da suspensão).

## CAPÍTULO 10

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W., *Physical Chemistry*, 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, 1995.

BERNARDO, A., CALMANOVICI, C. E., MIRANDA, E. A., Induction Time as an Instrument to Enhance Comprehension of Protein Crystallization, *Crystal Growth and Design*, 4 (2004) 799-805.

BENNETT, R. C., Crystallizer selection and design, in *Handbook of Industrial Crystallization*, 2<sup>nd</sup> edition, Edited by A. S. Myerson, Butterworth-Heinemann, 2001.

BIRCH, M., FUSSELL, S. J., HIGGINSON, P. D., MCDOWALL, N., MARZIANO I., Towards a PAT-Based Strategy for Crystallization Development, *Organic Process Research and Development*, 9(3), p 360 – 364, 2005.

BRAUN, B., GROEN, H., TSCHERNJAEW, J., Production-Scale Particle Design of a Pharmaceutical Intermediate, *Crystal Growth and Design*, 4, 5, 915-920, 2004.

BOISTELLE, R., ASTIER, J. P., Crystallization mechanisms in solution, *Journal of Crystal Growth*, 90, p. 14-30, 1988.

CHARPENTIER, J., Four main objectives for the future of chemical and process engineering mainly concerned by the science and technologies of new materials production, *Chemical Engineering Journal*, 107 (2005) 3-17.

CHEON, Y. H., KIM, K. J., KIM, S. H., A study on crystallization kinetics of pentaerythritol in a batch cooling crystallizer, *Chemical Engineering Science*, 60, p.4791-4802, 2005.

Chemprofile, <http://www.the-innovation-group.com/chemprofile.htm>, 2006.

CHIANESE, A., KAREL, M., MAZZAROTTA, B., Nucleation kinetics of pentaerythritol, *The Chemical Engineering Journal*, 58, 209-214, 1995.

CHIANESE, A., KAREL, M., MAZZAROTTA, B., Crystal growth kinetics of pentaerythritol, *The Chemical Engineering Journal*, 58, 215-221, 1995.

CHIANESE, A., Sensor techniques for the on-line measurement of crystal size distribution, *Workshop on Advance in sensing in industrial crystallization*, 90-104, 2003.

CHOUDHURY, G. L., WHITT, W., Computing distributions and moments in polling models by numerical trans form inversions, *Performance Evaluation*, 25, 4, pp. 267-292, 1996.

COSTA, C. B. B., COSTA, A. C., MACIEL FILHO, R., Mathematical modeling and optimal control strategy development for an adipic acid crystallization process, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 737-753, 2005.

DAUDEY, P. J., VAN ROSMALEN, G. M., DE JONG, E. J., Secondary nucleation kinetics of ammonium sulfate in a CMSMPR crystallizer, *Journal of Cristal Growth*, 99, 1076-1081, 1990.

DERDOUR, L., FÉVOTTE, G., PUEL, F., CARVIN, P., Real-time evaluation of the concentration of impurities during organic solution crystallization, *Powder Technology*, 129, 1-7, 2003.

EDWARDS, J. E., *Process modeling and control of batch reactors in the fine chemicals industry*, UK ChemCad Seminar, P & I Design Ltd ([www.chemstations.net](http://www.chemstations.net)), Thornaby, 2000.

FALCON, J. A., BERGLUND, K. A., In Situ Monitoring of Antisolvent Addition Crystallization with Principal Component Analysis of Raman Spectra, *Crystal Growth and Design*, 4, 3, 457-463, 2004.

FENG, LILI, BERGLUND K. A., ATR-FTIR for Determining Optimal Cooling Curves for Batch Crystallization of Succinic Acid, *Crystal Growth and Design*, 2002.

- FREW, J. A., Optimal Control of Batch Raw Sugar Crystallization, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 12, 4, p. 460-467, 1973
- FUJIWARA, M., CHOW, P. S., MA, D. L., BRAATZ, R. D., Paracetamol crystallization using laser backscattering and ATR-FTIR spectroscopy: metastability, agglomeration and control, *Crystal Growth and Design*, 2002.
- GEHLE, D., SCHÜGERL, K., Protein recovery by continuous flotation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 20, 133-138, 1984.
- GIULIETTI, M., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C. A. O., Arntz, B., In-Line Monitoring of Crystallization Processes Using a Laser Reflection Sensor and a Neural Network Model, *Chemical Engineering and Technology*, 26, 3, p. 267-272, 2003.
- GREEN, D., Crystallizer mixing: understanding and modelling crystallizer mixing and suspension flow, in: *Handbook of Industrial Crystallization*, edited by Allan S. Myerson, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth, Woburn, 2002.
- GROEN, HEIDI, ROBERTS, K. J., Nucleation, Growth, and Pseudo-Polymorphic Behavior of Citric Acid As Monitored in Situ by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry B*, 105, 10723-10730, 2001.
- HOUNSLOW, M. J., RYALL, R. L., MARSHALL, V. R., A discretized balance for nucleation, growth and aggregation, *AIChE Journal*, 34, p. 1821-32, 1988.
- HU, H., HALE, T., YANG, X., WILSON, L. J., A spectrophotometer method for crystallization induction time period measurement, *Journal of Crystal Growth*, 232, 86-92, 2001.
- HULBURT, H. M., KATZ, S., Some Problems in Particle Technology, A Statistical Mechanical Formulation, *Chemical Engineering Science*, 19, 555-574, 1964.
- INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley and Sons, 4<sup>th</sup> edition, New York, 1996.

JAGER, J., KRAMER, H. J. M., DE JONG, E. J., DE WOLF, S., BOSGRA, O. H., BOXMAN, A., MERKUS, H. G., SCARLETT, B., Control of industrial crystallizers, *Powder Technology*, 69, 11-20, 1992.

JONES, A. G., *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, 1<sup>st</sup> edition, Woburn, 2002.

JUDGE, R. A., JOHNS, M. R., WHITE, E. T., Protein purification by bulk crystallization: The recovery of ovalbumin, *Biotechnology and Bioengineering*, 48, 316-323, 1995.

JUDGE, R. A., FORSYTHE, E. L., PUSEY, M. L., The effect of protein impurities on lysozyme crystal growth, *Biotechnology and Bioengineering*, 59, 776-785, 1998.

KEMERE, M. F., Batch emulsion polymerization: a chemical engineering approach, *PhD Thesis*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1999.

LANG, Y., CERVANTES, A. M., BIEGLER, L. T., Dynamic Optimization of a Batch Cooling Crystallization Process, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 1469-1477

LECAPTAIN, D. J., BERGLUND, K. A., The applicability of second harmonic generation for in situ measurement of induction time of selected crystallization systems, *Journal of Crystal Growth*, 203, 564-569, 1999.

LEWINER, F., FÉVOTTE, G., KLEIN, J. P., PUEL, F., An Online Strategy To Increase the Average Crystal Size during Organic Batch Cooling Crystallization, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1321-1328, 2002.

LIIRI, M., KOIRANEN, T., AITTAMAA, J., Secondary nucleation due to crystal-impeller and crystal-vessel collisions by population balances in CFD-modelling, *Journal of Crystal Growth*, 237-239, 2188-2193, 2002.

LIU, Y., WANG, J. K., WEI, H. Y., Determination of crystallization kinetics in solution, *Journal of Crystal Growth*, 271, 238-244, 2004.

LYALL, E., MOUGIN, P., WILKINSON, D., ROBERTS, K., In Situ Spectroscopy Study of the Nucleation and Growth of Copper Sulfate Pentahydrate Batch Crystallized from Supersaturated Aqueous Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 4947-4956, 2004.

- MA, D. L., Simulation and optimization of batch crystallization processes, *PhD Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2002.
- MATTHEWS, H. B., MILLER, S. M., RAWLINGS, J. B., Model Identification for crystallization: theory and experimental verification, *Powder Technology*, 88, 227-235, 1996.
- MATHEWS, H. B., RAWLINGS, J. B., Batch Crystallization of a Photochemical: Modeling, Control and Filtration, *AIChE Journal*, 44, 5, 1119-1127, 1998.
- MERSMANN, A., in: *Crystallization Technology Handbook*, edited by Mersmann A., Marcel Dekker, New York, 2001.
- MILLER, S. M., Modelling and quality control strategies for batch cooling crystallizers, *PhD Thesis*, University of Texas at Austin, 1993.
- MILLER, S. M., RAWLINGS, J. B., Model Identification and Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers, *AIChE Journal*, 40, 8, 1312-1327, 1994.
- MORENO, J. A., MAS-OLIVA, J., SORIANO-GARCÍA, M., SALVADOR, C. O., BOLAÑOS-GARCÍA, V. M., Turbidity as a useful optical parameter to predict protein crystallization by dynamic light scattering, *Journal of Molecular Structure*, 519, 243-256, 2000.
- MYERSON, A. S.; GINDE, R., Crystals, crystal growth and nucleation, in: *Handbook of Industrial Crystallization*, edited by Allan S. Myerson, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth, Woburn, 2002.
- NASCIMENTO, C. A. O., GUARDANI, R., GIULIETTI, M., Use of neural networks in the analysis of particle size distributions by laser diffraction, *Powder Technology*, 90, 1, p. 89-94, 1997.
- NIENOW, A. W., Suspension of solid particles in turbine agitated baffled vessels, *Chemical Engineering Science*, 23, p. 1453-1459, 1968.
- NIENOW, A. W., The effect of agitation and scale-up on crystal growth rates and on secondary nucleation, *Transactions on Industrial and Chemical Engineering*, 54, pp. 205-207, 1976.
- NIENOW, A. W., Conti, R., Particle abrasion at high solids concentration in stirred vessels, *Chemical Engineering Science*, 33, pp. 1077-1086, 1978.

NÝVLT, J., Kinetics of nucleation in solutions, *Journal of Crystal Growth*, 3-4, p. 377-384, 1968.

NÝVLT, J., Calculation of the kinetics of crystallization based on a single batch experiment, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 54, p.3187-3197, 1989.

O'BRIEN, C. S., A Mathematical Model for Colloidal Aggregation, *MSc. Thesis*, University of South Florida, 2003.

OLDSHUE, J.Y., Scaleup of agitated processes, pp. 309-346, in: Bisio, A., Kabel, R. L., *Scaleup of chemical processes*, Wiley Interscience, New York, 1985.

Ó MEADHRA, R., KRAMER, H. J. M., VAN ROSMALEN, G. M., Crystallization kinetics of pentaerythritol, *Journal of Crystal Growth*, 166, 1046-1052, 1996.

PATIENCE, D. B., Crystal engineering through particle size and shape monitoring, modeling and control, *PhD Thesis*, University of Wisconsin-Madison, 2002.

PATIENCE, D. B., DELL'ORCO, P. C., RAWLINGS J. B., Optimal Operation of a Seeded Pharmaceutical Crystallization with Growth-Dependent Dispersion, *Organic Process Research and Development*, 8, 609-615, 2004.

QIU, Y., RASMUSON, A. C., Growth and Dissolution of Succinic Acid Crystals in a Batch Stirred Crystallizer, *AIChE Journal*, 36, 5, 665-676, 1990.

QIU, Y., RASMUSON, A. C., Nucleation and Growth of Succinic Acid in a Batch Cooling Crystallizer, *AIChE Journal*, 37, 9, 1293-1304, 1991.

QIU, Y., RASMUSON, A. C., Estimation of Crystallization Kinetics from Batch Cooling Experiments, *AIChE Journal*, 40, 5, 799-812, 1994.

QU, H., PÖLLÄNEN, K., LOUHI-KULTANEN, M., KILPIÖ, T., OINAS, P., KALLAS, J., Batch cooling crystallization study based on in-line measurement of supersaturation and crystal size distribution, *Journal of Crystal Growth*, 275, 1857-1862, 2005.

RANDOLPH, A. D., Control Method and Apparatus for Crystallizer Process Control, *US Patent 4263010*, 1981.

RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A., *Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, New York, 1988

RAWLINGS, J. B., WITKOWSKI, W. R., EATON, J. W., Modelling and control of crystallizers, *Powder Technology*, 69, 3-9, 1992.

RAWLINGS, J. B., MILLER, S. D., WITKOWSKI, W. R., Model Identification and Control of Solution Crystallization Processes: A Review, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 1275-1296, 1993.

RAWLINGS, J. B., SINK, C. W., MILLER, S. W., Control of Crystallization Processes, in: *Handbook of Industrial Crystallization*, edited by Allan S. Myerson, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth, Woburn, 2002.

Relatório de Administração de 2005 – Metanor S. A., 2005 – Relatório de Administração Metanor.pdf em: [www.metanor.com.br](http://www.metanor.com.br).

ROHANI, S., TAVARE, N. S., GARSIDE, J., Control of crystal size distribution in a batch cooling crystallizer, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, p. 260-267, 1990.

ROHANI, S., BOURNE, J. R., A simplified approach to the operation of a batch crystallizer, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, p. 799-806, 1990.

SANO, Y., USUI, H., Interrelations among mixing time, power number and discharge flow rate number in baffled mixing vessels, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18, pp. 47-52, 1985.

SCOTT, M., The modeling of Blood Rheology in small vessels, *PhD Thesis*, University of Waterloo, Waterloo, 2005.

SECKLER, M. M., Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed, *PhD Thesis*, Delft University of Technology, Delft, 1994.

SEIDER, W. D., SEADER, J. D., LEWIN, D. R., *Product and Process Design Principles*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, New York, 2003.

SGUALDINO, G., VACCARI, G., MANTOVANI, G., AQUILANO, D., Implications of cristal growth theories for mass crystallization: application to crystallization of

sucrose, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 12, p. 225-245, 1996.

SMIT, D. J., HOUNSLOW, M. J., PATERSON, W. R., Aggregation and Gelation– I Analytical Solutions for CST and Batch Operation, *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 7, pp. 1025-1035, 1994.

TAVARE, N.S., *Industrial crystallization, Process Simulation Analysis and Design*, Plenum Press, New York , 1995.

TEBBUTT, J. S., MARSHALL, T., CHALLIS, R. E., Monitoring of Copper (II) Sulfate Pentahydrate Crystallization Using Ultrasound, *Langmuir*, 15, 3356-3364, 1999.

TILTON, J. N., Fluid and Particle Dynamics, in: *Perry's Chemical Engineers Handbook*, edited by Robert H. Perry and Don W. Green, 7<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, New York, 1999

TOGKALIDOU, T., TUNG. H., SUN, Y., ANDREWS, A. T., BRAATZ, R. D., Parameter Estimation and Optimization of a loosely Bound Aggregating Pharmaceutical Crystallization Using in Situ Infrared and laser Backscattering Measurements, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 6168-6181, 2004.

*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Release 2002 of the Sixth Edition, electronic version.

United States Food and Drug Administration, Guidance for Industry PAT — A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, Manufacturing, and Quality Assurance, <http://www.fda.gov/cder/guidance/6419fnl.htm>, 2004

UUSI-PENTTILÄ, M., BERGLUND, K. A., Spectroscopic monitoring of environmentally benign anti-solvent crystallization, *Journal of Crystal Growth*, 166, 967-970, 1996.

WARD, J. D., Mellichamp, D. A., Doherty, M. F., Choosing an Operating Policy for Seeded Batch Crystallization, *AIChE Journal*, 52, 6, p. 2046-2054, 2006.

WIBOWO, C., CHANG, W., NG, K. M., Design of Integrated Crystallization Systems, *AIChE Journal*, 47, 11 p. 2474-2492, 2001.

Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Pentaerythritol>, 2006.

WINN, D., DOHERTY, M. F., Modeling Crystal Shapes of Organic Materials Grown from Solution, *AIChE Journal*, 46, 1348-1367, 2000.

WORLITSCHEK, J., MAZZOTTI, M., Model-Based Optimization of Particle Size Distribution in Batch-Cooling Crystallization of paracetamol, *Crystal Growth and Design*, 4, 5, 891-903, 2004.

YI, Y., Scale-up and scale-down of batch crystallization, *PhD Thesis*, Illinois Institute of Technology, Chicago, 2004.

YU, L. X., LIONBERGER, R. A., RAW, A. S., D'COSTA, R., WU, H., HUSSAIN, A. S., Applications of process analytical technology to crystallization processes, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56, 349-369, 2004.

ZWITERING, T., Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chemical Engineering Science*, 8, p. 244-253, 1958.

## ANEXO 1

### AJUSTE DE PARÂMETROS DOS ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO LABMAX

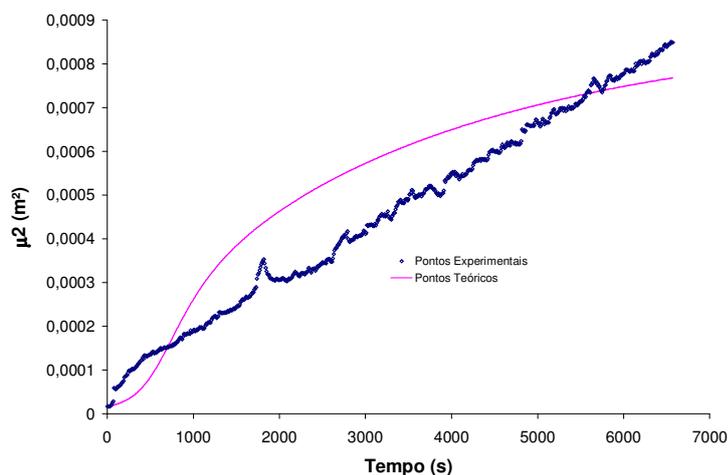


Figura A.1 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 300 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

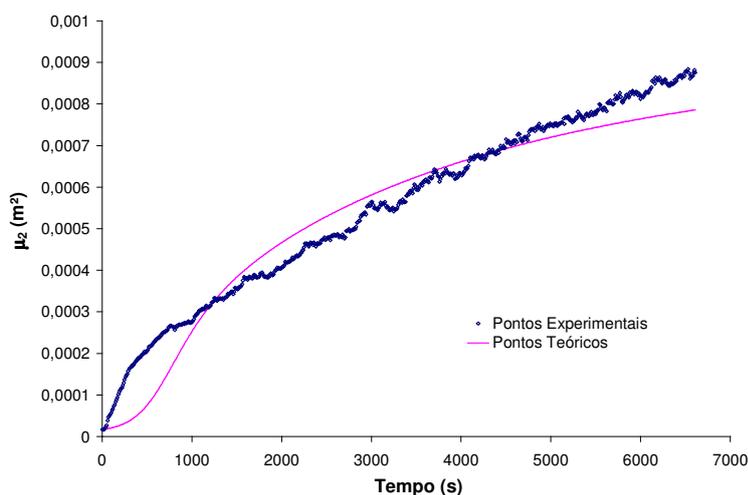


Figura A.2 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 400 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

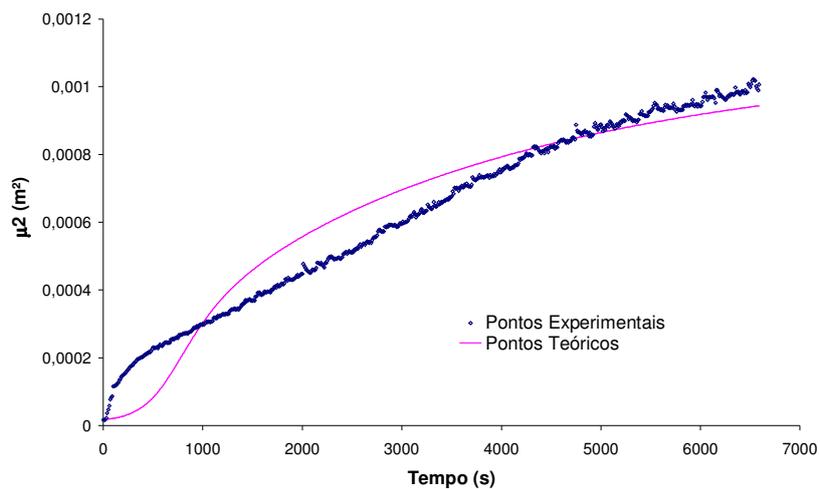


Figura A.3 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 500 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

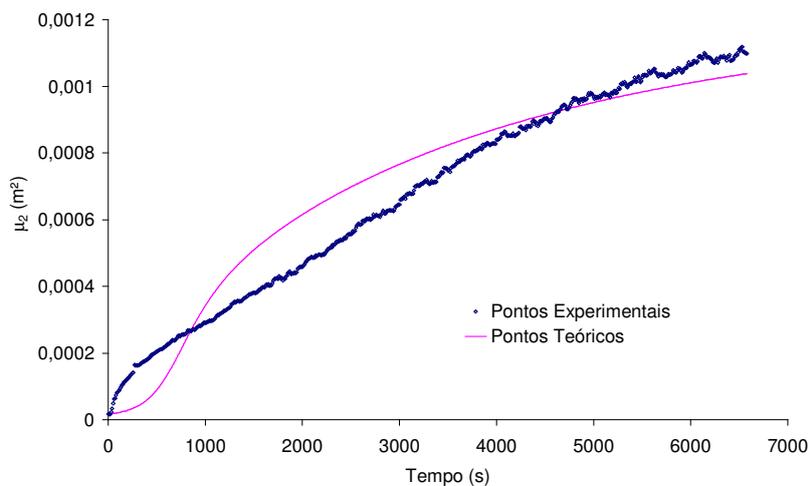


Figura A.4 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 600 rpm no LabMax – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

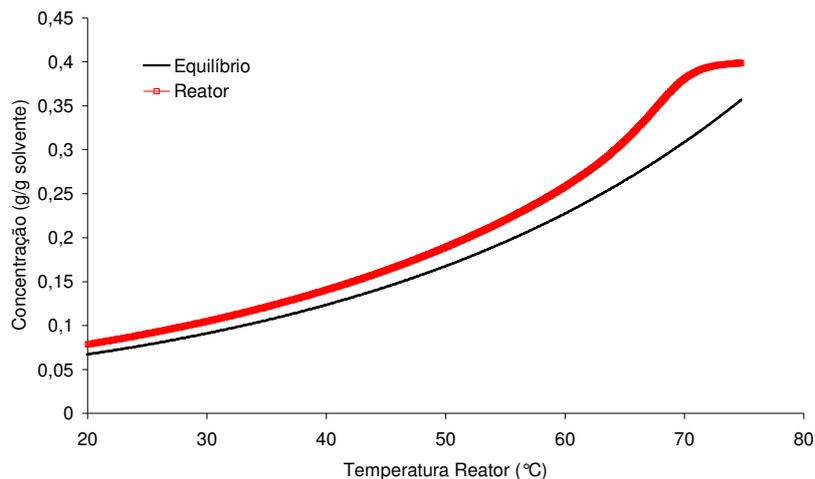


Figura A.5 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 300 rpm no LabMax.

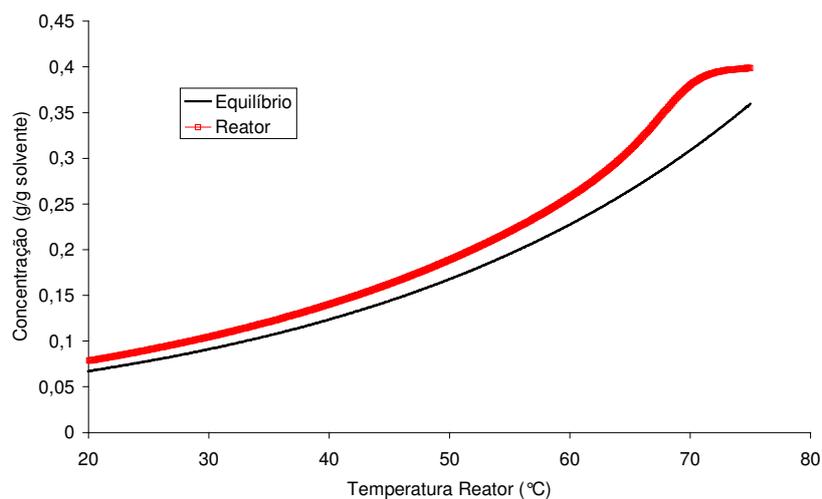


Figura A.6 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 400 rpm no LabMax.

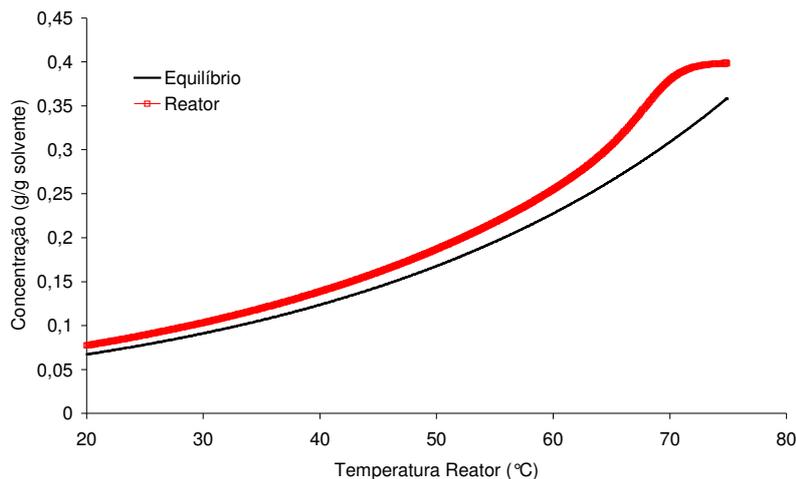


Figura A.7 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 500 rpm no LabMax.

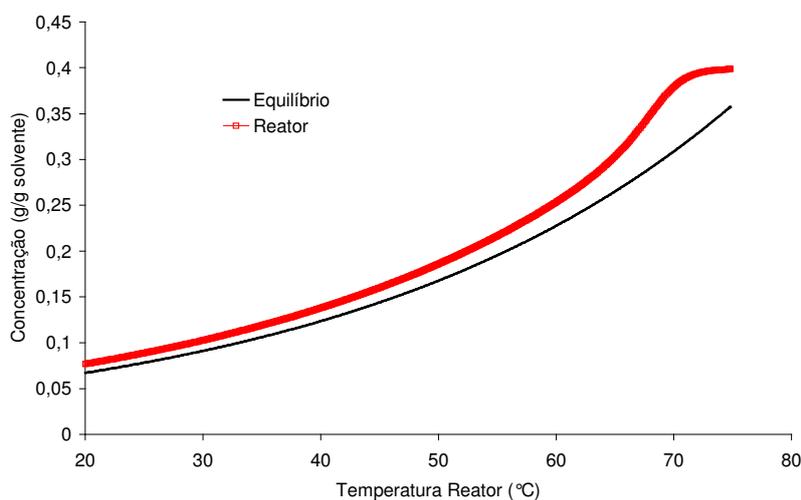


Figura A.8 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 600 rpm no LabMax.

Tabela A1 Erro quadrático minimizado nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos

Rotação (rpm)	$\Sigma(\mu^2_{\text{experimental}} - \mu^2_{\text{teórico}})^2$
300	6,38617E-06
400	3,70057E-06
500	5,1179E-06
600	5,57601E-06

## ANEXO 2

### AJUSTE DE PARÂMETROS DOS ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO SYSTAG

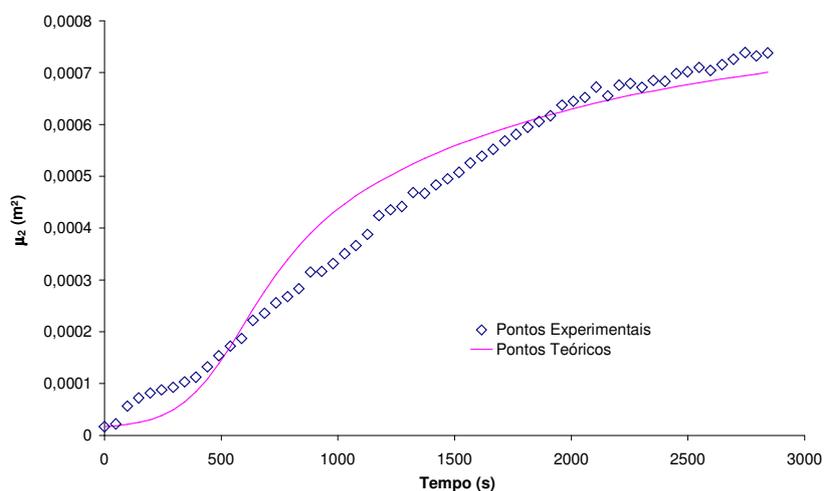


Figura A.9 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 600 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

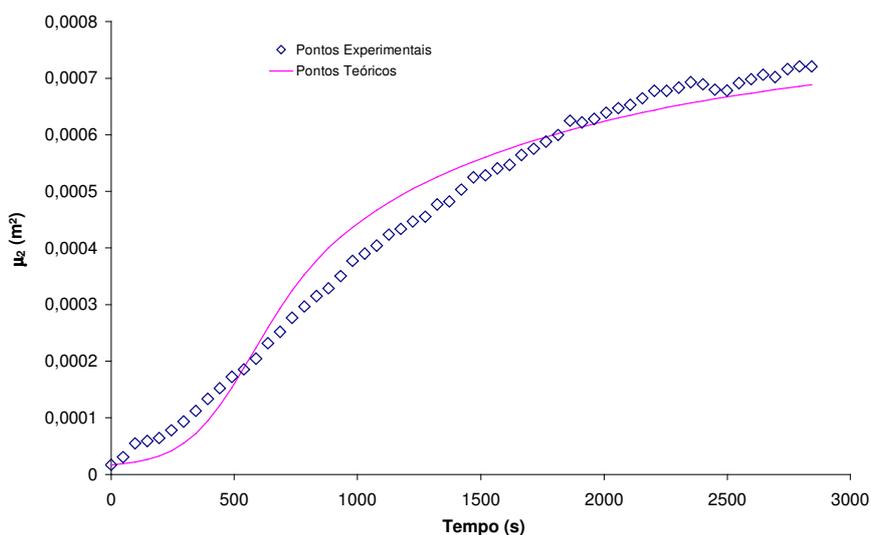


Figura A.10 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 650 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

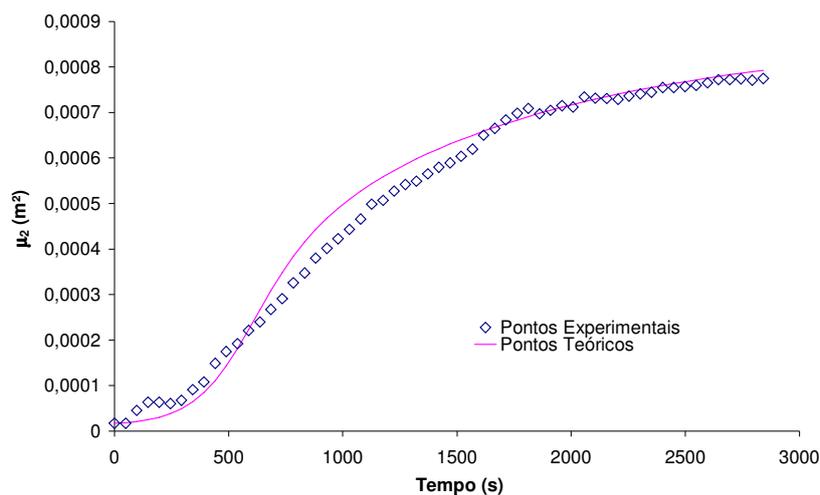


Figura A.11 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 700 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

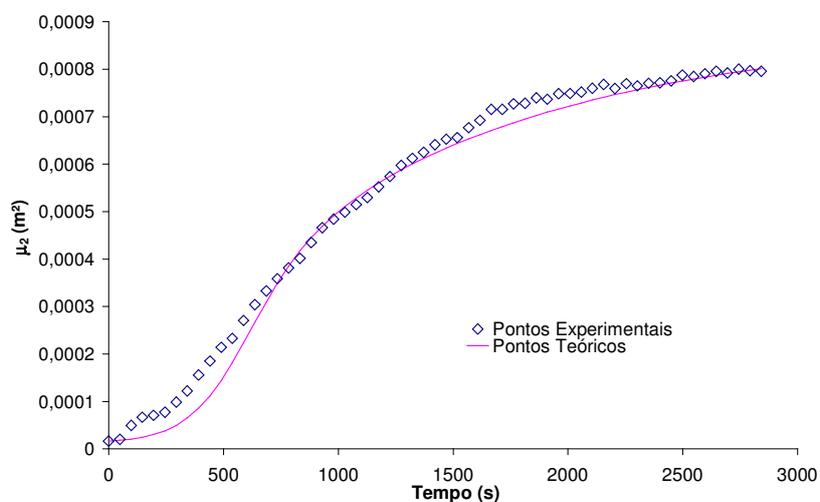


Figura A.12 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 750 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

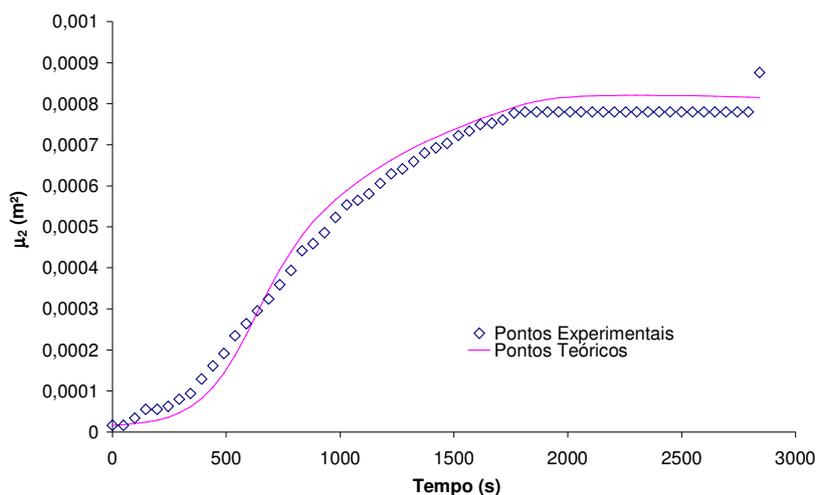


Figura A.13 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 800 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

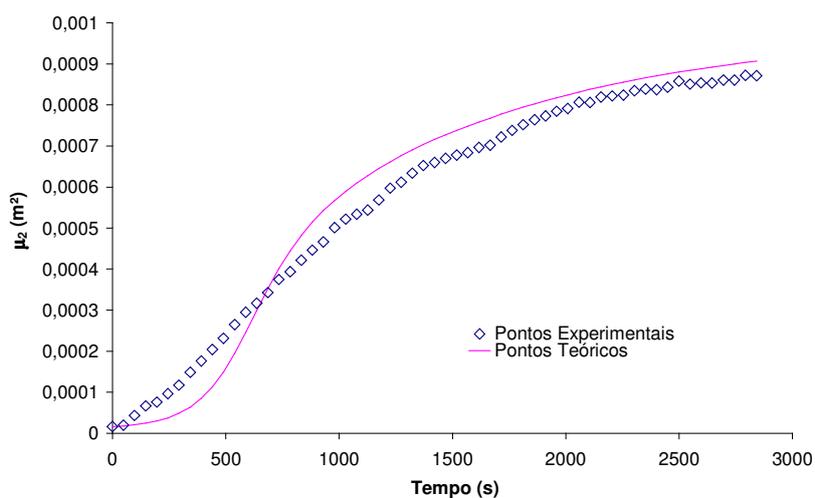


Figura A.14 Comparação entre a variação do segundo momento dos cristais teórica e experimental para o ensaio a 850 rpm no SYSTAG – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

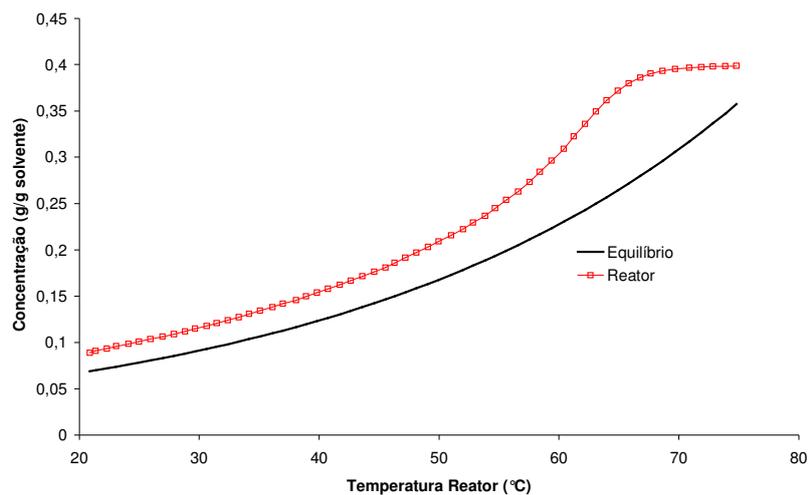


Figura A.15 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 600 rpm no SYSTAG.

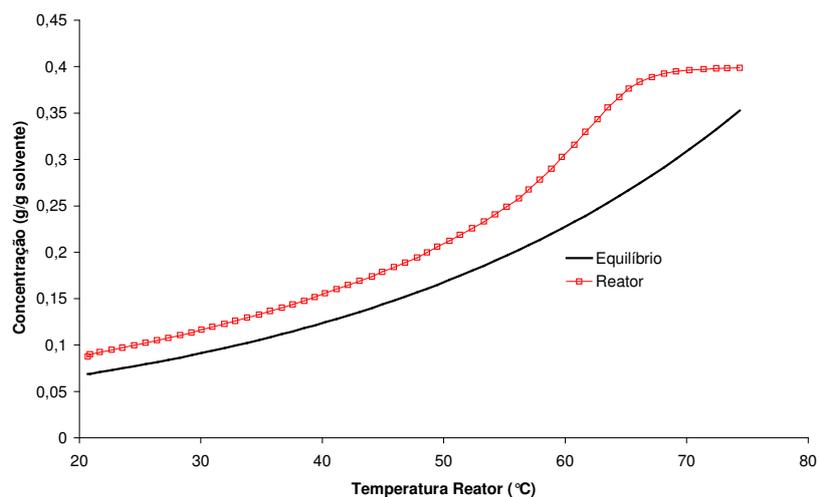


Figura A.16 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 650 rpm no SYSTAG.

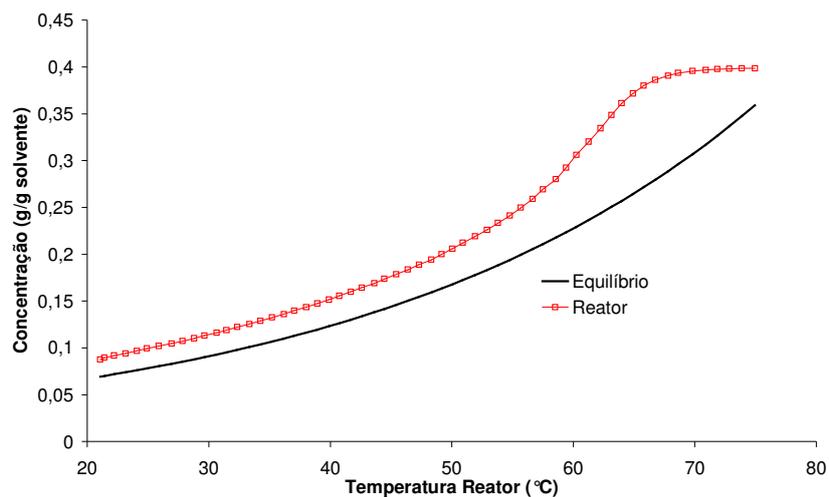


Figura A.17 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 700 rpm no SYSTAG.

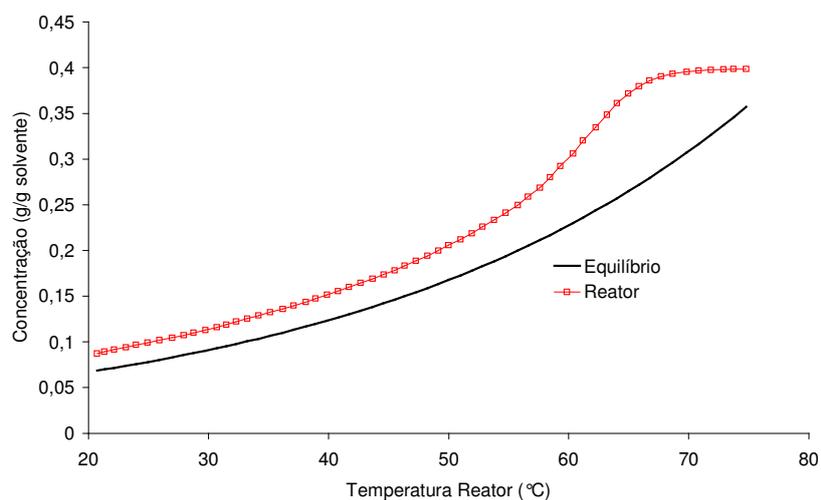


Figura A.18 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 750 rpm no SYSTAG.

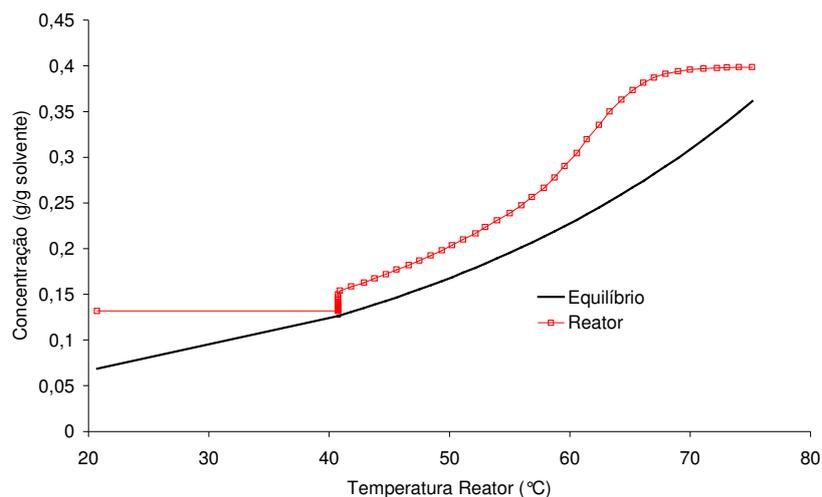


Figura A.19 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 800 rpm no SYSTAG.

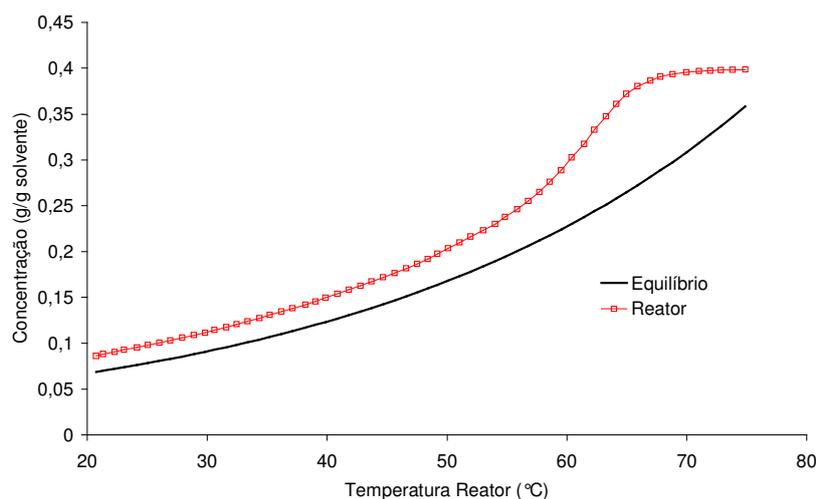


Figura A.20 Variação da concentração de pentaeritritol no reator calculada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos para o ensaio a 850 rpm no SYSTAG.

Tabela A2 Erro quadrático minimizado nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos

Rotação (rpm)	$\Sigma(\mu^2_{\text{experimental}} - \mu^2_{\text{teórico}})^2$
600	1,311E-07
650	8,172E-08
700	6,400E-08
750	5,000E-08
800	7,493E-08
850	1,619E-07

### ANEXO 3

## AJUSTE DE PARÂMETROS DOS ENSAIOS DE CRISTALIZAÇÃO NO IPT-FAPESP

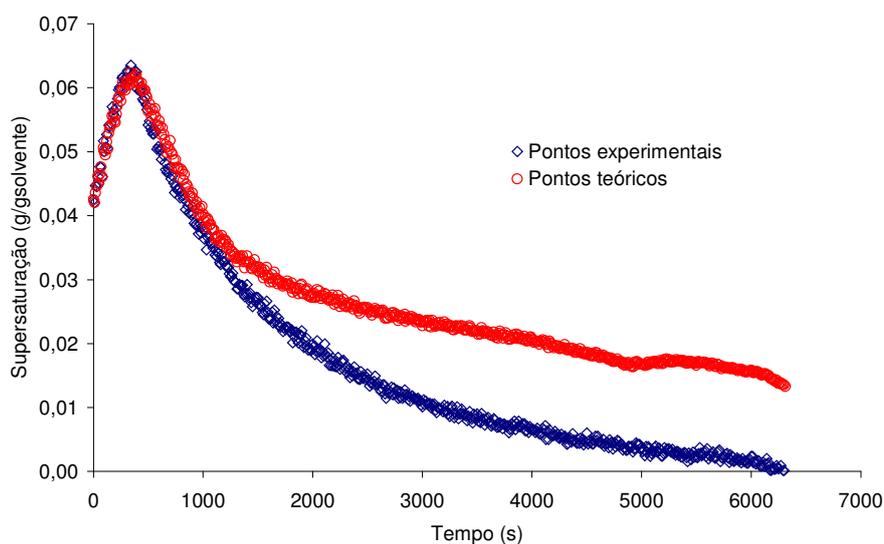


Figura A.21 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 200 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

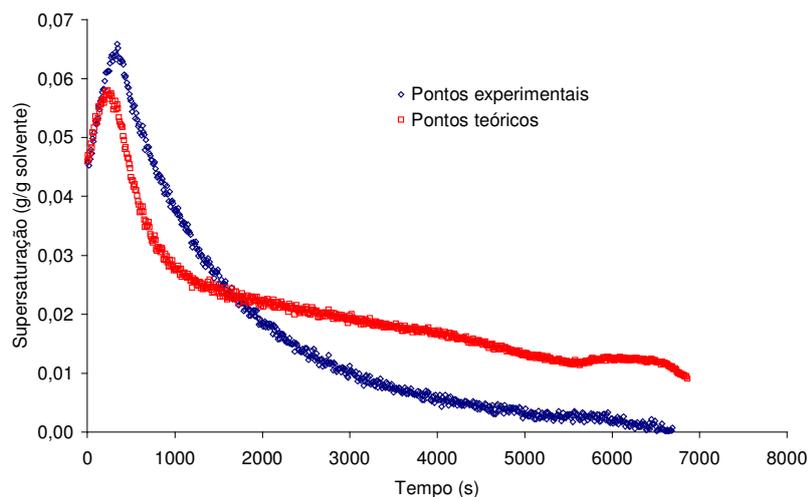


Figura A.22 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 250 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

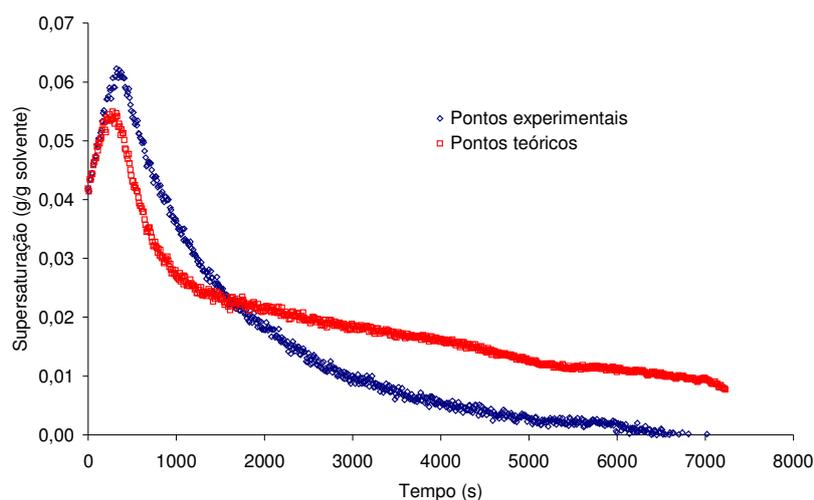


Figura A.23 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 300 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

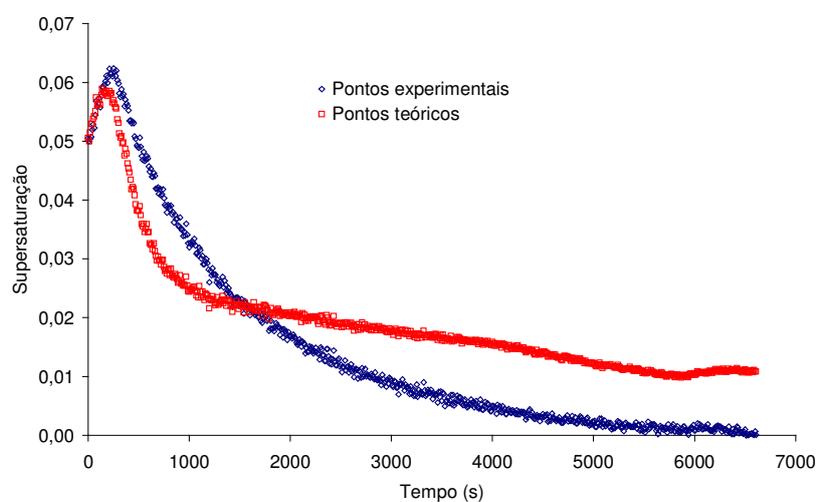


Figura A.24 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 320 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

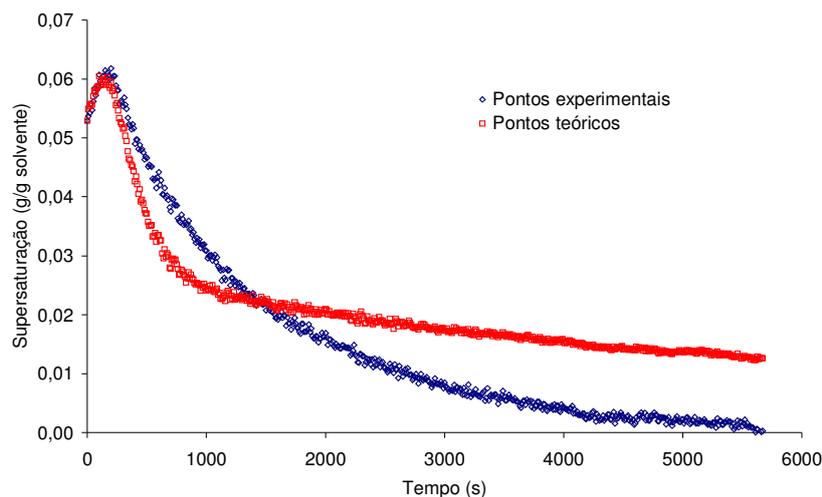


Figura A.25 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 350 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

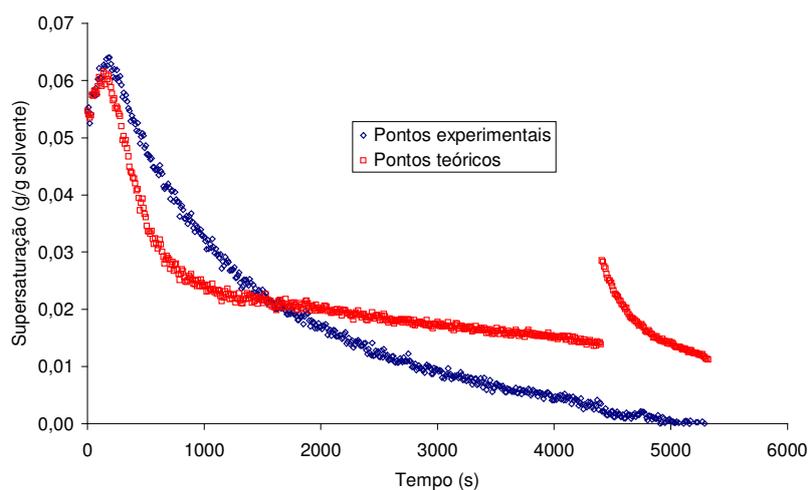


Figura A.26 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 380 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

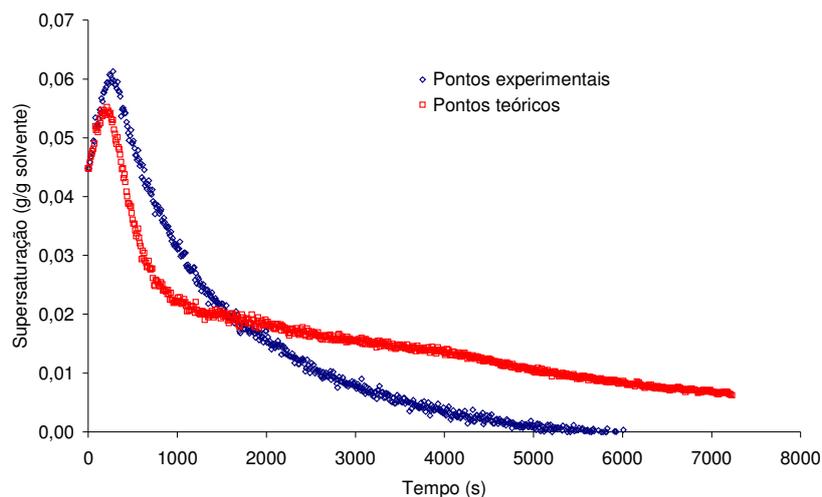


Figura A.27 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 400 rpm com impelidor de pás inclinadas no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

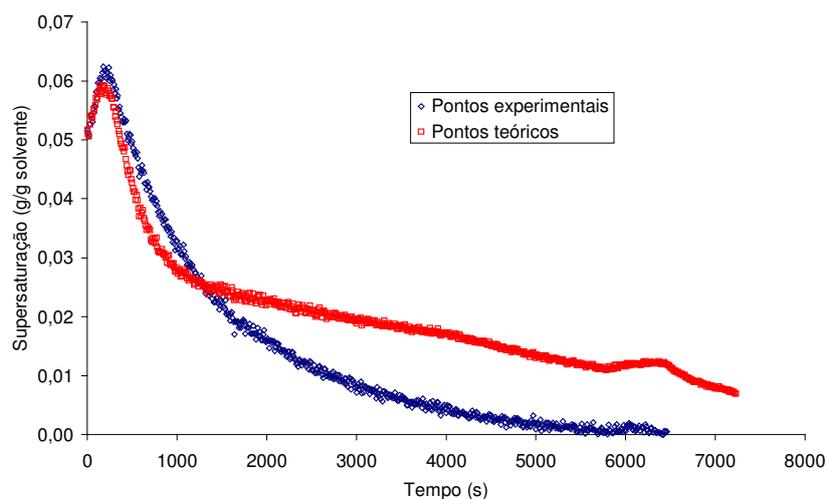


Figura A.28 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 200 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

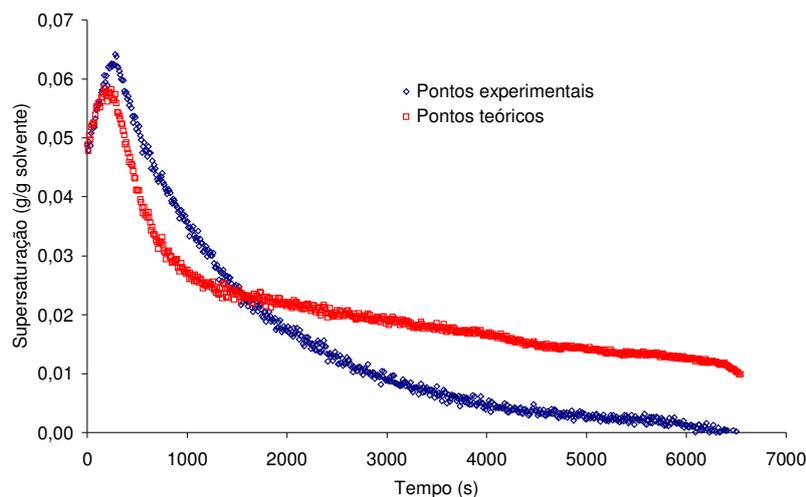


Figura A.29 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 250 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

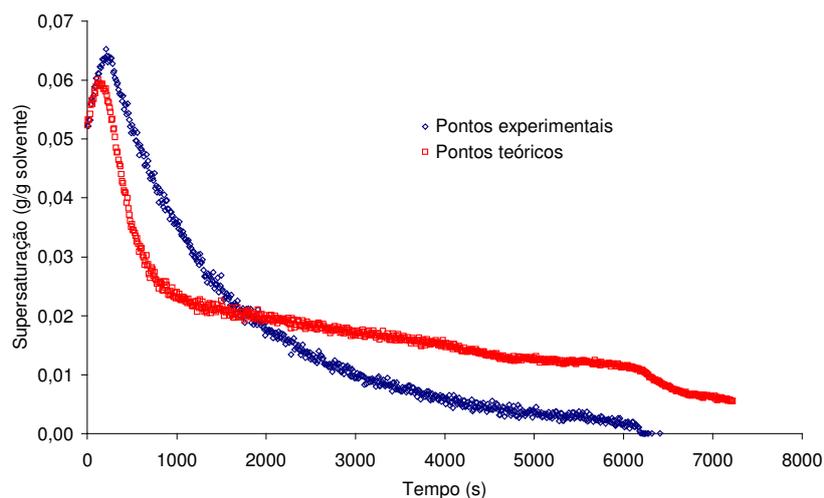


Figura A.30 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 300 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

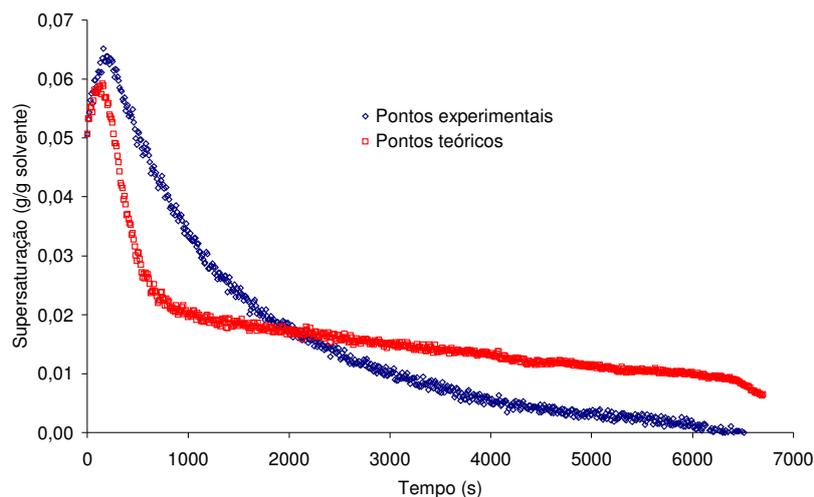


Figura A.31 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 350 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

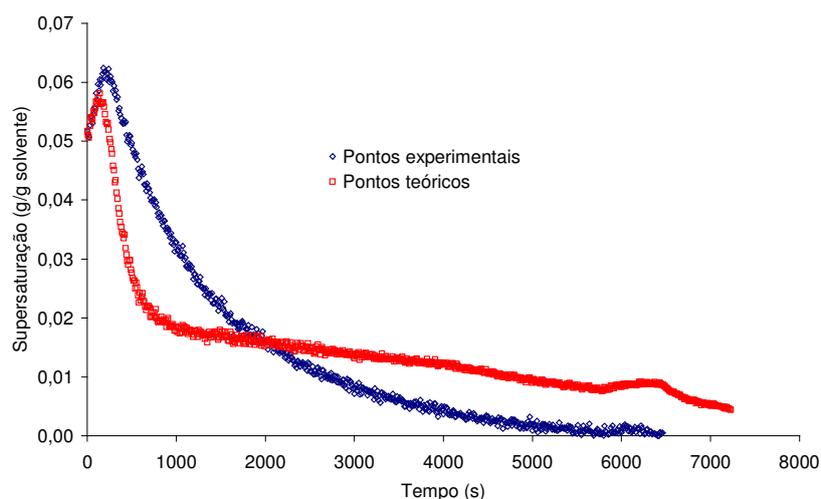


Figura A.32 Comparação entre a variação da supersaturação teórica e experimental para o ensaio a 400 rpm com impelidor tipo âncora no IPT-Fapesp – usada como critério de minimização do erro quadrático para o ajuste de parâmetros.

Tabela A3 Erro quadrático minimizado nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos

<b>Impelidor</b>	<b>Rotação (rpm)</b>	<b><math>\Sigma(\Delta C_{teo}-\Delta C_{exp})^2</math></b>
pás inclinadas	200	0,0786
pás inclinadas	250	0,0594
pás inclinadas	300	0,0558
pás inclinadas	320	0,0510
pás inclinadas	350	0,0462
pás inclinadas	380	0,0529
pás inclinadas	400	0,0527
âncora	200	0,0701
âncora	250	0,0603
âncora	300	0,0566
âncora	350	0,0539
âncora	400	0,0564

## ANEXO 4

## DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE CRISTAL DE TODOS OS ENSAIOS APRESENTADOS

Tabela A.4 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 5.1.

Tamanho <sup>1</sup> (μm)	Semente	300 rpm	400 rpm	500 rpm	600 rpm	700 rpm	800 rpm
0,375	0	0	0	0	0	0	0,012
0,412	0	0	0	0	0	0	0,022
0,452	0	0	0	0	0	0	0,036
0,496	0	0	0	0	0	0	0,047
0,545	0	0	0	0	0	0	0,056
0,598	0	0	0	0	0	0	0,062
0,656	0	0	0	0	0	0	0,065
0,721	0	0	0	0	0	0,00029	0,065
0,791	0	0	0	0	0	0,0038	0,063
0,868	0	0	0	0	0	0,011	0,059
0,953	0	0	0	0	0	0,016	0,054
1,047	0	0	0	0	0	0,019	0,049
1,149	0	0	0	0	0	0,02	0,046
1,261	0	0	0	0	0	0,019	0,044
1,385	0	0	0	0	0	0,016	0,046
1,52	0	0	0	0	0	0,013	0,051
1,668	0	0	0	0	0	0,009	0,058
1,832	0	0	0	0	0	0,006	0,068
2,011	0	0	0	0	0	0,004	0,079
2,207	0	0	0	0	0	0,0029	0,091
2,423	0	0	0	0	0	0,0029	0,1
2,66	0	0	0	0	0	0,0037	0,11
2,92	0	0	0	0	0	0,0052	0,12
3,205	0	0	0	0	0	0,0071	0,13
3,519	0	0	0	0	0	0,0091	0,13
3,863	0	0	0	0	0	0,011	0,13
4,24	0	0	0	0	0	0,012	0,13
4,655	0	0	0	0	0	0,013	0,13
5,11	0	0	0	0	0	0,014	0,13
5,61	0	0	0	0	0	0,014	0,13
6,158	0	0	0	0	0	0,013	0,13
6,76	0	0	0	0	0	0,013	0,13
7,421	0	0	0	0	0	0,012	0,13
8,147	0	0	0	0	0	0,012	0,13
8,943	0	0	0	0	0	0,012	0,13
9,817	0	0	0	0	0	0,013	0,14
10,78	0	0	0	0	0	0,014	0,15
11,83	0	0	0	0	0	0,015	0,16
12,99	0	0	0	0	0	0,016	0,17
14,26	0	0	0	0	0	0,017	0,18
15,65	0	0	0	0	0	0,018	0,19

17,18	0	0	0	0	0	0,019	0,21
18,86	0	0	0	0	0	0,022	0,23
20,7	0	0	0	0	0	0,027	0,26
22,73	0	0	0	0	0	0,036	0,28
24,95	0	0	0	0	0	0,05	0,28
27,39	0	0	0	0	0	0,068	0,27
30,07	0	0	0	0	0	0,084	0,25
33,01	0	0	0	0	0	0,09	0,22
36,24	0	0	0	0	0,0012	0,079	0,23
39,78	0	0	0	0	0,015	0,052	0,27
43,67	0,031	0	0	0	0,043	0,029	0,34
47,94	0,45	0	0	0	0,062	0,028	0,4
52,62	1,32	0	0	0	0,065	0,058	0,42
57,77	1,58	0	0	0	0,052	0,12	0,4
63,41	0,97	0	0,00023	0	0,035	0,18	0,36
69,61	0,55	0	0,0078	0,0014	0,029	0,2	0,36
76,42	0,81	0	0,041	0,019	0,037	0,19	0,41
83,89	1,6	0	0,067	0,054	0,058	0,19	0,5
92,09	2,23	0	0,07	0,082	0,079	0,22	0,57
101,1	2,34	0	0,1	0,093	0,09	0,26	0,55
111	2,33	0	0,19	0,098	0,096	0,31	0,48
121,8	3,12	0,00071	0,27	0,12	0,12	0,37	0,48
133,7	5,54	0,019	0,23	0,17	0,19	0,44	0,6
146,8	9,6	0,1	0,15	0,2	0,28	0,51	0,76
161,2	13,8	0,24	0,16	0,22	0,36	0,59	0,89
176,9	16	0,36	0,31	0,28	0,42	0,69	0,97
194,2	15,4	0,49	0,54	0,4	0,47	0,84	1,08
213,2	12,3	0,64	0,63	0,54	0,57	1,04	1,3
234,1	7,55	0,73	0,64	0,75	0,79	1,3	1,68
256,9	2,39	0,75	0,79	1,11	1,28	1,7	2,3
282,1	0,17	0,83	1,24	1,76	2,18	2,36	3,29
309,6	0	1,17	1,94	2,83	3,64	3,41	4,82
339,9	0	1,96	2,83	4,35	5,68	4,99	6,88
373,1	0	3,15	3,84	6,3	8,12	7,09	9,2
409,6	0	4,59	4,99	8,48	10,6	9,48	11,2
449,7	0	6,15	6,33	10,6	12,5	11,6	12
493,6	0	7,82	7,86	12,1	13,3	12,9	11,3
541,9	0	9,55	9,42	12,5	12,7	12,7	8,98
594,9	0	11,1	10,6	11,7	10,7	10,8	5,9
653	0	12,1	10,8	9,79	7,82	7,8	3,14
716,8	0	11,9	9,68	7,21	4,77	4,55	1,33
786,9	0	10,3	7,56	4,61	2,2	1,81	0,47
863,9	0	7,61	5,21	2,48	0,55	0,34	0,17
948,3	0	4,58	3,32	0,99	0,034	0,014	0,052
1041	0	1,82	2,18	0,21	0	0	0,0046
1143	0	0,32	1,77	0,011	0	0	0
1255	0	0,012	1,73	0	0	0	0

<sup>1</sup>O tamanho de cristal refere-se ao canal de detecção do aparelho utilizado na medida (Beckman Coulter LS 13 320 laser) e indica que os cristais daquela faixa de tamanho são maiores ou iguais àquele valor.

Tabela A.5 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 6.1.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>	Semente	600 rpm	650 rpm	700 rpm	750 rpm	800 rpm	850 rpm
0,375	0	0	0	0	0	0	0
0,412	0	0	0	0	0	0	0
0,452	0	0	0	0	0	0	0
0,496	0	0	0	0	0	0	0
0,545	0	0	0	0	0	0	0
0,598	0	0	0	0	0	0	0
0,656	0	0	0	0	0	0	0
0,721	0	0	0	0	0	0	0
0,791	0	0	0	0	0	0	0
0,868	0	0	0	0	0	0	0
0,953	0	0	0	0	0	0	0
1,047	0	0	0	0	0	0	0
1,149	0	0	0	0	0	0	0
1,261	0	0	0	0	0	0	0
1,385	0	0	0	0	0	0	0
1,52	0	0	0	0	0	0	0
1,668	0	0	0	0	0	0	0
1,832	0	0	0	0	0	0	0
2,011	0	0	0	0	0	0	0
2,207	0	0	0	0	0	0	0
2,423	0	0	0	0	0	0	0
2,66	0	0	0	0	0	0	0
2,92	0	0	0	0	0	0	0
3,205	0	0	0	0	0	0	0
3,519	0	0	0	0	0	0	0
3,863	0	0	0	0	0	0	0
4,24	0	0	0	0	0	0	0
4,655	0	0	0	0	0	0	0
5,11	0	0	0	0	0	0	0
5,61	0	0	0	0	0	0	0
6,158	0	0	0	0	0	0	0
6,76	0	0	0	0	0	0	0
7,421	0	0	0	0	0	0	0
8,147	0	0	0	0	0	0	0
8,943	0	0	0	0	0	0	0
9,817	0	0	0	0	0	0	0
10,78	0	0	0	0	0	0	0
11,83	0	0	0	0	0	0	0
12,99	0	0	0	0	0	0	0
14,26	0	0	0	0	0	0	0
15,65	0	0	0	0	0	0	0
17,18	0	0	0	0	0	0	0
18,86	0	0	0	0	0	0	0
20,7	0	0	0	0	0	0	0
22,73	0	0	0	0	0	0	0
24,95	0	0	0	0	0	0	0

27,39	0	0	0	0	0	0	0
30,07	0	0	0	0	0	0	0
33,01	0	0	0	0	0	0	0
36,24	0	0	0	0	0	0	0
39,78	0	0	0	0	0	0	0
43,67	0,031	0	0	0	0	0	0
47,94	0,45	0	0	0	0	0	0
52,62	1,32	0	0	0	0	0	0
57,77	1,58	0	0	0	0	0	0
63,41	0,97	0	0	0	0	0	0
69,61	0,55	0	0	0	0	0	0
76,42	0,81	0	0	0	0	0	0,003
83,89	1,6	0	0	0	0	0	0,038
92,09	2,23	0	0	0	0	0	0,099
101,1	2,34	0	0	0	0	0	0,12
111	2,33	0	0	0	0	0	0,12
121,8	3,12	0	0	0	0	0	0,14
133,7	5,54	0	0	0	0	0	0,17
146,8	9,6	0	0	0,2	0,21	0	0,22
161,2	13,8	0	0	0,3	0,4	0,11	0,26
176,9	16	0	0	0,19	0,26	0,39	0,31
194,2	15,4	0	0	0,19	0,14	0,61	0,38
213,2	12,3	0,19	0,15	0,34	0,3	0,59	0,44
234,1	7,55	0,49	0,45	0,46	0,59	0,55	0,52
256,9	2,39	0,53	0,44	0,48	0,56	0,74	0,65
282,1	0,17	0,68	0,53	0,66	0,78	1,18	0,92
309,6	0	1,14	0,89	1,09	1,5	1,88	1,41
339,9	0	1,73	1,3	1,72	2,28	2,9	2,21
373,1	0	2,61	1,99	2,66	3,3	4,31	3,33
409,6	0	3,93	3,15	4,02	4,67	6,09	4,74
449,7	0	5,63	4,58	5,67	6,19	8,03	6,33
493,6	0	7,29	6,12	7,28	7,65	9,57	7,93
541,9	0	8,5	7,56	8,54	8,56	10,2	9,38
594,9	0	9,21	8,74	9,43	9,01	10,1	10,5
653	0	9,47	9,5	10	9,39	9,75	11
716,8	0	9,27	9,8	10,1	9,54	9,08	10,8
786,9	0	8,61	9,75	9,5	8,98	7,84	9,67
863,9	0	7,64	9,32	8,31	7,75	5,98	7,78
948,3	0	6,4	8,6	6,65	5,82	3,71	5,48
1041	0	5,03	7,66	4,7	3,43	1,84	3,24
1143	0	3,83	5,75	2,78	1,96	1,23	1,45
1255	0	2,55	2,23	1,15	1,69	1,4	0,34

<sup>1</sup>O tamanho de cristal refere-se ao canal de detecção do aparelho utilizado na medida (Beckman Coulter LS 13 320 laser) e indica que os cristais daquela faixa de tamanho são maiores ou iguais àquele valor.

Tabela A.6 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 7.1.

<b>Tamanho (<math>\mu\text{m}</math>)<sup>1</sup></b>	<b>Semente 1</b>	<b>Semente 2</b>	<b>Semente 3</b>
0,375	0,012	0,012	0,031
0,412	0,023	0,022	0,057
0,452	0,038	0,036	0,094
0,496	0,05	0,048	0,12
0,545	0,06	0,058	0,15
0,598	0,068	0,065	0,17
0,656	0,073	0,07	0,18
0,721	0,074	0,072	0,18
0,791	0,073	0,072	0,18
0,868	0,069	0,069	0,17
0,953	0,063	0,063	0,15
1,047	0,056	0,057	0,14
1,149	0,049	0,049	0,12
1,261	0,041	0,042	0,11
1,385	0,035	0,036	0,11
1,52	0,031	0,031	0,1
1,668	0,028	0,028	0,11
1,832	0,027	0,026	0,11
2,011	0,028	0,026	0,12
2,207	0,03	0,028	0,13
2,423	0,033	0,03	0,14
2,66	0,036	0,034	0,15
2,92	0,04	0,037	0,15
3,205	0,044	0,041	0,16
3,519	0,047	0,046	0,16
3,863	0,051	0,05	0,16
4,24	0,056	0,055	0,16
4,655	0,06	0,06	0,17
5,11	0,066	0,066	0,17
5,61	0,072	0,072	0,18
6,158	0,079	0,078	0,19
6,76	0,086	0,085	0,2
7,421	0,094	0,093	0,21
8,147	0,1	0,1	0,22
8,943	0,11	0,11	0,23
9,817	0,13	0,12	0,25
10,78	0,14	0,13	0,26
11,83	0,15	0,15	0,27
12,99	0,17	0,16	0,29
14,26	0,19	0,17	0,3
15,65	0,21	0,19	0,32
17,18	0,23	0,2	0,34
18,86	0,25	0,21	0,37
20,7	0,27	0,22	0,39
22,73	0,28	0,21	0,4
24,95	0,27	0,2	0,38
27,39	0,26	0,2	0,33
30,07	0,26	0,21	0,29

33,01	0,31	0,25	0,3
36,24	0,42	0,34	0,41
39,78	0,61	0,46	0,6
43,67	0,83	0,59	0,8
47,94	1,01	0,72	0,92
52,62	1,15	0,86	0,92
57,77	1,3	1,07	0,93
63,41	1,57	1,45	1,15
69,61	2,06	2,03	1,69
76,42	2,75	2,82	2,53
83,89	3,59	3,83	3,54
92,09	4,59	5,1	4,65
101,1	5,86	6,75	5,9
111	7,56	8,75	7,41
121,8	9,64	10,9	9,28
133,7	11,6	12,5	11,2
146,8	12,6	12,8	12,4
161,2	11,8	11,3	11,8
176,9	9,12	8,09	8,87
194,2	5,17	4,04	4,32
213,2	1,51	0,99	0,97
234,1	0,1	0,057	0,049
256,9	0	0	0
282,1	0	0	0
309,6	0	0	0
339,9	0	0	0
373,1	0	0	0
409,6	0	0	0
449,7	0	0	0
493,6	0	0	0
541,9	0	0	0
594,9	0	0	0
653	0	0	0
716,8	0	0	0
786,9	0	0	0
863,9	0	0	0
948,3	0	0	0
1041	0	0	0
1143	0	0	0
1255	0	0	0

<sup>1</sup>O tamanho de cristal refere-se ao canal de detecção do aparelho utilizado na medida (Beckman Coulter LS 13 320 laser) e indica que os cristais daquela faixa de tamanho são maiores ou iguais àquele valor.

Tabela A.7 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 7.2.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>	200 rpm	250 rpm	300 rpm	320 rpm	350 rpm	380 rpm	400 rpm
0,375	0	0	0	0	0	0,0039	0,0037
0,412	0	0	0	0	0	0,0071	0,0066
0,452	0	0	0	0	0	0,01	0,0097
0,496	0	0	0	0	0,00041	0,015	0,014
0,545	0	0	0	0	0,0054	0,018	0,017
0,598	0	0	0	0	0,016	0,022	0,02
0,656	0	0	0	0	0,026	0,024	0,023
0,721	0	0,00031	0,00043	0,00049	0,034	0,027	0,025
0,791	0	0,004	0,0057	0,0065	0,039	0,029	0,027
0,868	0	0,012	0,017	0,019	0,042	0,031	0,029
0,953	0	0,018	0,026	0,03	0,042	0,032	0,03
1,047	0	0,023	0,032	0,037	0,04	0,032	0,031
1,149	0	0,025	0,035	0,041	0,036	0,033	0,031
1,261	0	0,024	0,035	0,041	0,031	0,033	0,032
1,385	0	0,023	0,033	0,039	0,026	0,032	0,031
1,52	0	0,02	0,03	0,035	0,022	0,032	0,031
1,668	0	0,017	0,025	0,03	0,019	0,032	0,031
1,832	0	0,013	0,021	0,025	0,017	0,031	0,032
2,011	0	0,01	0,017	0,02	0,016	0,031	0,032
2,207	0	0,0084	0,014	0,017	0,017	0,031	0,032
2,423	0	0,0072	0,012	0,015	0,018	0,031	0,033
2,66	0	0,0069	0,012	0,014	0,02	0,032	0,034
2,92	0	0,0074	0,012	0,015	0,023	0,033	0,036
3,205	0	0,0086	0,014	0,017	0,026	0,034	0,038
3,519	0	0,01	0,016	0,019	0,029	0,036	0,04
3,863	0	0,012	0,019	0,022	0,031	0,038	0,043
4,24	0	0,014	0,021	0,025	0,034	0,04	0,046
4,655	0	0,016	0,024	0,029	0,036	0,043	0,05
5,11	0	0,017	0,026	0,032	0,038	0,046	0,054
5,61	0	0,018	0,028	0,035	0,041	0,05	0,059
6,158	0	0,019	0,03	0,037	0,043	0,054	0,063
6,76	0	0,019	0,031	0,039	0,045	0,059	0,069
7,421	0	0,019	0,032	0,041	0,048	0,064	0,074
8,147	0	0,019	0,032	0,043	0,051	0,07	0,079
8,943	0	0,019	0,033	0,045	0,054	0,076	0,085
9,817	0	0,019	0,034	0,048	0,058	0,084	0,092
10,78	0	0,021	0,036	0,051	0,062	0,092	0,099
11,83	0	0,023	0,039	0,055	0,068	0,1	0,11
12,99	0	0,024	0,043	0,06	0,075	0,11	0,11
14,26	0	0,025	0,048	0,067	0,084	0,12	0,13
15,65	0	0,025	0,055	0,075	0,096	0,14	0,14
17,18	0	0,022	0,061	0,085	0,11	0,15	0,16
18,86	0	0,017	0,065	0,095	0,13	0,16	0,18
20,7	0	0,01	0,063	0,1	0,15	0,18	0,21
22,73	0	0,0059	0,054	0,1	0,16	0,2	0,26
24,95	0	0,0077	0,038	0,095	0,16	0,22	0,31
27,39	0	0,02	0,022	0,088	0,15	0,24	0,37
30,07	0	0,049	0,018	0,092	0,15	0,29	0,45

33,01	0	0,088	0,035	0,12	0,16	0,36	0,53
36,24	0	0,12	0,085	0,18	0,22	0,46	0,6
39,78	0	0,13	0,16	0,26	0,32	0,58	0,68
43,67	0	0,11	0,23	0,34	0,45	0,72	0,74
47,94	0	0,06	0,25	0,39	0,56	0,85	0,8
52,62	0,0011	0,021	0,23	0,39	0,61	0,97	0,86
57,77	0,02	0,016	0,18	0,36	0,6	1,06	0,92
63,41	0,079	0,045	0,16	0,35	0,59	1,12	0,98
69,61	0,13	0,093	0,17	0,37	0,6	1,15	1,04
76,42	0,13	0,13	0,23	0,42	0,65	1,17	1,1
83,89	0,12	0,16	0,29	0,48	0,7	1,17	1,14
92,09	0,14	0,2	0,35	0,52	0,73	1,18	1,19
101,1	0,19	0,27	0,39	0,53	0,7	1,19	1,23
111	0,26	0,35	0,45	0,54	0,68	1,21	1,29
121,8	0,35	0,44	0,57	0,6	0,74	1,26	1,38
133,7	0,45	0,55	0,8	0,74	0,93	1,35	1,52
146,8	0,59	0,69	1,14	0,98	1,24	1,5	1,73
161,2	0,81	0,94	1,56	1,32	1,63	1,71	2,03
176,9	1,14	1,32	2,05	1,77	2,08	2,01	2,45
194,2	1,57	1,8	2,57	2,3	2,61	2,41	2,98
213,2	2,04	2,31	3,07	2,85	3,19	2,95	3,62
234,1	2,5	2,78	3,51	3,4	3,82	3,64	4,37
256,9	2,93	3,24	3,96	3,98	4,55	4,48	5,17
282,1	3,42	3,74	4,58	4,74	5,51	5,44	6
309,6	4,1	4,45	5,56	5,83	6,79	6,44	6,74
339,9	5,17	5,53	7	7,3	8,32	7,33	7,31
373,1	6,75	7,08	8,76	8,97	9,77	7,95	7,56
409,6	8,72	8,95	10,4	10,3	10,6	8,13	7,4
449,7	10,6	10,7	11,2	10,8	10,2	7,76	6,78
493,6	11,7	11,5	10,6	9,95	8,42	6,81	5,75
541,9	11,5	11	8,54	7,85	5,69	5,39	4,43
594,9	9,84	9,11	5,7	5,15	2,91	3,74	3,03
653	7,25	6,31	2,97	2,69	0,92	2,1	1,74
716,8	4,49	3,49	0,98	1,02	0,12	0,87	0,77
786,9	2,23	1,31	0,13	0,25	0,0031	0,22	0,23
863,9	0,69	0,23	0,0028	0,038	0	0,027	0,034
948,3	0,073	0,0093	0	0,021	0	0,00077	0,0018
1041	0,00085	0	0	0,051	0	0	0
1143	0	0	0	0,042	0	0	0
1255	0	0	0	0,0048	0	0	0

<sup>1</sup>O tamanho de cristal refere-se ao canal de detecção do aparelho utilizado na medida (Beckman Coulter LS 13 320 laser) e indica que os cristais daquela faixa de tamanho são maiores ou iguais àquele valor.

Tabela A.8 Valores de distribuições de tamanho de cristal apresentadas na Figura 7.3.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>	200 rpm	250 rpm	300 rpm	350 rpm	400 rpm
0,375	0	0	0	0,012	0,0037
0,412	0	0	0	0,022	0,0066
0,452	0	0	0	0,035	0,0097
0,496	0	0	0	0,047	0,014
0,545	0	0	0	0,055	0,017
0,598	0	0	0	0,061	0,02
0,656	0	0	0	0,064	0,023
0,721	0	0,0003	0	0,065	0,025
0,791	0	0,004	0	0,062	0,027
0,868	0	0,012	0	0,057	0,029
0,953	0	0,018	0	0,051	0,03
1,047	0	0,021	0	0,045	0,031
1,149	0	0,022	0	0,039	0,031
1,261	0	0,022	0	0,035	0,032
1,385	0	0,019	0	0,032	0,031
1,52	0	0,016	0	0,032	0,031
1,668	0	0,012	0	0,033	0,031
1,832	0	0,0092	0	0,037	0,032
2,011	0	0,0068	0,0018	0,042	0,032
2,207	0	0,0053	0,0084	0,047	0,032
2,423	0	0,0049	0,019	0,052	0,033
2,66	0	0,0054	0,028	0,056	0,034
2,92	0	0,0066	0,033	0,059	0,036
3,205	0	0,0084	0,033	0,061	0,038
3,519	0	0,01	0,031	0,063	0,04
3,863	0	0,012	0,029	0,064	0,043
4,24	0	0,014	0,029	0,065	0,046
4,655	0	0,015	0,031	0,067	0,05
5,11	0	0,016	0,035	0,069	0,054
5,61	0	0,017	0,039	0,072	0,059
6,158	0	0,017	0,041	0,075	0,063
6,76	0	0,016	0,041	0,079	0,069
7,421	0	0,016	0,041	0,083	0,074
8,147	0	0,016	0,042	0,088	0,079
8,943	0	0,017	0,046	0,092	0,085
9,817	0	0,018	0,052	0,097	0,092
10,78	0	0,019	0,059	0,1	0,099
11,83	0	0,021	0,066	0,11	0,11
12,99	0	0,022	0,069	0,11	0,11
14,26	0	0,023	0,069	0,12	0,13
15,65	0	0,023	0,068	0,12	0,14
17,18	0	0,023	0,073	0,14	0,16
18,86	0	0,024	0,087	0,16	0,18
20,7	0	0,028	0,11	0,18	0,21
22,73	0	0,038	0,14	0,2	0,26
24,95	0	0,053	0,15	0,2	0,31
27,39	0	0,074	0,17	0,18	0,37
30,07	0	0,093	0,19	0,15	0,45

33,01	0	0,099	0,21	0,15	0,53
36,24	0	0,084	0,21	0,19	0,6
39,78	0	0,049	0,21	0,31	0,68
43,67	0	0,018	0,22	0,47	0,74
47,94	0	0,013	0,27	0,63	0,8
52,62	0	0,045	0,39	0,71	0,86
57,77	0,003	0,12	0,54	0,72	0,92
63,41	0,037	0,19	0,67	0,73	0,98
69,61	0,092	0,22	0,73	0,79	1,04
76,42	0,11	0,23	0,76	0,91	1,1
83,89	0,11	0,24	0,86	1,06	1,14
92,09	0,13	0,29	1,01	1,16	1,19
101,1	0,17	0,36	1,15	1,15	1,23
111	0,22	0,45	1,18	1,08	1,29
121,8	0,25	0,53	1,2	1,1	1,38
133,7	0,26	0,6	1,31	1,25	1,52
146,8	0,27	0,67	1,45	1,46	1,73
161,2	0,32	0,77	1,5	1,6	2,03
176,9	0,46	0,95	1,53	1,68	2,45
194,2	0,71	1,26	1,61	1,82	2,98
213,2	1,04	1,73	1,81	2,13	3,62
234,1	1,48	2,37	2,19	2,68	4,37
256,9	2,08	3,13	2,68	3,45	5,17
282,1	2,85	3,98	3,26	4,42	6
309,6	3,79	4,87	4,1	5,6	6,74
339,9	4,94	5,86	5,25	6,93	7,31
373,1	6,32	7,05	6,59	8,29	7,56
409,6	7,94	8,46	8,12	9,4	7,4
449,7	9,63	9,87	9,84	9,84	6,78
493,6	11	10,8	11	9,2	5,75
541,9	11,7	10,8	10,2	7,34	4,43
594,9	11,1	9,42	7,51	4,77	3,03
653	9,29	7,04	4,67	2,36	1,74
716,8	6,72	4,29	2,42	0,73	0,77
786,9	4,1	1,9	0,89	0,095	0,23
863,9	2,02	0,44	0,42	0,0024	0,034
948,3	0,72	0,025	0,3	0	0,0018
1041	0,14	0	0	0	0
1143	0,0065	0	0	0	0
1255	0	0	0	0	0

<sup>1</sup>O tamanho de cristal refere-se ao canal de detecção do aparelho utilizado na medida (Beckman Coulter LS 13 320 laser) e indica que os cristais daquela faixa de tamanho são maiores ou iguais àquele valor.