



Análise de Cristalização de K_2SO_4 utilizando Balanço Populacional e o Método dos Momentos

Vitor Felipe Pereira Pinto

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.

Fevereiro de 2020

ANÁLISE DE CRISTALIZAÇÃO DE K_2SO_4 UTILIZANDO BALANÇO POPULACIONAL E O MÉTODO DOS MOMENTOS

Vitor Felipe Pereira Pinto

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof^ª Carla Luciane Manske Camargo, D. Sc. - UFRJ

Caio Felipe Curitiba Marcellos, D. Sc. - UFRJ

Vanessa Pimentel Lages, M. Sc. - UFRJ

Orientado por:

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2020

Pinto, Vitor Felipe Pereira.

Análise de cristalização de K_2SO_4 utilizando balanço populacional e o método dos momentos/
Vitor Felipe Pereira Pinto. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xv, 88p.; il.

Projeto Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Prof. Amaro Gomes Barreto Jr. e Prof. Marcellus Guedes de Moraes.

1.Cristalização. 2.Balanço Populacional. 3.Método dos Momentos. 4.Trabalho de Conclusão de Curso.(Graduação – UFRJ/EQ). 5. Amaro Gomes Barreto Jr. e Marcellus Guedes de Moraes. I. Análise de cristalização de K_2SO_4 utilizando balanço populacional e o método dos momentos.

“O homem é o sonho de uma sombra

Deve sofrer para compreender”

(Ésquilo)

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por terem incessantemente buscado recursos para que eu tivesse uma boa educação.

Agradeço aos meus familiares por sempre terem me apoiado, valorizado, instruído e se alegrarem pelas minhas conquistas, por menor que pudessem ser.

Aos meus amigos que sempre estiveram presente e tornaram a vida mais suave e prazerosa.

Agradeço aos professores que sempre estiveram dispostos a me apoiar, que acreditaram em meu potencial e que atenderam minhas demandas quando as tive.

Agradeço aos meus orientadores pelo acolhimento deste projeto, pela valorização das minhas propostas e pela polidez em todo o processo de construção deste trabalho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ANÁLISE DE CRISTALIZAÇÃO DE K_2SO_4 UTILIZANDO BALANÇO POPULACIONAL E O MÉTODO DOS MOMENTOS

Vitor Felipe Pereira Pinto

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Prof. Marcellus Guedes de Moraes, M.Sc.

A cristalização de soluções é a forma mais comum de cristalização industrial, sendo utilizada nos campos de química de commodities e química fina para a fabricação de diversos tipos de produtos. Contudo, mesmo que esses processos já sejam utilizados industrialmente por muitas décadas, inúmeras lacunas em sua modelagem ainda se dão até hoje, por conta da alta complexidade dos fenômenos de nucleação, crescimento, quebra e agregação dos cristais formados. O presente trabalho visa desenvolver um modelo matemático de cristalização por resfriamento em batelada por meio das simplificações das equações de balanço populacional (EBP) completa e a aplicação do método dos momentos nas EBP. Com o modelo desenvolvido, são realizadas simulações com diferentes valores de parâmetros relacionados à sementeira inicial, perfil de temperatura e concentração inicial, com o intuito de observar como as variáveis de entrada; concentração, momento de ordem zero e momento de ordem três; assim como a supersaturação e o diâmetro médio de partícula, se comportam mediante aos fenômenos de nucleação e crescimento durante o processo de cristalização.

Índice

Capítulo I: Introdução	1
I.1 Motivação	1
I.2 Objetivos	2
Capítulo II: Revisão Bibliográfica	3
II.1 Cristalização.....	3
II.2 Equilíbrio de Fases.....	6
II.3 Diagrama de Fases	7
II.4 Nucleação.....	9
II.4.1 Nucleação Homogênea.....	10
II.4.2 Teoria clássica da nucleação (TNC).....	13
II.4.3 Nucleação Heterogênea.....	15
II.5 Nucleação Secundária.....	18
II.5.1 Nucleação por ruptura	19
II.5.2 Nucleação por contato	19
II.5.3 Nucleação por atrito	19
II.5.4 Nucleação por adição de sementes	20
II.6 Crescimento de cristais	20
II.6.1 Crescimento do sulfato de potássio	23
II.7 Teoria do Balanço Populacional	25
II.7.1 Número de densidade médio das partículas	26
II.7.2 Taxa de mudança do vetor de estado de partículas	27
II.7.3 Equação de Balanço Populacional	27
II.8 Método dos Momentos	29
II.9 Distribuição de tamanho de partículas	30
Capítulo III: Metodologia	34
III.1 Resolução da EBP pelo método dos momentos	34
III.1.1 Momento ordem zero	37
III.1.2 Momentos de ordens superiores à zero	37
III.1.3 Balanço de massa	39
III.2 Sulfato de potássio.....	40
III.2.1 Solubilidade do Sulfato de Potássio.....	40
III.2.2 Cinética de Nucleação do sulfato de potássio	41

III.2.3 Cinética de Crescimento do sulfato de potássio	41
III.3 Modelo Matemático.....	42
III.4 Parâmetros de Semeadura.....	45
III.5 Softwares e Bibliotecas	47
III.6 Simulações Realizadas	47
Capítulo IV: Resultados e Discussão	48
IV.1 Simulações com diferentes sementeiras iniciais.....	48
IV.1.1 Simulações variando o número inicial de partículas	49
IV.1.2 Simulações variando o desvio padrão da DTP inicial	57
IV.1.3 Simulações variando o diâmetro médio inicial de partícula	63
IV.2 Simulações variando perfis de temperatura.....	69
IV.2.1 Análise de concentração e supersaturação.....	71
IV.2.2 Análise do momento de ordem zero	73
IV.2.3 Análise do momento de ordem três	74
IV.2.4 Análise do diâmetro médio de partícula	75
IV.3 Simulações variando a concentração inicial.....	76
IV.3.1 Análise de concentração e supersaturação.....	77
IV.3.2 Análise do momento de ordem zero	79
IV.3.3 Análise do momento de ordem três	80
IV.3.4 Análise do diâmetro médio de partícula	81
Capítulo V: Conclusão	83
Referências	84

Índice de Figuras

Figura II.1: Cristalizador de batelada revestido, adaptado de Birpoutsoukis (2013).	4
Figura II.2: Fluxograma de Cristalização considerando a TNC e nucleação em duas etapas adaptado de Brown (2012).	5
Figura II.3: Diagrama de solubilidade: concentração do soluto x temperatura, adaptado de Marcellos (2018).	8
Figura II.4: Hierarquia de Nucleação adaptado Brown (2012).	10
Figura II.5: Diagrama livre de energia para nucleação adaptado de Davey e Garside (2006). ..	11
Figura II.6: Efeito da temperatura no raio crítico de núcleo adaptado de Davey e Garside (2006).	12
Figura II.7: Tensão interfacial na fronteira entre as três fases, adaptado de Mullin (2012). ...	16
Figura II.8: Razão das energias livres da nucleação homogênea e heterogênea em função do ângulo de contato, adaptado de Mullin (2012).	17
Figura II.9: Temperatura e concentrações na cristalização, adaptado de McCabe (1993).	22
Figura II.10: Exemplo de distribuição log-normal de tamanho de partícula com $\sigma = 0,75$ e $\mu = 1,50$ gerada pelo programa MATLAB®.	32
Figura II.11: Comparação de valores de média logarítmica em distribuições log-normais de tamanho de partícula para $\mu = 1,00$ gerada pelo programa MATLAB®.	33
Figura II.12: Comparação de valores de desvio padrões em distribuições log-normais de tamanho de partícula para $\sigma = 0,75$ gerada pelo programa MATLAB®.	33
Figura III.1: Comparação em relação ao desvio padrão de funções de distribuições de tamanho de partícula com diâmetro médio igual a $5\mu\text{m}$ e número total de partículas igual a $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ gerada pelo programa MATLAB®.	46
Figura III.2: Comparação em relação ao diâmetro médio inicial de funções de distribuições de tamanho de partícula com desvio padrão igual a $0,75$ e número total de partículas igual a $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ gerada pelo programa MATLAB®.	46
Figura IV.1.1: Perfil de temperatura adotado nas simulações de cristalização por resfriamento das Seções IV.1.1, IV.1.2 e IV.1.3	49
Figura IV.1.1.1: Comparação da concentração durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$	51
Figura IV.1.1.2: Comparação da saturação durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$	51

Figura IV.1.1.3: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e 10^6 n°/cm^3	53
Figura IV.1.1.4: Comparação do momento de ordem três durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e 10^6 n°/cm^3	54
Figura IV.1.1.5: Comparação do diâmetro médio durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e 10^6 n°/cm^3	55
Figura IV.1.2.1: Comparação da concentração durante o processo para desvio padrão de DTP inicial igual a 0,25, 0,75 e 1,25	58
Figura IV.1.2.2: Comparação da saturação durante o processo para desvio padrão de DTP inicial igual a 0,25, 0,75 e 1,25	59
Figura IV.1.2.3: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para desvio padrão de DTP iniciais iguais a 0,25, 0,75 e 1,25	60
Figura IV.1.2.4: Comparação do momento de ordem três durante o processo para desvio padrão de DTP iniciais iguais a 0,25, 0,75 e 1,25	61
Figura IV.1.2.5: Comparação do diâmetro médio durante o processo para desvio padrão de DTP iniciais iguais a 0,25, 0,75 e 1,25	62
Figura IV.1.3.1: Comparação da concentração durante o processo para diâmetro médio inicial igual a 1, 5 e 10 μm	65
Figura IV.1.3.2: Comparação da supersaturação durante o processo para diâmetro médio inicial igual a 1, 5 e 10 μm	65
Figura IV.1.3.3: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para d_m inicial iguais a 1, 5 e 10 μm	66
Figura IV.1.3.4: Comparação do momento de ordem três durante o processo para d_m inicial iguais a 1, 5 e 10 μm	67
Figura IV.1.3.5: Comparação do diâmetro médio durante o processo para d_m iniciais igual a 1, 5 e 10 μm	68
Figura IV.2.1: Perfis de temperatura adotado nas simulações de cristalização por resfriamento da Seção IV.2	70
Figura IV.2.2: Comparação da concentração durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K	71
Figura IV.2.3: Comparação da supersaturação durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K	72
Figura IV.2.4: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K	73

Figura IV.2.5: Comparação do momento de ordem três durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K.....	74
Figura IV.2.6: Comparação do diâmetro médio durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K.....	75
Figura IV.3.1: Perfil de temperatura adotado nas simulações de cristalização por resfriamento da Seção IV.3	77
Figura IV.3.2: Comparação da concentração durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L.....	78
Figura IV.3.3: Comparação da supersaturação durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L	78
Figura IV.3.4: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L.....	80
Figura IV.3.5: Comparação do momento de ordem três durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L.....	81
Figura IV.3.6: Comparação do diâmetro médio durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L.....	82

Índice de Tabelas

Tabela IV.1.1.1: Parâmetros utilizados na análise da influência do número de partículas sobre o processo.....	50
Tabela IV.1.1.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.1.1.....	50
Tabela IV.1.2.1: Parâmetros utilizados na análise da influência do desvio padrão da DTP sobre o processo.....	57
Tabela IV.1.2.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.1.2.....	57
Tabela IV.1.3.1: Parâmetros utilizados na análise da influência do diâmetro médio sobre o processo.....	64
Tabela IV.1.3.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.1.3.....	64
Tabela IV.2.1: Perfis de temperatura utilizados na análise da Seção IV.2.....	69
Tabela IV.2.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.2.....	70
Tabela IV.3.1: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.3.....	76

Lista de Símbolos

Letras Romanas

a - constante das Equações II.6.13, II.6.14, II.6.15, II.6.16, II.6.17, II.6.18, II.6.19 e II.6.20

a_i - atividade padrão de íons i

a_i^* - atividade de íons i no equilíbrio

a_v - constante da Equação II.6.6

A_T - área total específica dos cristais

b - constante das Equações II.6.13, II.6.15 e II.6.20

B - termo de taxa líquida de nascimento de partículas

c - constante da Equação II.6.19

C - concentração do soluto

C_r - concentração de referência

C_{eq} - concentração de saturação

d_m - diâmetro médio de partícula

D - termo de taxa líquida de morte de partículas

D_p - diâmetro de partícula esférica

D_r - coeficiente de difusão anisotrópico no espaço de variáveis externas

D_x - coeficiente de difusão anisotrópico no espaço de variáveis internas

E - operador expectativa

f - densidade numérica média de partículas

f_x - função de distribuição log-normal

G - taxa de crescimento

G_a - constante das Equações II.6.14, II.6.15, II.6.16 e II.6.17 (II.6)

G_b - constante das Equações II.6.16 e II.6.17

G_m - constante das Equações II.6.18 e II.6.19

G_{∞} - taxa de crescimento máxima

ΔG - variação global de energia livre

ΔG_s - variação de energia livre de superfície em excesso

ΔG_v - variação de energia livre de volume em excesso

ΔG_{crit} - variação da energia livre de excesso crítica de nucleação homogênea

$\Delta G'_{crit}$ - variação energia livre requerida para nucleação heterogênea

H - termo de fonte

L - tamanho de cristal

L_T - comprimento total específico de cristais

J - termo de taxa de nucleação

k_a - constante da Equação III.2.2

k_b - constante da Equação III.2.2

k_c - constante da Equação III.2.2

k_d - constante da Equação III.2.2

k_g - constante da Equação II.6.21

k_y - coeficiente de transferência de massa

k_A - constante de proporcionalidade da Equação II.8.3

k_V - constante de proporcionalidade da Equação II.8.4

k_1 - constante da Equação II.6.21

k_2 - constante da Equação II.6.21

K - coeficiente global de transferência de massa

m - massa do cristal

\dot{m} - taxa de transferência de massa

M_k - momento de ordem k na forma adimensional

n - número real de densidade numérica de partículas

N_A - fluxo molar

N_T - número total médio de partículas

ΔN - número total de cristais por unidade de volume no reator

r - raio do núcleo

r_c - raio crítico de núcleo

R - constante universal dos gases

\mathbf{r} - vetor de variáveis externas

$\dot{\mathbf{R}}$ - velocidade no espaço de variáveis externas

S - supersaturação fundamental

s_p - área superficial do cristal

t - tempo

T - temperatura

v - volume molecular

v_p - volume total do cristal

V - volume do reator

V_T - volume total específico dos cristais

V_r - volume do espaço de variáveis externas

V_x - volume do espaço de variáveis internas

x - valores de diâmetro de partícula avaliados pela distribuição log-normal

X - variável concentração na forma adimensional

\mathbf{x} - vetor de variáveis internas

$\dot{\mathbf{X}}$ - velocidade no espaço de variáveis internas

y - concentração na fase

y_s - concentração da solução na face do cristal

y^* - concentração do soluto em equilíbrio

y' - concentração na interface

\mathbf{Y} - vetor de variáveis de fase

Letras Gregas

γ - tensão interfacial de superfície

γ_{sl} - tensão interfacial entre superfície da impureza e líquido

γ_{cs} - tensão interfacial entre cristal e superfície da impureza

γ_{cl} - tensão interfacial entre cristal e líquido

θ - ângulo de contato entre o cristal depositado e a superfície da impureza

μ - valor de média logarítmica.

μ_i - potencial químico

μ_k - momento de ordem k

μ_{k_r} - constante de referência para momento de ordem k

π - pi

ρ_c - densidade molecular

σ - desvio padrão dos valores logarítmicos

σ_r - supersaturação relativa

ϕ - fator de correção

Φ - esfericidade

Ω_x - domínio de variáveis internas

Ω_r - domínio de variáveis externas

Capítulo I: Introdução

I.1 Motivação

A cristalização é um processo amplamente utilizado na geração de produtos particulados, sendo um processo de separação sólido-fluido no qual as partículas sólidas são formadas a partir de uma fase fluida homogênea por meio da supersaturação da solução. A cristalização a partir de soluções é a forma mais comum de cristalização indústria muito utilizada nos campos de química de commodities e química fina para a fabricação de diversos tipos de produtos, como: precursor de cerâmica, fertilizantes, catalisadores de zeólita e produtos farmacêuticos (KOSKINEN, 2018). Estima-se que mais de 90% de todos os compostos farmacêuticos ativos são produzidos com ao menos uma etapa de cristalização (VARIANKAVAL, 2008).

Os cristais são formados por uma estrutura com arranjos repetitivos de átomos, íons ou moléculas que define o formato e a estrutura do material. A formação de cristais geralmente é regida pelos fenômenos de nucleação e crescimento, sendo ambos fundamentais para determinar o formato e o tamanho final dos cristais produzidos. A distribuição de tamanho de partícula (DTP) é um parâmetro de grande importância nos produtos cristalinos, principalmente na indústria farmacêutica (BROWN, 2012), sendo a obtenção de alto rendimento de partículas de determinada forma e tamanho extremamente desejável em processos de cristalização.

O processo de cristalização de solução pode ser realizado de forma contínua ou em batelada, com ou sem a adição de sementes. Além disso, existem diversas técnicas de cristalização, que se distinguem pela forma como a supersaturação é imposta na solução. Os tipos de cristalização frequentemente empregados na indústria são: evaporativa, reativa e por resfriamento. A cristalização em batelada por resfriamento com a presença de sementes é utilizado para realizar as simulações presentes nesse trabalho. Essa técnica é um lento processo químico que envolve a adição de sementes em uma solução supersaturada e, após isso, inicia-se a redução de temperatura do reator. Os cristais adicionados como semente crescem ao mesmo tempo em que novos cristais são formados (BIRPOUTSOUKIS, 2013).

I.2 Objetivos

Na literatura, os trabalhos de McCabe (1967) e Van Hook (1961) são tidos como pioneiros acerca da modelagem matemática para a cristalização. Contudo, mesmo que esses processos já sejam utilizados industrialmente por muitas décadas, inúmeras lacunas em sua modelagem ainda se dão até hoje, por conta da alta complexidade dos fenômenos de nucleação, crescimento, quebra e agregação dos cristais formados (RAMKRISHNA, 2000; GAO et al., 2017). O presente trabalho visa desenvolver um modelo matemático de cristalização por resfriamento em batelada por meio das simplificações das equações de balanço populacional (EBP) completa e a aplicação do método dos momentos nas EBP simplificadas. Com o modelo desenvolvido, são realizadas simulações com diferentes valores de parâmetros relacionados à sementeira inicial, perfil de temperatura e concentração inicial, com o intuito de observar como as variáveis de entrada; concentração, momento de ordem zero e momento de ordem três; assim como a supersaturação e o diâmetro médio de partícula, se comportam mediante aos fenômenos de nucleação e crescimento durante o processo de cristalização.

Capítulo II: Revisão Bibliográfica

II.1 Cristalização

Cristalização é um processo químico de baixa demanda energética frequentemente utilizado em etapas de separação e purificação. Essa operação é altamente difundida na indústria por ser uma técnica de separação sólido-líquido que gera produtos com alto grau de pureza em uma única etapa (BIRPOUTSOUKIS, 2013). Independente do estado inicial da fase fluida (solução, vapor ou *melt*), a cristalização envolve a formação de partículas sólidas (cristais) por meio da fase fluída, ou seja, a cristalização é utilizada para causar a transferência do soluto dissolvido em uma solução para uma fase pura de sólido cristalino (BROWN, 2012).

Nessa transferência, a supersaturação age como força motriz, impulsionando a formação do material sólido cristalino. Esses cristais possuem escala de tamanho de nanômetros até milímetros, sendo possível existirem como partículas individuais ou aglomerados organizados (KOSKINEN, 2018). Os cristais são formados em estruturas com arranjo repetitivo de átomos, íons ou moléculas em todas as direções, sendo estes responsáveis por definir o formato e as propriedades do material.

O processo de cristalização ocorre em um equipamento chamado de cristalizador, representado pela Figura II.1, onde a solução se encontra em constante agitação para tornar sua composição e temperatura o mais uniforme possível. Essa última propriedade da solução é controlada e mantida em condições propícias em prol de estimular a transferência do soluto da fase líquida para a cristalina por meio da presença de uma camisa que envolve o cristalizador. (BIRPOUTSOUKIS, 2013). Operações em batelada são utilizadas em processos de baixas a médias taxas de nucleação e cinética de crescimento com equipamentos simples, possuindo alto nível de controle sobre a operação com opções mais flexíveis de semeadura. Operações de cristalização contínua contribuem para um produto com alta eficiência e baixos custos de produção, sendo mais bem empregados em processos de altas taxas de nucleação e cinética de crescimento (JIANG; BRAATZ, 2019).

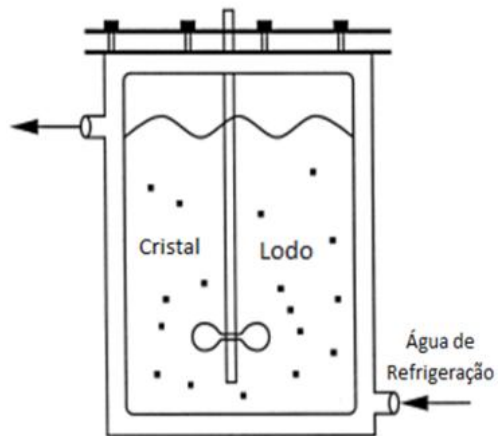


Figura II.1: Cristalizador de batelada revestido, adaptado de Birpoutsoukis (2013).

Em geral, a cristalização pode ser dividida em dois estágios consecutivos: a formação de novos núcleos de cristal, chamada de nucleação, seguida pelo crescimento deste até uma forma sólida estável.

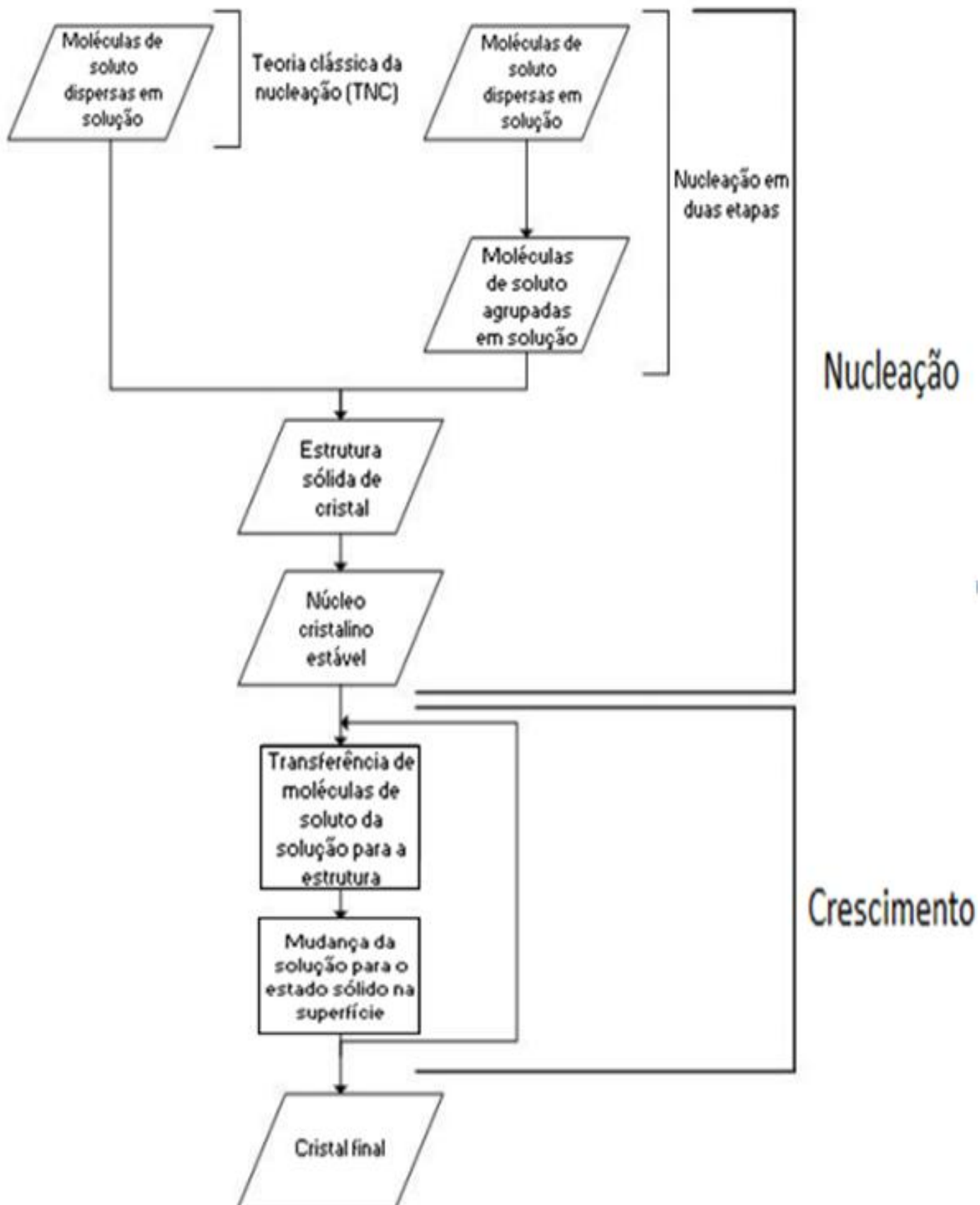


Figura II.2: Fluxograma de Cristalização considerando a TNC e nucleação em duas etapas adaptado de Brown (2012).

II.2 Equilíbrio de Fases

A força motriz para a transformação da substância em solução para o estado sólido (cristal) é a diferença entre os potenciais químicos do soluto entre esses estados (MARCELLOS, 2018). Por conta disso, uma solução se encontrará em equilíbrio quando o potencial químico do soluto em solução, $\mu_{solução,i}$, e potencial do soluto na fase sólida, $\mu_{sólido,i}$, possuem mesmo valor, tornando sua diferença, $\Delta\mu_i$, igual à zero. A solução nessas condições se encontra saturada (DAVEY; GARSIDE, 2006).

$$\Delta\mu_i = \mu_{solução,i} - \mu_{sólido,i} = 0 \quad (\text{II.2.1})$$

Caso a diferença acima resulte em um valor negativo, a solução se encontra subsaturada, e, no caso de um resultado positivo, supersaturada. Entretanto, o valor do potencial químico do soluto 'i', μ_i , pode ser expresso em relação ao potencial padrão, $\mu_{0,i}$, e a atividade na condição de referência, ' a_i '.

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT\ln(a_i) \quad (\text{II.2.2})$$

No equilíbrio $\mu_{solução,i} = \mu_{sólido,i}$, logo:

$$\Delta\mu_{0,i} = RT\ln(a_i^*) \quad (\text{II.2.3})$$

Sendo ' a_i^* ' a atividade do soluto 'i' na condição de equilíbrio. A equação acima pode ser alterada considerando ' a_i ' como a atividade padrão da fase líquida e ' a_i^* ', como a atividade padrão da fase cristalina.

$$\frac{\Delta\mu_{0,i}}{RT} = \ln\left(\frac{a_i}{a_i^*}\right) = \ln(S) \quad (\text{II.2.4})$$

Em que:

- $\Delta\mu_{0,i}$, diferença de potencial químico, kJ/kmol
- R , constante universal dos gases, $8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$
- T , temperatura absoluta, K
- a_i , atividade do íon i

- a_i^* , atividade no equilíbrio do íon i
- S , supersaturação fundamental

A supersaturação pode, então, ser expressa em relação à concentração em equilíbrio, em que ' C ' é a concentração do soluto e ' C^* ' é a concentração do soluto em equilíbrio.

$$\ln(S) = \ln\left(\frac{C}{C^*}\right) \quad (\text{II.2.5})$$

No caso de uma solução ideal, a concentração é independente da atividade, logo $C/C^* \approx 1$:

$$\ln\left(\frac{C}{C^*}\right) \approx \frac{C - C^*}{C} \quad (\text{II.2.6})$$

$$\sigma_r = \frac{C - C^*}{C} \quad (\text{II.2.7})$$

Em que ' σ_r ' é definido como um termo de supersaturação relativa, podendo se relacionar a supersaturação fundamental, S , como: $S = \sigma + 1$.

II.3 Diagrama de Fases

A saturação de uma substância em um solvente é a máxima concentração possível que uma solução ainda pode se encontrar no estado de equilíbrio em uma determinada condição de operação. Normalmente, há um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. A Figura II.3 retrata uma curva de solubilidade padrão usada para processos de cristalização, mostrando três regiões importantes (MARCELLOS, 2018):

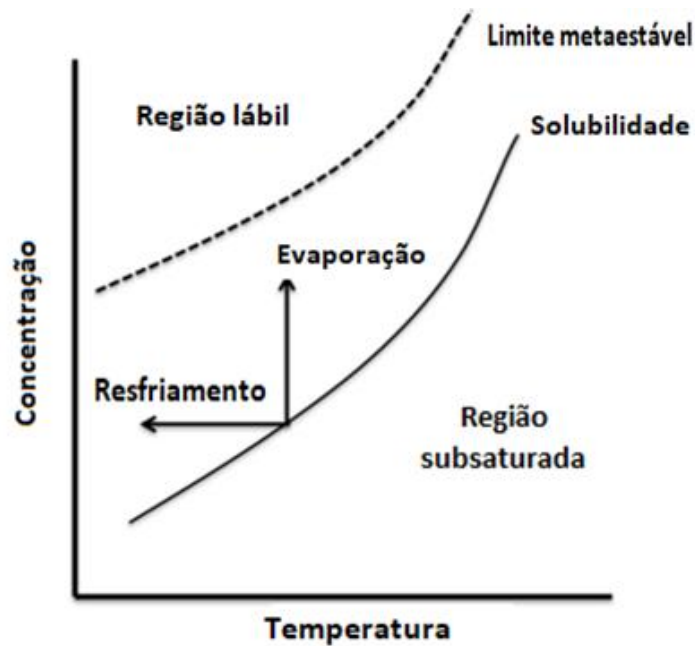


Figura II.3: Diagrama de solubilidade: concentração do soluto x temperatura, adaptado de Marcellos (2018).

$S > 0$, Solução Supersaturada Metaestável

$S < 0$, Solução Subsaturada

$S = 0$, Solução Saturada

Na Figura II.3 acima, pode-se observar três regiões dominantes, chamadas Região Subsaturada, Região Metaestável Supersaturada e Região Lábil. As duas primeiras regiões são separadas pela curva de solubilidade, correspondente a soluções saturadas, onde existe equilíbrio entre as fases líquida e sólida. A adição de soluto, em fase sólida, em soluções saturadas não aumentará a concentração da solução, contanto que parâmetros físicos (temperatura e pressão) se mantenham constantes.

Na região subsaturada, localizada na parte inferior da Figura II.3, a adição de soluto irá dissolvê-lo, aumentando a concentração da solução e aproximando suas condições da curva de solubilidade. Qualquer cristal formado na Região Subsaturada irá se dissolver, sendo incapaz de crescer ou alcançar estabilidade (BIRPOUTSOUKIS, 2013).

A região metaestável supersaturada se encontra acima da curva de solubilidade, portanto haverá formação de cristal impulsionado pela supersaturação. A solução pode alcançar essa região por meio de adição de soluto, redução de temperatura, evaporação de solvente ou introdução de um anti-solvente (BIRPOUTSOUKIS, 2013).

A região lábil é caracterizada por um alto grau de cristalização, sendo o fenômeno de nucleação primária predominante nessa região. Por conta disso, essa região é evitada em

processos de cristalização por meio de nucleação secundária, aqueles realizados pela adição de sementes (BIRPOUTSOUKIS, 2013).

II.4 Nucleação

O fenômeno de nucleação é definido como o princípio da mudança de fase em uma escala microscópica, impulsionada pela supersaturação. As moléculas de soluto solubilizadas no solvente se concentraram na forma de pré-núcleos e núcleos, que se tornam estáveis ao atingir certo tamanho. O arranjo de moléculas começa a se ordenar em um padrão periódico, formando a estrutura dos primeiros cristais, marcando o início da transformação de fase (KADAM, 2012). Essa população inicial de partículas irá se desenvolver no produto cristalino final por meio de outros fenômenos, como o crescimento e a aglomeração. Entretanto vale ressaltar que a nucleação também exerce grande influência na distribuição de tamanho do cristal obtida em processos de cristalização (BRIUGLIA, 2017).

Apesar de ser uma parte integral do processo, somente a supersaturação não é capaz de iniciar a nucleação. O desenvolvimento de cristais necessita de núcleos capazes de existir independentemente como uma nova fase (MULLIN, 2012). Essas partículas sólidas serviram de embriões para os cristais, podendo ser formadas espontaneamente ou induzidas artificialmente.

A nucleação pode ser dividida em duas categorias: nucleação primária - quando a solução não contém matéria cristalina antes do início do processo - e a nucleação secundária, quando a nucleação é induzida por meio de sementes de cristais. A nucleação primária, por sua vez, é dividida em homogênea, ocorrendo sem '*seeding*', e heterogênea, com '*seeding*', onde alguma influência de partícula externa facilita a nucleação (DAVEY e GARSIDE, 2006).

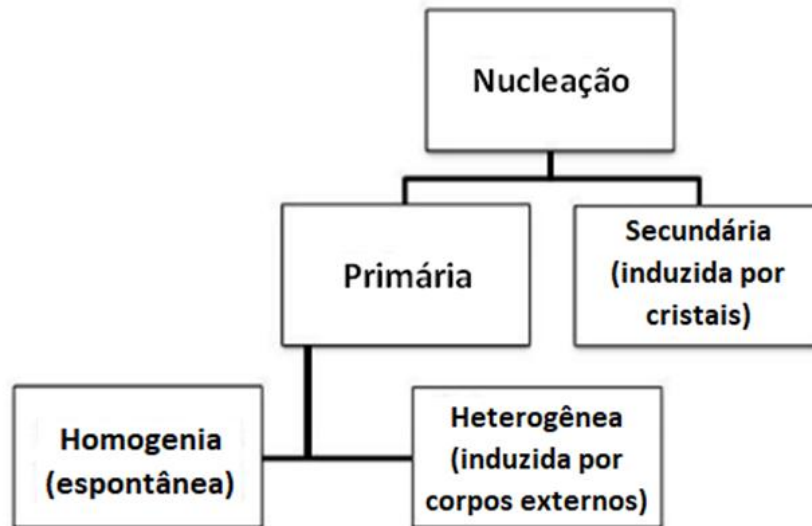


Figura II.4: Hierarquia de Nucleação adaptado Brown (2012).

II.4.1 Nucleação Homogênea

Assim como uma reação química, a nucleação necessita ultrapassar uma barreira de energia (energia de ativação) para iniciar o processo. A teoria clássica de nucleação, inspirada pelas hipóteses da transformação de fase de vapor para líquido, define que, em uma solução saturada, aglomerados de moléculas de soluto são continuamente formados e dissolvidos (BROWN, 2012). A aglomeração temporária, favorecida pela supersaturação, ocorre por conta de flutuações de concentração. Entretanto, essa formação de aglomerados efetivamente cria uma superfície que causa uma penalidade de energia, favorecendo sua dissolução. A probabilidade desses amontoados de cristais se tornarem estáveis é governado pela energia associada à sua formação e crescimento. Pode-se definir a diferença global de energia livre, ΔG , entre a partícula de soluto sólido e o soluto em solução como a adição da energia livre de superfície em excesso, ΔG_s , e a energia livre de volume em excesso, ΔG_v (DAVEY e GARSIDE, 2006).

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (\text{II.4.1})$$

$$\Delta G_v = \frac{-4\pi r^3 \Delta \mu}{3v} \quad (\text{II.4.2})$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.4.3})$$

Em que:

- r , raio do núcleo, m
- v , volume molecular, m^3/kmol
- γ , tensão interfacial de superfície, N/m

Em termos de cristalização da solução, o termo ΔG descreve a tendência de uma solução dar origem a núcleos formados pelo componente 'i'. Na condição de supersaturação, ΔG_v , possui sinal negativo e reduz a energia livre de Gibbs do sistema. Enquanto isso, a introdução de uma interface sólido/líquido aumenta a energia livre do sistema proporcionalmente à área superficial dos núcleos. Por conta disso, ΔG_v e ΔG_s possuem sinais opostos e variam de forma distinta em relação à r , o que causa uma competição entre esses tipos de energia, como pode ser observado na Figura II.5.

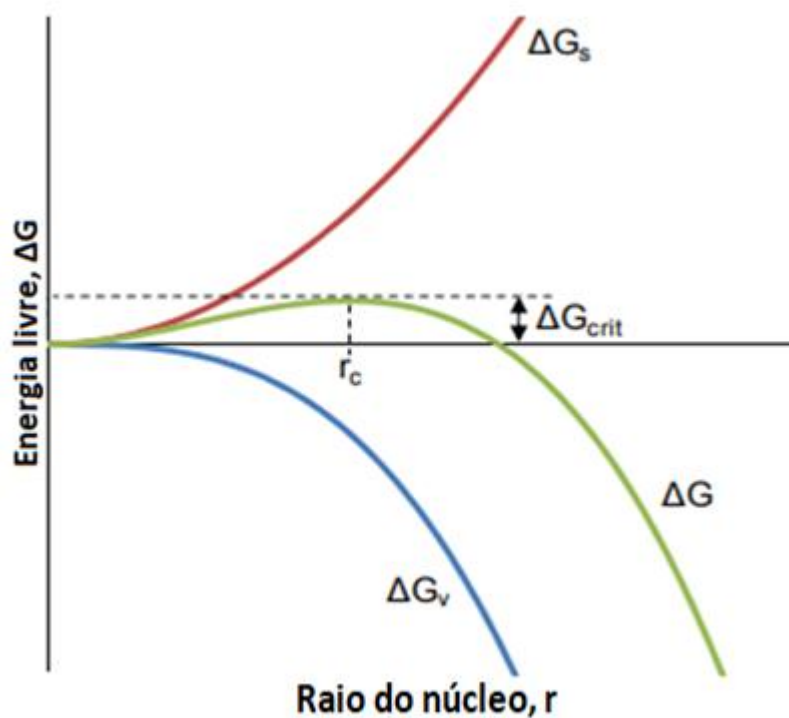


Figura II.5: Diagrama livre de energia para nucleação adaptado de Davey e Garside (2006).

Os valores positivos de ΔG_s dominam em raios pequenos de partícula, assim a energia livre total do sistema aumenta, causando a dissolução dos aglomerados. O valor de ΔG continuará a aumentar até seu valor máximo, correspondente à diferença de energia livre crítica, ΔG_{crit} . A dimensão de partícula associada a esse estado é chamada de raio crítico de

núcleo, r_c , definido como o mínimo tamanho que os cristais devem obter para possuir estabilidade. Mesmo em condições de supersaturação, o núcleo se dissolverá caso seu comprimento seja inferior ao raio crítico (BROWN, 2012). Ao substituir as Equações II.4.2 e II.4.3 na Equação II.4.1, temos:

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3 \Delta\mu}{3v} + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.4.4})$$

Aplicando derivada em relação à r , obtemos o valor de raio crítico do núcleo, o ponto máximo, quando a equação é igual à zero (MULLIN, 2012):

$$\frac{d\Delta G}{dr} = \frac{-4\pi r_c^2 \Delta\mu}{v} + 8\pi r_c \gamma = 0 \quad (\text{II.4.5})$$

Logo:

$$r_c = \frac{2\gamma v}{\Delta\mu} \quad (\text{II.4.6})$$

O raio crítico do núcleo é uma função da diferença de potencial químico, e, portanto, uma função da supersaturação. Essa dependência é demonstrada na Figura II.6 abaixo.

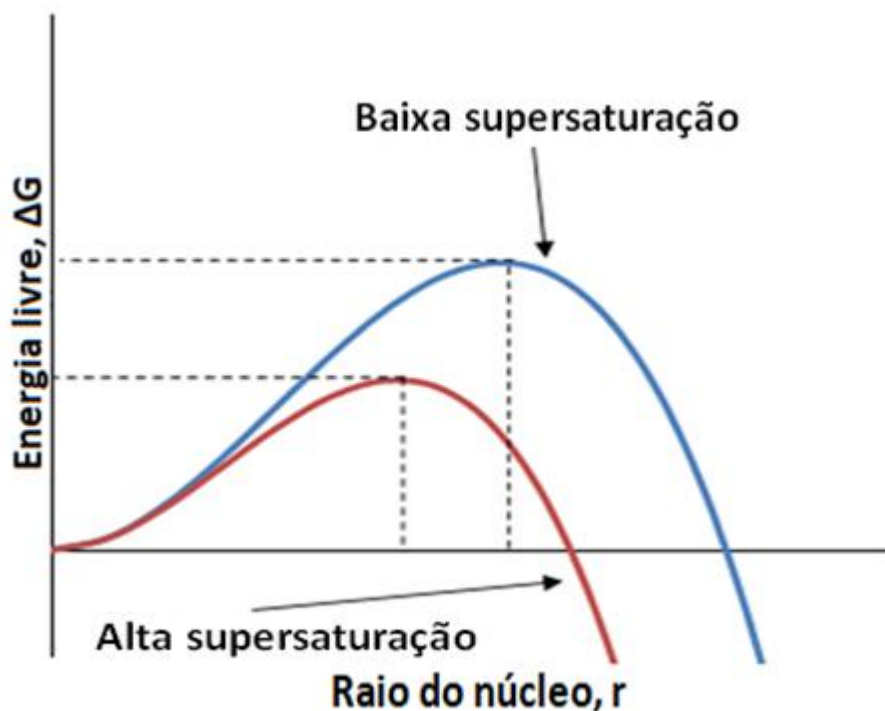


Figura II.6: Efeito da temperatura no raio crítico de núcleo adaptado de Davey e Garside (2006).

Apesar de ser possível observar pelo diagrama de energia livre o porquê de partículas com tamanho maior que o raio crítico serem estáveis, isso não explica a quantidade de energia, ΔG_{crit} , necessária para formar um núcleo estável. A energia em um sistema fluido em temperatura e pressão constantes, também é constante, porém isso não significa que todas as partes do fluido possuem os mesmos níveis energéticos. Em um sistema fluido, existem oscilações na energia por volta do seu valor médio, devido à distribuição estatística de energia ou pela velocidade das moléculas que compõem o sistema. Nessas áreas supersaturadas onde o nível de energia se encontra temporariamente mais elevado, a nucleação será favorecida (MULLIN, 2012).

II.4.2 Teoria clássica da nucleação (TNC)

A TNC é uma teoria sobre o fenômeno de nucleação, adaptada de um modelo utilizado para descrever o processo de condensação. A TNC inspirou-se no modo como moléculas de vapor se aglomeram para formação das primeiras gotas do ponto de orvalho, buscando aplicar algumas das hipóteses observadas para desenvolver uma metodologia para a cristalização de soluções supersaturadas, além de prever suas taxas. A teoria apresentada por Gibbs (1879) considera que o núcleo se desenvolve por conta de oscilações na densidade da fase fluida (VEKILOV, 2004). Algumas hipóteses assumidas pela TNC são (KARTHIKA; RADHAKRISHNAN; KALAICHELVI, 2016) (ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009):

- os aglomerados são modelados como gotas esféricas possuindo densidade interior uniforme e interfaces bem definidas. A densidade da gota é independente do seu tamanho e é igual à densidade macroscópica do seio da fase condensada. Na cristalização a partir de soluções, essa hipótese implica que os elementos básicos do cristal são ordenados, logo, o arranjo molecular no embrião do cristal é idêntico ao do cristal completo.
- a tensão superficial da gota é igual a seu respectivo valor de mesma quantidade de líquido em uma situação estável entre ambas as fases em uma interface infinita plana (aproximação de capilaridade) (LAAKSONEN; NAPARI, 2001). Em outras palavras, a dependência entre a curvatura (ou tamanho) e a tensão superficial é negligenciada. Além disso, assume-se que a energia de superfície é independente da temperatura.

- o crescimento dos aglomerados ocorre por meio da gradativa adição de monômeros unitários. Além disso, colisões de duas ou mais partículas e de aglomerados pré-existentes, assim como a quebra destes em duas ou mais unidades menores, são considerados inexistentes. No modelo, os aglomerados são ditos estáticos, e não sofrem movimento translacional, vibracional ou rotacional.
- a distribuição estacionária dos aglomerados de soluto subcríticos é estabelecida instantaneamente no princípio da supersaturação. A taxa de nucleação é independente do tempo, portanto as características do processo são consideradas em termos do estado estacionário.
- os aglomerados são incompressíveis e o vapor em torno deles é considerado como gás ideal com pressão constante. Em razão disso, a formação dos aglomerados não altera o estado de vapor.

A TNC foi utilizada amplamente ao longo dos anos, entretanto algumas das hipóteses necessárias para sua aplicação tornam suas taxas de nucleação imprecisas quando comparadas com valores medidos em experimentos. A equação de estado da taxa de nucleação TNC é calculada para condições, onde a distribuição de tamanho dos aglomerados é independente do tempo. Conseqüentemente, a taxa de nucleação é constante e o número de núcleos cresce de forma linear com o tempo. Essa suposição falha no início do processo de nucleação, já que no tempo de transição é necessário estabelecer o estado estacionário das distribuições de tamanho subcríticas. Além disso, em alguns experimentos, o período para o processo alcançar o estado estacionário é maior que o tempo de vida total do sistema supersaturado, levando a concluir que o estado estacionário não existe (ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009).

A aplicação da teoria de nucleação de Gibbs e do seu desenvolvimento cinético permite a estimativa do tamanho do núcleo crítico e as taxas de nucleação, porém não providencia informações sobre as estruturas dos agregados ou os percursos que levaram a transição da fase em solução para o cristal sólido (SCHÜTH, 2001). A falha principal do modelo clássico está relacionada ao fato que somente o tamanho determina se um aglomerado torna-se núcleo ou não. Esses problemas provêm da aplicação da teoria da nucleação para cristais e outras fases sólidas ordenadas provenientes de soluções, gases, ou outras fases desordenadas (VEKILOV, 2004). Nas considerações de Gibbs's, desenvolvidas originalmente para a condensação da fase de vapor para líquida - ambas fluidas - a diferença entre a antiga e a nova fase ocorre somente em um parâmetro, a densidade local. Portanto, a TNC é incapaz de distinguir a organização de aglomerados quando a orientação de suas moléculas não corresponde à orientação do cristal completo. A nucleação de cristais provenientes de

soluções necessita de pelo menos dois parâmetros como, por exemplo, densidade e estrutura periódica, para distinguir adequadamente entre a fase sólida e a líquida (VEKILOV, 2004). A teoria clássica assume que a transição por conta de oscilações dos dois parâmetros de ordem procedia simultaneamente, por isso os elementos de base - as moléculas - se amontoavam de forma ordenada. Essa hipótese faz com que esse processo seja equivalente a uma combinação linear dos dois parâmetros de ordem, permitindo sua substituição por um parâmetro unificado de ordem única. Na realidade, esses dois parâmetros de transição não necessariamente precisam agir em conjuntos, sendo possível um dominar o processo crítico de nucleação e servir de precursor ao outro (TALANQUER; OXTOBY, 1998). A limitação da teoria clássica provém de sua incapacidade de diferenciar os percursos que levam à cristalização quando os vários parâmetros de ordem não possuem variação simultânea (OXTOBY, 2003). Embora a teoria seja compatível com os fenômenos físicos envolvidos no processo de cristalização, e resultar em dados qualitativos aceitáveis de nucleação, o modelo pode falhar em gerar resultados precisos.

II.4.3 Nucleação Heterogênea

A taxa de nucleação da solução é influenciada consideravelmente pela presença de impurezas no sistema, podendo servir tanto como inibidor, quanto acelerador para o processo de cristalização (MULLIN, 2012). Além de material particulado, paredes do reator e as espátulas do agitador podem induzir a nucleação heterogênea. Dificilmente somente a nucleação homogênea ocorrerá no processo, sempre havendo alguma nucleação heterogênea na solução, mesmo que em pequena escala (KOSKINEN, 2018).

A superfície da impureza permite adsorção do soluto, reduzindo a penalidade de energia associada à formação de uma superfície efetiva, o que diminuirá o ΔG_{crit} . A extensão dessa redução dependerá do grau que a superfície da impureza se assemelha ao soluto na sua forma cristalina. Como resultado, a modificação da equação básica da nucleação ocorre por:

$$\Delta G'_{crit} = \phi \Delta G_{crit} \quad (\text{II.4.7})$$

Em que:

- $\Delta G'_{crit}$, energia livre requerida para nucleação heterogênea, J
- ϕ , fator de correção, $0 < \phi < 1$
- ΔG_{crit} , energia livre requerida para nucleação homogênea, J

A presença de uma superfície compatível, associada a variável ϕ , diminui a barreira energética para ocorrer o processo de nucleação heterogênea.

A tensão interfacial é um fator que possui ainda mais influência na nucleação heterogênea. As três fases envolvidas, duas sólidas (impureza e soluto na forma de cristal) e uma líquida, cada uma possuirá sua própria tensão interfacial (BROWN, 2012).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}} \quad (\text{II.4.8})$$

Em que:

- γ_{sl} , tensão interfacial entre superfície da impureza e líquido, N/m
- γ_{cs} , tensão interfacial entre cristal e superfície da impureza, N/m
- γ_{cl} , tensão interfacial entre cristal e líquido, N/m
- θ , ângulo de contato entre o cristal depositado e a superfície da impureza

O ângulo θ corresponde ao ângulo de molhamento no sistema líquido-sólido, como mostra a Figura II.7.

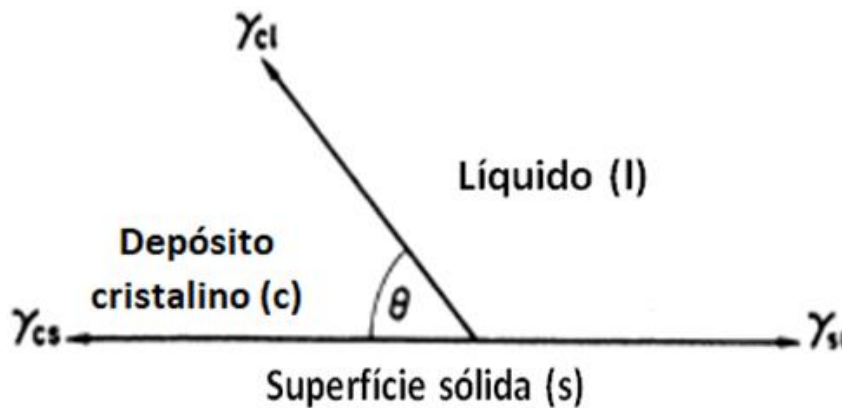


Figura II.7: Tensão interfacial na fronteira entre as três fases, adaptado de Mullin (2012).

O fator ϕ da Equação II.4.7 pode ser expresso (VOLMER, 1939) como:

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (\text{II.4.9})$$

A Equação II.4.7 se modificará conforme os valores de θ , sendo possíveis três situações:

Quando $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$:

$$\Delta G'_{crit} = \Delta G_{crit} \quad (\text{II.4.10})$$

Quando $0^\circ < \theta < 180^\circ$

$$\Delta G'_{crit} < \Delta G_{crit} \quad (\text{II.4.11})$$

Quando $\theta = 0$, $\phi = 0$:

$$\Delta G'_{crit} = 0 \quad (\text{II.4.12})$$

Os três casos apresentados podem ser interpretados da seguinte forma. No caso de completa incompatibilidade entre o sólido cristalino e a superfície sólida estranha, temos $\theta = 180^\circ$ e a energia livre de nucleação é a mesma que a requerida para nucleação homogênea ou espontânea. No caso de afinidade parcial $0^\circ < \theta < 180^\circ$, a nucleação heterogênea possui menor barreira energética, portanto irá ser mais vantajoso quando comparado à nucleação homogênea. No caso de afinidade completa, $\theta = 0^\circ$, a energia livre de nucleação é zero. Essa situação equivale a um sistema de solução supersaturada com presença de sementes do soluto cristalino, como resultado novos núcleos dificilmente serão formados (MULLIN, 2012). A relação entre θ e ϕ pode ser observada na Figura II.8.

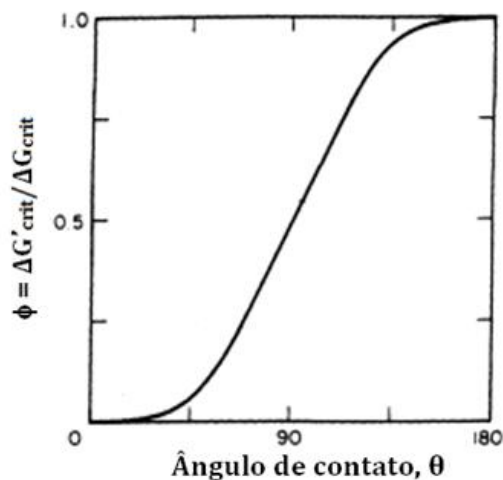


Figura II.8: Razão das energias livres da nucleação homogênea e heterogênea em função do ângulo de contato, adaptado de Mullin (2012).

II.5 Nucleação Secundária

Esse tipo de nucleação ocorre quando cristais do soluto estão presentes ou são deliberadamente adicionados, tornando possível a nucleação em níveis menores de supersaturação. Essa característica ocorre, pois, o nível de diminuição da energia livre causado pela presença de um corpo estranho depende de quanto este se assemelha a estrutura cristalina. Por conseguinte, a estrutura com maior grau de semelhança da estrutura cristalina é a semente do próprio soluto na forma de cristal, tornando sua barreira energética menor que tanto a nucleação homogênea, quanto à heterogênea (AGRAWAL; PATERSON, 2015).

Mesmo em processos de cristalização sem sementes, a nucleação primária é tipicamente dominante somente nos primeiros momentos. Após um número de cristais foram formados e a saturação é reduzida dentro do regime metaestável, nucleação secundária se torna o mecanismo dominante para a geração de novos núcleos (KOBARI; KUBOTA; HIRASAWA, 2010). Em uma solução com presença de semente, a nucleação secundária é o mecanismo no qual praticamente todos os cristais são formados (BOSETTI; MAZZOTTI, 2019).

A fonte principal de geração de núcleos na cristalização em suspensão envolve o deslocamento de uma camada de soluto adsorvida na superfície do cristal que ainda não se tornou cristalina (RANDOLPH; LARSON, 1988). A teoria de Coagulação de Embriões na Nucleação secundária relata uma possível explicação de como o tamanho crítico de cristal é alcançada na camada limite envolvendo o cristal (QIAN; BOTSARIS, 1997). De acordo com a teoria, os aglomerados de embriões de cristais presentes na solução supersaturada são atraídos por forças de van der Waals da semente de cristal. A alta concentração desses embriões nas redondezas do cristal acarreta uma rápida coagulação, induzindo a formação de núcleos com tamanho superior ao crítico, suficiente para se tornarem estáveis.

A nucleação secundária possuiu amplo espaço tanto em pesquisa quanto na indústria, por permitir cristalização seletiva de uma determinada estrutura cristalina ou forma quiral, além de gerar produtos cristalinos com tamanhos de partícula e distribuição mais consistentes (ANWAR, 2015). Os mecanismos da nucleação secundária podem ocorrer por- criação inicial, criação agulha, criação policristalina e criação por colisão. Nucleação secundária pode ser dividida categorias: nucleação por ruptura, por contato, por atrito e por sementes (MULLIN, 2012).

II.5.1 Nucleação por ruptura

Nucleação por ruptura ocorre quando cristais presentes em uma solução supersaturada rompem em partículas cristalinas que se aderem à superfície. Essas partículas finas se tornam núcleos secundários, normalmente formando agulhas frágeis que rompem novamente pelas forças do cristalizador, produzindo ainda mais núcleos secundários (DAVEY; GARSIDE, 2006). Como esse tipo de nucleação se refere a um evento com altas taxas de ruptura e alto nível de supersaturação, sua contribuição para o fenômeno global de nucleação secundária é negligenciável quando comparado aos outros.

II.5.2 Nucleação por contato

Nucleação por contato ou por colisão ocorre em níveis moderados de supersaturação quando existe contato entre um cristal em crescimento e a parede do cristalizador, agitador, impelidor da bomba ou até outros cristais (AGRAWAL; PATERSON, 2015). Durante muito tempo assumiu-se que a maior parte da nucleação secundária ocorria devido ao contato entre agitador e cristal, porém as paletas do reator somente colidem com partículas que conseguem penetrar a camada limite próxima das paletas em rotação. Esse tipo de nucleação secundária não somente depende da supersaturação, mas também da hidrodinâmica do cristalizador, tornando a probabilidade do contato entre agitador e cristal diretamente proporcional da velocidade de agitação no reator (KOSKINE, 2018). Como resultado, foi descoberto que a colisão entre cristais causa a criação em maior quantidade do que o contato entre o cristal e os agitadores de metal.

II.5.3 Nucleação por atrito

Nucleação por atrito ocorre quando os cristais em contato com o impelidor criam fragmentos de cristais devido ao impacto mecânico. Como resultado, devido às altas forças de ruptura em cristalizadores industriais, o mecanismo por atrito é a fonte principal de nucleação secundária. Entretanto, nucleação por contato é dominante devido ao requerimento de energia para formar os núcleos secundários ser menor quando comparado à nucleação por atrito (AGRAWAL; PATERSON, 2015).

II.5.4 Nucleação por adição de sementes

A adição de sementes é uma técnica de cristalização onde ocorre à introdução de pequenas partículas do soluto na forma cristalina em uma solução supersaturada (KOSKINEN, 2018). Essa técnica é muito utilizada em cristalização na escala industrial, com o intuito de controlar a distribuição de tamanho do cristal. Entretanto, não é necessário o uso do próprio soluto na forma cristalina como semente, já que substâncias isomorfas podem ser igualmente eficientes para induzir a cristalização (MULLIN, 2012). Essa técnica é principalmente utilizada para prevenir a nucleação primária e promover a nucleação do polimorfo desejado (BECKMANN, 2000).

O propósito principal da adição de semente é para produzir um cristal puro do polimorfo desejado, tanto na forma estável quanto na instável. Entretanto, a forma estável é atingida com maior facilidade quando comparada a forma instável. Quando ocorre a cristalização relacionada à produção de remédios, somente o cristal da própria substância pode ser utilizado, sendo desnecessária essa precaução em outras indústrias de cristalização. Um dos requerimentos para as sementes de cristais é possuir uma área de superfície maior possível, sendo partículas finas preferíveis. Entretanto, partículas pequenas possuem uma tendência de se aglomerar, o que reduz sua área de superfície efetiva. Além disso, algumas impurezas podem causar uma diminuição na efetividade da cristalização por meio de sua contaminação, que causa inibição do crescimento em supersaturação baixa (BECKMANN, 2000). No geral, nucleação secundária é considerada como o mecanismo de nucleação dominante para materiais de alta e moderada solubilidade, assim como de cristalizadores industriais contínuos.

II.6 Crescimento de cristais

O crescimento de cristais corresponde ao aumento de seu tamanho, sendo este dependente da supersaturação e, em certos modelos, do tamanho do cristal. Esse fenômeno ocorre em condições de supersaturação e envolve dois grandes processos: o transporte de massa da solução para a superfície por meio da difusão através da fase líquida com coeficiente de transferência de massa k_y , e a incorporação do material na estrutura do cristal em um processo de reação superficial. O primeiro passo é subdividido nos estágios (JONES, 2002):

1. Absorção do material de entrada em suspensão na estrutura cristalina

2. Liberação de parte da camada de solvatação
3. Difusão da unidade de crescimento na camada de absorção até sua incorporação ou sua liberação para a solução
4. Se o material de entrada encontrar um local favorecido (normalmente dobras ou bordas), ele pode aderir a estrutura e perder o restantes da sua camada de solvatação

Uma única dimensão pode ser usada para medir o tamanho invariante de um cristal definido pela sua forma. A razão entre a superfície total do cristal s_p e o seu volume v_p é:

$$\frac{s_p}{v_p} = \frac{6}{\Phi_s D_p} \quad (\text{II.6.1})$$

Em que Φ é a esfericidade. Se o tamanho característico L do cristal definido é igual a $\Phi_s D_p$, então:

$$L = \Phi_s D_p = \frac{6v_p}{s_p} \quad (\text{II.6.2})$$

O conceito de crescimento invariante é útil em análises de cristalização, mesmo que a maioria dos cristalizadores opera em condições longes da ideal e seu crescimento raramente se comportar dessa forma idealizada (MCCABE, 1993).

Nas operações de transferência de massa é geralmente assumido que o equilíbrio existe na interface entre as fases. Se isso é verdade para a cristalização, a concentração da solução na face do cristal possui valor igual à saturação y_s , e a força motriz total para a transferência de massa é igual a $y - y_s$, em que y é a concentração na distância da face do cristal. Entretanto, por conta da reação da superfície, uma força motriz é necessária para o passo interfacial e a concentração na interface é y' , considerando $y_s < y' < y$. Somente $y - y'$ resta como força motriz para a transferência de massa, como está ilustrado na Figura II.9 (MCCABE, 1993).

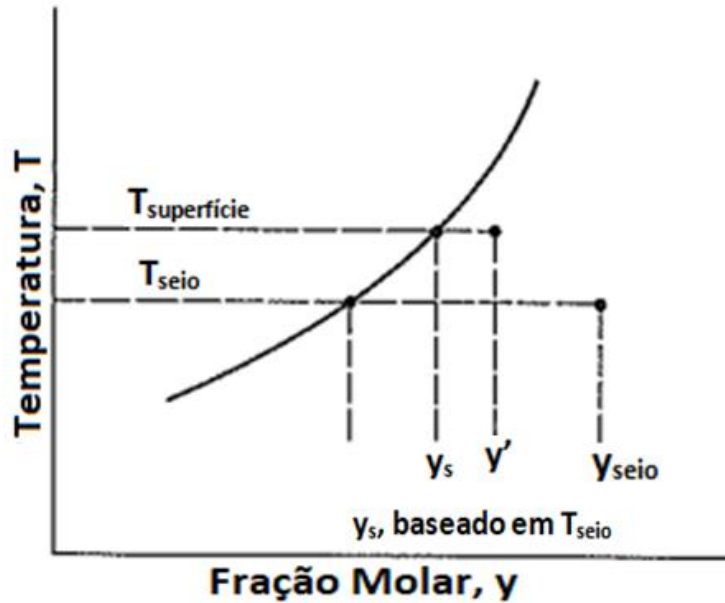


Figura II.9: Temperatura e concentrações na cristalização, adaptado de McCabe (1993).

Os coeficientes de transferência de massa e reação de superfície diferem de uma face para a outra, porém é quase sempre adequado considerar a média entre eles para o cristal inteiro equação de transferência de massa pode ser escrita com:

$$N_A = \frac{\dot{m}}{s_p} = k_y(y - y') \quad (\text{II.6.3})$$

Em que:

- N_A , fluxo molar, mols por unidade de tempo per unidade de área
- \dot{m} , taxa de transferência de massa, mol por unidade de tempo
- s_p , área superficial do cristal
- k_y , coeficiente de transferência de massa

A equação para a reação de superfície utilizando o coeficiente k_s é:

$$\frac{\dot{m}}{s_p} = k_y(y' - y_s) \quad (\text{II.6.4})$$

As resistências para os dois passos podem ser adicionados em um coeficiente global K , definido por:

$$K = \frac{\dot{m}}{s_p(y - y_s)} \quad (\text{II.6.5})$$

A taxa de crescimento para um cristal invariante de volume v_p é proporcional ao cubo do seu comprimento característico L ; que é:

$$v_p = a_v L^3 \quad (\text{II.6.6})$$

Em que a_v é uma constante. Se ρ_c é a densidade molecular, a massa do cristal 'm' é então:

$$m = v_p \rho_c = a_v L^3 \rho_c \quad (\text{II.6.7})$$

Diferenciando a Equação II.6.7 em relação ao tempo, temos:

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = 3a_v L^2 \rho_c \left(\frac{dL}{dt} \right) \quad (\text{II.6.8})$$

A taxa de crescimento dL/dt é denotada pelo símbolo G . Considerando a Equação II.6.2 e a Equação II.6.6, obtemos:

$$s_p = \frac{6v_p}{L} = 6a_v L^2 \quad (\text{II.6.9})$$

Substituindo as variáveis s_p e \dot{m} da Equação II.6.5 pelos valores das Equações II.6.8 e a II.6.9, temos:

$$K = \frac{3a_v L^2 \rho_c G}{6a L^2 (y - y_s)} \quad (\text{II.6.10})$$

Portanto, encontramos:

$$G = \frac{2K \rho_c (y - y_s)}{\rho_M} \quad (\text{II.6.11})$$

II.6.1 Crescimento do sulfato de potássio

Se todos os cristais em solução crescem em um campo de sobresaturação uniforme em mesmas condições de temperatura com seu crescimento, desde seu nascimento, governado somente pela supersaturação, logo todos os cristais não somente são invariantes, mas também possuem a mesma taxa de crescimento que é independente do seu tamanho (McCABE, 1993). Quando é aplicável, $G \neq f(L)$, o crescimento total de cada cristal em solução em um mesmo intervalo, Δt , de tempo é o mesmo, sendo:

$$\Delta L = G \Delta t \quad (\text{II.6.12})$$

A equação acima descreve a lei ΔL de McCabe, um modelo altamente idealizado e certamente não realista para todas as situações, já que sugere um crescimento similar de todos os cristais em uma população sob as mesmas condições, independente de seu tamanho (SRISANGA, 2015). Até mesmo McCabe delimitou uma faixa pequena (partículas com tamanho inferiores a $20\mu\text{m}$), sendo a limitação desse modelo confirmada por diversas pesquisas posteriores (CANNING; RANDOLPH, 1967) (WIERZBOWSKA, 2010) (SEN GUPTA; FARRELL, 2012). Atualmente, a dependência da taxa de crescimento do tamanho de partículas é considerada fato experimentalmente confirmado (MYERSON; GINDE, 2002) (BAJCINCA, 2012), sendo essas teorias propostas para expandir a lei ΔL de McCabe (CHEN, 2017). Os efeitos do crescimento dependente do tamanho em cristalizadores do tipo M.S.M.P.R foram teoricamente analisados por diversos autores, os quais propuseram diversos modelos, como os sumarizados abaixo:

(BRANSOM, 1960):

$$G(L) = aL^b \quad (\text{II.6.13})$$

(CANNING; RANDOLPH, 1967):

$$G(L) = G_a (1 + aL) \quad (\text{II.6.14})$$

(ABEGG; STEVENS; LARSON, 1968):

$$G(L) = G_a (1 + aL)^b \quad (\text{II.6.15})$$

(ROJKOWSKI, 1977):

$$G(L) = G_b - (G_b - G_a) \exp(-aL) \quad (\text{II.6.16})$$

(ROJKOWSKI, 1978):

$$G(L) = \frac{(G_a + aG_bL)}{(1 + aL)} \quad (\text{II.6.17})$$

(MYDLARZ; JONES, 1990):

$$G(L) = G_m [1 - \exp(-aL)] \quad (\text{II.6.18})$$

(MYDLARZ; JONES, 1993):

$$G(L) = G_m \{1 - \exp[-a(L + c)]\} \quad (\text{II.6.19})$$

Embora esses modelos tenham sido desenvolvidos décadas atrás, eles ainda possuem aplicação em pesquisas atuais como, por exemplo, nos trabalhos de Li (2009), Wierzbowska (2010), Chen (2017) e Zhang (2019). O modelo adotado por esse trabalho relaciona linearmente a taxa de crescimento de cristais de sulfato de potássio com o tamanho de cada partícula, por meio da equação (ANDRADE, 1974):

$$G(L) = G_{\infty} (a + bL) \quad (\text{II.6.20})$$

$$G_{\infty} = k_g \exp(k_1/T) s^{k_2} \quad (\text{II.6.21})$$

II.7 Teoria do Balanço Populacional

As cinéticas de cristalização (nucleação e crescimento) são altamente influenciadas pelos fenômenos de transferência de massa e calor, sendo necessário utilizar modelos de dinâmica de fluido computacional para descrever todas as nuances e complexidades desse processo. Em particular, modelos que combinam os fenômenos de transporte (balanços de momento, massa e energia) com os balanços de população são utilizados para projetar cristalizadores e condições de operação que possam ser otimizadas (OMAR; ROHANI, 2017).

Os processos modelados por uma equação de balanço populacional (EBP) são caracterizados pela presença de uma fase contínua e uma fase dispersa composta por corpos com uma distribuição de propriedade. Essas partículas (fluidas ou sólidas) podem possuir distribuição em características como tamanho, composição, entalpia, porosidade, etc. Os diferentes termos da EBP levam em conta que os corpos da população podem sofrer alterações em suas propriedades por conta de várias influências físicas. (SOLSVIK; JAKOBSEN, 2015).

A EBP utiliza a função de densidade definida em uma fase de espaço com o intuito de balancear a população dos corpos que possam evoluir por conta da influência das interações fase-partícula e partícula-partícula (SOLSVIK; JAKOBSEN, 2015). A forma dessas interações dependerá das propriedades presentes no sistema em questão, podendo ser discreta ou contínua, sendo este último tipo encontrado frequentemente em balanços populacionais, devido à natureza indefinida das variáveis presentes (RAMKRISHNA, 2000).

O estado da partícula será definido pelo conjunto de variáveis, as internas designadas \mathbf{x} , $\{\mathbf{x} \in \Omega_x\}$, e as externas \mathbf{r} , $\{\mathbf{r} \in \Omega_r\}$. As coordenadas internas são as propriedades escolhidas para representar a partícula (como - por exemplo - densidade, tamanho e raio) e as

coordenadas externas, geralmente, descrevem a localização espacial de seu centro de massa (RAMKRISHNA; SINGH, 2014). Apesar da distribuição de corpos na fase contínua ser randômica, tanto no espaço físico, quanto no espaço das coordenadas internas, normalmente, somente serão avaliadas grandes quantidades partículas, que possuirão comportamento determinístico, por conta das propriedades aleatórias das partículas individuais se cancelaram (RAMKRISHNA, 2000).

II.7.1 Número de densidade médio das partículas

As variáveis da fase contínua irão influenciar o comportamento das partículas e podem ser agrupadas em um vetor finito, definido como $\mathbf{Y}(\mathbf{r}, t) = \{Y_1(\mathbf{r}, t), Y_2(\mathbf{r}, t), \dots, Y_c(\mathbf{r}, t)\}$. Esse vetor será função somente das coordenadas externas \mathbf{r} e do tempo t , sendo sua evolução nesses espaços determinadas pelos fenômenos de transporte de massa e pela influência dos cristais (RAMKRISHNA, 2000). Por conta desta interação, as equações estão relacionadas com a distribuição densidade numéricas média de partículas na fase em particular, sendo definida por:

$$E[n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)] = f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t), \quad \{\mathbf{x} \in \Omega_x\}, \{\mathbf{r} \in \Omega_r\} \quad (\text{II.7.1})$$

O lado esquerdo está relacionado expectativa ou a média do número real de densidade $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$, enquanto o lado direito demonstra o número de densidade médio $f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$. A distribuição, $f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$, por ser uma função altamente suave, pode ser derivada sucessivamente quantas vezes forem necessárias. Com essa definição, podemos inferir que a quantidade média de partículas em um volume infinitesimal $dV_x dV_r$, considerando o estado da partícula como (\mathbf{x}, \mathbf{r}) , será $f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) dV_x dV_r$. Assim, o número total médio de partículas será:

$$N_T(t, \mathbf{Y}) = \int_{\Omega_x} dV_x \int_{\Omega_r} f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) dV_r \quad (\text{II.7.2})$$

Os termos dV_x e dV_r são medidas de volume infinitesimais no espaço de coordenadas internas e externas, respectivamente. Outras densidades, como a de volume ou massa, também podem ser definidas para a população de partículas, possuindo até mais relevância física por informarem a quantidade de dispersão na fase material. Entretanto, trabalhar com a densidade

numérica é mais prático, já que esta pode ser facilmente transformada na densidade de cada propriedade por meio da propriedade extensiva da partícula (RAMKRISHNA, 2000).

II.7.2 Taxa de mudança do vetor de estado de partículas

Os estados de partículas podem variar com o tempo, sendo prioritária na análise em questão mudanças suaves, as quais podem ser descritas por um vetor de campo. Essa matriz coluna pode ser definida tanto para coordenadas externas, referente ao movimento no espaço físico, quanto para coordenadas internas, relacionados ao movimento por meio do espaço abstrato da propriedade. Logo, $\dot{\mathbf{R}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ será definido como a velocidade nas coordenadas externas no espaço físico, e $\dot{\mathbf{X}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ será definido como a velocidade nas coordenadas internas no espaço da propriedade.

Os fluxos de número de partículas - o número de partículas em fluxo por unidade de tempo por unidade de área normal ao vetor velocidade - serão definidos por $f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \dot{\mathbf{R}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ para coordenadas externas e $f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \dot{\mathbf{X}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ para coordenadas internas.

II.7.3 Equação de Balanço Populacional

A equação do balanço populacional pode ser definida, utilizando as definições apresentadas, como (RAMKRISHNA, 2000) (DOS SANTOS, 2010):

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)}{\partial t} = -\nabla_r [\dot{\mathbf{R}} f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)] + \nabla_r \cdot [D_r \cdot (\nabla_r \cdot D_r^T f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t))] + H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \quad (\text{II.7.3})$$

Sendo:

- $\frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)}{\partial t}$, o termo de taxa de partículas presente no espaço das variáveis internas e externas ($\Omega_r \times \Omega_x$).
- $\nabla_r [\dot{\mathbf{R}} f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)]$, o termo de transporte convectivo gerado por conta de flutuações no componente de velocidade espacial.

- $\nabla_r \cdot [\mathbf{D}_r \cdot (\nabla_r \cdot \mathbf{D}_r^T f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t))]$, o termo de transporte difusivo gerado por conta da difusão das partículas por conta do movimento Browniano no espaço físico, considerando \mathbf{D}_r o seu coeficiente de difusão anisotrópico.

O termo $H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ é o termo de fonte composto por:

- $B(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$, o termo de taxa líquida de nascimento de partículas.
- $D(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$, o termo de taxa líquida de morte de partículas.
- $J(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$, o termo de taxa de nucleação.
- $G(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$, o termo de taxa de crescimento.

Como já foi mencionado anteriormente, núcleos secundários podem ser formado por ruptura, contato, atrito ou até pela adição direta de sementes. Entretanto a qualidade e quantidade de entendimento sobre as nuances dos diferentes mecanismos ainda não é satisfatório. Como consequência, os modelos de equações de balanço populacional atuais consideram a nucleação secundária, qualquer que seja o mecanismo, adicionando sua contribuição à taxa de nucleação primária. Essa soma é então utilizada como condição de contorno de tamanho zero para a distribuição de tamanho de partículas. Nesse caso, a taxa de nucleação secundária é definida por uma relação empírica que depende da quantidade de cristais em suspensão, no nível de supersaturação, e o grau de mistura. A taxa de nucleação secundária aumento com o aumento do valor desses três parâmetros. (BOSETTI; MAZZOTTI, 2019). Nesse trabalho utiliza-se a uma de taxa nucleação que considera fenômenos de nucleação primária e secundária em uma mesma equação.

Os termos relacionados ao nascimento e morte de partículas são acompanhados das letras ‘a’ e ‘b’, que indicam, respectivamente, agregação e quebra. Essa notação é utilizada para indicar a origem de cada termo ‘B’ e ‘D’, que estão relacionados, respectivamente, ao nascimento e morte de partículas. Com isso, o termo $H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ pode ser destrinchado em:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = B_a(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) - D_a(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) + B_b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) - D_b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) + J(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) + G(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \quad (\text{II.7.4})$$

A taxa de crescimento ‘G’ está relacionada ao fluxo das variáveis internas e é equivalente à:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = \nabla_x \cdot [\mathbf{D}_x \cdot (\nabla_x \cdot \mathbf{D}_x^T f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t))] - \nabla_x [\dot{\mathbf{X}} f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)] \quad (\text{II.7.5})$$

Sendo:

- $\nabla_x \cdot [\mathbf{D}_x \cdot (\nabla_x \cdot \mathbf{D}_x^T f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t))]$, o termo de transporte difusivo no espaço das variáveis internas, considerando \mathbf{D}_x o seu coeficiente de difusão anisotrópico.
- $\nabla_x [\dot{\mathbf{X}} f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)]$, o termo de transporte convectivo no espaço das variáveis internas.

A resposta físico-química do modelo é altamente complexa, porque diversos fenômenos agem simultaneamente, o que torna extremamente difícil de descrevê-los matematicamente, principalmente quando são considerados termos de agregação e quebra (JELDRES; FAWELL; FLORIO, 2018). Por conta disso, neste trabalho, os fenômenos relacionados à agregação e quebra não serão abordados, bem como são assumidas condições de mistura ideal, que faz com que a EBP seja reduzida a uma forma que somente considera os termos de nucleação e crescimento.

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)}{\partial t} = J(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) + G(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \quad (\text{II.7.6})$$

II.8 Método dos Momentos

Por conta da complexidade de resolução das EBP, existem diversas estratégias para resolvê-las, sendo a utilizada nesse trabalho o método dos momentos. Ao contrário da distribuição de partículas, os momentos são propriedade macroscópicas do sistema, relacionados a características específicas dos cristais. A expressão geral dos momentos pode ser definida, para uma distribuição de partículas, como:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} f(L) L^j dL$$

O momento de ordem zero é igual ao número total de partículas no intervalo definido:

$$N_T = \mu_0 = \int_0^{\infty} f(L) L^0 dL \quad (\text{II.8.1})$$

O momento de ordem um é o comprimento total específico ‘ L_t ’, possuindo mesmo valor igual à soma do comprimento de todos os cristais presentes no intervalo, por volume total do reator:

$$L_T = \mu_1 = \int_0^{\infty} f(L) L^1 dL \quad (\text{II.8.2})$$

O momento de ordem dois é proporcional à área total específica dos cristais:

$$A_T = k_A \mu_2 = k_A \int_0^{\infty} f(L) L^2 dL \quad (\text{II.8.3})$$

O momento de ordem três é proporcional ao volume total específico dos cristais no sistema:

$$V_T = k_V \mu_3 = k_V \int_0^{\infty} f(L) L^3 dL \quad (\text{II.8.4})$$

Os momentos da distribuição também podem ser escritos em uma formula geral:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} f(L) L^j dL \quad (\text{II.8.5})$$

Por meio das equações que definem os momentos com o balanço populacional, desenvolvemos quatro equações de momentos que compõe o modelo utilizado nesse trabalho.

II.9 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas (DTP) é fundamental para processos industriais que empregam uma etapa de cristalização, já que a DTP influencia subsequentes operações de *downstream*, como filtração e secagem, além de, no caso da indústria farmacêutica, afeta propriedades de seus produtos como dissolução e bioavaliabilidade (ABU BAKAR, 2009).

Com o intuito de analisar o tamanho de partículas, é empregada uma função de densidade de probabilidade do tipo log-normal, que, entre outras aplicações, possui espaço no tratamento estatístico de partículas de tamanho pequeno. Seu emprego nas análises de dimensão de materiais particulados na geologia e na indústria é bem documentado por Aitchison e Brown (1969).

A densidade de probabilidade é um tipo de função matemática que demonstra a possibilidade de ocorrência de diferentes resultados possível em um experimento. A distribuição log-normal é uma função de probabilidade de variáveis aleatórias, cujo logaritmo segue uma frequência de distribuição gaussiana (ASH 2008).

Considerando um valor qualquer de ‘a’, $\ln(x - a)$ possui uma distribuição com média μ e variância σ^2 , então x possui uma distribuição log-normal com os parâmetros a, μ e σ . No uso dessa função, é conveniente considerar $b = \exp(\mu)$, sendo b a média geométrica de $(x - a)$. Com essa igualdade, a, b e σ são, respectivamente, os parâmetros de localização, que formam a distribuição log-normal de três parâmetros, indicado pela função de densidade de probabilidade (ZIKIC; RISTIC; SHERWOOD, 1996):

$$f_x = \frac{1}{\sigma(x - a)\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{x - a}{b}\right)\right]^2\right\}, \quad x > 0 \quad (\text{II.9.1})$$

Nas análises desse trabalho foi utilizada a forma simplificada dessa distribuição com dois parâmetros, em que $a = 0$:

$$f_x = \frac{1}{\sigma(x - 0)\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{x - 0}{b}\right)\right]^2\right\}, \quad x > 0 \quad (\text{II.9.2})$$

Substituindo o valor de b e rearranjando a função:

$$\begin{aligned} f_x &= \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{x}{\exp(\mu)}\right)\right]^2\right\}, \quad x > 0 \\ f_x &= \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} [\ln(x) - \ln(\exp(\mu))]^2\right\}, \quad x > 0 \\ f_x &= \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} [\ln x - \mu]^2\right\}, \quad x > 0 \\ f_x &= \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad x > 0 \end{aligned} \quad (\text{II.9.3})$$

A Equação II.9.3 é a forma da função que o programa MATLAB® utiliza para realizar os cálculos de densidade de probabilidade log-normal, considerando:

- x , valores avaliados de diâmetro de partícula.
- μ , valor de média logarítmica.
- σ , desvio padrão dos valores logarítmicos.

A Figura II.10 descreve uma função log-normal de probabilidade de desvio padrão igual a 0,75 e média logarítmica igual a 1,50:

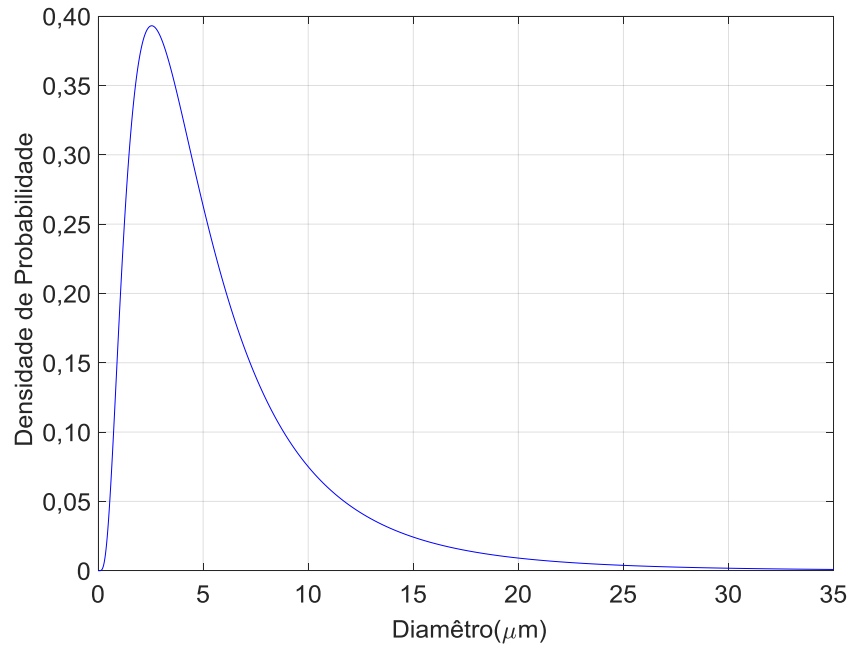


Figura II.10: Exemplo de distribuição log-normal de tamanho de partícula com $\sigma = 0,75$ e $\mu = 1,50$ gerada pelo programa MATLAB®.

As Figuras II.11 e II.12 abaixo mostram como as variações nos parâmetros desvio padrão e média logarítmica da distribuição log-normal podem ser variados a fim de gerar densidades de funções diferentes. A distribuição log-normal é aplicada para calcular as diferentes condições iniciais de sementes. Por meio da Equação II.9.3, pode-se variar os parâmetros μ e σ , com o intuito de gerar distintas distribuições de tamanho de cristal, que nos permite obter diferentes valores de momento de ordem zero, um, dois e três. Essas variáveis, então, são utilizadas como entrada no modelo de cristalização por resfriamento desse trabalho.

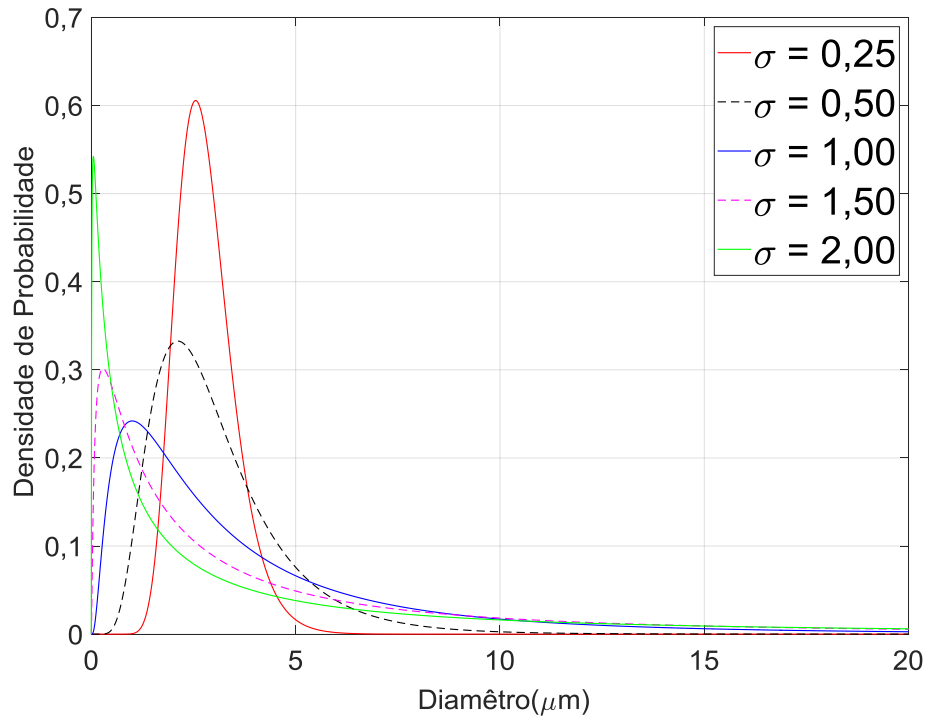


Figura II.11: Comparação de valores de desvio padrões em distribuições log-normais de tamanho de partícula para $\mu = 1,00$ gerada pelo programa MATLAB®.

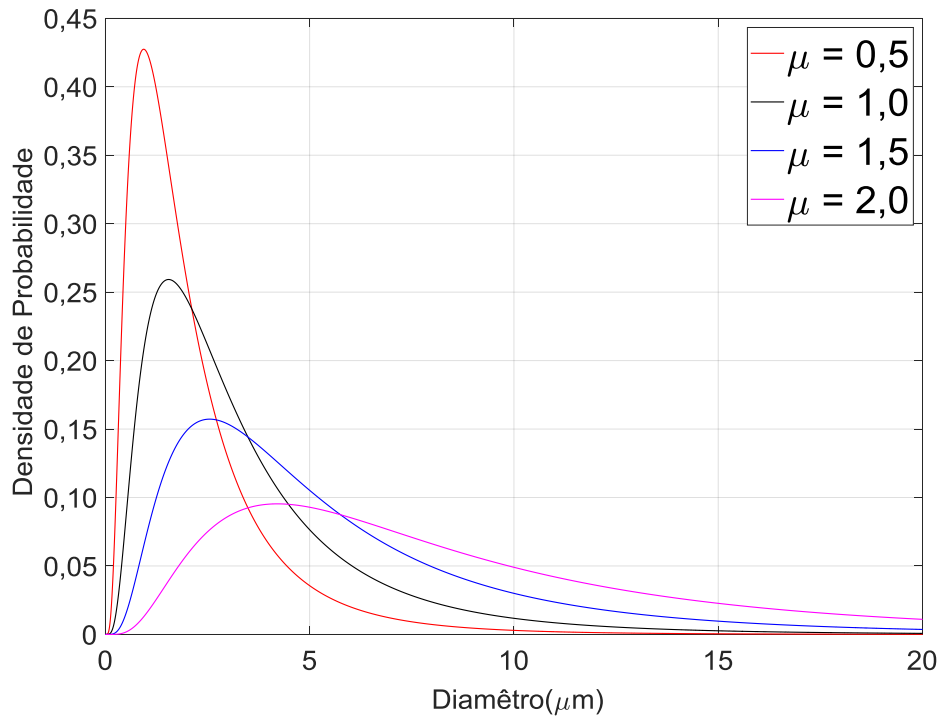


Figura II.12: Comparação de valores de média logarítmica em distribuições log-normais de tamanho de partícula para $\sigma = 0,75$ gerada pelo programa MATLAB®.

Capítulo III: Metodologia

Nesta seção, visa-se de estabelecer as condições de operação do processo de cristalização por resfriamento, além de reunir todas as equações expostas na revisão bibliográfica que compõe o modelo.

III.1 Resolução da EBP pelo método dos momentos

O método dos momentos envolve a conversão das equações do EBP em equações em função dos momentos do número de densidade. Por conta disso, o método resolve as EBP para os momentos, ao invés da distribuição de partículas, sendo suficiente em certas situações. Para o desenvolvimento em questão vamos considerar as seguintes hipóteses (ANDRADE, 1974):

- Mistura perfeita. Essa consideração nos permite afirmar que a concentração, a temperatura e a distribuição de tamanho dos cristais se mantem constantes em todo o volume do reator.
- O ‘nascimento’ e ‘morte’ de partículas proporcionadas pelos fenômenos de quebra e aglomeração são presumidos desprezíveis.
- Todos os cristais presentes no reator são assumidos possuir a mesma forma ou hábito.

A terceira hipótese permite definir ‘ L ’ como o comprimento característico dos cristais, ou seja, a menor dimensão de peneira que o cristal atravessa sem ser retido. Essa dimensão ‘ L ’ aumentará de tamanho de acordo com a taxa de crescimento do cristal ‘ G ’, sendo definido por:

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (\text{III.1.1})$$

A distribuição de tamanho por sua vez, se relacionará com a variável de tamanho por:

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} f(x, r, Y, t) dL \quad (\text{III.1.2})$$

Sendo:

- ΔN , número total de cristais por unidade de volume no reator que possuem tamanho entre $[L_1, L_2]$.
- $f(x, r, Y, t)$, densidade de população de partículas no reator.

Considerando o intervalo $[L_1, L_2]$ no reator de volume V , teremos associados aos tamanhos L_1 e L_2 , as densidades de partículas f_1 e f_2 , respectivamente e, por consequência, os crescimentos G_1 e G_2 . Considerando um tempo Δt , o crescimento contínuo das partículas causará com que um número de cristais alcance o tamanho definido pelo intervalo $[L_1, L_2]$, sendo esse igual à:

$$V f_1 G_1 \Delta t$$

O crescimento também causará uma determinada quantidade partículas, que antes possuíam tamanho no intervalo $[L_1, L_2]$, a ultrapassarem seu limite, sendo esse número:

$$V f_2 G_2 \Delta t$$

A quantidade total de partículas presente no sistema, por sua vez, pode ser escrito como:

$$\Delta V \Delta n \Delta L$$

O balanço dinâmico de população pode ser então escrito, para um sistema em batelada, como:

$$\text{Acumulação} = \text{Entrada} - \text{Saída} + F$$

$$\Delta V \Delta n \Delta L = V f_1 G_1 \Delta t - V f_2 G_2 \Delta t$$

$$(\Delta V \Delta n \Delta L = V f_1 G_1 \Delta t - V f_2 G_2 \Delta t) \div (\Delta L * \Delta t * V)$$

$$\frac{\Delta V \Delta n}{V \Delta t} = \frac{(f_1 G_1 - f_2 G_2)}{\Delta L}$$

Aplicando limite para ΔL e Δt tendendo a zero:

$$\frac{f}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} = 0$$

Como o processo em questão é um sistema em batelada com volume constante:

$$\frac{dV}{dt} = 0$$

Logo:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} = 0 \quad (\text{III.1.3})$$

A solução da equação acima necessita, primeiramente, das condições iniciais do balanço populacional e da taxa de crescimento dos cristais. Devido à densidade populacional se relacionar a cinética de nucleação de cristais, para determinar as condições iniciais do balanço populacional, é necessário uma equação para a taxa de nucleação dos cristais, definida como:

$$J = \left(\frac{dF}{dt} \right)_{L \rightarrow 0} = \frac{dF^\circ}{dt}$$

Utilizando a Equação III.1.1, temos:

$$G(0) = G^\circ = \left(\frac{dL}{dt} \right)_{L \rightarrow 0}$$

Por meio da Equação III.1.2, sendo essa considerada para a situação em que a densidade de população tende a zero, temos:

$$f^\circ = \left(\frac{dF}{dL} \right)_{L \rightarrow 0}$$

Utilizando a equação acima, pode-se reescrever a equação da nucleação, como:

$$J = \left(\frac{dF}{dL} \frac{dL}{dt} \right)_{L \rightarrow 0}$$

Substituindo os valores por f° e $G(0)$, resulta em:

$$J = f^\circ G(0) \quad (\text{III.1.4})$$

A equação do crescimento, por sua vez, é calculada por uma equação, utilizando a hipótese que ' $G(L)$ ' é linear em relação à ' L ':

$$G(L) = G^\circ(a + bL) \quad (\text{III.1.5})$$

III.1.1 Momento ordem zero

Por meio da derivação da Equação II.8.1, encontramos:

$$N_T = \mu_0 = \int_0^{\infty} f(L) L^0 dL$$
$$d\mu_0 = f(L) dL \quad (\text{III.1.6})$$

Com isso, multiplicamos a Equação III.1.3 por dL e integramos:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} = 0$$
$$\int \partial f \frac{dL}{\partial t} + \int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} dL = 0$$
$$f(L) \frac{dL}{dt} + [G(\infty)f(\infty) - G(0)f^0] = 0$$

Como número de partículas com tamanho infinito é igual à zero, temos:

$$f(L) \frac{dL}{dt} - G(0)f^0 = 0$$

Utilizando as Equações III.1.4 e III.1.6 para substituir os termos $G(0)f^0$ e $f(L)dL$, respectivamente, encontra-se:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = J \quad (\text{III.1.7})$$

III.1.2 Momentos de ordens superiores à zero

Por meio da derivação da Equação II.8.5, encontramos:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} f(L) L^j dL$$
$$d\mu_j = f(L) L^j dL$$

Com isso, multiplicamos a Equação III.1.3, por $L^j dL$ e integramos:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} &= 0 \\ \int \partial f \frac{L^j dL}{\partial t} + \int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} L^j dL &= 0 \\ f(L) \frac{L^j dL}{\partial t} + \int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} L^j dL &= 0\end{aligned}$$

Substituindo $f(L)LdL$, pelo momento de ordem 'j', encontramos:

$$\frac{d\mu_j}{dt} + \int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} L^j dL = 0 \quad (\text{III.1.8})$$

O segundo termo da equação acima pode ser desenvolvido utilizando integração por partes:

$$\int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} L^j dL = [(Gf)L^j]_0^\infty - \int jL^{(j-1)}(Gf) dL$$

No caso em que L é igual à zero, $(Gf)L$ será igual à zero. No caso que L seja infinito, o número de partículas de tamanho infinito é igual à zero, logo $(Gf)L^j$ será igual à zero, logo:

$$\int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} L^j dL = - \int_0^\infty jL^{(j-1)}(Gf) dL$$

Considerando a Equação III.1.5, teremos:

$$\begin{aligned}G(L) &= G^\circ(a + bL) \\ \int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} LdL &= -jG^\circ \left[a \left(\int_0^\infty fL^{(j-1)} dL \right) + b \left(\int_0^\infty fL^j dL \right) \right]\end{aligned}$$

Os termos que multiplicam as constantes a e b podem ser substituídos, respectivamente pelo momento de ordem 'j-1' e pelo momento de ordem 'j':

$$\int \frac{\partial(Gf)}{\partial L} LdL = -jG^\circ(a\mu_{(j-1)} + b\mu_j)$$

Substituindo a equação acima na Equação II.8.10, encontramos:

$$\frac{d\mu_j}{dt} = jG^\circ(a\mu_{(j-1)} + b\mu_j)$$

Com isso podemos desenvolver a equação para momentos de ordem um a três:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G^\circ(a\mu_0 + b\mu_1) \quad (\text{III.1.9})$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G^\circ(a\mu_1 + b\mu_2) \quad (\text{III.1.10})$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G^\circ(a\mu_2 + b\mu_3) \quad (\text{III.1.11})$$

III.1.3 Balanço de massa

O balanço de massa do sistema de cristalização por resfriamento em batelada é definido pela soma do balanço de massa de soluto em solução com o balanço de massa de cristal formado. As hipóteses utilizadas são:

- Condição de mistura perfeita
- Volume do reator permanece constante durante todo o processo
- A transferência de massa oriunda ao crescimento dos cristais formados é muito maior que a relacionada ao fenômeno de nucleação

Por conta disso, teremos:

$$\textit{Acumulação} = \textit{Entrada} - \textit{Saída} + \textit{Fonte}$$

Como o processo em questão é em batelada:

$$\textit{Acumulação} = \textit{Fonte}$$

Considerando a primeira hipótese:

$$\textit{Acumulação} = \frac{d(VC)}{dt} = \frac{VdC}{dt} + C \frac{dV}{dt}$$

Por conta da segunda hipótese:

$$\frac{d(VC)}{dt} = \frac{VdC}{dt} \quad (\text{III.1.12})$$

A terceira hipótese nos permite definir o termo de fonte como:

$$\textit{Fonte} = -(\textit{Taxa de cristal formados por unidade de volume})$$

$$\textit{Fonte} = -(\textit{Taxa de crescimento sup. de cristais por unidade de volume})$$

$$Fonte = -\frac{V}{2}\rho_c k_A \int_0^{\infty} n(L)G(L)L^2 dL$$

Substitui-se $G(L)$ pela Equação II.8.5:

$$G(L) = G^0(a + bL)$$

$$Fonte = -\frac{V}{2}\rho_c k_A \int_0^{\infty} f(L)G^0(a + bL)L^2 dL$$

Utilizando a equação de momento de terceira ordem, encontramos:

$$Fonte = -\frac{V}{2}\rho_c k_A G^0(a\mu_2 + b\mu_3) \quad (\text{III.1.13})$$

Unindo as Equações III.1.12 e III.1.13, obtemos o equação final do balanço de massa:

$$\frac{VdC}{dt} = -\frac{V}{2}\rho_c k_A G^0(a\mu_2 + b\mu_3)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2}\rho_c k_A G^0(a\mu_2 + b\mu_3) \quad (\text{III.1.14})$$

III.2 Sulfato de potássio

O sulfato de potássio foi selecionado como a substância química a ser cristalizada no processo. Esse composto químico foi escolhido pelo fato de que se trata de um sal bem comportado, com cinéticas de nucleação e crescimento de seus cristais bem estabelecidas na literatura.

III.2.1 Solubilidade do Sulfato de Potássio

A Equação III.2.1 representa a correlação de variação quadrática de solubilidade em g/L do K_2SO_4 em água com a temperatura em K desenvolvida por dados de solubilidade do handbook de Perry (1963) (ANDRADE, 1974):

$$C_{eq}(T) = -686,2686 + 3,579465 * T - 0,002928737 * T^2 \quad (\text{III.2.1})$$

III.2.2 Cinética de Nucleação do sulfato de potássio

No trabalho realizado, as cinéticas de nucleação utilizadas foram determinadas em experimentos de Randolph e Rajagopal (1970) e Randolph e Cise (1972), onde são determinados experimentalmente parâmetros relativos ao processo de cristalização do sulfato de potássio. A cinética de nucleação é expressa por:

$$J = k_a \exp\left(\frac{k_b}{T}\right) s^{k_c} \mu_3^{k_d} \quad (\text{III.2.2})$$

Em que:

- s , supersaturação em g/L , definida como $s = C_0 - C_{eq}$
- C_0 , concentração da solução em g/L
- C_{eq} , concentração de equilíbrio em g/L
- T , temperatura em K
- μ_3 , momento de ordem três $n^\circ - cm^3/cm^3 vol. ativo$
- J , taxa de nucleação em $n^\circ/cm^3 min$

Os valores numéricos das constantes são:

$$k_a = 1,2772 * 10^{-6} L/(min \times cm^3 \times g)$$

$$k_b = 8536,0 K$$

$$k_c = 0,786$$

$$k_d = 0,849$$

A Equação III.2.2 exprime a nucleação primária por meio do termo de supersaturação 's' e a nucleação secundária, impulsionada pelos cristais já formados, pelo termo ' μ_3 ' (ANDRADE, 1974).

III.2.3 Cinética de Crescimento do sulfato de potássio

A cinética de crescimento do sulfato de potássio é altamente dependente do tamanho de partícula L . Por conta dessa característica, é possível considerar uma aproximação linear realizada na Equação II.6.20 como satisfatória, desde que os tamanho de L estejam entre 0 e $750 \mu m$. O modelo adotado por esse trabalho relaciona linearmente a taxa de crescimento de

cristais de sulfato de potássio com o tamanho de cada partícula, por meio da equação (ANDRADE, 1974):

$$G(L) = G_{\infty} (a + bL) \quad (\text{II.6.20})$$

$$G_{\infty} = k_g \exp(k_1/T) s^{k_2} \quad (\text{II.6.21})$$

Em que:

- s , supersaturação em g/L , definida como $C - C_{eq}$
- T , temperatura em K
- G , taxa de crescimento de partícula em $\mu m/min$
- G_{∞} , parâmetro de taxa de cristalização máxima, extrapolado para cristais de tamanho infinito.

Os valores numéricos das constantes são:

$$a = 0,5523693$$

$$b = 5,413222 \mu m^{-1}$$

$$k_g = 57,8967 \mu m \cdot L/min \cdot g$$

$$k_1 = -4390,0 K$$

$$k_2 = 0,987$$

A Equação III.1.5 é diretamente comparável com a Equação II.6.20:

$$G(L) = G^{\circ}(a + bL)$$

$$G(L) = G_{\infty} (a + bL)$$

Portanto:

$$G^{\circ} = G_{\infty}$$

III.3 Modelo Matemático

As Equações III.1.7, III.1.9, III.1.10, III.1.11, III.1.14 compõe o modelo desenvolvido pelo método dos momentos.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = J$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G_\infty(a\mu_0 + b\mu_1)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G_\infty(a\mu_1 + b\mu_2)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G_\infty(a\mu_2 + b\mu_3)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2}\rho_c k_A G_\infty(a\mu_2 + b\mu_3)$$

As equações e valores de parâmetros relacionados à saturação, cinética de nucleação e crescimento se encontram sumarizadas na Tabela III.1 abaixo.

Tabela III.1: Equações e parâmetros utilizados no modelo de cristalização por resfriamento

Supersaturação	$s = C - A - B * T - D * T^2$	III.2.1	$A = -686,2686$ $B = 3,579465$ $D = -0,0029287$
Cinética de Nucleação	$J = k_a \exp\left(\frac{k_b}{T}\right) s^{k_c} \mu_3^{k_d}$	III.2.2	$k_a = 1,2772 * 10^{-6}$ $k_b = 8536,0$ $k_c = 0,786$ $k_d = 0,849$
Cinética de Crescimento	$G(L) = G_\infty (a + bL)$	II.6.20	$a = 0,5523693$ $b = 5,413222$
	$G_\infty = k_g \exp(k_1/T) s^{k_2}$	II.6.21	$k_g = 57,8967$ $k_1 = -4390,0$ $k_2 = 0,987$

Entretanto, é necessário realizar a adimensionalização das variáveis do modelo antes de sua aplicação na ferramenta computacional MATLAB®. As equações são adimensionadas utilizando as seguintes relações:

$$M_0 = \frac{\mu_0}{\mu_{0r}}, \quad M_1 = \frac{\mu_1}{\mu_{1r}}, \quad M_2 = \frac{\mu_2}{\mu_{2r}}, \quad M_3 = \frac{\mu_3}{\mu_{3r}}, \quad X = \frac{C}{C_r}, \quad \tau = \frac{t}{t_r}$$

As variáveis do tipo momento de referência foram calculadas considerando uma DTP com $\mu = 1,5079$, $\sigma = 0,75$ e número de partículas igual a $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$, enquanto para a concentração de referência foi utilizado o valor de saturação do sulfato de potássio a $303,15 \text{ K}$ calculado por meio da Equação III.2.1:

$$\mu_{0,r} = 100000 \text{ n}^\circ / \text{cm}^3 \text{ vol. ativo}$$

$$\mu_{1,r} = 50 \text{ n}^\circ \text{ cm} / \text{cm}^3 \text{ vol. ativo}$$

$$\mu_{2,r} = 4,3876 * 10^{-2} \text{ n}^\circ \text{ cm}^2 / \text{cm}^3 \text{ vol. ativo}$$

$$\mu_{3,r} = 6,7573 * 10^{-5} \text{ n}^\circ \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ vol. ativo}$$

$$C_r = 0,1297 \text{ g/L}$$

A variável de tempo de referência foi definida como igual a 20 min por experimentação, sendo esse valor escolhido de forma a minimizar erros de integração relacionados ao comando ode23s do programa MATLAB®. Com essas definições, é possível transformar as equações do modelo para sua forma adimensional.

$$\frac{dM_0}{d\tau} = \left(\frac{t_r}{\mu_{0,r}} \right) k_a \exp\left(\frac{k_b}{T}\right) s^{k_c} (\mu_{3,r} M_3)^{k_d} \quad (\text{III.3.1})$$

$$\frac{dM_1}{d\tau} = \left(\frac{t_r}{\mu_{1,r}} \right) [k_g \exp(k_1/T) s^{k_2} (a\mu_{0,r} M_0 + b\mu_{1,r} M_1)] \quad (\text{III.3.2})$$

$$\frac{dM_2}{d\tau} = \left(\frac{t_r}{\mu_{2,r}} \right) [2k_g \exp(k_1/T) s^{k_2} (a\mu_{1,r} M_1 + b\mu_{2,r} M_2)] \quad (\text{III.3.3})$$

$$\frac{dM_3}{d\tau} = \left(\frac{t_r}{\mu_{3,r}} \right) [3k_g \exp(k_1/T) s^{k_2} (a\mu_{2,r} M_2 + b\mu_{3,r} M_3)] \quad (\text{III.3.4})$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \left(\frac{t_r}{C_r} \right) \left[-\frac{1}{2} \rho_c k_A k_g \exp(k_1/T) s^{k_2} (a\mu_{2,r} M_2 + b\mu_{3,r} M_3) \right] \quad (\text{III.3.5})$$

As variáveis de saída do sistema de equações diferenciais são as próprias equações de entradas (momento de ordem zero, um, dois, três e a concentração do sulfato de potássio).

III.4 Parâmetros de Semeadura

Os processos realizados nesse trabalho sempre são iniciados com a presença de sementes, sendo que diferentes parâmetros de semeadura originam diferentes DTP que resultam em diferentes valores de variáveis do tipo momento. Por conta disso, as análises realizadas na Seção IV.1 visam variar esses parâmetros individualmente, com o intuito de observar como cada parâmetro afeta os fenômenos de nucleação, crescimento e o processo de cristalização por resfriamento em geral. Os parâmetros são:

- Momento de ordem zero com valores iguais a 10^4 , 10^5 e 10^6 n°/cm^3 .

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} f(L)L^0 dL$$

- Desvio padrão da DTP com valores iguais a 0,25, 0,75 e 1,25.

$$f_x = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad x > 0$$

- Diâmetro médio inicial de partícula com valores iguais a 1, 5 e 10 μm .

$$d_m = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\int_0^{\infty} f(L)L^1 dL}{\int_0^{\infty} f(L)L^0 dL}$$

Ao variar esses parâmetros geram-se diferentes funções de densidade de partícula, como pode ser observado nas Figuras III.1 e III.2:

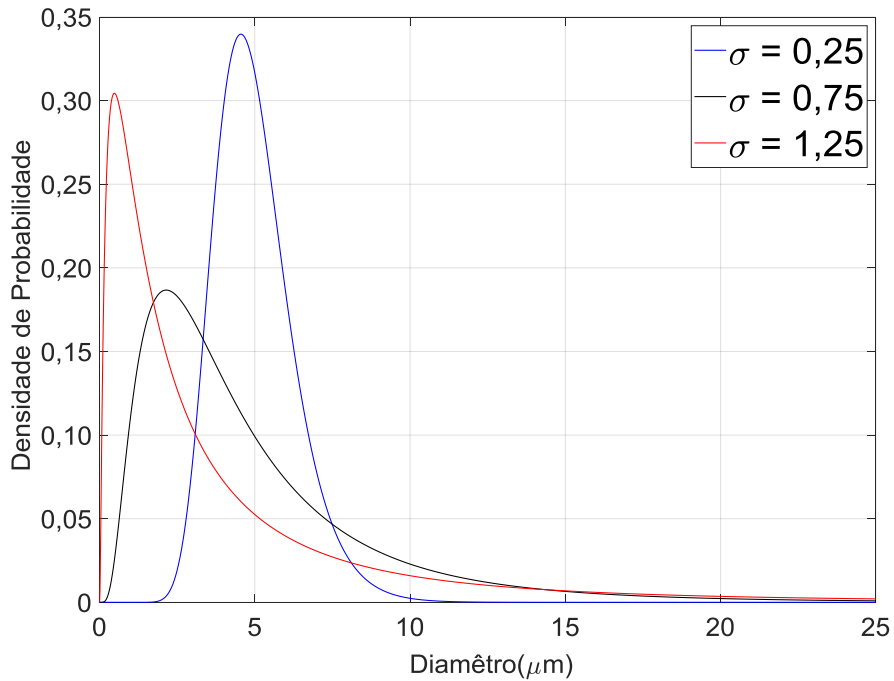


Figura III.1: Comparação em relação ao desvio padrão de funções de distribuições de tamanho de partícula com diâmetro médio igual a $5\mu\text{m}$ e número total de partículas igual a $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ gerada pelo programa MATLAB®.

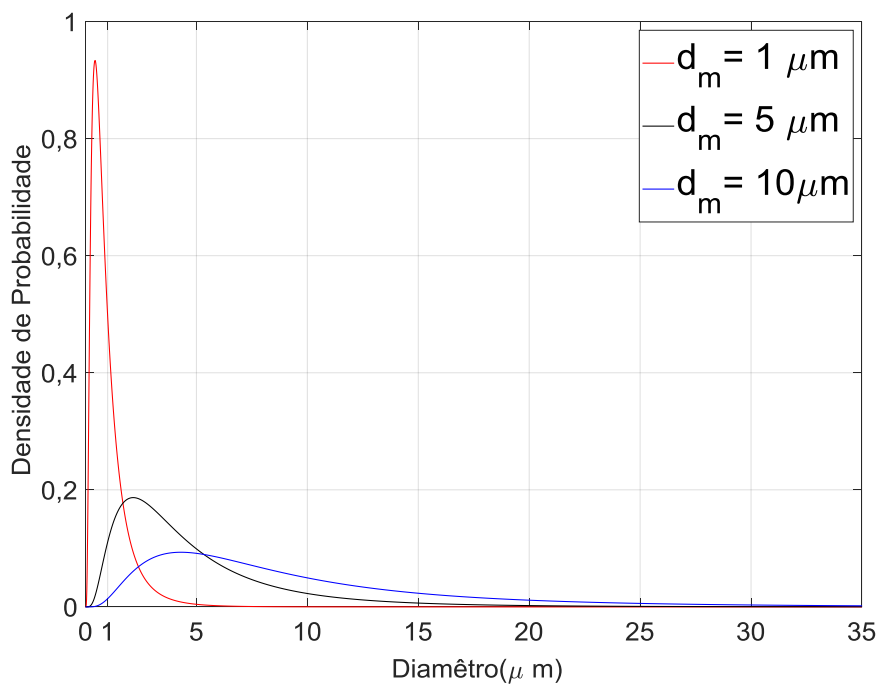


Figura III.2: Comparação em relação ao diâmetro médio inicial de funções de distribuições de tamanho de partícula com desvio padrão igual a 0,75 e número total de partículas igual a $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ gerada pelo programa MATLAB®.

As diferentes funções de densidades de partícula são integradas na Equação II.8.5, com valores de j de zero a três:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} f(L) L^j dL$$

Com isso, são gerados valores de momentos de ordem zero a momento de ordem três, que serviram como diferentes variáveis de entrada utilizadas nas análises desse trabalho.

III.5 Softwares e Bibliotecas

As equações do modelo na forma adimensional desenvolvidas na Seção III.3 são resolvidas utilizando uma função do tipo `solver` do programa MATLAB®. Os comandos ‘`ode45`’ e ‘`ode15`’ foram experimentados, porém apresentaram erros de integração. O comando ‘`ode23s`’ mostrou-se mais adequado para a resolução das equações não lineares do modelo com a aplicação de uma rampa de temperatura. As funções de distribuições de tamanho de partículas são calculadas utilizando o comando ‘`lognpdf`’. Todos os gráficos do Capítulo IV foram gerados com o auxílio do programa MATLAB®.

III.6 Simulações Realizadas

As simulações realizadas têm o intuito de identificar como diferentes condições de processo afetam a cristalização por resfriamento. As simulações estão divididas em: Seção IV.1, onde são variados individualmente parâmetros relativos à sementeira do processo, mantendo a mesma concentração inicial e perfil de temperatura; Seção IV.2, onde se aplica três diferentes perfis de temperatura no processo, considerando mesmos valores de concentração e sementeira inicial; e Seção IV.3, onde são simulados três processos cada um com concentração inicial de sulfato de potássio diferente, mantendo a mesma condição de sementeira inicial e perfil de temperatura. A Seção IV.1, por sua vez, é separada em três: a Seção IV.1.1, onde se realiza três simulações considerando valores iniciais diferentes de momento de ordem zero, a Seção IV.1.2, onde se realiza três simulações considerando valores iniciais diferentes de desvio padrão da DTP, e a Seção IV.1.3, onde se realiza três simulações considerando valores iniciais diferentes de diâmetro médio de partícula. Em cada seção definida estão presentes gráficos relativos à concentração, supersaturação, momento de ordem zero, momento de ordem três e diâmetro médio de partícula.

Capítulo IV: Resultados e Discussão

IV.1 Simulações com diferentes sementeiras iniciais

O modelo desenvolvido sempre é iniciado na presença de sementes, que estão presentes na simulação desde o tempo igual a zero. O objetivo das Seções IV.1.1, IV.1.2 e IV.1.3 é realizar simulações considerando condições de sementeiras iniciais distintas. Para isso, foram selecionados três parâmetros de sementeira a serem variados individualmente em cada seção. Os parâmetros são:

- Momento de ordem zero com valores iguais a 10^4 , 10^5 e 10^6 n°/cm^3

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} f(L)L^0 dL$$

- Desvio padrão da DTP com valores iguais a 0,25, 0,75 e 1,25.

$$f_x = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad x > 0$$

- Diâmetro médio inicial de partícula com valores iguais a 1, 5 e 10 μm .

$$d_m = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\int_0^{\infty} f(L)L^1 dL}{\int_0^{\infty} f(L)L^0 dL}$$

Por meio da variação desses parâmetros é possível encontrar diferentes valores de distribuições de densidade numérica de partículas, $f(L)$, que, ao serem integradas pela Equação II.8.5, resultam em valores de variáveis de entrada do tipo momento a ser utilizado nessas seções;

$$\mu_j = \int_0^{\infty} f(L)L^j dL$$

O perfil de temperatura realizado no processo de cristalização por resfriamento das Seções IV.1.1, IV.1.2 e IV.1.3 se encontra plotado no gráfico de temperatura (K) por tempo (min) da Figura IV.1.1 abaixo.

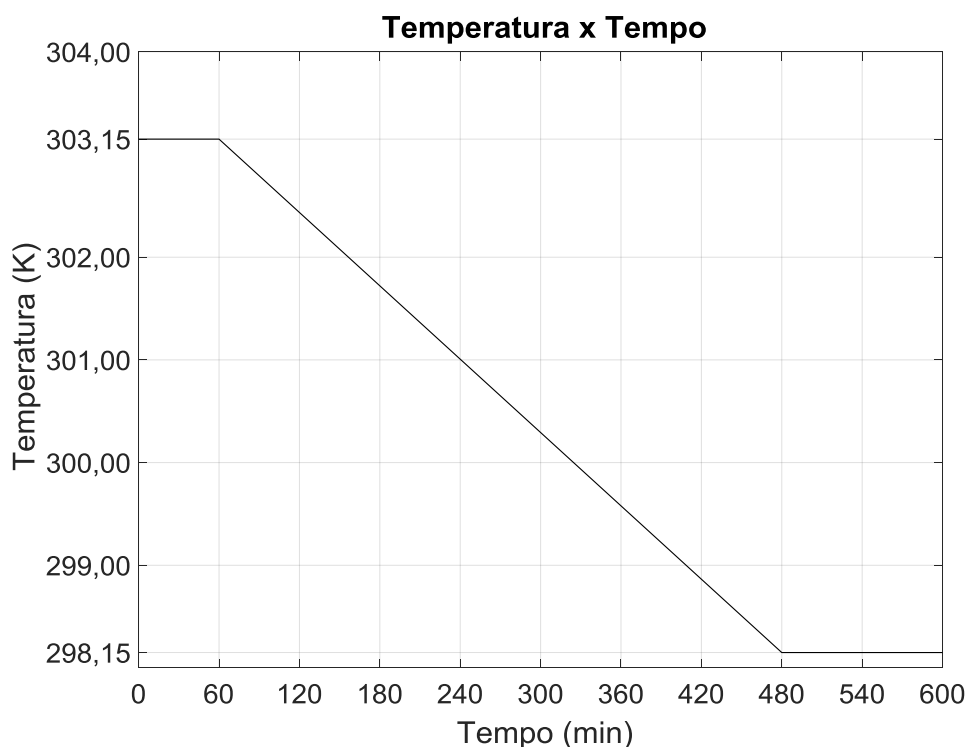


Figura IV.1.1: Perfil de temperatura adotado nas simulações de cristalização por resfriamento das Seções IV.1.1, IV.1.2 e IV.1.3

A temperatura inicial do reator é de 303,15 K, sendo que, no tempo igual 60 min, inicia-se o resfriamento. A diminuição de temperatura ocorre por 420 min, considerando dT/dt constante e igual a $-0,01190 K/min$. No tempo igual a 480 min, o resfriamento cessa e a temperatura se mantém com valor igual 298,15 K até o fim da simulação no tempo igual a 600 min. No total, o reator sofre uma diminuição de temperatura igual a 5 K durante um período de tempo igual a 420 min.

IV.1.1 Simulações variando o número inicial de partículas

A simulação realizada nesta Seção tem como objetivo avaliar como o número inicial de sementes afeta os fenômenos de nucleação e o crescimento do processo apresentado. Os valores dos parâmetros escolhidos para estudo foram 10^4 , 10^5 e $10^6 n^\circ/cm^3$, sendo estes representados em cada gráfico, respectivamente, por curvas vermelha, preta e azul. Os parâmetros utilizados estão sumarizados na Tabela IV.1.1.1.

Tabela IV.1.1.1: Parâmetros utilizados na análise da influência do número de partículas sobre o processo

Número de partículas (n°/cm^3)	Desvio padrão	Diâmetro médio (μm)
10^4	0,75	5
10^5	0,75	5
10^6	0,75	5

Com as condições de semeadura inicial estabelecidas, utilizou-se a Equação II.8.5 para gerar as variáveis do tipo momento relativa a cada respectiva DTP. As variáveis de entrada utilizadas estão sumarizadas na Tabela IV.1.2.

Tabela IV.1.1.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.1.1

	$\mu_0 = 10^4 n^\circ/cm^3$	$\mu_0 = 10^5 n^\circ/cm^3$	$\mu_0 = 10^6 n^\circ/cm^3$
$\mu_0(n^\circ/cm^3)$	10^4	10^5	10^6
$\mu_1(n^\circ cm/cm^3)$	5	50	500
$\mu_2(n^\circ cm^2/cm^3)$	$4,39 * 10^{-3}$	$4,38 * 10^{-2}$	$4,39 * 10^{-1}$
$\mu_3(n^\circ cm^3/cm^3)$	$6,757 * 10^{-6}$	$6,757 * 10^{-5}$	$6,757 * 10^{-4}$
$C (g/L)$	0,1297	0,1297	0,1297

IV.1.1.1 Análise de concentração e supersaturação

Os gráficos das Figuras IV.1.1.1 e IV.1.1.2 visam comparar, respectivamente, valores de concentrações e supersaturação em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no número de partículas iniciais influenciam nessas variáveis durante a cristalização por resfriamento. As Figuras IV.1.1.1 e IV.1.1.2 mostram três curvas de valor de concentração e supersaturação, ambos em g/L , de sulfato de potássio em função do tempo em minutos no decorrer do processo de cristalização.

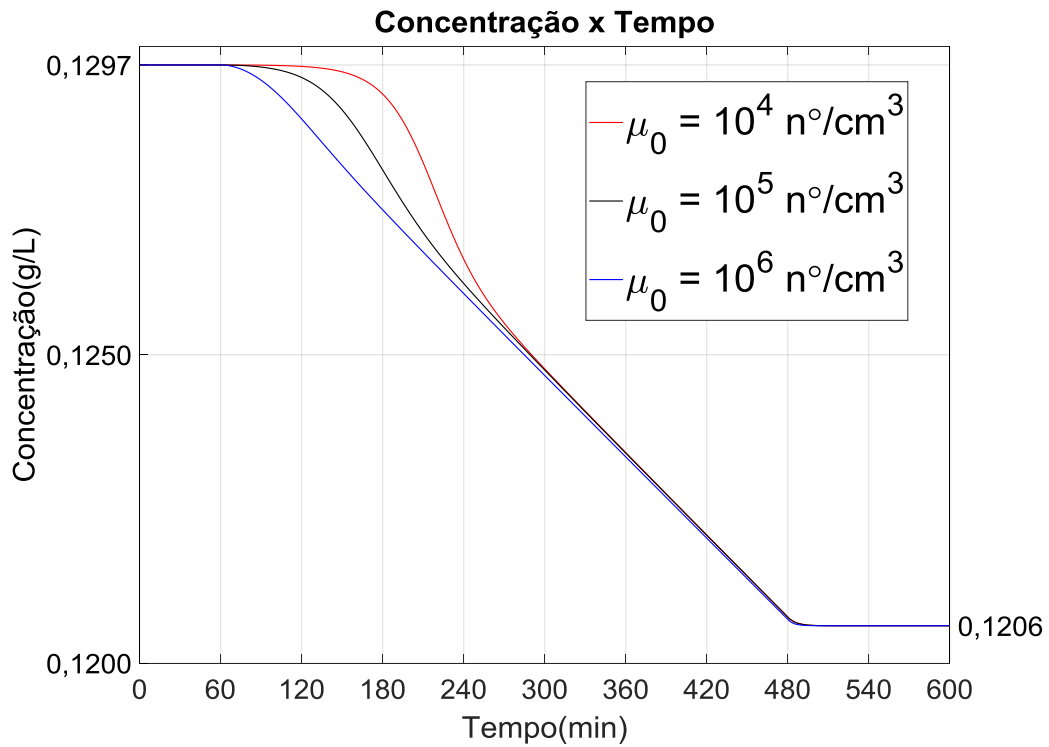


Figura IV.1.1.1: Comparação da concentração durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$

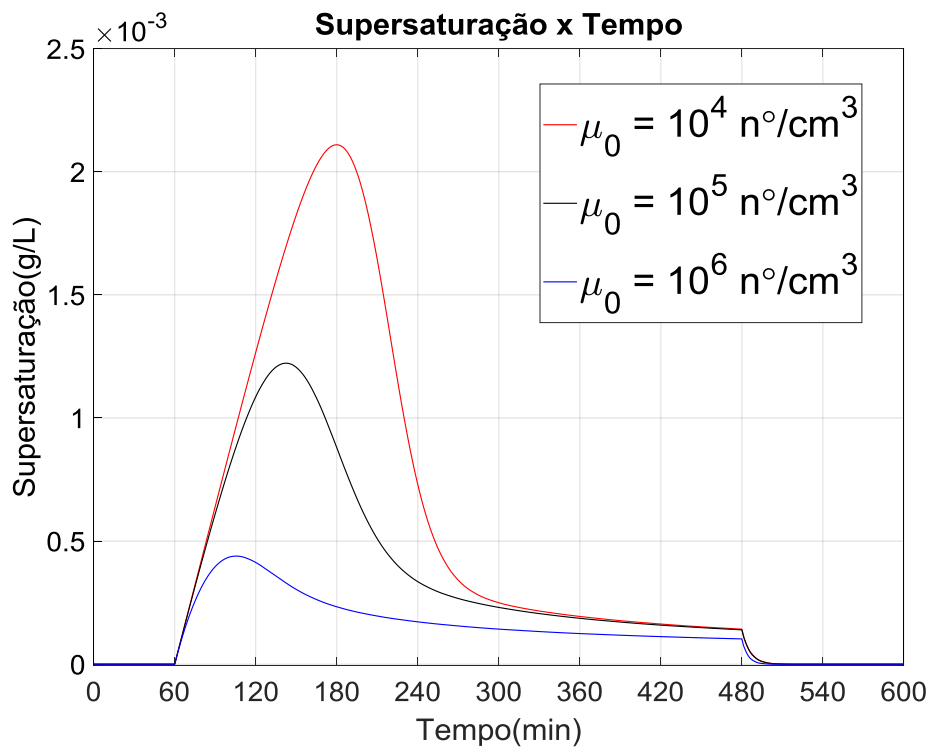


Figura IV.1.1.2: Comparação da saturação durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$

O valor inicial de concentração em todas as curvas, na Figura IV.1.1.1, é igual a $0,1297 \text{ g/L}$. Enquanto isso, o valor inicial de saturação em todas as curvas é igual à zero, pois a simulação se encontra inicialmente no nível de saturação do sulfato de potássio a $303,15 \text{ K}$,

conforme a Equação III.2.1. No tempo igual a 60 min, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, a diminuição da concentração de sulfato de potássio. Pode-se notar na Figura IV.1.1.1 que a diminuição da concentração do tempo 60 min até aproximadamente o tempo 270 min, ocorre de forma mais acentuada em valores maiores μ_0 . Pode-se inferir que a derivada da concentração nesse intervalo de tempo possui maior valor absoluto em processos com maior número inicial de partículas. Isso ocorre, pois a derivada dC/dt depende de μ_2 e μ_3 (Equação III.3.5), sendo que esses valores variam de forma diretamente proporcional ao μ_0 , como pode ser observado na Tabela IV.1.1.2. Por conta disso, a curva de parâmetro $\mu_0 = 10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ possui o maior valor absoluto inicial de derivada de concentração, enquanto a curva de parâmetro $\mu_0 = 10^4 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ possui o menor. Entretanto, observa-se na Figura IV.1.1.1 que, a partir do tempo 270 min, as curvas adquirem caráter similar, além de possuírem mesmo valor final da concentração. Esse comportamento mostra que as três curvas de concentração de sulfato de potássio, independentemente do número inicial de partículas, tendem a um mesmo equilíbrio, indicando que o modelo se encontra adequado. Tal análise é corroborada pelo gráfico da Figura IV.1.1.2, onde se observa que a supersaturação é consumida pelo processo de cristalização de forma mais intensa, nos primeiros momentos, em valores maiores de parâmetro μ_0 . O gráfico também mostra que os valores de saturação se aproximam por volta do tempo igual a 300 min.

IV.1.1.2 Análise do momento de ordem zero

O gráfico da Figura IV.1.1.3 visa comparar valores de momento de ordem zero em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no número de partículas iniciais afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.1.3 mostra três curvas de valor de μ_0 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

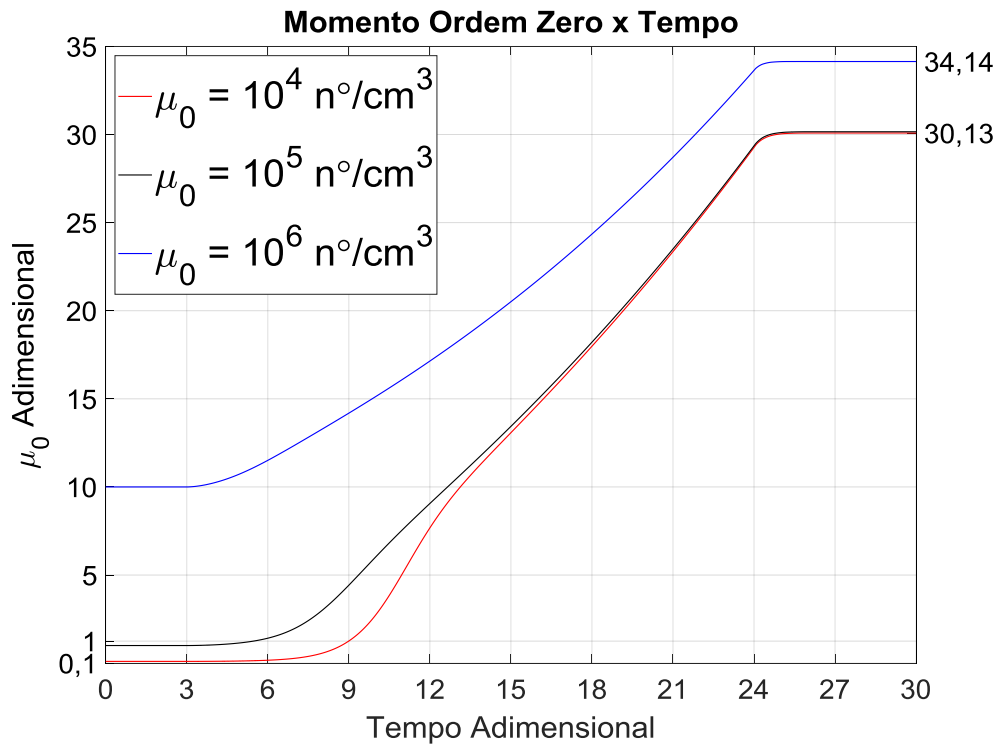


Figura IV.1.1.3: Comparação do momento de ordem zero instantâneo durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem zero.

Primeiramente, pode-se observar que, as curvas relativas aos parâmetros iguais a 10^4 e $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ partículas possuem valores iniciais distintos, porém se assemelham por volta do tempo adimensional igual a 15 (ou 300 min), enquanto a curva de parâmetros μ_0 igual $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ se mantém com valores superiores as outras curvas durante toda a simulação.

Por outro lado, vale notar que as curvas possuem valores iniciais de μ_0 em ordem de grandeza diferentes (0,1, 1 e 10), porém convergem para números na mesma ordem de grandeza (30,13 e 34,14). Esse comportamento indica que mesmo possuindo condições iniciais distintas, o processo tende a um mesmo equilíbrio.

IV.1.1.3 Análise do momento de ordem três

O gráfico da Figura IV.1.1.4 visa comparar valores de momento de ordem três em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no número de partículas iniciais afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A

Figura IV.1.1.4 mostra três curvas de valor de μ_3 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

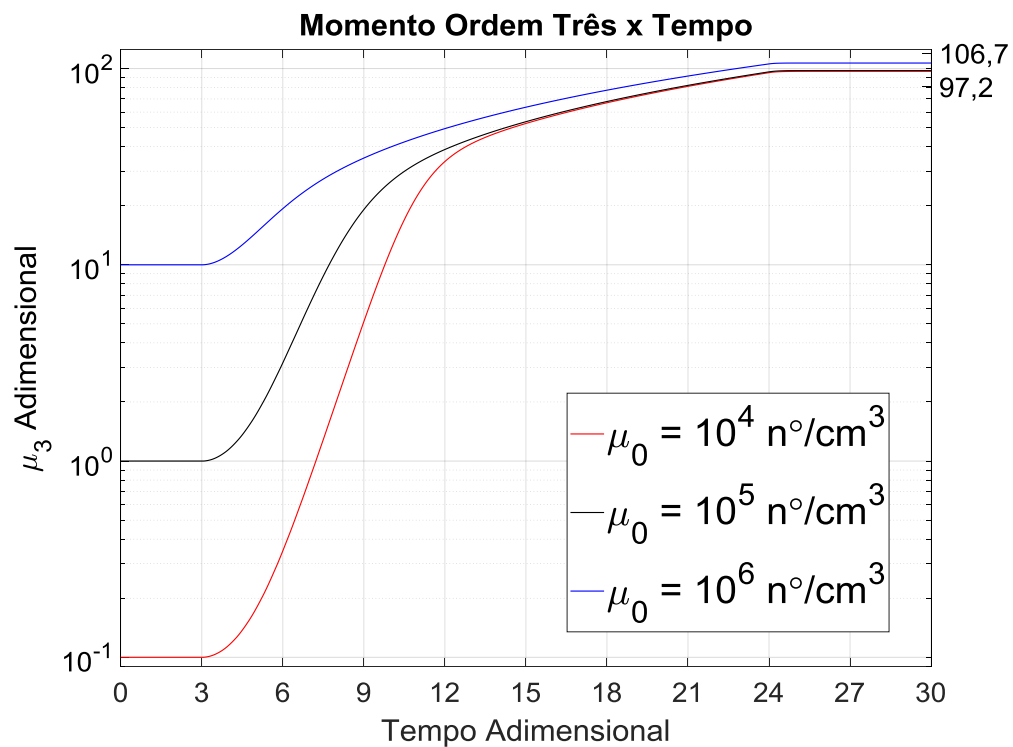


Figura IV.1.1.4: Comparação do momento de ordem três durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem três.

Pode-se observar na Figura IV.1.1.4 que os momentos de ordem três nas curvas tendem a números finais similares, apesar de possuírem valores iniciais em diferentes ordens de grandeza, assim como foi observado na análise do momento de ordem zero na seção IV.1.1.2. Essa correlação entre os gráficos de momento de ordem zero e ordem três ocorre porque todos os momentos estão conectados diretamente. Por conta disso, um aumento no μ_0 , produz um aumento no μ_1 , μ_2 e μ_3 como pode ser observado nas Equações III.3.2, III.3.3, III.3.4. O aumento do momento de ordem três, por sua vez, intensifica o fenômeno de nucleação, acarretando um aumento no μ_0 (Equação III.3.1).

IV.1.1.4 Análise do diâmetro médio de partícula

O gráfico da Figura IV.1.1.5 visa comparar valores de diâmetro médio (μm) de partícula em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no número de partículas iniciais afetam o tamanho médio de partícula durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.1.5 abaixo mostra três curvas de valor de d_m em função do tempo em minutos no decorrer do processo.

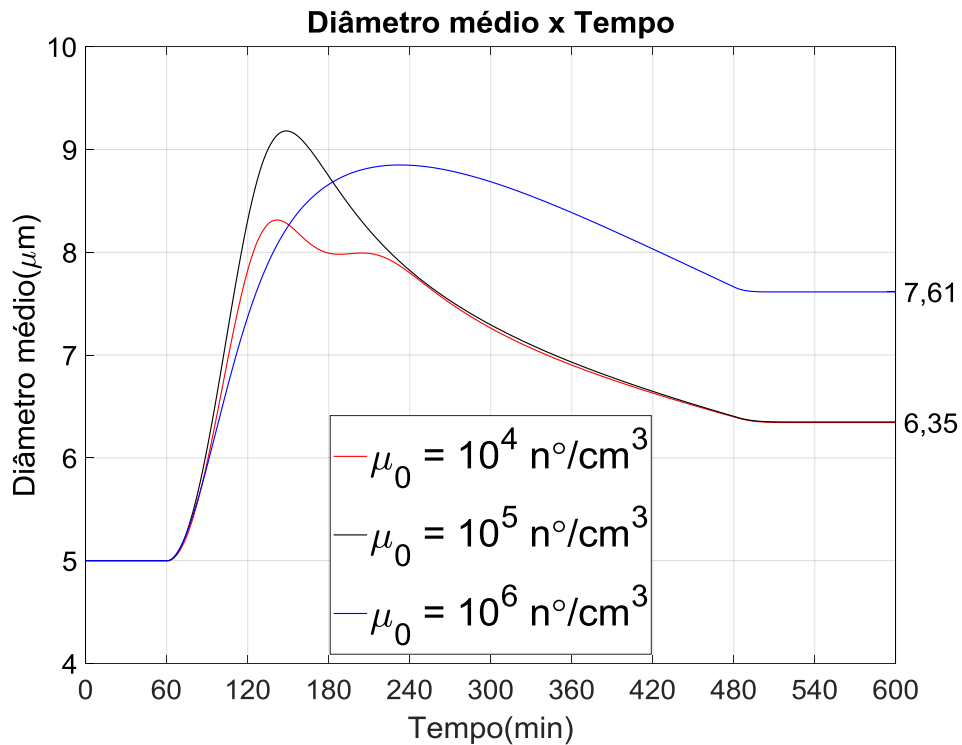


Figura IV.1.1.5: Comparação do diâmetro médio durante o processo para μ_0 iniciais iguais a 10^4 , 10^5 e $10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$

No tempo igual a 60 min da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, mudanças no valor de diâmetro médio.

Vale ressaltar que os fenômenos de nucleação e crescimento, sempre estarão presentes no processo. Entretanto, ao averiguar o aumento do diâmetro médio na curva de $\mu_0 = 10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ da Figura IV.1.1.5 entre o tempo 60 e 240 min, fica evidente que o crescimento predomina nesse período. Em comparação, durante intervalo de tempo 240 e 480 dessa mesma curva, observa-se uma diminuição constante do diâmetro médio devido à prevalência da nucleação. Esse fenômeno causa a cristalização de partículas de tamanho infinitesimal que contribuem para a diminuição do diâmetro médio. Por outro lado, a curva de parâmetro μ_0 igual a $10^4 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ possui mais de um ponto de inflexão, indicando que em determinados momentos, existe predominância do fenômeno de nucleação e em outros, do fenômeno de

crescimento, buscando um equilíbrio.

Na Figura IV.1.1.5, podemos notar que todas as curvas são caracterizadas por uma predominância inicial do fenômeno de crescimento. Isso ocorre, pois o seus valores iniciais de μ_3 geram uma taxa de nucleação relativamente pequena quando comparados a taxa de crescimento gerada pelos seus valores iniciais de μ_0 e μ_1 . Por conta disso, a nucleação, que é diretamente proporcional ao μ_3 (Equação III.3.1), exerce menos influência sobre o diâmetro médio que o fenômeno de crescimento de partículas, que é proporcional a μ_0 (Equação III.3.2).

Nas curvas de parâmetros μ_0 iguais a 10^4 e $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$, os valores finais de diâmetro médio tendem ao mesmo valor, apesar de possuírem μ_0 e μ_3 iniciais distintos. Isso porque, após tempo adimensional igual a 15 (ou 300 min), ambos os seus valores de μ_0 (Figura IV.1.1.3) e μ_3 (Figura IV.1.1.4) se igualam. Dessa forma os efeitos de nucleação e crescimento são similares para ambas às curvas, causando uma igualdade entre seus diâmetros médios no final do processo.

Em contrapartida, a curva de parâmetro $\mu_0 = 10^6 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ possui valor final de diâmetro médio maior do que as outras, mesmo apresentando μ_3 similares após tempo adimensional igual a 15 (ou 300 min), como pode ser observado na Figura IV.1.1.4. Isso ocorre, porque, na Figura IV.1.1.3, seu μ_0 sempre se encontra maior do que as curvas de parâmetro μ_0 igual a 10^4 e $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$. Por conta disso, seu fenômeno de crescimento, que é diretamente proporcional a μ_0 , conforme a Equação III.3.2, é maior que nas curvas, causando o seu diâmetro médio final a ser superior que as outras curvas.

Vale notar também que ambas as curvas de parâmetros $\mu_0 = 10^4 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$ possuem diversos pontos de inflexão. Essa característica existe devido a uma predominância inicial do fenômeno de crescimento, por conta de valores iniciais relativamente baixos de μ_3 , quando comparados aos seus valores de μ_0 (Tabela IV.1.1.2). Esse aumento do tamanho de partículas causa um aumento no momento de ordem um e, conseqüentemente, dos momentos de ordem dois e três, conforme as Equações III.3.3 e III.3.4. O aumento demasiado de μ_3 intensifica o fenômeno de nucleação, já que estes são diretamente proporcionais (Equação III.3.1). Em razão dessa circunstância, o valor momento de ordem zero também cresce (Equação III.3.1), causando um aumento na taxa de nucleação. Todavia, o aumento de μ_0 eleva o valor da taxa de crescimento (Equação III.3.2), que faz com que o ciclo de aumento continue. Eventualmente, chega-se a um equilíbrio, onde o diâmetro médio diminui até o fim do processo.

IV.1.2 Simulações variando o desvio padrão da DTP inicial

A análise realizada nesta Seção tem como objetivo avaliar como o desvio padrão da distribuição de tamanho de partícula das sementes afeta os fenômenos de nucleação e o crescimento do processo apresentado. Os valores de parâmetro escolhidos para estudo foram: 0,25, 0,75 e 1,25, sendo estes representados em cada gráfico, respectivamente, por curvas vermelha, preta e azul. Os parâmetros utilizados estão sumarizados na Tabela IV.1.2.1.

Tabela IV.1.2.1: Parâmetros utilizados na análise da influência do desvio padrão da DTP sobre o processo

Número de partículas (n°/cm^3)	Desvio padrão	Diâmetro médio (μm)
10^5	0,25	5
10^5	0,75	5
10^5	1,25	5

Com as condições de semeadura inicial estabelecidas, utilizou-se a Equação II.8.5 para gerar as variáveis do tipo momento relativa a cada respectiva DTP. As variáveis de entrada utilizadas estão sumarizadas na Tabela IV.1.2.2.

Tabela IV.1.2.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.1.2

	$\sigma = 0,25$	$\sigma = 0,75$	$\sigma = 1,25$
$\mu_0(n^\circ/cm^3)$	10^5	10^5	10^5
$\mu_1(n^\circ cm/cm^3)$	50	50	50
$\mu_2(n^\circ cm^2/cm^3)$	$2,66 * 10^{-2}$	$4,38 * 10^{-2}$	$1,17 * 10^{-1}$
$\mu_3(n^\circ cm^3/cm^3)$	$1,508 * 10^{-5}$	$6,757 * 10^{-5}$	$1,102 * 10^{-3}$
$C (g/L)$	0,1297	0,1297	0,1297

IV.1.2.1 Análise de concentração e supersaturação

Os gráficos das Figuras IV.1.2.1 e IV.1.2.2 visam comparar, respectivamente, as concentrações e supersaturações em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no desvio padrão da DTP da sementeira inicial afetam essas variáveis durante a cristalização por resfriamento. As Figuras IV.1.2.1 e IV.1.2.2 mostram três curvas de valor de concentração e supersaturação, ambos em g/L , de sulfato de potássio em função do tempo em minutos no decorrer do processo de cristalização.

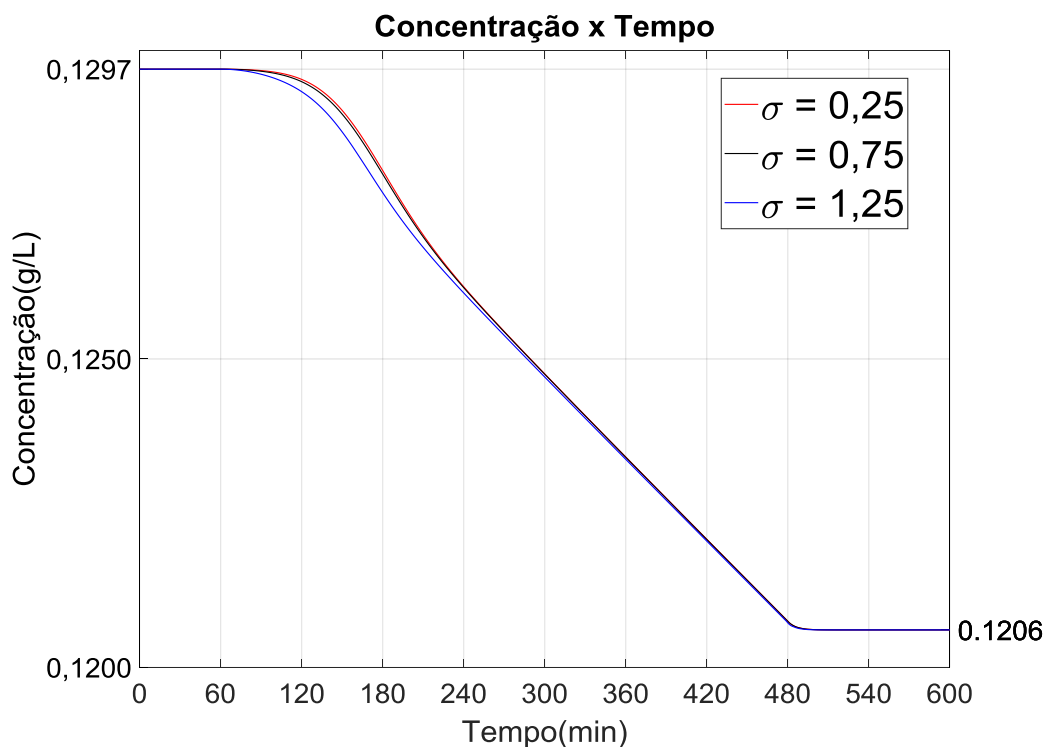


Figura IV.1.2.1: Comparação da concentração durante o processo para desvio padrão de DTP inicial igual a 0,25, 0,75 e 1,25

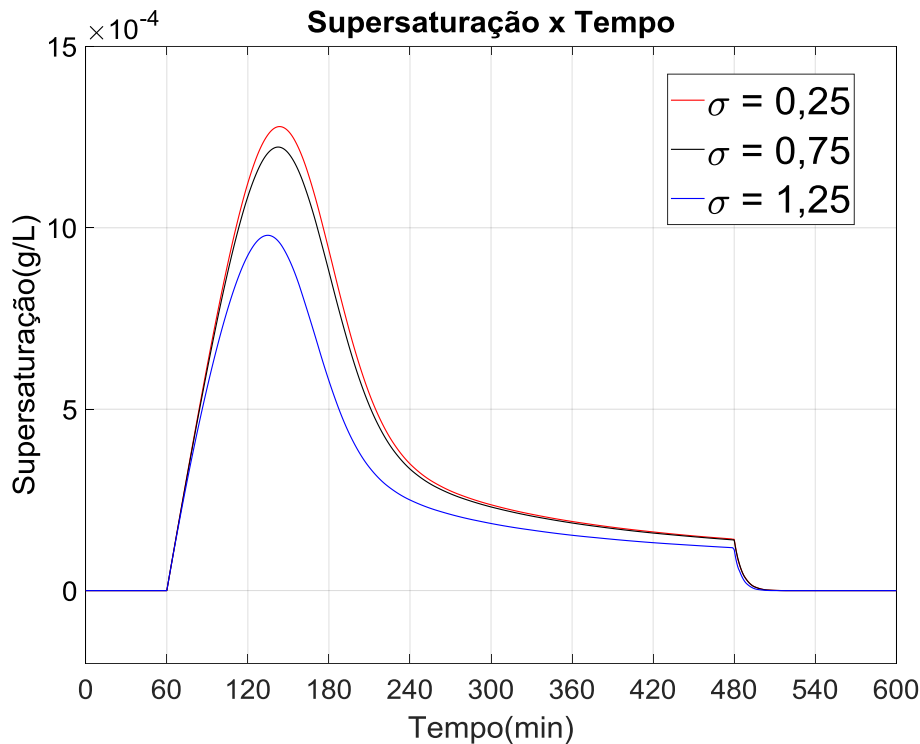


Figura IV.1.2.2: Comparação da saturação durante o processo para desvio padrão de DTP inicial igual a 0,25, 0,75 e 1,25

O valor inicial de concentração em todas as curvas, na Figura IV.1.2.1, é igual a 0,1297 g/L. Enquanto isso, o valor inicial de saturação na Figura IV.1.2.2 em todas as curvas é igual à zero, pois a simulação se encontra inicialmente no nível de saturação do sulfato de potássio a 303,15 K, conforme a Equação III.2.1. Assim como na Seção IV.1.1.1, observa-se que o a derivada dC/dt possui maior valor absoluto em valores mais elevados do parâmetro analisado, por conta do fato que o aumento do desvio padrão de DTP aumenta os valores iniciais das variáveis do tipo momento, conforme observado na Tabela IV.1.2.2. O aumento dos momentos de ordem dois e três influencia diretamente nos valores da derivada da concentração (Equação III.3.5). Tal análise é corroborada pelo gráfico da Figura IV.1.2.2, onde se observa que a supersaturação é consumida pelo processo de cristalização de forma mais intensa, nos primeiros momentos, em valores maiores de parâmetro desvio padrão. O gráfico também mostra que os valores de saturação das curvas relativas ao desvio padrão de DTP igual a 0,25 e 0,75 são similares durante todo processo, e a curva relativa ao desvio padrão igual 1,25 se aproxima das demais por volta do tempo igual a 300 min. Pode-se notar também na Figura IV.1.2.1 que o aumento do desvio padrão não altera o valor final da concentração, havendo alto grau de semelhança entre as curvas, sendo essa similaridade superior a das curvas da Seção IV.1.1.1. Esse comportamento mostra que as três curvas de

concentração de sulfato de potássio, independentemente de variações desvio padrão da DTP, tendem a um mesmo equilíbrio, indicando que o modelo se encontra adequado.

IV.1.2.2 Análise do momento de ordem zero

O gráfico da Figura IV.1.2.3 visa comparar valores de momento de ordem zero em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no desvio padrão da DTP da sementeira inicial afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.2.3 mostra três curvas de valor de μ_0 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

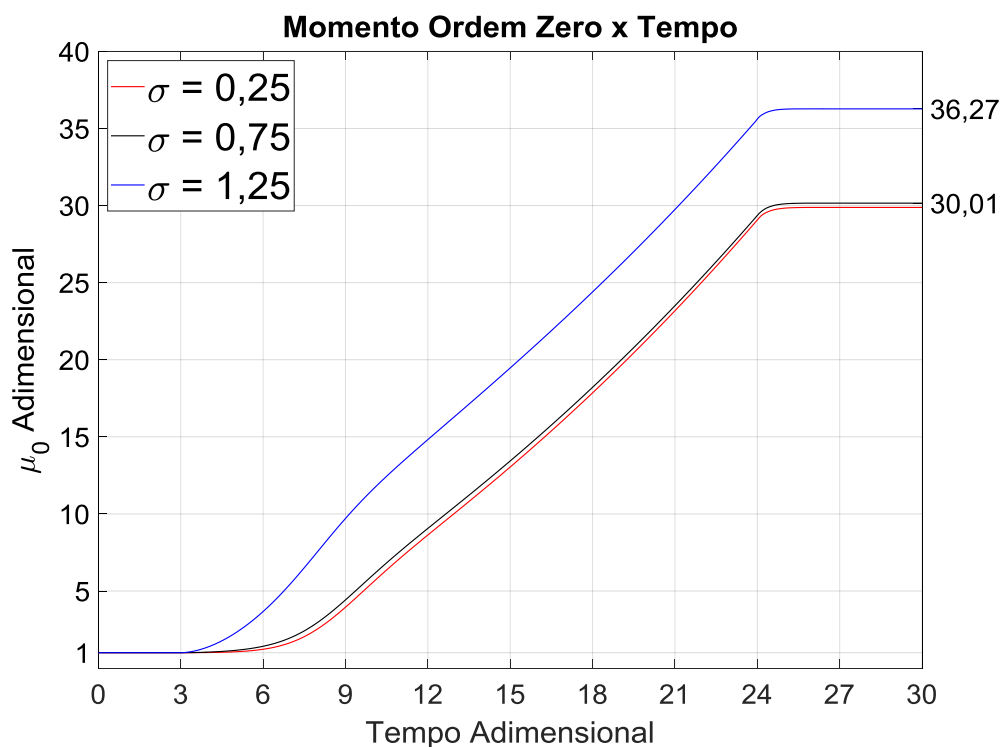


Figura IV.1.2.3: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para desvio padrão de DTP iniciais iguais a 0,25, 0,75 e 1,25

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem zero.

Pode-se observar que a variação do desvio padrão não causa diferença expressiva aos valores de μ_0 nas curvas de parâmetro igual a 0,25 e 0,75. Entretanto, a curva de desvio padrão de DTP igual a 1,25 possui valores finais de momento de ordem zero superior as

outras curvas, apesar de todos possuírem mesmo valor inicial de μ_0 . Esse aumento ocorre porque, apesar de possuírem mesmo valor de momento de ordem zero e ordem um, a curva de parâmetro do desvio padrão igual a 1,25 gera valores de μ_3 consideravelmente maior que as outras, como pode ser observado na Tabela IV.1.2.2. Isso faz com que sua taxa inicial de nucleação também seja mais elevada (Equação III.3.1), logo seus valores de μ_0 crescem mais que as outras curvas.

IV.1.2.3 Análise do momento de ordem três

O gráfico da Figura IV.1.2.4 visa comparar valores de momento de ordem três em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no desvio padrão da DTP da sementeira inicial afetam o tamanho médio de partícula durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.2.4 mostra três curvas de valor de μ_3 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

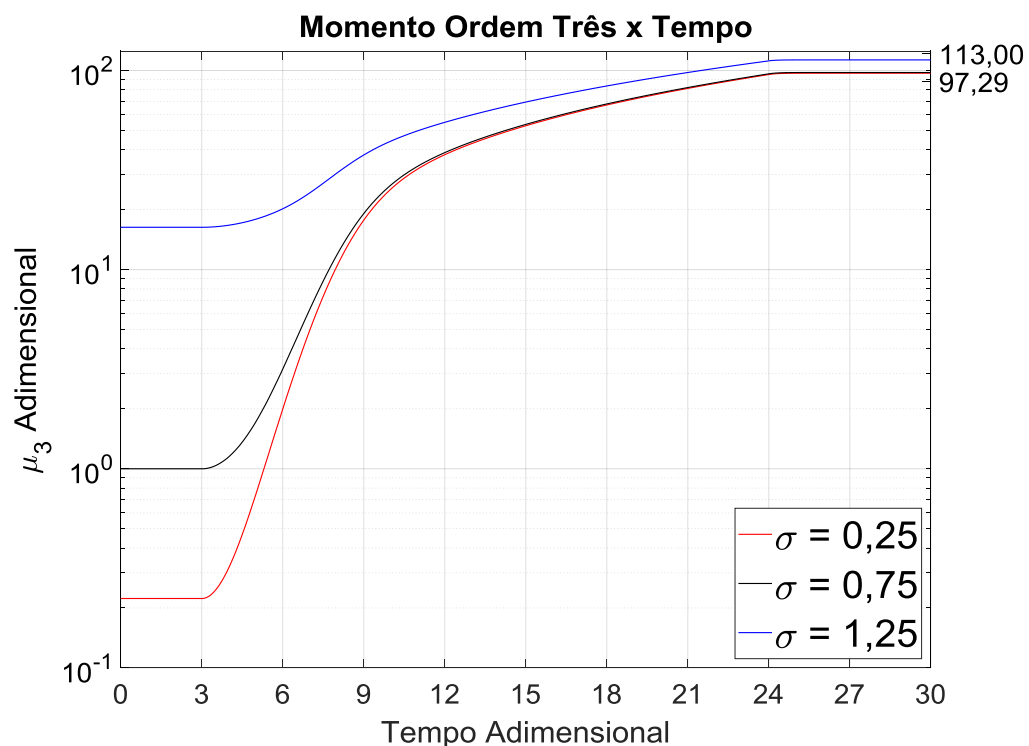


Figura IV.1.2.4: Comparação do momento de ordem três durante o processo para desvio padrão de DTP iniciais iguais a 0,25, 0,75 e 1,25

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min), inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, consequentemente, o aumento do momento de ordem três.

Pela observação da Figura IV.1.2.4, nota-se que os valores de μ_3 finais tendem a

números similares, apesar de possuírem valores iniciais em diferentes ordens de grandeza. Esse comportamento indica que mesmo possuindo condições iniciais distintas, essa variável tende a um mesmo equilíbrio.

IV.1.2.3 Análise do diâmetro médio de partícula

O gráfico da Figura IV.1.2.5 visa comparar valores de diâmetro médio (μm) de partícula para processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no desvio padrão da DTP da sementeira inicial afetam o tamanho médio de partícula durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.2.5 mostra três curvas de valor de d_m em função do tempo em minutos no decorrer do processo.

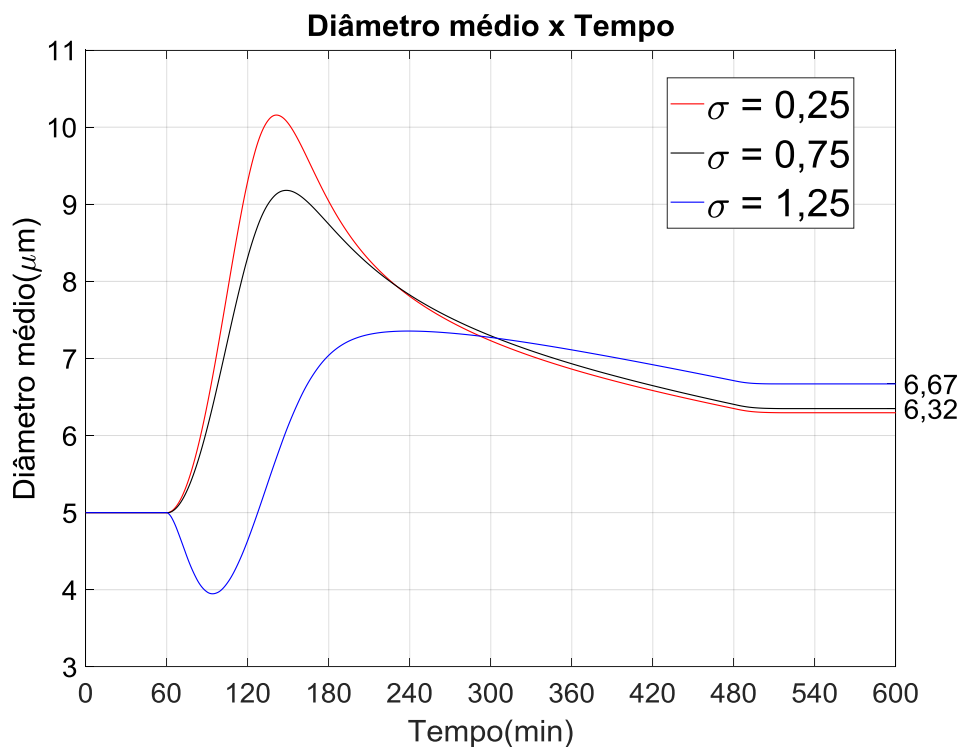


Figura IV.1.2.5: Comparação do diâmetro médio durante o processo para desvio padrão de DTP iniciais iguais a 0,25, 0,75 e 1,25

No tempo igual a 60 min da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, mudanças no valor de diâmetro médio.

Nas curvas de parâmetro igual a 0,25 e 0,75 da Figura IV.1.2.5, o diâmetro médio é dominado nos primeiros momentos pelo fenômeno de crescimento, que causa um aumento no valor dos μ_1 (Equação III.3.2) e, conseqüentemente em μ_2 e μ_3 (Equações III.3.3 e III.3.4).

Eventualmente, o valor de μ_3 eleva-se a ponto de aumentar taxa de nucleação (Equação III.3.1) o suficiente para predominar sobre o crescimento. Tal ocorrência acarreta a diminuição do diâmetro médio observado por volta do tempo igual a 150 min até o final do processo.

Enquanto isso, a curva de desvio padrão igual a 1,25 é caracterizada por uma predominância inicial do fenômeno de nucleação (Equação III.3.4) devido ao seu μ_3 ser consideravelmente maior que o dos outros parâmetros. Por conta disso, sua taxa de nucleação é maior do que a dos outros, enquanto sua taxa de crescimento (Equação III.3.2) é similar, já que seus valores de μ_0 e μ_1 são iguais a das outras curvas, conforme pode ser observado na Tabela IV.1.2.2. Essa característica faz com que a taxa de nucleação predomine sobre os valores de diâmetro médio nos primeiros momentos do processo. Todavia essa taxa de nucleação elevada eventualmente aumenta o valor de μ_0 (Equação III.3.1) ao ponto que, por volta do tempo igual a 90 min, o fenômeno crescimento passa a exercer mais influência sobre o diâmetro médio que o fenômeno de nucleação.

Pode-se notar que a curva de parâmetro $\sigma = 1,25$ possui forma distinta das outras, porém seus valores de diâmetros finais são parecidos. O diâmetro médio dessa curva diminui, pois o momento de ordem três inicial, conforme a Tabela IV.1.2.2, é consideravelmente distinto das outras curvas, porém, por volta do tempo adimensional 15 (300 min), eles se aproximam, como pode ser observado na Figura IV.1.2.4. Esse fato, aliado aos valores de μ_0 estarem na mesma ordem de grandeza e possuírem certa proximidade durante todo o processo (Figura IV.1.2.3), faz com que os efeitos de nucleação e crescimento sejam similares em ambas as curvas por volta do tempo igual a 300 min, produzindo diâmetros médios finais próximos.

IV.1.3 Simulações variando o diâmetro médio inicial de partícula

A simulação realizada nesta Seção tem como objetivo avaliar como o diâmetro médio inicial de sementes afeta os fenômenos de nucleação e o crescimento do processo apresentado. Os valores de parâmetro escolhidos para estudo foram 1, 5 e 10 μm , sendo estes representados em cada gráfico, respectivamente, por curvas vermelha, preta e azul. Os parâmetros utilizados como condições de processo estão sumarizados na Tabela IV.1.3.1.

Tabela IV.1.3.1: Parâmetros utilizados na análise da influência do diâmetro médio sobre o processo

Número de partículas (n°/cm^3)	Desvio padrão	Diâmetro médio (μm)
10^5	0,75	1
10^5	0,75	5
10^5	0,75	10

Com as condições de semeadura inicial estabelecidas, utilizou-se a Equação II.8.5 para gerar as variáveis do tipo momento relativa a cada respectiva DTP. As variáveis de entrada utilizadas estão sumarizadas na Tabela IV.1.3.2.

Tabela IV.1.3.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.1.3

	$d_m = 1 \mu m$	$d_m = 5 \mu m$	$d_m = 10 \mu m$
$\mu_0(n^\circ/cm^3)$	10^5	10^5	10^5
$\mu_1(n^\circ cm/cm^3)$	10	50	100
$\mu_2(n^\circ cm^2/cm^3)$	$1,75 * 10^{-3}$	$4,38 * 10^{-2}$	$1,76 * 10^{-1}$
$\mu_3(n^\circ cm^3/cm^3)$	$5,405 * 10^{-7}$	$6,757 * 10^{-5}$	$5,406 * 10^{-4}$
$C (g/L)$	0,1297	0,1297	0,1297

IV.1.3.1 Análise de concentração e supersaturação

Os gráficos das Figuras IV.1.3.1 e IV.1.3.2 visam comparar, respectivamente, valores de concentrações e supersaturações em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no diâmetro médio inicial de partícula afetam essas variáveis durante a cristalização por resfriamento. As Figuras IV.1.3.1 e IV.1.3.2 mostram três curvas de valor de concentração e supersaturação, ambos em g/L , de sulfato de potássio em função do tempo em minutos no decorrer do processo de cristalização.

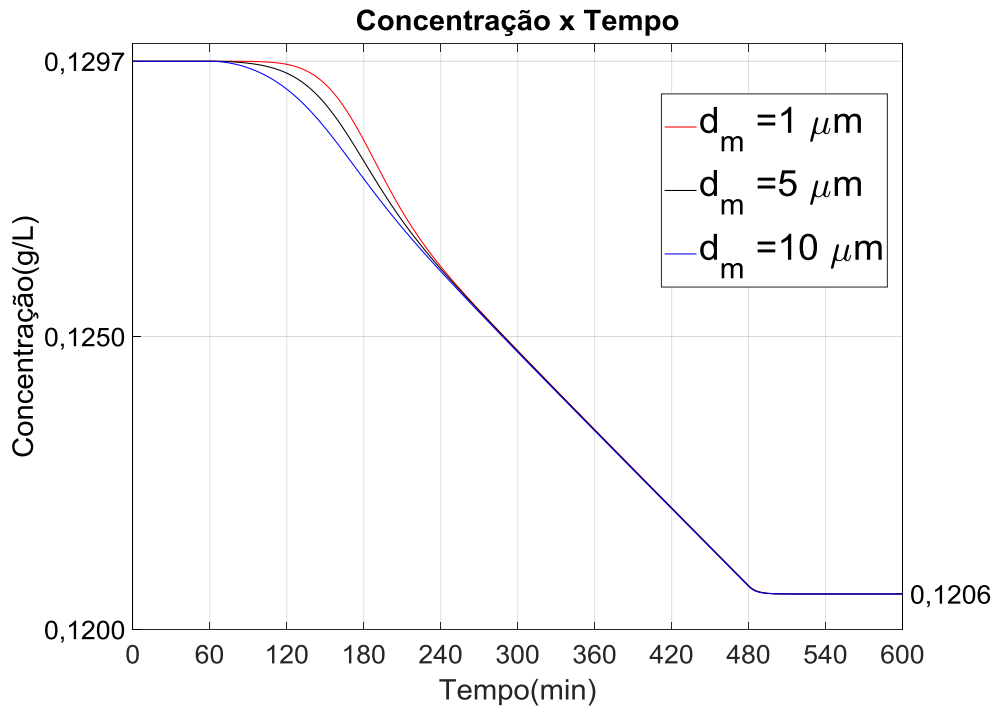


Figura IV.1.3.1: Comparação da concentração durante o processo para diâmetro médio inicial igual a 1, 5 e 10 μm

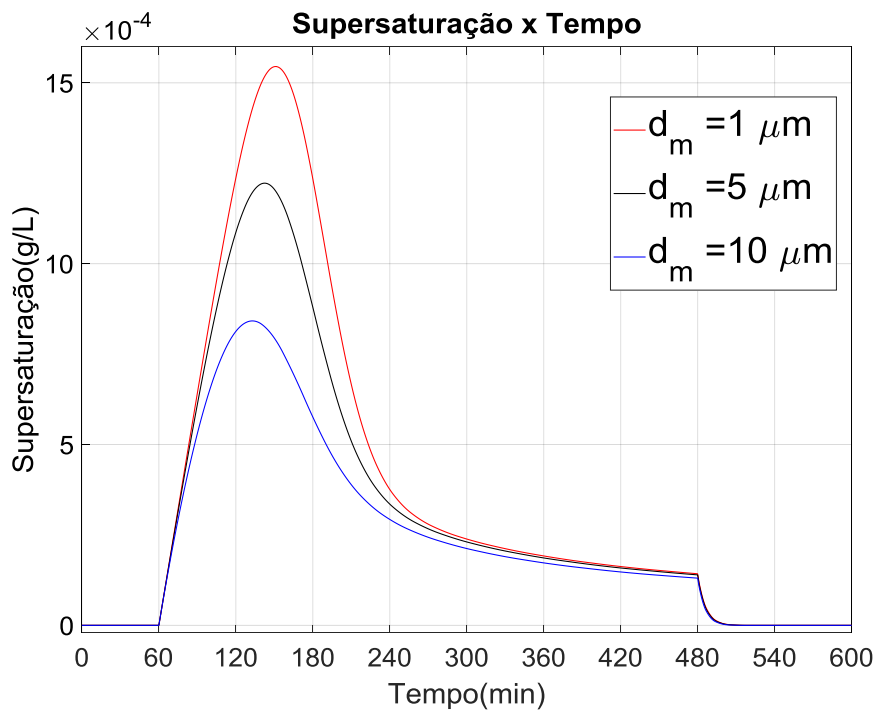


Figura IV.1.3.2: Comparação da supersaturação durante o processo para diâmetro médio inicial igual a 1, 5 e 10 μm

O valor inicial de concentração em todas as curvas, na Figura IV.1.3.1, é igual a 0,1297 g/L. Enquanto isso, o valor inicial de saturação na Figura IV.1.3.2 em todas as curvas é igual à zero, pois a simulação se encontra inicialmente no nível de saturação do sulfato de potássio a 303,15 K, conforme a Equação III.2.1. Assim como nas Seções IV.1.1.1 e IV.1.2.1,

observa-se que o a derivada dC/dt é maior em valores mais elevados do parâmetro analisado, por conta do fato que o aumento do diâmetro médio inicial, conforme a Tabela IV.1.3.2, aumenta os valores iniciais das variáveis do tipo momento de ordem dois e três, que influenciam diretamente nos valores dessa derivada (Equação III.3.5). Tal análise é corroborada pelo gráfico da Figura IV.1.3.2, onde se observa que a supersaturação é consumida pelo processo de cristalização de forma mais intensa, nos primeiros momentos, em curvas de valor maior de diâmetro médio. Pode-se notar também na Figura IV.1.3.1 que o aumento do diâmetro médio inicial não altera o valor final da concentração, havendo alto grau de semelhança entre as curvas a partir do tempo igual a 240 min. Essa semelhança mostra que as três curvas de concentração de sulfato de potássio, tendem a um mesmo equilíbrio, indicando que o modelo se encontra adequado.

IV.1.3.2 Análise do momento de ordem zero

O gráfico da Figura IV.1.3.3 visa comparar valores de momento de ordem zero em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no diâmetro médio inicial de partícula afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.3.3 mostra três curvas de valor de μ_0 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

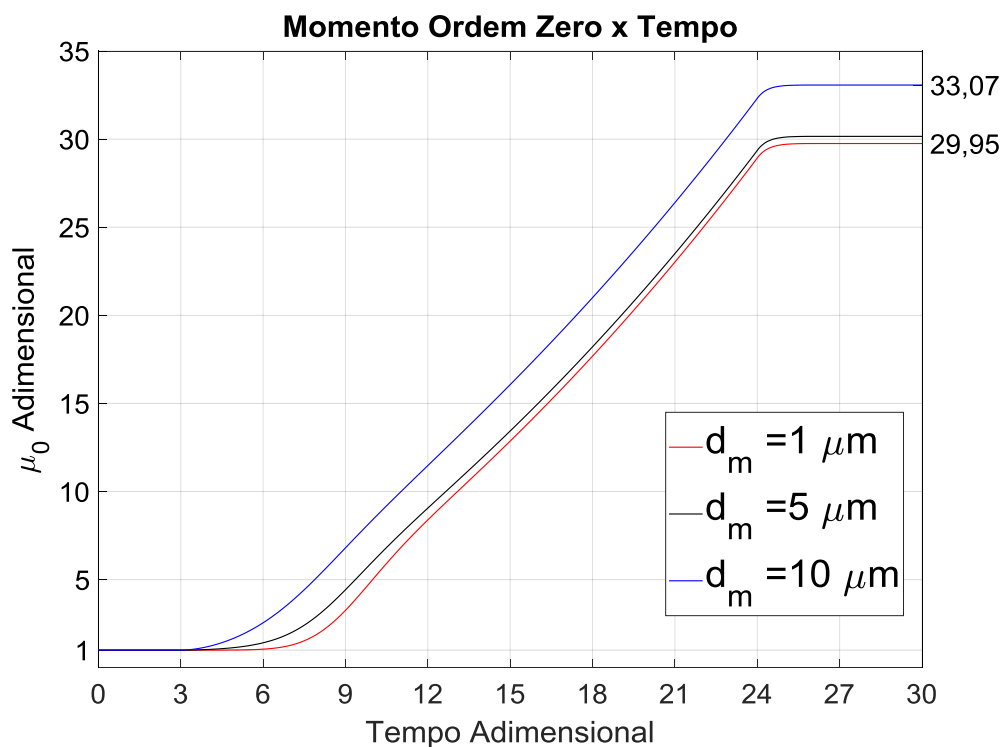


Figura IV.1.3.3: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para d_m inicial iguais a 1, 5 e 10 μm

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min), inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem zero.

Pode-se observar que a variação do desvio padrão não causa diferença expressiva aos valores de μ_0 nas curvas de parâmetro igual a 1 e 5 μm . Entretanto, a curva de diâmetro médio inicial igual a 10 μm possui valores finais de momento de ordem zero superior as outras curvas, apesar de todos possuírem mesmo valor inicial de μ_0 . Esse aumento ocorre porque, apesar de possuírem mesmo valor de momento de ordem zero, conforme a Tabela IV.1.3.2, o aumento de d_m aumenta os valores iniciais de μ_1 , μ_2 e μ_3 , fazendo com que os efeitos de nucleação (Equação III.3.1) sejam mais elevados em diâmetros médios inicial maiores.

IV.1.3.3 Análise do momento de ordem três

O gráfico da Figura IV.1.3.4 visa comparar valores de momento de ordem três em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no diâmetro médio inicial de partícula afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.3.4 mostra três curvas de valor de μ_3 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

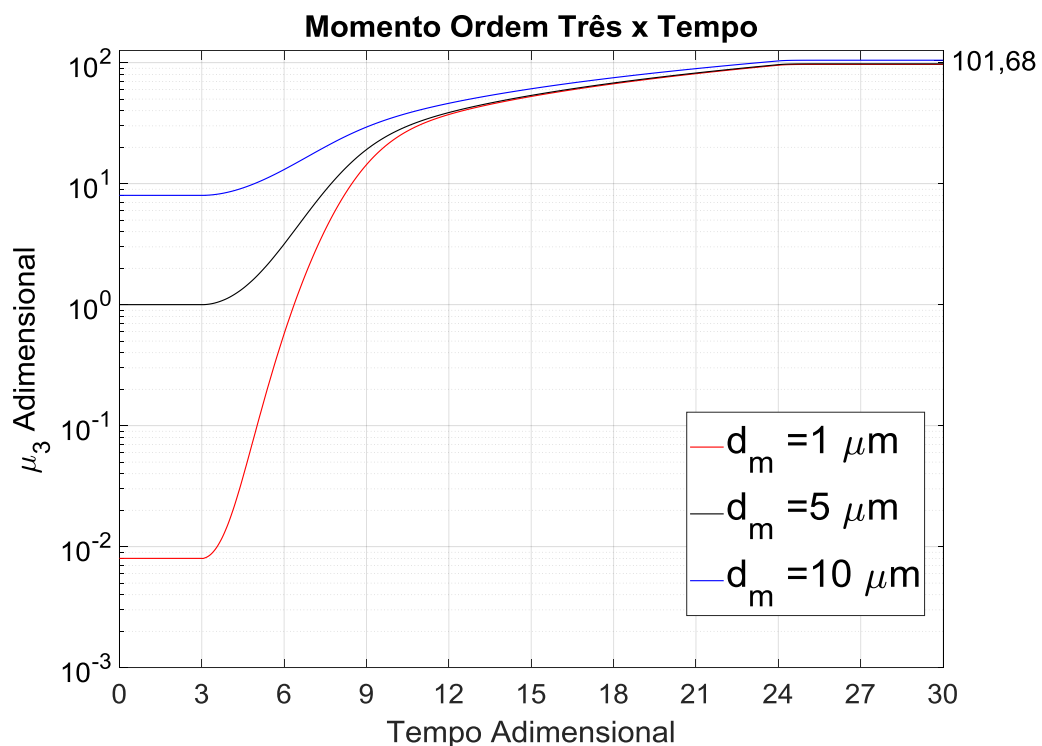


Figura IV.1.3.4: Comparação do momento de ordem três durante o processo para d_m inicial iguais a 1, 5 e 10 μm

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem três.

Pela observação da Figura IV.1.3.4, nota-se que os valores de μ_3 finais tendem a números similares, apesar de possuírem valores iniciais em diferentes ordens de grandeza. Esse comportamento indica que mesmo possuindo condições iniciais distintas, essa variável tende a um mesmo equilíbrio.

IV.1.3.4 Análise do diâmetro médio de partícula

O gráfico da Figura IV.1.3.5, visa comparar valores de diâmetro médio (μm) de partícula em processos com diferentes parâmetros iniciais, com o intuito de analisar como variações no diâmetro médio inicial de partícula afetam o tamanho médio de partícula durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.1.3.5 mostra três curvas de valor de d_m em função do tempo em minutos no decorrer do processo.

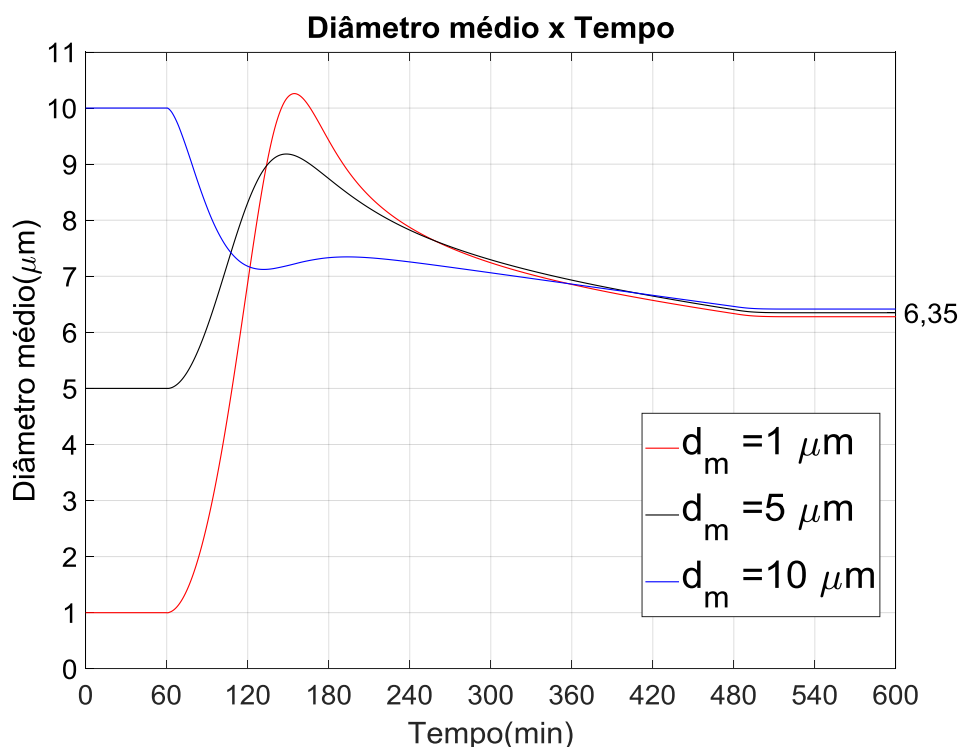


Figura IV.1.3.5: Comparação do diâmetro médio instantâneo durante o processo para d_m iniciais igual a 1, 5 e 10 μm

No tempo igual a 60 min da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, mudanças no valor de diâmetro médio.

Na Figura IV.1.3.5, podemos notar que as curvas com parâmetros iniciais iguais a 1 e

5 μm são caracterizadas por uma predominância inicial do fenômeno de crescimento, ao contrário da curva de 10 μm . Isso porque, mesmo possuindo valores de μ_0 iguais (Tabela IV.1.3.2), os valores de μ_3 iniciais são superiores em diâmetros iniciais maiores, logo a taxa inicial de nucleação dessas curvas será maior (Equação III.3.1), fazendo com que a curva de diâmetro médio igual a 10 μm decresça inicialmente. O aumento da taxa de nucleação com o aumento do diâmetro médio inicial também pode ser observado na curva de parâmetro igual a 5 μm . Nessa curva, o crescimento ocorre, porém é inferior ao da curva de parâmetro igual a 1 μm . O processo de diâmetro médio igual a 1 μm chega a um valor máximo, por volta do tempo igual a 150 min, superior a ambas as outras curvas, apesar de ter diâmetro médio inicial inferior.

Vale notar que, mesmo com essas diferenças, as curvas se tornam extremamente similares, até tendendo para o mesmo valor de diâmetros médio finais. Isso porque os momentos de ordem zero são similares durante todo o processo (Figura IV.1.3.3), enquanto os momentos de ordem três, conforme a Figura IV.1.3.4, se assemelham por volta do tempo adimensional igual a 12 (240 min). A partir desse tempo, podemos notar que as curvas de diâmetros médios passam a ter comportamentos parecidos.

IV.2 Simulações variando perfis de temperatura

A simulação realizada nesta Seção tem como objetivo avaliar como diferentes perfis de temperatura afetam os fenômenos de nucleação e o crescimento do processo apresentado. Os valores de delta de temperatura escolhidos para estudo foram 2, 5 e 8 K, sendo estes representados em cada gráfico, respectivamente, por curvas vermelha, preta e azul. As condições de processo estão sumarizadas na Tabela IV.2.1.

Tabela IV.2.1: Perfis de temperatura utilizados na análise da Seção IV.2

Temperatura Inicial (K)	Temperatura Final (K)	ΔT (K)	dT/dt (K/min)
303,15	301,15	2	-0,00476
303,15	298,15	5	-0,01190
303,15	295,15	8	-0,01904

Os perfis de temperatura realizados no processo de cristalização por resfriamento se encontram plotados no gráfico de temperatura (K) por tempo (min) da Figura IV.2.1 abaixo.

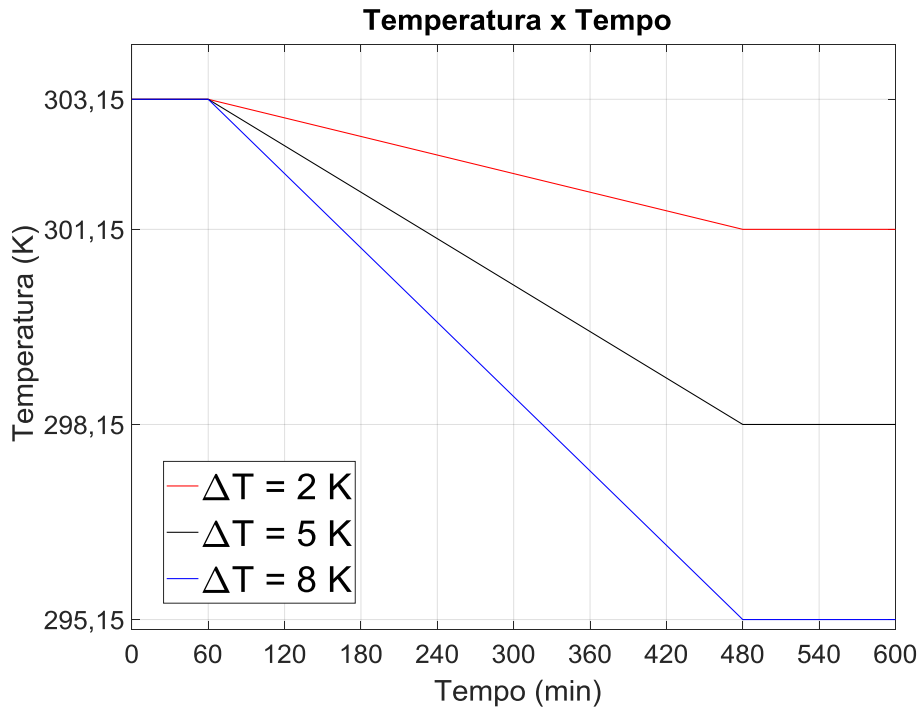


Figura IV.2.1: Perfis de temperatura adotado nas simulações de cristalização por resfriamento da Seção IV.2

A temperatura inicial do reator é de 303,15 K, sendo que, no tempo igual 60 min, inicia-se o resfriamento. A diminuição de temperatura ocorre por 420 min, considerando dT/dt de cada curva constante e igual aos seus respectivos valores assim como demonstrados na Tabela IV.2.1. No tempo igual a 480 min, o resfriamento cessa e a temperatura se mantém constante até o fim da simulação no tempo igual a 600 min.

As condições de sementeira utilizadas nas três simulações dessa seção foram: número inicial de partículas igual a $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$, desvio padrão de DTP inicial igual a 0,75 e diâmetro médio inicial de partícula igual a $5 \mu\text{m}$. Com as condições de processos estabelecidas, utilizou-se a Equação II.8.5 para gerar as variáveis do tipo momento relativas à DTP de sementeira selecionada para a simulação. As variáveis de entrada utilizadas estão sumarizadas na Tabela IV.2.2.

Tabela IV.2.2: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.2

$\mu_0(\text{n}^\circ/\text{cm}^3)$	10^5
$\mu_1(\text{n}^\circ\text{cm}/\text{cm}^3)$	50
$\mu_2(\text{n}^\circ\text{cm}^2/\text{cm}^3)$	$4,38 * 10^{-2}$
$\mu_3(\text{n}^\circ\text{cm}^3/\text{cm}^3)$	$6,757 * 10^{-5}$
$C (\text{g/L})$	0,1297

IV.2.1 Análise de concentração e supersaturação

Os gráficos das Figuras IV.2.2 e IV.2.3 visam comparar, respectivamente, valores de concentrações e supersaturações em processos com diferentes perfis de temperatura, com o intuito de analisar como variações na temperatura afetam essas variáveis durante a cristalização por resfriamento. As Figuras IV.2.2 e IV.2.3 mostram três curvas de valor de concentração e supersaturação, ambos em g/L , de sulfato de potássio em função do tempo em minutos no decorrer do processo de cristalização.

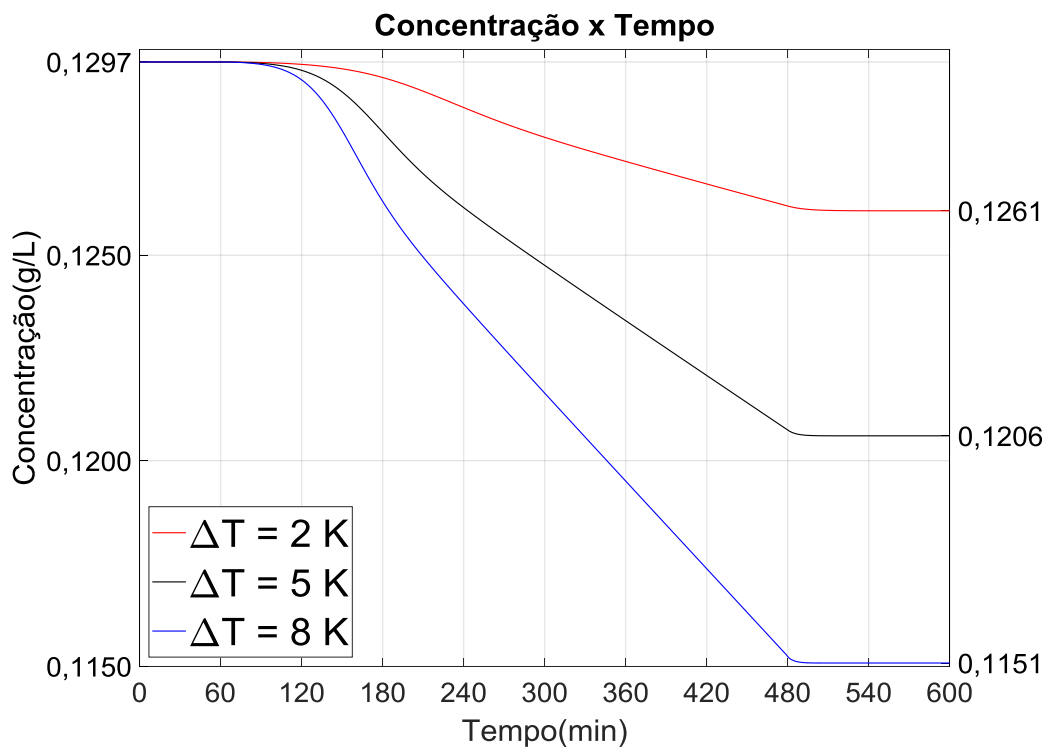


Figura IV.2.2: Comparação da concentração durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K

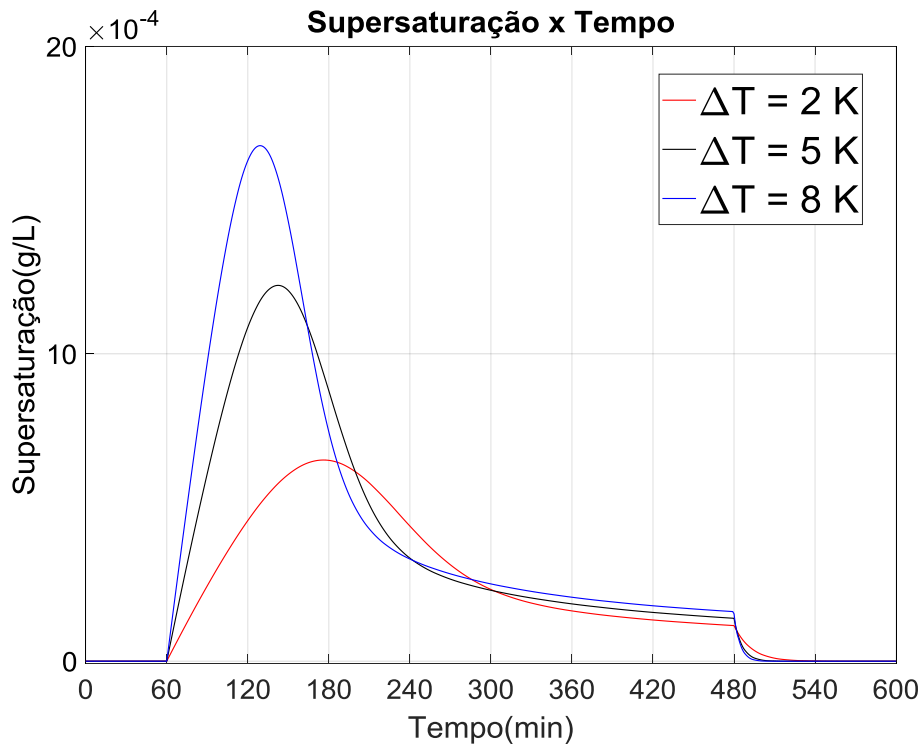


Figura IV.2.3: Comparação da supersaturação durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K

O valor inicial de concentração em todas as curvas, da Figura IV.2.2, é igual a 0,1297 g/L. Enquanto isso, o valor inicial de saturação na Figura IV.2.3 em todas as curvas é igual à zero, pois a simulação se encontra inicialmente no nível de saturação do sulfato de potássio a 303,15 K, conforme a Equação III.2.1.

Observa-se na Figura IV.2.2 que as curvas de concentração são consideravelmente distintas, por conta do valor da concentração de equilíbrio (Equação III.2.1) ser dependente da temperatura. Isso causa com que as simulações com valores finais de temperatura menores, alcancem níveis mais baixos de concentração. Na Figura IV.2.3, pode-se notar que as curvas com maiores deltas de temperatura, possuem maior valor de saturação durante os primeiros momentos do processo. Isso ocorre porque, conforme a Tabela IV.2.2, essas curvas possuem maiores valores absolutos de dT/dt , logo o abaixamento de temperatura ocorre de forma mais rápida em maiores delta de temperatura. Por conta disso, a saturação, que é a diferença entre a concentração na solução e a concentração de saturação, aumenta mais rapidamente em perfis com maiores valores absolutos de dT/dt . Vale notar também que, após o tempo igual a 300 min, as saturações apresentam comportamento similar, indicando que mesmo em condições de processo distintas, os valores de saturação finais tendem para um mesmo equilíbrio.

IV.2.2 Análise do momento de ordem zero

O gráfico da Figura IV.2.4 visa comparar valores de momento de ordem zero em processos com diferentes perfis de temperatura, com o intuito de analisar como variações na temperatura afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.2.4 mostra três curvas de valor de μ_0 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

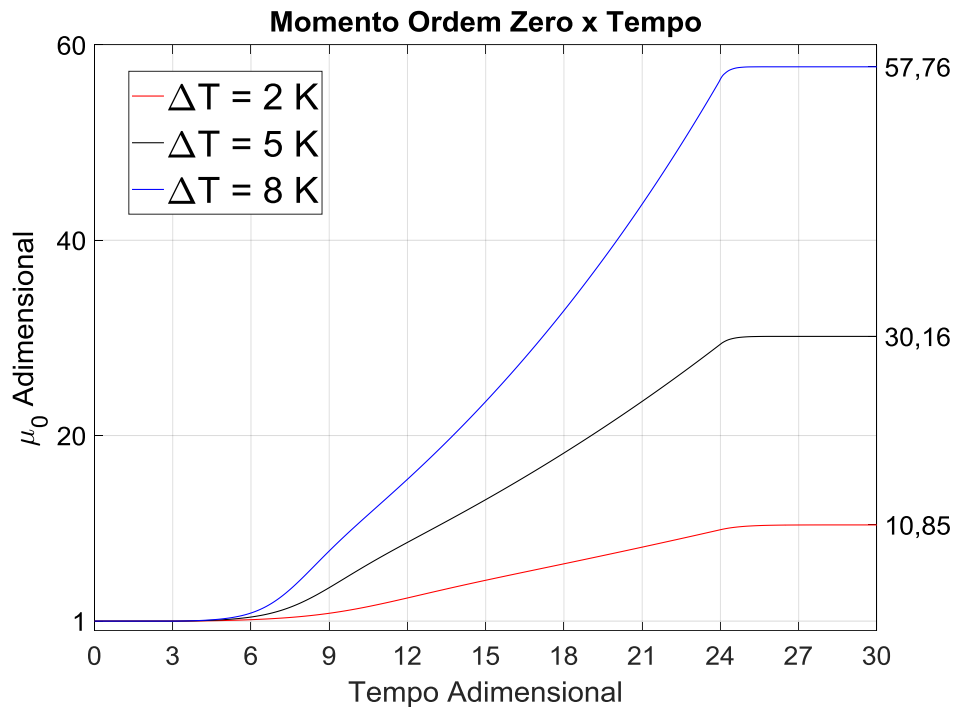


Figura IV.2.4: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem zero.

Pode-se observar na Figura IV.2.4 que a variação no perfil de temperatura causa diferença expressiva aos valores de μ_0 , principalmente quando comparadas com as diferenças encontradas nas análises das Seções IV.1.1.2, IV.1.2.2 e IV.1.3.2. Os valores de momento de ordem zero são consideravelmente maiores em perfis de temperatura com maior valor de ΔT , pois, conforme a Figura IV.2.2, o aumento da temperatura faz com que a concentração alcance níveis mais baixos. Como a concentração e a supersaturação são a forma motriz da nucleação (Equação III.3.1), os valores de μ_0 serão mais elevados em perfis com maior variação de temperatura.

IV.2.3 Análise do momento de ordem três

O gráfico da Figura IV.2.5 visa comparar valores de momento de ordem três na sua forma adimensional em processos com diferentes perfis de temperatura, com o intuito de analisar como variações na temperatura afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.2.5 mostra três curvas de valor de μ_3 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

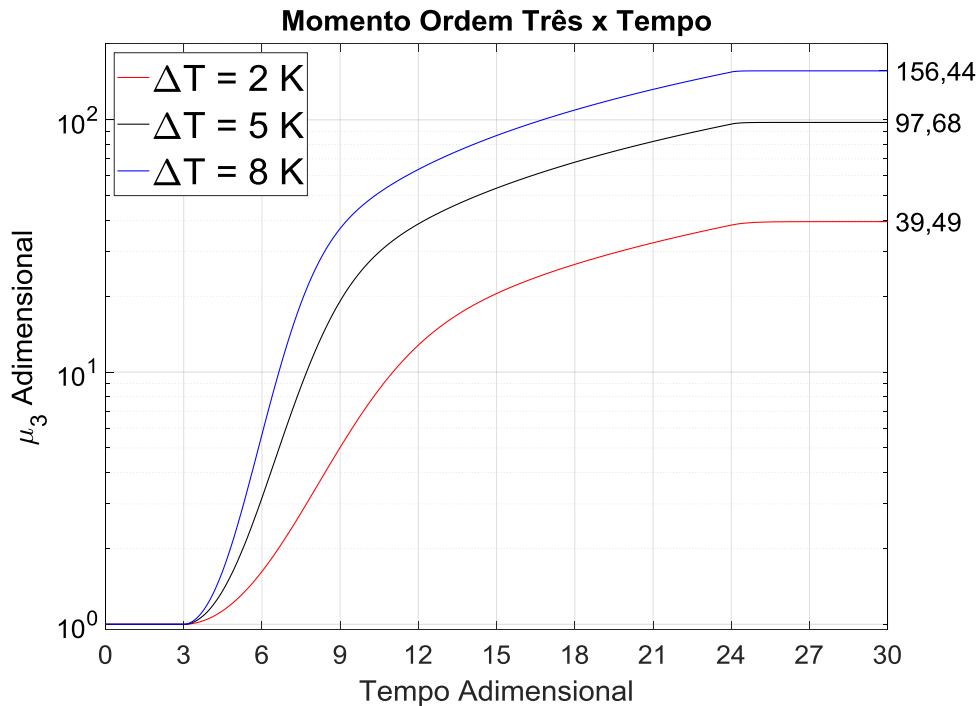


Figura IV.2.5: Comparação do momento de ordem três durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min), inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem três.

Pela observação da Figura IV.2.5, nota-se que os valores de μ_3 finais tendem a números distintos, apesar de possuírem valores iniciais iguais. Isso ocorre porque, além do momento de ordem três ser diretamente influenciado pela concentração, todas os momentos estão conectados diretamente. Por conta disso, um aumento no μ_0 , produz um aumento no μ_1 , μ_2 e μ_3 como pode ser observado nas Equações III.3.2, III.3.3 e III.3.4. Portanto, os perfis com maior variação de temperatura fazem com que os momentos de ordem três alcancem valores maiores.

IV.2.4 Análise do diâmetro médio de partícula

O gráfico da Figura IV.2.6 visa comparar valores de diâmetro médio (μm) de partícula em processos com diferentes perfis de temperatura, com o intuito de analisar como variações na temperatura afetam o tamanho médio de partícula durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.2.6 mostra três curvas de valor de d_m em função do tempo em minutos no decorrer do processo.

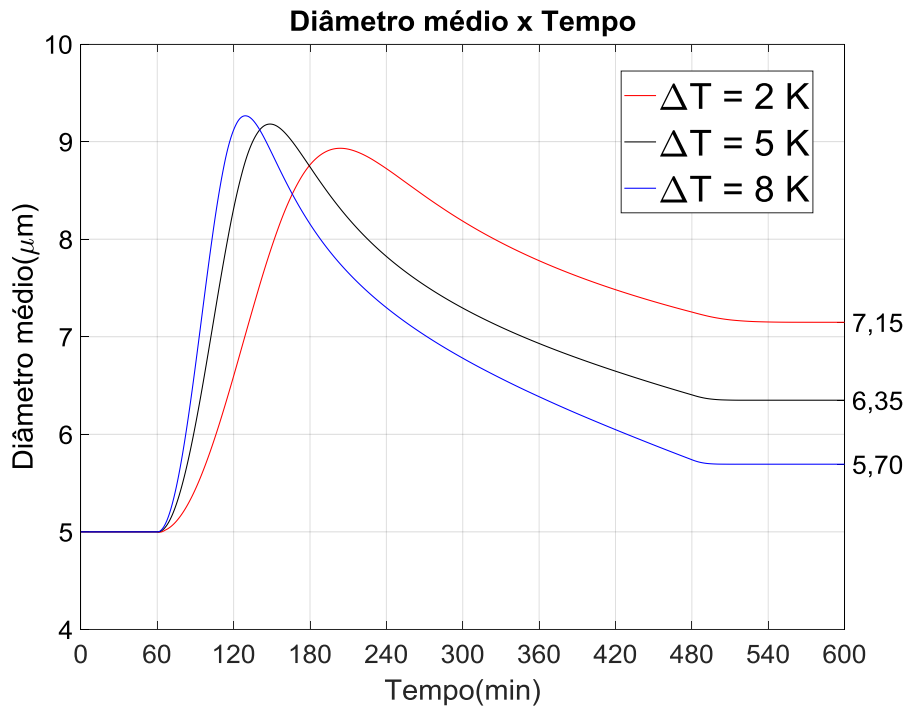


Figura IV.2.6: Comparação do diâmetro médio durante o processo para perfis de temperatura com delta igual a 2, 5 e 8 K

No tempo igual a 60 min da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, mudanças no valor de diâmetro médio.

Na Figura IV.2.6, podemos notar que as todas as curvas são caracterizadas por uma predominância inicial do fenômeno de crescimento que causa um aumento no valor dos μ_1 (Equação III.3.2) e, conseqüentemente em μ_2 e μ_3 (Equações III.3.3 e 3.3.4). Eventualmente, o valor de μ_3 eleva-se a ponto de aumentar taxa de nucleação (Equação III.3.1) o suficiente para predominar sobre o crescimento. Tal ocorrência acarreta a diminuição do diâmetro médio até o final do processo em todas as curvas.

Vale notar que todas as curvas possuem formatos similares, porém o diâmetro médio cresce e diminui mais rapidamente quando a variação de temperatura é maior. Isso ocorre porque os valores de momento de ordem zero e momento de ordem três, conforme as Figuras

IV.2.4 e IV.2.5, são maiores em ΔT mais elevados. Por conta disso, as taxas de crescimento (Equação III.3.2) e nucleação (Equação III.3.1) são maiores, fazendo com que as curvas com maior variação de temperatura alcancem valores maiores de diâmetro médio, mas também possuam valores finais de tamanho médio de partícula menores.

IV.3 Simulações variando a concentração inicial

A simulação realizada nesta Seção tem como objetivo avaliar como diferentes concentrações iniciais afetam os fenômenos de nucleação e o crescimento do processo apresentado. Os valores de concentração escolhidos para estudo foram 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L, sendo estes representados em cada gráfico, respectivamente, por curvas vermelha, preta e azul. As condições de semeadura utilizadas nas três simulações dessa seção foram: número inicial de partículas $10^5 \text{ n}^\circ/\text{cm}^3$, desvio padrão de DTP inicial igual a 0,75 e diâmetro médio inicial de partícula $5 \mu\text{m}$. Com as condições de processos estabelecidas, utilizou-se a Equação II.8.5 para gerar as variáveis do tipo momento relativas à DTP de semeadura selecionada para a simulação. As variáveis de entrada utilizadas estão sumarizadas na Tabela IV.3.1.

Tabela IV.3.1: Variáveis de entrada utilizadas nas simulações da Seção IV.3

	$C = 0,1297 \text{ g/L}$	$C = 0,1556 \text{ g/L}$	$C = 0,2594 \text{ g/L}$
$\mu_0(\text{n}^\circ/\text{cm}^3)$	10^5	10^5	10^5
$\mu_1(\text{n}^\circ\text{cm}/\text{cm}^3)$	50	50	50
$\mu_2(\text{n}^\circ\text{cm}^2/\text{cm}^3)$	$4,38 * 10^{-2}$	$4,38 * 10^{-2}$	$4,38 * 10^{-2}$
$\mu_3(\text{n}^\circ\text{cm}^3/\text{cm}^3)$	$6,757 * 10^{-5}$	$6,757 * 10^{-5}$	$6,757 * 10^{-5}$
$C (\text{g/L})$	0,1297	0,1556	0,2594

O perfil de temperatura realizado no processo de cristalização por resfriamento da Seção IV.3 se encontra plotado no gráfico de temperatura (K) por tempo (min) da Figura IV.3.1 abaixo.

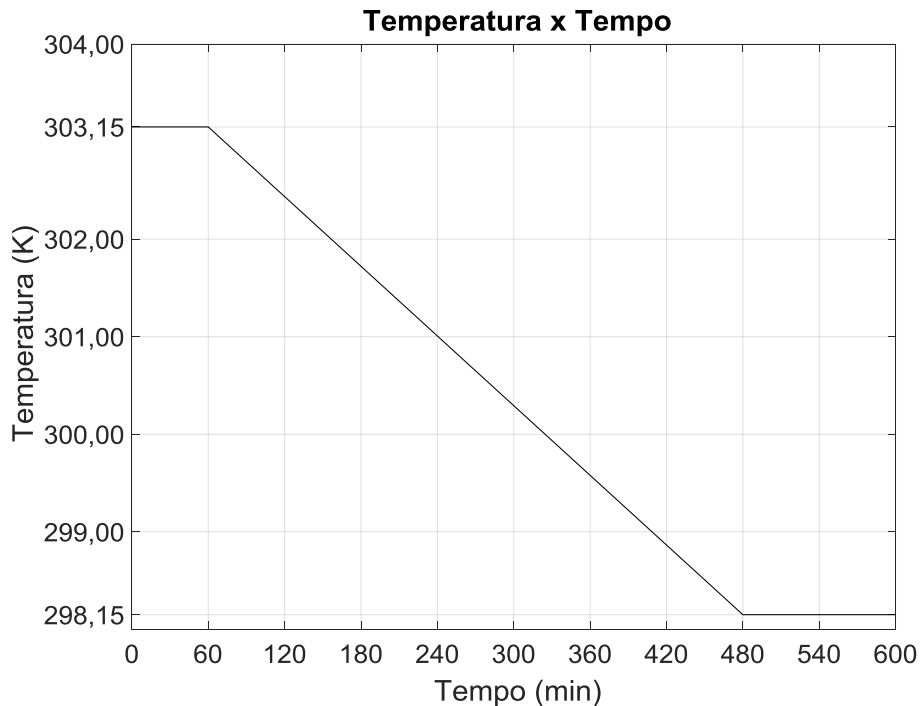


Figura IV.3.1: Perfil de temperatura adotado nas simulações de cristalização por resfriamento da Seção IV.3

A temperatura inicial do reator é de 303,15 K, sendo que, no tempo igual 60 min, inicia-se o resfriamento. A diminuição de temperatura ocorre por 420 min, considerando dT/dt constante e igual a $-0,01190 K/min$. No tempo igual a 480 min, o resfriamento cessa e a temperatura se mantém com valor igual 298,15 K até o fim da simulação no tempo igual a 600 min. No total, o reator sofre uma diminuição de temperatura igual a 5 K durante um período de tempo igual a 420 min.

IV.3.1 Análise de concentração e supersaturação

Os gráficos das Figuras IV.3.2 e IV.3.3 visam comparar, respectivamente, valores de concentrações e supersaturações em processos com diferentes concentrações iniciais, com o intuito de analisar como variações na concentração inicial afetam essas variáveis durante a cristalização por resfriamento. As Figuras IV.3.2 e IV.3.3 mostram três curvas de valor de concentração e supersaturação, ambos em g/L , de sulfato de potássio em função do tempo em minutos no decorrer do processo de cristalização.

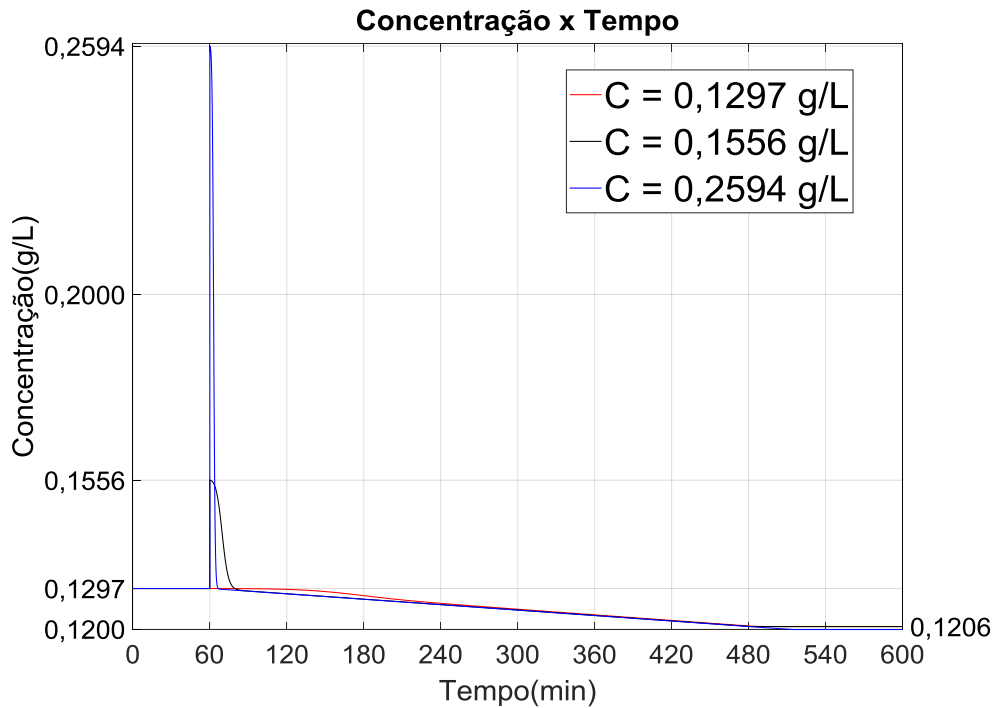


Figura IV.3.2: Comparação da concentração durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L

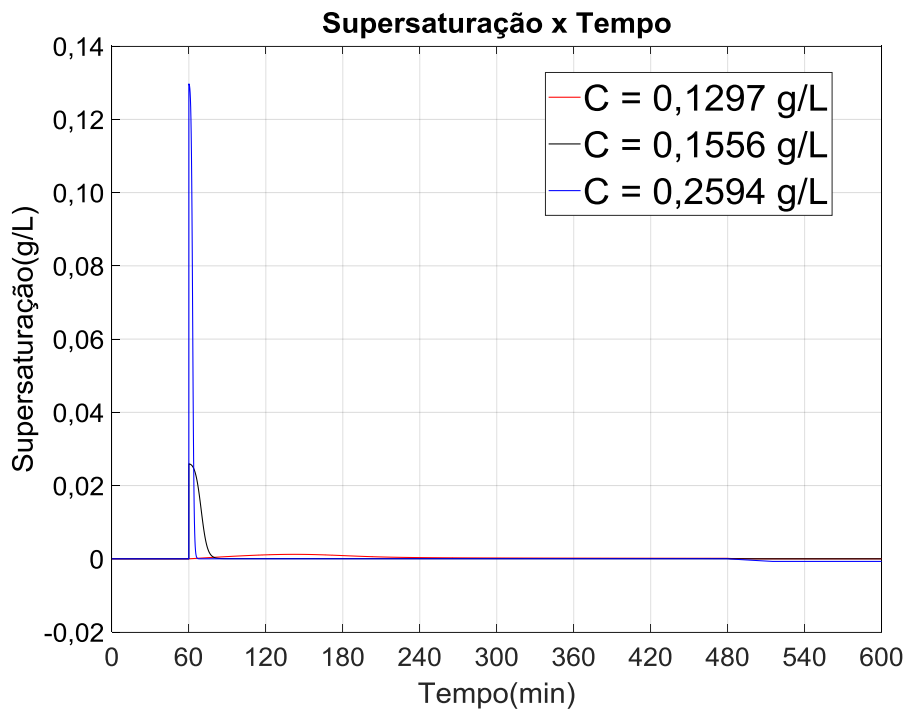


Figura IV.3.3: Comparação da supersaturação durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L

O valor inicial de concentração em todas as curvas da Figura IV.3.2 é igual a 0,1297 g/L e o valor inicial de saturação em todas as curvas na Figura IV.3.3 é igual à zero, pois a simulação se encontra inicialmente no nível de saturação do sulfato de potássio a 303,15 K, conforme a Equação III.2.1. Somente quando o processo de resfriamento inicia-se no tempo

igual a 60 min, que as concentrações adquirem os valores estipulados na Tabela IV.3.2. Isso ocorre, pois o objetivo da simulação é analisar como as variações de concentração afetam o processo de cristalização por resfriamento. Caso seja definida qualquer concentração acima da de equilíbrio, esta é rapidamente consumida até mesmo antes da diminuição de temperatura iniciar. Esse rápido consumo da concentração acima da de equilíbrio pode ser observado nos gráficos das Figuras IV.3.2 e IV.3.3, onde a concentração e supersaturação com valores acima do valor de equilíbrio decaem rapidamente, após o tempo 60, até a solução chegar a valores relativos a soluções saturadas com supersaturação bem próximas de zero.

Vale notar também que a curva de concentração igual a 0,1556 g/L das Figuras IV.3.2 e IV.3.3 possui um caráter de diminuição de concentração e supersaturação mais suave que a curva de concentração igual a 0,2594 g/L. Isso ocorre porque, conforme as Equações III.3.1, III.3.2, III.3.3 e III.3.4, a supersaturação influencia diretamente em todos as variáveis do tipo momento, logo uma supersaturação mais elevado resulta em valores maiores de μ_0 , μ_1 , μ_2 e μ_3 . Por conta disso, a variável concentração, que diminui de valor com o aumento de μ_2 e μ_3 (Equação III.3.5), reduz de forma mais rápida, quando seus valores iniciais são maiores.

IV.3.2 Análise do momento de ordem zero

O gráfico da Figura IV.3.4 visa comparar valores de momento de ordem zero em processos com diferentes concentrações iniciais, com o intuito de analisar como variações na concentração inicial afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.3.4 mostra três curvas de valor de μ_0 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

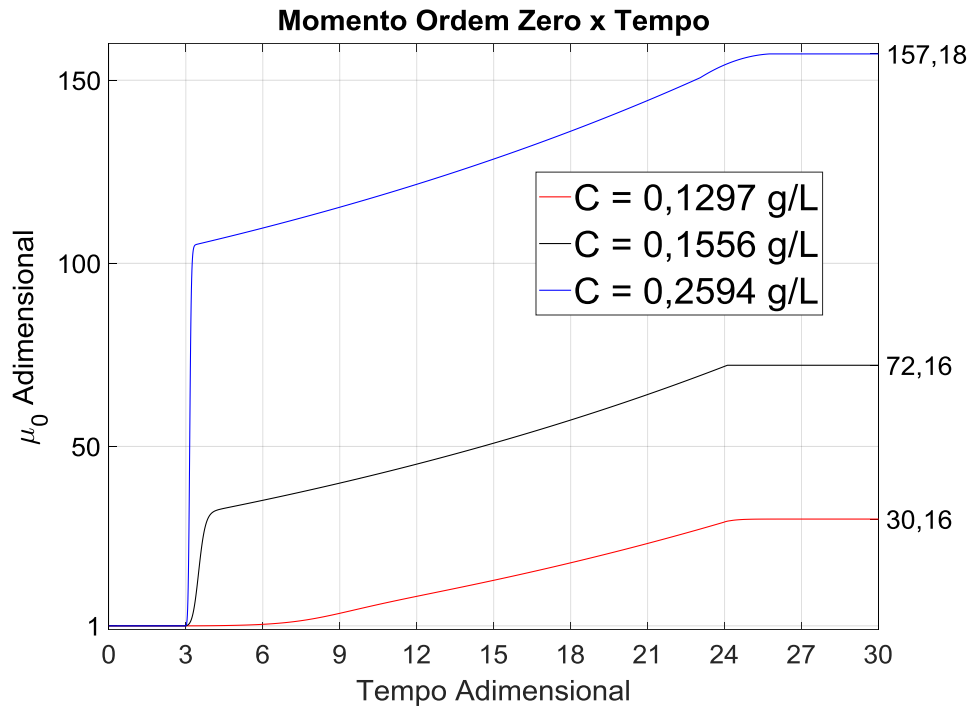


Figura IV.3.4: Comparação do momento de ordem zero durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem zero.

Pode-se observar que a variação na concentração inicial causa uma diferença expressiva nos valores de μ_0 , apesar de possuírem valores iniciais iguais, principalmente quando comparadas com as diferenças encontradas nas análises das Seções IV.1.1.2, IV.1.2.2 e IV.1.3.2. Os valores de momento de ordem zero aumentam consideravelmente em concentrações maiores, pois supersaturação é a força motriz do fenômeno de nucleação (Equação III.3.1), logo uma concentração inicial maior gera valores maiores de μ_0 .

IV.3.3 Análise do momento de ordem três

O gráfico da Figura IV.3.5 visa comparar valores de momento de ordem três em processos com diferentes concentrações iniciais, com o intuito de analisar como variações na concentração inicial afetam essa variável durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.3.5 mostra três curvas de valor de μ_3 em função do tempo ambos na forma adimensional no decorrer do processo.

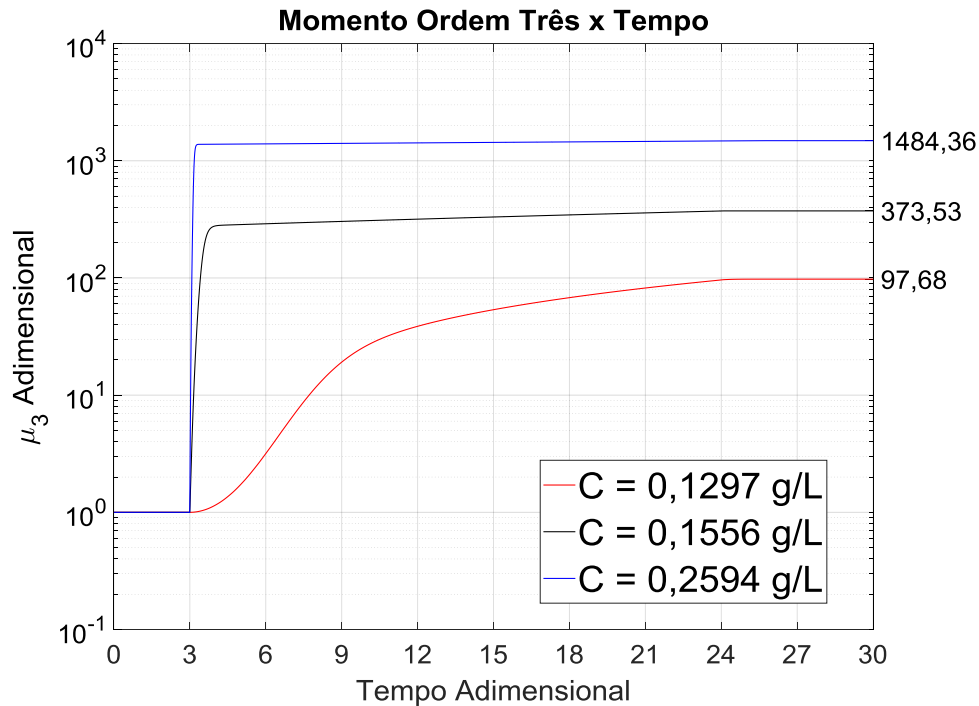


Figura IV.3.5: Comparação do momento de ordem três durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L

No tempo igual a 3 unidades adimensionais (60 min) da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, o aumento do momento de ordem três.

Pela observação da Figura IV.3.5, nota-se que os valores de μ_3 finais tendem a números distintos, apesar de possuírem valores iniciais iguais. Isso ocorre porque, além do momento de ordem três ser diretamente influenciado diretamente pela concentração, todos os momentos estão conectados diretamente. Por conta disso, um aumento no μ_0 , produz um aumento no μ_1 , μ_2 e μ_3 como pode ser observado nas Equações III.3.2, III.3.3 e III.3.4. Portanto, um aumento na concentração inicial faz com que os momentos de ordem três alcancem valores maiores.

IV.3.4 Análise do diâmetro médio de partícula

O gráfico da Figura IV.3.6 visa comparar valores de diâmetro médio (μm) de partícula em processos com diferentes concentrações iniciais, com o intuito de analisar como variações na concentração inicial afetam o tamanho médio de partícula durante a cristalização por resfriamento. A Figura IV.3.6 mostra três curvas de valor de d_m em função do tempo em minutos no decorrer do processo.

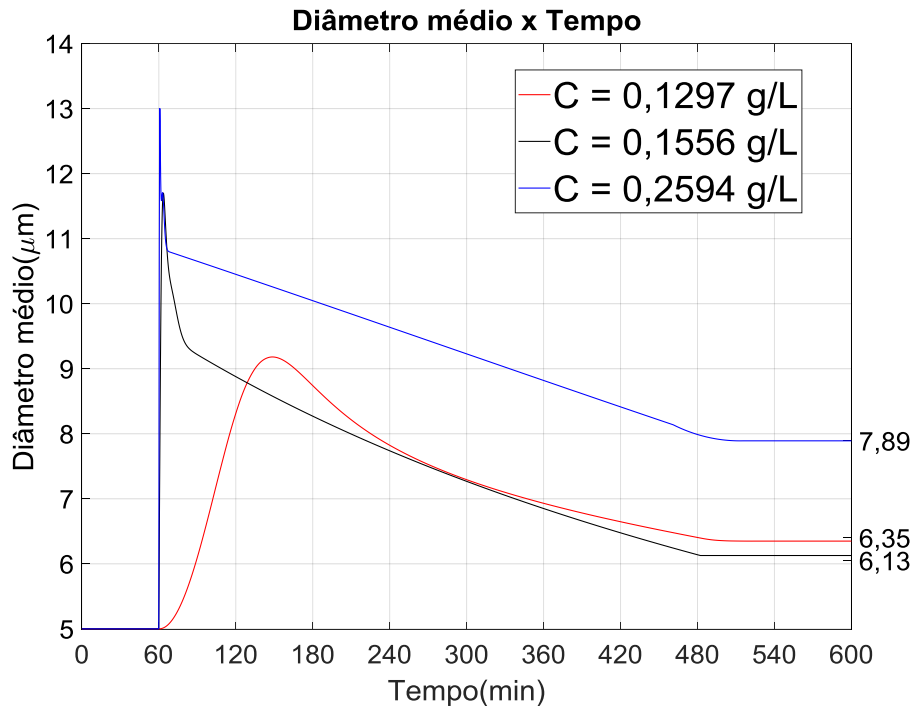


Figura IV.3.6: Comparação do diâmetro médio durante o processo para concentração inicial igual a 0,1297, 0,1556 e 0,2594 g/L

No tempo igual a 60 min da figura acima, inicia-se a variação de temperatura, que diminui a concentração de saturação, impulsionando a cristalização e, conseqüentemente, mudanças no valor de diâmetro médio.

Na Figura IV.3.6, podemos notar que as todas as curvas são caracterizadas por uma predominância inicial do fenômeno de crescimento que causa um aumento no valor dos μ_1 (Equação III.3.2) e, conseqüentemente em μ_2 e μ_3 (Equações III.3.3 e III.3.4). Eventualmente, o valor de μ_3 eleva-se a ponto de aumentar taxa de nucleação (Equação III.3.1) o suficiente para predominar sobre o crescimento. Tal ocorrência acarreta a diminuição do diâmetro médio até o final do processo em todas as curvas.

Vale notar que, assim como foi analisado nas seções IV.3.1, IV.3.2 e IV.3.3, níveis elevados de concentração inicial acarretam em elevadas taxas de nucleação e crescimento nos primeiros momentos do processo. Esse comportamento também pode ser observado na Figura IV.5.6, onde o diâmetro médio das curvas com supersaturação inicial distinta de zero rapidamente aumenta e decresce. As curvas somente começam a diminuir de forma suave, após a supersaturação alcançar valores próximos de zero (Figuras IV.3.2 e IV.3.3).

Capítulo V: Conclusão

O presente trabalho visou desenvolver um modelo matemático de cristalização por resfriamento em batelada por meio das equações de balanço populacional e resolver as EBP por meio do método dos momentos. Após isso, foram realizadas simulações com diferentes valores de parâmetros relacionados à DTP da sementeira inicial, perfil de temperatura e concentração inicial.

Por meio dos resultados obtidos, o modelo, em geral, se mostrou adequado. Isso porque, na Seção IV.1, onde se variou parâmetros relacionados à sementeira, os valores de concentração, supersaturação, momento de ordem zero e momento de ordem três observadas tenderam a um mesmo valor, apesar de possuírem condições iniciais distintas, indicando que os processos tenderam a um mesmo equilíbrio. Nas análises das Seções IV.2 e IV.3, o equilíbrio não foi claramente observado, somente estando presente na supersaturação. Entretanto isso é compreensível, já que todas as variáveis do modelo são influenciadas consideravelmente pela concentração inicial e do perfil de temperatura.

Entre as análises realizadas, a observação da supersaturação e do diâmetro médio se mostraram imprescindíveis para o estudo da cristalização realizado. Isso porque a supersaturação é a força motriz por trás do processo, influenciando todas as equações do modelo desenvolvido. Por sua vez, a análise do diâmetro médio permitiu uma melhor compreensão como os fenômenos de nucleação e crescimento que influenciaram as partículas ao longo do processo. O estudo do diâmetro médio durante todo o tempo de duração do processo também permitiu a observação das nuances das simulações IV.1.2 e IV.1.3, onde os valores finais de tamanho médio de partícula tendem para um mesmo número, porém os fenômenos ao longo do processo diferem consideravelmente em simulações com parâmetros diferentes.

Vale ressaltar que as simulações realizadas na Seção IV.3 não obtiveram resultados muito promissores. As análises mostraram que qualquer concentração acima da saturação é rapidamente consumida, impulsionando a cristalização. Enquanto isso, na realidade, é necessário certo nível de supersaturação para iniciar a saturação. Uma possível causa do resultado encontrado pela simulação é o fato de que o modelo de taxa de nucleação empregado no trabalho é muito simples, logo ele desconsidera os efeitos de equilíbrio de fase analisados nas Seções II.2 e II.3 da revisão bibliográfica.

Referências

ABEGG, C. F.; STEVENS, J. D.; LARSON, M. A. Crystal size distributions in continuous crystallizers when growth rate is size dependent. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 118-122, 1968.

ABU BAKAR, Mohd R. et al. The impact of direct nucleation control on crystal size distribution in pharmaceutical crystallization processes. **Crystal Growth and Design**, v. 9, n. 3, p. 1378-1384, 2009.

AGRAWAL, S. G.; PATERSON, A. H. J. Secondary nucleation: mechanisms and models. *Chemical Engineering Communications*, v. 202, n. 5, p. 698-706, 2015.

AITCHISON, J.; BROWN, J.A.C, **The Log-Normal Distribution** (University Press, Cambridge, 1969).

ANDRADE, José Flávio Martins, **Dinâmica, controle contínuo e discreto de cristalizadores contínuos**. 1974. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ANWAR, Jamshed; KHAN, Shahzeb; LINDFORS, Lennart. Secondary crystal nucleation: nuclei breeding factory uncovered. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 49, p. 14681-14684, 2015.

ASH, Robert B. **Basic probability theory**. Courier Corporation, 2008.

BAJCINCA, Naim; HOFMANN, Steffen. Optimal control of multivariate crystallization processes with size-dependent growth kinetics. In: **2012 IEEE International Conference on Control Applications**. IEEE, 2012. p. 476-481.

BECKMANN, Wolfgang. Seeding the desired polymorph: background, possibilities, limitations, and case studies. **Organic process research & development**, v. 4, n. 5, p. 372-383, 2000.

BIRPOUTSOUKIS, Georgios. Identification and Control of a Batch Crystallization Process. 2013.

BOSETTI, Luca; MAZZOTTI, Marco. Population balance modeling of growth, secondary nucleation by attrition and ripening. **Crystal Growth & Design**, 2019.

BRANSOM, S. H. Factors in the design of continuous crystallizer. **Br. Chem. Eng.**, v. 5, p. 838-843, 1960.

BRIUGLIA, Maria Lucia. **Primary and secondary crystal nucleation of pharmaceuticals**. 2017. Tese de Doutorado. University of Strathclyde.

BROWN, Cameron J. et al. **Characterization of crystallization processes with video imaging**. 2012. Tese de Doutorado. Heriot-Watt University.

CANNING, T. F.; RANDOLPH, A. D. Some aspects of crystallization theory: Systems that violate McCabe's delta L law. **AIChE Journal**, v. 13, n. 1, p. 5-10, 1967.

CHEN, Kui et al. Thermodynamics and kinetics of evaporative crystallization of sodium gluconate. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 38, n. 4, p. 478-485, 2017.

DAVEY, R. & GARSIDE, J. 2006. From Molecules to Crystallizers - An Introduction to Crystallization, Oxford, Oxford University Press.

DOS SANTOS, Fábio Pereira. **COPPE/UFRJ Resolução da equação de balanço populacional pelo método de quadratura direta baseado em momentos generalizados**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ERDEMIR, Deniz; LEE, Alfred Y.; MYERSON, Allan S. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models. **Accounts of chemical research**, v. 42, n. 5, p. 621-629, 2009.

GIBBS, Josiah Willard. On the equilibrium of heterogeneous substances. 1879.

JELDRES, Ricardo I.; FAWELL, Phillip D.; FLORIO, Brendan J. Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review. **Powder technology**, v. 326, p. 190-207, 2018.

JIANG, Mo; BRAATZ, Richard D. Designs of continuous-flow pharmaceutical crystallizers: developments and practice. **CrystEngComm**, 2019.

JONES, Alan G. **Crystallization process systems**. Elsevier, 2002.

LAAKSONEN, Ari; NAPARI, Ismo. Breakdown of the capillarity approximation in binary nucleation: a density functional study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 47, p. 11678-11682, 2001.

LI, Xiaosong et al. Size-dependent nucleation and growth kinetics model for potassium chloride—Application in Qarhan salt lake. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 11, p. 3167-3173, 2009.

KADAM, Somnath Shivaji. Monitoring and Characterization of Crystal Nucleation and Growth during Batch Crystallization. 2012.

KARTHIKA, S.; RADHAKRISHNAN, T. K.; KALAICHELVI, P. A review of classical and nonclassical nucleation theories. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 11, p. 6663-6681, 2016.

KOBARI, M.; KUBOTA, N.; HIRASAWA, I. Simulation of metastable zone width and induction time for a seeded aqueous solution of potassium sulfate. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 19, p. 2734-2739, 2010.

KOSKINEN, Markus. Effect of liquid-liquid phase separation during crystallization. 2018.

MARCELLOS, Caio Felipe Curitiba. **Population balance modeling of crystallization for monitoring and optimal control**. 2018. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MULLIN, J. W., 2012. Crystallization and Precipitation. In: B. Elvers, ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, pp. 582-628.

MYDLARZ, J.; JONES, A. G. On modelling the size-dependent growth rate of potassium sulphate in an MSMPR crystallizer. **Chemical Engineering Communications**, v. 90, n. 1, p. 47-56, 1990.

MYDLARZ, J.; JONES, A. G. On the estimation of size-dependent crystal growth rate functions in MSMPR crystallizers. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 125-135, 1993.

MYERSON, A. S.; GINDE, R. In Handbook of Industrial Crystallization, 2nd ed.; Myerson, A. S., Ed.; Butterworth Heinemann: Waltham, MA, 2002; Chapter 2, pp 33–65.

OMAR, Hecham M.; ROHANI, Sohrab. Crystal population balance formulation and solution methods: A review. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 7, p. 4028-4041, 2017.

OXTOBY, David W. Crystal nucleation in simple and complex fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 361, n. 1804, p. 419-428, 2003.

PERRY, J.H. "Chemical Engineers' Handbook" , 4; Edisão, McGraw Hill , New York, 1963.

QIAN, Ru-Ying; BOTSARIS, Gregory D. A new mechanism for nuclei formation in suspension crystallizers: the role of interparticle forces. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 20, p. 3429-3440, 1997.

RAMKRISHNA, Doraiswami. **Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering**. Elsevier, 2000.

RAMKRISHNA, Doraiswami; SINGH, Meenesh R. Population balance modeling: current status and future prospects. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 5, p. 123-146, 2014.

RANDOLPH, A. D.; CISE, M. D. Nucleation kinetics of the potassium sulfate- water system. **AIChE Journal**, v. 18, n. 4, p. 798-807, 1972.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of Particulate Processes** (Academic Press, New York, 1988).

RANDOLPH, A. D.; RAJAGOPAL, Krishnaswami. Direct Measurement of Crystal Nucleation and Growth Rate Kinetics in Backmixed Crystal Slurry. Study of the K₂SO₄System. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 9, n. 1, p. 165-171, 1970.

ROJKOWSKI, Z. New empirical kinetic equation of size dependent crystal growth and its use. **Kristall und Technik**, v. 12, n. 11, p. 1121-1128, 1977.

ROJKOWSKI, Z. Two parameter kinetic equation of size dependent crystal growth. **Kristall und Technik**, v. 13, n. 11, p. 1277-1284, 1978.

SCHÜTH, Ferdi. Nucleation and crystallization of solids from solution. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 389-395, 2001.

SEN GUPTA, B.; FARRELL, Grace. Verification of McCabe's ΔL Law for Growth of Lysozyme Crystals by Hanging Drop Method. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 11, p. 1638-1643, 2012.

SRISANGA, Sukanya et al. Crystal growth rate dispersion versus size-dependent crystal growth: Appropriate modeling for crystallization processes. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 5, p. 2330-2336, 2015.

SOLSVIK, Jannike; JAKOBSEN, Hugo A. The foundation of the population balance equation: a review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 510-520, 2015.

TALANQUER, V.; OXTOBY, David W. Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point. **The Journal of chemical physics**, v. 109, n. 1, p. 223-227, 1998.

VARIANKAVAL, Narayan; COTE, Aaron S.; DOHERTY, Michael F. From form to function: Crystallization of active pharmaceutical ingredients. **AIChE Journal**, v. 54, n. 7, p. 1682-1688, 2008.

VEKILOV, Peter G. Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution. **Crystal Growth & Design**, v. 4, n. 4, p. 671-685, 2004.

VOLMER, M. (1939) **Kinetic der phasenbildung, steinkopff**, Leipzig

WIERZBOWSKA, B. et al. Size-dependent growth kinetics of continuous mass crystallization of L-sorbose from its water solutions. 2010.

ZHANG, Wei et al. Prediction of Crystal Size Distribution for Reactive Crystallization of Barium Carbonate under Growth and Nucleation Mechanisms. **Crystal Growth & Design**, 2019.

ZIKIC, A. M.; RISTIC, R. I.; SHERWOOD, J. N. Three-parameter distribution function fit to growth rate dispersion among small crystals. **Journal of crystal growth**, v. 158, n. 4, p. 560-567, 1996.