

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

APERFEIÇOAMENTO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE
CRIOCONCENTRAÇÃO: MODELAGEM E SIMULAÇÃO

AUTOR: JOSÉ MARCOS FRANCISCO DA SILVA

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a MARIA REGINA WOLF MACIEL

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO JOSÉ A. MEIRELLES

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas
Novembro/ 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	T/UNICAMP
	Si38a
V	EX
TOMBO BC/	56880
PROC.	16/17404
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	20/01/2004
Nº CPD	

BIBID. 305238

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38a

Silva, José Marcos Francisco da
Aperfeiçoamento tecnológico do processo de
crioconcentração: modelagem e simulação / José
Marcos Francisco da Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel e Antonio
José A. Meirelles.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cristalização. 2. Sistemas dinâmicos diferenciais.
3. Simulação (Computadores). I. Maciel, Maria Regina
Wolf. II. Meirelles, Antonio José A. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por José Marcos Francisco da Silva e aprovada em 13 de Novembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. MARIA REGINA WOLF MACIEL(Orientadora)



Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo, Pesquisador CNPq/CTpetro



Prof. Dra. LILIANE MARIA FERRARESO LONA



Prof. Dr. FERNANDO ANTÔNIO CABRAL



PESQUISADOR Dr. ROGÉRIO FAVINHA MARTINI

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por José Marcos Francisco da Silva e aprovada pela comissão julgadora em 13 de novembro de 2003.

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is cursive and stylized, appearing to read 'Regina Wolf Maciel'.

Prof. Dra. MARIA REGINA WOLF MACIEL

..... à minha mãe, Maria da Conceição da Silva, ao meu pai, Severino Francisco da Silva, em memória e as minhas filhas Michelle Cristina e Anna Beatriz.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em nome de minha divina presença, por ser a fonte de todas as minhas inspirações e conhecimento. Ao meu amado Mestre, conde de Saint Germain, que graças aos seus ensinamentos pude retornar ao caminho acadêmico e concluir esse doutorado.

À minha mãe, uma mulher de muita fibra e sabedoria, embora analfabeta, que com muito esforço e sacrifício possibilitou que todos os seus seis filhos estudassem. Ao meu pai, em memória, pelo seu exemplo, um homem de poucas palavras mas de grandes gestos.

À minha orientadora Prof. Maria Regina e ao meu co-orientador Prof. Antonio José Meirelles (Tomzé) pela orientação, amizade, confiança e ajuda no meu crescimento como pesquisador e ser humano. O meu sincero muito obrigado.

Ao amigo de longa data Prof. Carlos Edison Lopes por ser o grande incentivador da minha entrada no mundo acadêmico.

Ao amigo de discussões filosóficas Eduardo Coselli Vasco de Toledo (Ursão da comunidade corinthiana) pelas nossas acaloradas conversas que em sua dialética, muitas vezes, nos possibilitou repensar nossas posições.

Ao amigo Agremis pelo desenvolvimento do programa, em Delphi, para o crioconcentrador. Dando uma cara comercial ao mesmo.

Enfim a todos os meus amigos do LOPCA/LDPS (Cristiano (Baco), Jardini (Pândavo), Karen (Bahaninha pôrreta), Rodrigo (em memória), Nagel, Adriano, Agremis, Mardôni, Mário, Elênise, Paula, Patrícia, Cláudia, Renata, Meleiro, Luciana, Basilino, etc,etc,etc) para citar apenas alguns, pois, a lista completa não caberia nesta página, pelo companheirismo e amizade desfrutadas ao longo deste trabalho. A todos vocês o meu obrigado.

Por último, mas não menos importante, à FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado, processo 99/09944-2, o meu muito obrigado.

“ A mais bela e profunda emoção que podemos ter é a sensação de mistério. Ela é a semeadora de toda verdadeira ciência. O indivíduo a quem é estranha essa emoção, que não mais se maravilha e fica arrebatado de espanto, está praticamente morto. Saber que existe aquilo que é impenetrável para nós, manifestando-se como a mais alta sabedoria e a mais radiante beleza, que nossas débeis faculdades podem compreender somente em suas formas primitivas – esse conhecimento, esse sentimento, está no cerne da verdadeira religiosidade.”

Albert Einstein

“ No que está em mim, valorizo, acima de todas as coisas fora do meu controle, o amigável aperto de mãos entre homens amantes da verdade. Acredito que, dentre as coisas que estão fora do nosso controle, nada no mundo traga mais paz do que a possibilidade de um relacionamento afetuoso com tais homens. É impossível que o amor que temos por eles possa ser perturbado... da mesma forma como é impossível que a verdade, uma vez percebida, possa não ser aceita”

Baruch Espinosa

RESUMO

Separação de misturas por cristalização tem sido usado por muitos anos. A remoção de água por cristalização e a, subsequente, separação do gelo do líquido concentrado é chamada de crioconcentração, qualquer que seja o sistema considerado. Recentemente, porém, a aplicação de certos produtos químicos e bioquímicos utilizados na indústria farmacêutica e de alimentos, ou na produção de polímeros de alto-desempenho fizeram aumentar o interesse no estudo da cristalização. Somando-se a isso, tem-se as restrições impostas por leis ambientais, que requerem cada vez mais processos com tecnologias limpas. No esforço de se obter um modelo teórico para cristalização, esse processo de separação é associado, na presente tese, ao problema de Stefan (1889). Usualmente, o problema de Stefan é utilizado para modelar a cristalização de sólidos fundidos, em que a difusão de calor é o principal fenômeno. No presente trabalho, o problema de Stefan foi resolvido para uma situação em que a transferência de massa é o principal fenômeno, comumente chamada de cristalização de solução. Vale apenas salientar que esta solução é inédita na literatura. O presente trabalho de tese está concentrada no desenvolvimento de um modelo unidimensional para cristalização de uma solução binária ou pseudo-binária. O problema foi resolvido e resultados típicos são apresentados sob várias condições. Observa-se que a expressão para a velocidade de crescimento do cristal concorda qualitativamente e quantitativamente, em alguns casos, com dados reportados na literatura. Em seguida, foi desenvolvida uma expressão teórica para o coeficiente de transferência de massa para sistemas em cristalização, baseado na condição de Stefan. Observa-se que o mesmo apresenta valores finitos, mesmo quando a espessura da camada limite tende a zero, indicando que é possível explicar o crescimento de cristais em solução, apenas com o fenômeno difusional.

Na última parte da tese, a expressão da velocidade de crescimento do cristal, desenvolvida na presente tese, é aplicada ao estudo do regime dinâmico, do estado estacionário e à distribuição dos momentos de um cristalizador contínuo tipo MSMR (*Mixed Suspension, Mixed Product Removal*). As equações foram resolvidas e uma extensa análise foi feita. Esses resultados podem ser aplicados no desenvolvimento de projetos de cristalizadores contínuos tipo MSMR.

ABSTRACT

Separation of mixtures by crystallization has been used for many years. Recently, however, the advent of certain chemical and biochemical specialties used in pharmaceutical and in food industries, or in the production of high-performance polymers, among other processes, as well as new constraints, such as environmental laws and increased economical competition, have expanded the interest in the crystallization studies, from both practical and theoretical points of view.

As an effort for obtaining a theoretical model for the crystallization, this separation process is associated, in the present work, to the Stefan problem. The first work that can be associated to the mathematical problem of moving boundary is that proposed by Clapeyron and Lamé. Usually, the Stefan problem is associated to the crystallization of melted solids, in which the heat diffusion (or energy transfer) is the main phenomenon. In the present work, the Stefan problem was solved for a situation in which the mass transfer is the most important phenomenon, namely the crystallization of solutions. The present investigation is concerned with the development of a one-dimensional model for the crystallization of a binary or a pseudo-binary solution. The one-dimensional model is viewed as an appropriate starting point for due to its relatively simple approach, making possible the achievement of an analytical solution of the differential equation describing the process, so that the results are exact and easily interpreted. Results for a typical system are presented under various conditions and it is observed that the expression for the crystal growth agrees qualitatively well with experimental data reported in the literature. After that, it was developed one expression for mass transfer coefficient of the crystallization of the solution based in Stefan problem. Important results are obtained from the model, such as: a finite coefficient of mass transfer is obtained when the thickness of the layer vanishes.

In the last part of the thesis, the expression of the crystal growth rates is applied to the study of the stationary and dynamic steady state of a crystallizer MSMPR. These results can be applied in the development of designs of continuous crystallizers type MSMPR.

SUMÁRIO

Lista de figuras e tabelas	iv
Notação	vii
Notação grega	x
1. Introdução, Objetivos e Organização Deste Trabalho de Tese	1
1.1- Introdução	1
1.2- Objetivos Deste Trabalho de Tese	5
1.3- Organização Deste Trabalho de Tese	6
2.Cristalizadores Industriais e Aplicações a Processos:	
O Estado da Arte	7
2.1 Cristalização	7
2.2 Crioconcentração	14
2.3 Conclusão	22
3. Fundamentos Teóricos da Cristalização	24
3.1 - Polimorfismo	24
3.2 - Isomorfismo e soluções sólidas	25
3.3 - Imperfeições no cristal	25
3.4 - Morfologia do cristal	26
3.5 - Predição da forma do cristal	28
3.6 - Nucleação	29
3.6.1- Nucleação homogênea	30
3.6.2 - Nucleação heterogênea	34
3.6.3 - Nucleação secundária	35
3.6.4 - Fatores que afetam a nucleação	37
3.6.5 - Cinética da nucleação secundária	38
3.6.6 - Aplicação para cristalizadores industriais	42
3.7 Crescimento do cristal	43
3.7.1 - Teorias do crescimento do cristal	44
3.7.2 - Teorias do crescimento do cristal bidimensional	45
3.7.3 - Modelo de crescimento BCF(Burton-Cabrera-Frank)	48

3.7.4 - Modelo de crescimento baseado na difusão na camada	51
3.7.5 - Cinética de crescimento do cristal	55
3.8 Análise da cristalização utilizando balanço de população	56
3.8.1 - Densidade de população	57
3.8.2 - Balanço de população aplicado a cristalizadores contínuos	60
3.8.3 - Cristalização em batelada	62
3.8.4 - Modo de operação do cristizador	65
3.8.5 - Estabelecimento da supersaturação	68
3.8.6 - Bateria de cristalizadores	71
3.8.7 - Conclusão	72
4. Modelagem da cristalização: Problema de Stefan aplicado a crescimento de cristais	73
4.1 – Solução do problema de Stefan	77
4.2 – Resultados e discussões sobre o problema de Stefan	87
4.3 – Camada limite	99
4.4 – Desenvolvimento de uma Metodologia para determinação da difusividade em sistemas líquido/sólido via análise do MSMPR	104
4.5 – Conclusão	106
5. Aplicação da velocidade de crescimento do cristal ao projeto de cristalizadores contínuos	108
5.1 – Densidade de população	109
5.2 – Balanço de população aplicado a cristalizadores contínuos (MSMPR)	110
5.3 – Distribuição dos momentos	115
5.4 – Tamanho dominante	139
5.5 – Conclusão	144

5.6 – Formulação e resolução do problema dinâmico para distribuição dos tamanhos dos Cristais em um Cristalizador MSMPR.	145
5.7 – Conclusão	156
6. Desenvolvimento de um programa para processo de crioconcentração	157
6.1 – Processo de crioconcentração	157
6.2 – Código fonte em delphi	162
7. Conclusão geral, sugestões para trabalhos futuros e publicações obtidas e submetidas	168
7.1 – Conclusão geral	168
7.2 – Sugestões para trabalhos futuro	170
7.3 – Publicações obtidas e submetidas	171
8. Referências bibliográficas	172

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Tabela 2.1: Processos para remoção de água de sistemas	17
Figura 1.1: Cristalizador do tipo MSMPR	4
Figura 3.1: Esquema dos vários tipos de nucleação	30
Figura 3.2: Esquema da reação em cadeia para formação dos <i>embrios</i>	31
Figura 3.3: Esquema da transformação do <i>clusters</i> em cristal	43
Figura 3.4: Esquema do perfil de concentração próximo ao cristal	51
Figura 4.1: Esquema do cristal crescendo na solução	74
Figura 4.2: Concentração adimensional versus comprimento adimensional	88
Figura 4.3: Variação do comprimento do cristal com o tempo	89
Figura 4.4: Velocidade de crescimento do cristal em função do tempo	90
Figura 4.5: Velocidade de crescimento do cristal de açúcar em função do tempo	91
Figura 4.6: Velocidade de crescimento do cristal versus grau de supersaturação para os dados experimentais de Smithe (1967)	92
Figura 4.7: Velocidade de crescimento do cristal versus grau de supersaturação	94
Figura 4.8: Variação do coeficiente de transferência de massa com o tempo	96
Figura 4.9: Variação do coeficiente de transferência de massa com o tempo para um maior valor da espessura efetiva do filme	98
Figura 4.10: Variação do coeficiente de transferência de massa com o tempo para um valor da espessura efetiva do filme nula	99
Figura 4.11: Espessura do filme estagnado	101
Figura 4.12: Variação do coeficiente de transferência com a	

espessura efetiva da camada limite	102
Figura 4.13: Semilogaritmo da densidade de população versus tamanho do Cristal	105
Figura 5.1: Densidade de população versus comprimento do cristal	113
Figura 5.2: Densidade de população versus tempo de residência	114
Figura 5.3: Fração do número de cristais versus tempo de residência	116
Figura 5.4: Fração do número de cristal versus comprimento do cristal	117
Figura 5.5: Número de cristais versus tempo de residência	118
Figura 5.6: Número de cristais versus comprimento do cristal	119
Figura 5.7: Fração do comprimento do cristal versus tempo de residência	121
Figura 5.8: Fração do comprimento do cristal versus comprimento do cristal	122
Figura 5.9: Comprimento cumulativo dos cristais versus tempo de residência	123
Figura 5.10: Comprimento cumulativo dos cristais versus comprimento do cristal	124
Figura 5.11: Comprimento cumulativo total dos cristais versus tempo de residência	125
Figura 5.12: Fração da área dos cristais versus tempo de residência	127
Figura 5.13: Fração da área dos cristais versus comprimento do cristal	128
Figura 5.14: Área cumulativa dos cristais versus tempo de residência	129
Figura 5.15: Área dos cristais versus comprimento do cristal	130
Figura 5.16: Área dos cristais versus comprimento do cristal	130
Figura 5.17: Área cumulativa total dos cristais versus tempo de residência	132

Figura 5.18: Fração das massas dos cristais versus tempo de residência	134
Figura 5.19: Fração da massa dos cristais versus comprimento do cristal	135
Figura 5.20: Massa cumulativa dos cristais versus tempo de residência	136
Figura 5.21: Massa cumulativa dos cristais versus comprimento do cristal para pequenos tempos de residência	137
Figura 5.22: Massa cumulativa dos cristais versus comprimento do cristal	137
Figura 5.23: Massa cumulativa total dos cristais versus tempo de residência	138
Figura 5.24: Distribuição diferencial de massa versus comprimento do cristal	141
Figura 5.25: Distribuição diferencial de massa versus tempo de residência	142
Figura 5.26: Tamanho dominante versus tempo de residência	143
Figura 5.27: Densidade de população adimensional versus tempo adimensional	152
Figura 5.28: Densidade de população adimensional versus tempo adimensional para comprimento adimensionais $X=0,1;0,3;0,6$	153
Figura 5.29: Densidade de população adimensional versus tempo Adimensional para comprimento adimensionais $X=1,0;5,0;10,0$	154
Figura 5.30: Densidade de população adimensional versus tempo adimensional com amortecimento	155
Figura 6.1: Massa de água cristalizada em função do tempo de residência	160
Figura 6.2: Brix final do suco em função do tempo de residência	161

NOTAÇÃO

$A \rightarrow$ Área da face do cristal (m^2)

$A^1 \rightarrow$ Área cumulativa (μm^2)

$A_1 \rightarrow$ Fator pré-exponencial

$A_2 \rightarrow$ Constante da equação de Arrhenius

$A_T \rightarrow$ Área cumulativa total (μm^2)

$B_0 \rightarrow$ Velocidade de nucleação (n^0 de núcleos/litro.s)

$C_0 \rightarrow$ Concentração molar do cristal (Kmol/m^3)

$C_A \rightarrow$ Concentração molar do soluto A (Kmol/m^3)

$C_T \rightarrow$ Concentração molar total da solução (Kmol/m^3)

$C_{\text{ass}} \rightarrow$ Concentração de supersaturação (Kmol/m^3)

$C_{\text{as}} \rightarrow$ Concentração na interface líquido/sólido (Kmol/m^3)

$C^* \rightarrow$ Concentração de equilíbrio (Kmol/m^3)

$\Delta C \rightarrow$ Variação da concentração dos núcleos (n^0 de núcleos/vol)

$C_1, C_2 \rightarrow$ Parâmetro empírico da velocidade de nucleação bidimensional

$C_4, C_5 \rightarrow$ Parâmetro empírico do modelo de nascimento e espalhamento

$D_{AB} \rightarrow$ Difusividade da substância A (m^2/s)

$E_g \rightarrow$ Energia de ativação da equação de Arrhenius (J/mol)

$F \rightarrow$ Fator de forma

$G \rightarrow$ Velocidade de crescimento do cristal (m/s)

$\Delta G_s \rightarrow$ Energia livre de Gibbs de troca de formação da superfície (ev/mol)

$\Delta G_v \rightarrow$ Energia livre de Gibbs de troca de transformação da fase (ev/mol)

$\Delta G_{\text{visc}} \rightarrow$ Energia livre de Gibbs de viscosidade (ev/mol)

$\Delta G_{\text{hom}} \rightarrow$ Energia livre de Gibbs da nucleação homogênea (ev/mol)

$\Delta G_{\text{het}} \rightarrow$ Energia livre de Gibbs da nucleação heterogênea (ev/mol)

$h \rightarrow$ Altura do passo (m)

ΔH_i^{FUS} → Calor latente de fusão molar (KJ/mol)
 ΔH_i^{TRS} → Entalpia molar de transição (KJ/mol)
 I → Velocidade da nucleação bidimensional (n^0 de núcleos/vol.t)
 J_A → Fluxo Difusivo em relação a um referencial móvel (mol/m².s)
 k → Constante de Boltzman ($1,3805 \times 10^{-23}$ J K)
 K_G → Coeficiente global de transferência de massa (m/s)
 K_{gl} → Coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m/s)
 K_r → Constante de velocidade de anexação no cristal (m/s)
 K_1, K_2 → Constante da frequência de oscilação
 K_3 → Constante de amortecimento
 K_n → Constante da equação da velocidade de nucleação
 K_N, K'_N → Constante de proporcionalidade da nucleação heterogênea
 K_T → Constante de proporcionalidade do tempo de indução
 K_{12} e K_{21} → Constantes de velocidade de crescimento dos cristais no modelo BCF
 L → Comprimento do cristal (m)
 L_c → Raio crítico do cristal (m)
 L_0 → Comprimento de um cristal padrão no estado de referência (m)
 L^1 → Comprimento cumulativo (μm)
 L_T^1 → Comprimento cumulativo total (μm)
 l_s → Tamanho da semente do cristal (μm)
 M_p → Máxima massa de cristal produzida possível (Kg/m³)
 M_s → Massa total da semente do cristal (Kg/m³)
 M_T → Densidade da suspensão (Kg/m³)
 n → Densidade de população (partículas/μm.litro)
 n_1 → Número de moléculas em equilíbrio ou monômeros em solução
 n_2 → Fração de aumento do produto por tamanho da semente
 n^0 → Densidade de núcleos (partículas/μm.litro)

$n_0^0 \rightarrow$ Densidade de população de núcleos no estado de referência
 (partículas/ μm^3 .litro)
 $N \rightarrow$ Número de moles do cristal (mol)
 $N_A \rightarrow$ Fluxo difusivo em relação a um referencial inercial ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
 $Q \rightarrow$ Vazão de entrada/saída no cristizador (m^3/s)
 $R \rightarrow$ Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
 $R_1 \rightarrow$ Velocidade de nucleação para o modelo de nascimento e espalhamento
 (n_0^0 de núcleos/litro.s)
 $R_G \rightarrow$ Aumento de massa por unidade de tempo por unidade de área superficial (Kg/s)
 $s \rightarrow$ Supersaturação relativa (Kmol/m^3)
 $S_0 \rightarrow$ Grau de supersaturação inicial (Kmol/m^3)
 $S_{cr} \rightarrow$ Parâmetro da equação de crescimento do cristal no modelo BCF
 $T \rightarrow$ Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_{AO}, T_{OB} \rightarrow$ Pontos de fusão das substâncias puras A e B ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_{AB} \rightarrow$ Ponto de fusão do sistema A+B, em que a razão do componente A:B é a
 mesma do sistema em estudo. ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_i^{FUS} \rightarrow$ Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_i^{TRS} \rightarrow$ Temperatura de transição ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_0 \rightarrow$ Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_P \rightarrow$ Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_{ind} \rightarrow$ Tempo de indução (s)
 $T_{tr} \rightarrow$ Tempo para se atingir o estado estacionário da nucleação (s)
 $T_n \rightarrow$ Tempo de nucleação (s)
 $T_g \rightarrow$ Tempo para que os núcleos de raio crítico atinjam um tamanho
 detectável (s)
 $t_{max} \rightarrow$ Tempo para o valor máximo do coeficiente de transferência de massa (s)
 $t_{\delta max} \rightarrow$ Tempo para o valor máximo da espessura efetiva da camada limite (s)

$T_1 \rightarrow$ Temperatura em que a solução da substância A no solvente C e a substância B no solvente C é saturada. ($^{\circ}\text{C}$)
 $T_2 \rightarrow$ Temperatura absoluta (K)
 $V \rightarrow$ volume do cristalizador (m^3)
 $V_{\infty} \rightarrow$ Velocidade do passo (m/s)
 $v \rightarrow$ Volume molecular (litro)
 $X_A \rightarrow$ Fração molar do soluto A
 $X_C \rightarrow$ Fração molar do solvente C
 $X_i^L \rightarrow$ Fração molar do componente “i” no líquido
 $x \rightarrow$ Comprimento adimensional do cristal no cristalizador em estado transiente
 $y \rightarrow$ Densidade de população adimensional
 $Y_0 \rightarrow$ Espaçamento entre os passos (m)
 $W \rightarrow$ Velocidade de agitação do cristalizador (ciclos/s)

NOTAÇÃO GREGA

$\alpha \rightarrow$ Fator de forma de volume
 $\alpha_1 \rightarrow$ Constante calculada da condição de Stefan
 $\beta \rightarrow$ Fator de forma da área
 $\delta \rightarrow$ Espessura efetiva do filme estagnado (m)
 $\varepsilon \rightarrow$ Comprimento do cristal (m)
 $\varepsilon' \rightarrow$ Comprimento do cristal crescendo com o tempo (m)
 $\xi \rightarrow$ Comprimento adimensional
 $\xi_1 \rightarrow$ Coeficiente que depende do enroscamento na equação BCF
 $\gamma_i^L \rightarrow$ Coeficiente de atividade no líquido
 $\mu_j \rightarrow$ Distribuição do momento de ordem j
 $\mu_1 \rightarrow$ Distribuição do momento de ordem 1

$\mu_2 \rightarrow$ Distribuição do momento de ordem 2

$\mu_3 \rightarrow$ Distribuição do momento de ordem 3

$\rho \rightarrow$ Densidade do cristal (kmol/m^3)

$\theta \rightarrow$ Tempo adimensional

$\theta_1, \theta_2 \rightarrow$ Ângulo entre uma partícula estranha e um cristal

$\Phi \rightarrow$ Ângulo de contato (molhamento da fase sólida)

$\sigma \rightarrow$ Tensão superficial (dyn/cm)

$\bar{v} \rightarrow$ Velocidade com que a superfície adsorve a molécula (molécula adsorvidas/s)

$v \rightarrow$ Volume molecular (cm)

$\eta_1 \rightarrow$ Fator de efetividade para o crescimento do cristal

Capítulo 1: Introdução, Objetivos e Organização Deste Trabalho de Tese

1.1 Introdução

Cristalização é um processo que pode ser largamente explorado para separação de materiais orgânicos de altos pontos de ebulição e produtos sensíveis ao calor. Pode-se, ainda, utilizar este método para a separação de isômeros. A atual ênfase em produtos de química fina e de alto valor agregado, ao invés das tradicionais “*commodities*”, tem despertado o interesse dos pesquisadores para este processo, não só do ponto de vista de trabalhos experimentais como também teórico. Cada vez mais, portanto, cresce o interesse por sua aplicação, inclusive na separação e purificação de produtos naturais (Suzuki e Hagura, 1997). Além disso, tem-se na crioconcentração, que é um caso particular da cristalização na qual a água é cristalizada de uma solução, um método de concentração para produtos onde altas temperaturas não podem ser usadas. Por outro lado, a importância da operação de cristalização está se ampliando em nível de aplicação em escala industrial, devido ao menor consumo de energia e à possibilidade de obtenção de produtos de elevada pureza (Puel, et al., 2003; Semlali et al., 2002; Heyen et al., 1999; Chiu e Christatides, 1999; Lee et al., 1999; Ulbert e Lakatos, 1999, Hubbell et al., 1997; Bravi e Mazzarotta, 1997; Sha et al., 1997; Mersman e Schubert, 1997; Gaunand et al., 1997; Bubnik et al., 1997; Matsnoka e Ozawa, 1989; Nyvlt, 1971).

Além disso, uma interessante aplicação desse processo de separação é na cristalização de macromoléculas biológicas (Li, et al., 2003). O principal objetivo da cristalização de uma macromolécula biológica, tal como proteína, ácido nucleico ou vírus, é o estudo estrutural dessas macromoléculas, por métodos de difração de raios X. Tal estudo estrutural é fundamental para o entendimento molecular de vários mecanismos biológicos. Os cristais de macromoléculas biológicas são diferentes dos cristais de pequenas moléculas em vários aspectos. Eles diferem em tamanho, cristais de macromoléculas são normalmente bem menores, dificilmente excedem 1mm³ em volume. Uma

outra diferença é que cristais de macromoléculas biológicas são bem mais frágeis e possuem um alto conteúdo de solvente. A fragilidade dos cristais de macromoléculas biológicas é uma consequência das fracas interações entre as macromoléculas biológicas dentro da rede cristalina e do alto conteúdo de solvente nestes cristais (de 20% a mais de 80%). As ligações fracas que mantêm a estrutura cristalina dessas macromoléculas biológicas são do tipo hidrofóbico e ligação de hidrogênio. Por esta razão, os cristais de macromoléculas biológicas devem ser mantidos em um ambiente saturado de solvente, caso contrário, a desidratação conduzirá à quebra destas ligações fracas e consequente destruição dos cristais. O alto conteúdo de solvente, contudo, tem consequências úteis, pois os canais de solvente nos cristais de macromoléculas biológicas permitem a difusão de pequenas moléculas, uma propriedade usada na preparação de derivados isomorfos e de complexos binários de proteína e ligante. Uma outra característica dos cristais de macromoléculas biológicas é a grande dimensão de suas celas unitárias, se comparadas com as dimensões das celas unitárias das pequenas moléculas. Devido ao fato que as macromoléculas são extraídas de complexas misturas biológicas, tais como as células, a purificação é um passo importante para a cristalogênese. Pureza, entretanto, não é uma condição primordial para a cristalização, visto que, cristais de macromoléculas biológicas podem algumas vezes ser obtidos de misturas de macromoléculas, onde temos uma ou mais macromoléculas biológicas como contaminante. Mas, tais cristais, são na maioria das vezes bem pequenos, ou então, crescem como massas policristalinas, que não são adequadas para estudos cristalográficos por difração de raios X. Para o uso de técnicas de difração de raios X é necessário o uso de cristais com a menor dimensão por volta de 0,2mm, contudo com uso de fontes de raios X bem intensa, tais com síncrotrons, tem sido possível a resolução de estruturas de macromoléculas biológicas cujos cristais apresentavam dimensões menores que 0.1mm. Como regra geral pode-se dizer que a baixa pureza da macromolécula biológica é a causa mais comum da falta de sucesso na cristalização da mesma. Por outro lado, o processo de

crioconcentração pode ser usado como um processo de pré-concentração do meio onde será feita a cristalização da biomolécula, como forma de aumentar a eficiência do processo final de precipitação.

O processo de crioconcentração, que é um caso particular do processo de cristalização, cristaliza água de uma mistura que a contém e os cristais de gelo formados são separados da fase líquida concentrada. Este processo, aplicado a sistemas aquosos como sucos de frutas, que figuram entre os principais alimentos concentrados, desperta grande interesse na indústria de alimentos, por excluir plenamente perdas de aroma por evaporação e não modificar apreciavelmente a cor e o valor nutricional do alimento, resultando em um produto de melhor qualidade (Bomben et al., 1975; Suzuki e Hagura, 1997; Shimoyamada et al. 1994; Evangelista 1992 a, b; Teduka et al., 2002; Terefe e Hendrickx, 2002). Embora o emprego de um evaporador apresente menor custo operacional, ele tem a grande desvantagem de dissipar aromas voláteis do alimento fluido, alterar sua cor e seu valor nutricional (Meirelles, 1998; Velezmoro e Meirelles, 1998). Por outro lado, poucos esforços têm sido feitos para se integrar o processo de cristalização ao contexto de síntese de processos. Em particular, há necessidade crescente de sistematização de métodos de projetos para separação de misturas multicomponentes e obtenção de produtos de alta pureza (David et al., 2003; Semlali et al., 2002; Barnickie e Fair, 1990; Young, 1987).

Como o crescimento do cristal é um problema de fronteira móvel, essa abordagem será usada na presente tese, para o desenvolvimento de um modelo teórico para o processo de cristalização. Problemas em que o domínio da condição de contorno da equação diferencial parcial não é conhecida, a priori, mas devem ser resolvidos como parte da solução do mesmo, são conhecidos como problema de fronteira móvel. Nestes casos, a posição da fronteira depende do tempo e do espaço. Problemas de fronteira móvel são freqüentemente chamados de problema de Stefan, com referência ao trabalho de Stefan (1889) nessa área. O primeiro trabalho que pode ser associado ao

problema de fronteira móvel foi proposto por Lamé e Clayperon (1831). Neste trabalho, eles determinaram a espessura da camada de gelo formada pelo resfriamento de um líquido. Stefan (1889) resolveu um problema mais geral para o crescimento de uma fronteira de um sólido pelo resfriamento de um líquido. Usualmente, o problema de Stefan é associado à cristalização de sólidos fundidos, em que a difusão do calor (ou energia) é o principal fenômeno (Stefan, 1889; Tijonov e Samarsky, 1983; Myers e Hammond, 1999; Akyurt et al., 2002). No presente trabalho, o problema de Stefan será resolvido para situações em que a transferência de massa é o principal fenômeno, comumente chamado de cristalização de solução. A presente investigação é concentrada no desenvolvimento de um modelo unidimensional, inédito na literatura, para cristalização de uma solução binária ou pseudobinária. O modelo unidimensional é visto como um ponto de partida apropriado por duas razões. Primeiramente, é um modelo relativamente simples para permitir a obtenção de uma solução analítica. Segundo, deverá ser observado que o crescimento do cristal em uma solução é da ordem de alguns milímetros (Nylvlt, 1985). Além disso, técnicas experimentais para o monitoramento do crescimento do cristal levam em consideração somente o crescimento da segunda dimensão característica. A seguir é apresentada a figura de um cristalizador MSMPR.

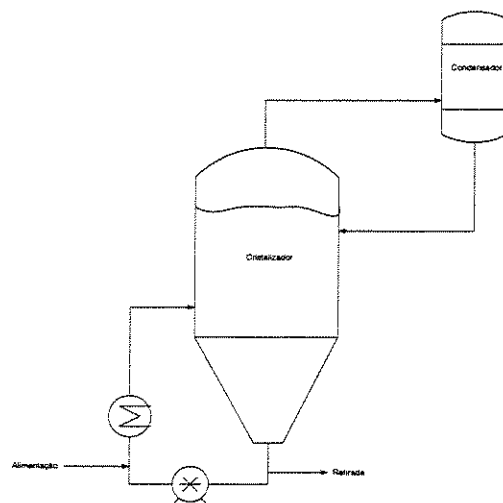


Figura 1.1 Cristalizador do tipo MSMPR

1.2 : Objetivos Deste Trabalho de Tese

Nas indústrias químicas, de químicas fina, petroquímicas e de alimentos, a separação é uma das etapas mais importantes da síntese dos processos. Muitos processos são inviabilizados, devido a dificuldades nas etapas de separação. Nas indústrias químicas e petroquímicas, a destilação é o mais importante processo de separação. Já na indústria de alimentos, a crioconcentração se potencializa em relação à destilação, pois a mesma não interfere no sabor e na cor dos alimentos. É, particularmente, adequada na concentração de sucos de frutas por serem excluídos, nesse processo, perdas de aroma, que, normalmente acontecem na etapa de evaporação. Portanto, devido à importância dessa operação unitária, modelar e otimizar processos de crioconcentração (que é um caso particular de cristalização) são extremamente importantes, uma vez que permitem um melhor entendimento dos mecanismos de transferência de calor e massa nos equipamentos que se utilizam desse processo.

O desenvolvimento de um simulador e um melhor entendimento desse processo possibilitarão projetos de equipamentos mais econômicos, e com maior eficiência, desenvolvimento de novas aplicações e estudos de viabilidade com maior rapidez.

O objetivo principal deste trabalho de tese é, portanto, o desenvolvimento de um modelo matemático que permita simular e otimizar processos de cristalização, mais especificamente, o processo de crioconcentração. A intenção deste objetivo é desenvolver a base de um simulador para crioconcentrar qualquer tipo de substância.

1.3 - Organização Deste Trabalho de Tese

Esta tese se encontra organizada de acordo com os seguintes capítulos:

No capítulo 1 são dadas visões gerais do problema de Stefan, da cristalização e de sua aplicação aos processos de Engenharia Química. No capítulo seguinte, é feita uma revisão bibliográfica dos processos de cristalização e crioconcentração. No terceiro capítulo, é feita uma apresentação, de forma resumida, da teoria da cristalização. Neste capítulo, são estabelecidas todas as definições relacionadas ao cristal, à nucleação e ao crescimento do cristal e um estudo das diversas teorias que explicam o crescimento do mesmo. Além disso, é feita uma breve comparação entre o modo de operação de cristalizadores contínuos e em batelada. No capítulo 4 é desenvolvida a equação que descreve a velocidade de crescimento do cristal via problema de Stefan. Além disso, uma expressão para o coeficiente de transferência de massa em sistemas líquido/sólido é desenvolvida e uma metodologia para se determinar a difusividade em condições de cristalização é apresentada. No capítulo 5, a equação de velocidade desenvolvida no presente modelo é aplicada ao projeto de um cristalizador MSMPR (*Mixed Suspension, Mixed Product Removal*) em estado estacionário e regime dinâmico. No capítulo 6 é desenvolvido um programa para crioconcentração, baseado nas equações matemáticas desenvolvidas na presente tese. Finalmente no capítulo 7 é apresentado a conclusão geral, sugestões para trabalhos futuros e as publicações obtidas e submetida pelo autor.

Capítulo 2: Cristalizadores Industriais e Aplicações a Processos: O Estado da Arte

2.1 Cristalização

Cristalização é um dos mais antigos processos de separação e informações sobre cristalização de sal e de açúcar remontam ao início da civilização. Atualmente, esta forma de separação, têm encontrado aplicações nos mais diversos setores da indústria, como será visto por essa revisão bibliográfica. A cristalização é um fenômeno no qual ocorre transferência de massa de uma fase líquida para uma fase sólida. Objetivando estudar esse processo de transferência de massa, Louhi-Kultamen et al.(2001) estudaram a cristalização de soluto e impurezas utilizando modelos baseados na teoria de Maxwell-Stefan de difusão de sistemas multicomponentes. Esta teoria requer dados de força motriz, i.e., gradiente de concentração de cada espécie. O efeito da mistura eletrolítica sobre o coeficiente de difusão da cristalização do soluto foi determinada usando-se o coeficiente de atividade da mistura. O modelo proposto foi aplicado para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na cristalização de soluto e impurezas; e o fluxo molar de cada espécie foi também determinado. Nesta mesma linha, Hu e Hu (2002) estudaram o crescimento do cristal em processos difusionais acoplando a difusão mássica em solução (ou sólido fundido) e a cinética do processo de solidificação na interface, descrevendo-os por uma equação de difusão linear com condições de contorno apropriadas. Neste trabalho, a instabilidade e a solução do problema linear são discutidas, depois de se obter uma solução completa para o problema.

A cristalização de compostos fundidos ,“Melt Crystallization”, é uma técnica que tem recebido um crescente interesse nos aspectos prático e teórico (Gupta et al.,1994; Santilli et al.,1994; Yokoyama et al.,1993; Domanska et al.,1993; Gomes et al.,1988). Somando-se a isto, há vários artigos que descrevem as vantagens da cristalização de compostos fundidos

para sistemas orgânicos (Wynn,1992 ; Gilbert,1991; Dale,1981; Findlay e Weedman,1958). Além disso, esse processo pode ser combinado com a destilação na obtenção de produtos com alto grau de pureza. Estudando a distribuição econômica de equipamentos de processos para uma separação quaternária por cristalização diversos autores Rajagopal et al.(1991); Dye e Ng.(1995) mostraram como a destilação em combinação com a cristalização pode ser usada para eliminar pontos eutéticos numa mistura.

Todos esses artigos são úteis ao entendimento do fenômeno da cristalização em "Melt", contudo pouco ajudam na formulação de uma equação para o processo. O mais importante trabalho relacionado ao desenvolvimento de uma equação para análise e otimização desse sistema de cristalização é apresentada por Gilbert (1991). Nele, o autor busca o entendimento físico das variáveis envolvidas no processo, através da simulação do modelo desenvolvido.

Até aqui, enfocou-se a cristalização de processos tradicionais. Atualmente, importantes aplicações de cristalização encontram-se em processos biotecnológicos, indústrias farmacêuticas (Terefe e Hendrickx, 2002) e de microeletrônica (Yin et al.,2002). A seguir são apresentados várias com aplicação desse processo de separação.

Recentemente, Yin et al (2002) investigaram uma aplicação interessante do processo de cristalização. Eles estudaram o processo de crescimento de cristais de diamantes a partir de uma solução de grafite fundida. O crescimento do cristal foi observado diretamente pela microscopia de transmissão eletrônica.

Várias das substâncias produzidas nestas áreas são sólidos cristalinos. Compostos de pequeno peso molecular são, tipicamente, cristalinos, enquanto que compostos com alto peso molecular são precipitados sólidos amorfos ou polimorfos. Essas diferentes formas conferem diferenças nas propriedades químicas e físicas do produto. A atividade biológica da droga depende da sua forma morfológica. Portanto, por exemplo, Estudando a cinética da dissolução de uma droga orgânica num cristalizador, Garcia et al. (1999) estabeleceram um modelo para o

processo de dissolução e determinaram a influência que esta operação exerce na distribuição dos tamanhos dos cristais.

Estudando o equilíbrio sólido-líquido para uma mistura binária de proteínas, Hino e Prausnitz (1999) determinaram o intervalo ótimo de temperatura para cristalização da mesma. Os dados obtidos nessa pesquisa podem ser usados para projetos de cristalizadores de proteínas. Ainda sobre bioseparação, pesquisadores da agência espacial européia (Pleter et al., 1999) estão desenvolvendo diagnóstico facilitado por cristalização de proteínas. Esse novo processo de diagnóstico permitirá observação e estudo dos processos de cristalização de macromoléculas biológicas. Uma outra interessante aplicação da cristalização é na fabricação de transístores. Song et al. (1999) produziram um filme de transístores pela cristalização, com a ajuda de um campo elétrico lateral.

A cristalização também é utilizada na indústria de polímeros, Medelin-Rodriguez et al. (2000) estudaram o comportamento da cristalização do polietilenotereftalato (PET), determinando a relação entre o peso molecular, cristalinidade e temperatura. Seguindo essa linha de cristalização de polímeros, Jay et al. (1999) estudaram a cristalização induzida por cisalhamento em moléculas de polipropileno. Conclui-se que a densidade de nucleação e a velocidade de crescimento dependem da velocidade de cisalhamento imposta ao fluxo do polímero. Nos parágrafos seguintes são apresentados alguns trabalhos relativos aos projetos de cristalizadores.

Nos processos de engenharia química em que sólidos são produzidos ou manuseados, a resistência da substância é um fator fundamental para o produto final. Pesquisando a abrasão e o atrito em sólidos frágeis, Gahn et al. (1999) determinaram um modelo matemático que pode ser usado para estimar quando e como a cristalização por fratura frágil ocorre na engenharia química e, mais precisamente, para ser utilizada em “*scale-up*” de cristalizadores de suspensão. Neste estudo, os pesquisadores mostram a influência do atrito entre as partículas do cristal e o cristizador influenciando o processo de cristalização.

Um novo método para projetos de cristalizadores contínuos foi apresentado por Sheikh et al. (1998). A metodologia determina a distribuição ótima do cristal no cristalizador, bem como temperatura, concentração e volume. O método foi aplicado à síntese de nitrato de potássio com bastante sucesso. Isto é de grande importância, considerando-se que vários processos envolvem a etapa da cristalização na obtenção do produto final ou de intermediários. Exemplos típicos são encontrados na produção do ácido fosfórico, nitrato de potássio, dióxido de titânio e sulfato de sódio cristalino (Kemira et al.,1997).

Inovações na técnica de separação por cristalização possuem dois propósitos básicos que são: reduzir o gasto de energia na indústria química e a produção de produtos com alta pureza e sem degradação. Várias aplicações industriais têm sido realizadas (Walas, 1988; Takagami et al.,1984; Terefe e Hendrickx, 2002) mas, segundo esses autores, as indústrias continuam hesitando em financiar pesquisas nessa linha. Verdoes et al. (1997) estudaram um problema industrial utilizando uma planta piloto de cristalização para separação de caprolactana, fenol e dimetilteraftalato. Os autores concluíram em seu trabalho que é possível aplicar esse processo de separação a esse sistema.

Na cristalização, as fases líquida e sólida são definidas pela temperatura do sistema. Para projetar cristalizadores, faz-se necessário calcular a distribuição da densidade da população para os vários tamanhos do cristal. Normalmente, a indústria química está interessada na pureza do produto final. Informações sobre desempenho de filtros e centrifugas, que são utilizados na separação dos cristais, nem sempre estão disponíveis. Diante disso, Donald et al.(1996) propõem um guia de como o engenheiro pode fazer algumas aproximações combinadas com dados de laboratório e aplicar essa metodologia a um modelo matemático, afim de saber se a cristalização pode ser aplicada para purificar o produto a um valor desejado.

Nessa mesma linha de pesquisa, Susan e Ng (1995) propõem um guia para processos de cristalização fracionada para se separar uma mistura de dois e três componentes. Utilizando-se adição de solvente, pode-

se sair de regiões de múltiplos pontos eutéticos e obter-se o produto puro. As equações do modelo são formuladas e as restrições são identificadas. Também inclui uma discussão sobre o efeito do reciclo no projeto do cristalizador e uma estimativa do custo do processo de cristalização fracionada.

Mapas de curvas residuais são importantes em processos de separação, pois elas permitem uma visão global do comportamento da mistura. Douglas e Doherty (1995) desenvolveram um modelo para calcular diagrama de fases sólido-líquido. O método é de fácil implementação e reproduz com sucesso diagramas para várias misturas complexas. O mapa de curvas residuais para cristalização é similar ao mapa de curvas residuais para o equilíbrio líquido-vapor, ajudando a determinar o comportamento global do sistema, mostrando se é possível a utilização da cristalização como processo de separação da mistura.

O maior desafio em projetar cristalizadores industriais é prever a geometria e a pureza do cristal baseado nas condições operacionais do processo. A qualidade do cristal é, basicamente, determinada pela velocidade em que o cristal nasce, cresce aglomera-se ou dissolve-se em diferentes regiões do cristalizador (Herman et al., 1999). Estes autores fizeram uma análise na qual foram descritos os vários fenômenos da cristalização, como função das condições locais do processo, tais como, supersaturação e dissipação de energia, relacionando essas variáveis à geometria e à pureza do cristal.

Nos projetos de cristalizadores com circulação forçada, os quais são utilizados na cristalização de sais inorgânicos, na ausência de agitadores, obtém-se um forte desvio da aproximação do vaso bem misturado (Herman et al., 2000). Estes autores apresentaram um modelo de compartimento para descrever o processo de cristalização por evaporação e resfriamento de suspensão de cristal. O modelo tem sido implementado e aplicado para simular cristalizadores de circulação forçada, com cinco compartimentos. Simulações preliminares indicam que, para grandes perfis de

supersaturação, apenas parte do volume do cristalizador é usado efetivamente para o crescimento do cristal.

Simulações dinâmicas têm sido aplicadas a processos de cristalização (Yi-Dong et al.,1997; Ismail e Radwan, 2003; Puel et. al.,2003). No trabalho de Yin-Dong et al. (1997), foram introduzidos alguns conceitos que levam em consideração não só a estratégia de otimização, mas também a implementação prática da estratégia. O caso estudado foi uma cristalização em batelada. O modelo dinâmico inclui não só as equações de quantidade de movimento, mas também a transferência de massa, de modo a tornar o modelo mais realista com as características da prática operacional. A diferença entre esse modelo e os anteriores é que ele incorpora diretamente características da transferência de massa e controle dentro do mesmo. O objetivo foi maximizar o tamanho do cristal, afim de obter um produto de grande pureza. Foi usado o pacote DYNOPC (Yin-Dong, et al.,1997), o qual inclui desenvolvimentos em estratégias de otimização. O modelo dinâmico que consiste de equações diferenciais e algébricas é discretizado usando-se colocação ortogonal. O resultado é, então, comparado com dados da planta. O ponto de operação ótimo mostra um importante melhoramento no tamanho característico do cristal, que é 50% maior do que o obtido sob as condições originais de operação. No parágrafo seguinte é mostrado a influência do campo magnético sobre a cristalização.

O efeito da aplicação de um campo magnético de 10 Tesla na viscosidade de solução de proteínas foi estudado por Zhong e Wakayama (2001). Quando a solução foi preparada por cristais de difícil formação, contendo pequenos cristais insolúveis, a viscosidade aumentou quando um campo magnético de 10 Tesla foi aplicado e retornou ao seu valor inicial quando o campo foi desligado. Esse fenômeno é explicado pela orientação magnética dos pequenos cristais em suspensão na solução. Outro comportamento foi obtido quando a solução foi preparada com cristais de fácil formação. A viscosidade aumentou com o tempo de aplicação do campo magnético. Para tempos de aplicação de campo magnético maior que 3 horas, a viscosidade não retornou ao seu valor inicial, quando o

campo foi desligado. Esse resultado sugere que a aplicação de um campo magnético pode alterar a estrutura da solução. A melhoria da qualidade dos cristais e a diminuição da velocidade de crescimento do cristal, sob a ação de um forte campo magnético, podem ser explicadas pela diminuição da convecção, natural causada pela aplicação de um forte campo magnético, induzindo o aumento da viscosidade. Em seguida são apresentados alguns estudos sobre a cinética de nucleação e crescimento dos cristais.

Determinações das constantes cinéticas da nucleação e crescimento do cristal devem ser consideradas. Os mais conclusivos dados para projetos de cristalizadores são obtidos de estudos de planta em escala industrial. Mas não é fácil manter um estado estacionário em tais cristalizadores, onde nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente. Portanto, é difícil estudar processos em planta industrial. Esta situação, no entanto, é facilitada, grandemente, pela análise da distribuição do tamanho do cristal. Essa idéia surgiu, primeiramente, na Inglaterra e tem ganho popularidade, especialmente, nos Estados Unidos (Randolph e Larson, 1962; 1971 e 1988). Baseando-se em estudos da distribuição do tamanho do cristal e da densidade de população do cristal, é possível separar e descrever quantitativamente o processo de nucleação e crescimento do cristal. A técnica para se determinar a nucleação em equipamentos de cristalização tem se desenvolvido, resultando em equipamentos mais flexíveis e capazes de controlar o tamanho dos cristais produzidos (Benett and Randolph, 1983; Puel et. al., 2003; David et al., 2003). Atualmente, instrumentos eletrônicos foram desenvolvidos para possibilitar a determinação “on-line” da distribuição dos tamanhos das partículas e de outras variáveis necessárias ao controle do cristalizador industrial (Timothy et al., 1997; Yin et al., 2002).

2.2 Crioconcentração

A remoção de água por cristalização e a, subsequente, separação do gelo do líquido concentrado é chamada de crioconcentração, qualquer que seja o sistema considerado. Em processos de crioconcentração, a água é separada do meio líquido pela cristalização do gelo a baixa temperatura, seguida da remoção do gelo do líquido concentrado. Devido à baixa temperatura nessa operação de separação, nenhuma alteração do sabor ocorre, resultando em um produto de alta qualidade. Na indústria de alimentos, é de fundamental importância desenvolver processos de separação que mantenham o sabor, o odor e a textura dos alimentos. Sendo assim, a cristalização e, particularmente, a crioconcentração são processos potencialmente adequados. Visando a obtenção de sorvete com uma textura macia Russel et al. (1999) estudaram o mecanismo de cristalização do gelo no sorvete. Eles concluíram que esse processo é dominado pela recristalização. Esse mecanismo é mais importante que a nucleação, para se determinar a população de cristais no final do congelamento. No parágrafo seguinte é mostrado um trabalho sobre crescimentos de cristais de água.

Ismail e Radwan (2003) desenvolveram um modelo aproximado para a taxa de crescimento de cristais de gelo em um filme descendente laminar. Nesse modelo, as equações de conservação da massa, energia, quantidade de movimento e as equações de transporte governando o crescimento do cristal de gelo foram resolvidas numericamente, usando-se o método das diferenças finitas. A seguir são apresentados alguns trabalhos sobre a aplicação dos efeitos da crioconcentração.

Estudando as transformações estruturais de proteínas, durante a desidratação em alta e baixa temperatura, Darmany (1997) verificou que a crioconcentração mostrou-se ser um bom método no estudo do rearranjo molecular da proteína, haja visto que esse processo de separação não altera a estrutura da biomolécula, uma vez que o mesmo ocorre à baixa temperatura.

Trabalhando num modelo para monitorar fluxo de agentes químicos no lago Amituk Canadá, Freitas et al. (1997) obtiveram um modelo que considera as características do lago tais como: fluxo de poluentes químicos, formação e degelo da camada no lago. O estado estacionário mostra o efeito do processo de crioconcentração no lago, que pode aumentar a concentração de impurezas da água em até 15% no mês de maio. Nessa mesma linha de estudo, Ramlal et al. (1994) quantificaram o CO₂ nas águas superficiais do lago Tundra no Canadá. Eles acompanharam por cinco semanas o fluxo de CO₂ no período do degelo e verificaram que o processo de crioconcentração é responsável pela estocagem de uma certa quantidade de CO₂ no gelo. Deve-se notar que a crioconcentração é um processo de separação que se aplica a sistemas para os quais não é permitido altas temperaturas e, na natureza seus efeitos são notados em regiões que possuem um inverno rigoroso, fazendo com que poluentes se concentrem nos lagos em determinadas épocas do ano.

A crioconcentração tem tido, particularmente, sucesso na concentração de suco de laranja, mas também encontra aplicação na indústria de café, extrato de chá, cerveja e vinho (Deshpande et al., 1984; Chowdhury, 1988). Apesar de seu grande potencial, a concentração por resfriamento tem encontrado aplicação apenas na indústria de alimentos, principalmente devido:

- ao seu alto custo e
- à perda de sólidos solúveis, particularmente a altas concentrações, e uma deficiência no entendimento da cristalização do gelo, necessário para manter o processo otimizado (Schwartzberg, 1988; Van Mil e Bouman, 1990).

A aplicação da crioconcentração na indústria do leite tem sido demonstrada por Van Mil e Bouman (1990), porém pouco sucesso comercial foi alcançado. A tecnologia da concentração por resfriamento tem se desenvolvido significativamente nos últimos 25 anos (Deshpande et al., 1984). Mas, recentemente, os crioconcentradores estão sendo desenvolvidos com zonas de nucleação e crescimento do cristal, já que

ambas favorecem as condições de otimização do equipamento. Pequenos núcleos de gelo são gerados em alto subresfriamento; por sua vez alimentam um outro compartimento, onde o crescimento ocorre para grandes cristais. Os cristais são, então, separados por filtragem, centrifugação ou coluna de lavagem. Dessas opções, a coluna de lavagem é a mais eficiente e uma excelente separação pode ser obtida. Alguns avanços em tecnologia de crioconcentração para indústrias químicas são encontrados na literatura (Chowdhury, 1988). Operação em multiestágios, na qual o cristal de gelo e o concentrado movem-se em contracorrente através de vários estágios, tem se tornado mais freqüente (Tedula, et al., 2002).

Schwartzberg (1988) e Ramteke et al. (1993) apresentam alguns caminhos para a tecnologia da concentração por resfriamento, para tornar esse processo mais competitivo que a evaporação e a osmose reversa. A redução da energia requerida e o custo para operação do nucleador é a maior meta, pois gasta-se muita energia na operação do trocador de calor. Outros aperfeiçoamentos na tecnologia de crioconcentração podem ser obtidos por:

- 1- remoção de moléculas de grande peso molecular que inibem a cristalização do gelo;
- 2- otimização da transferência de calor pela raspagem adequada da superfície do trocador de calor;
- 3- utilizar o crescimento por resfriamento;
- 4- a separação dos cristais de gelo combinados com osmose reversa para reduzir os custos da recuperação do soluto;
- 5- sistema de separação em multiestágios e

Alguns desses melhoramentos, bem como outras inovações, têm sido incorporados na tecnologia de concentração por resfriamento (Tedula et al., 2002). Além disso, um melhor entendimento da formação e crescimento do cristal de gelo ajudará a determinar as condições ótimas de operação para produzir cristais grandes, suaves e esféricos, para uma melhor separação.

Uma importante consideração para otimizar o crescimento do cristal de gelo em solução é manter uma rápida cristalização e, para isso, é necessário manter uma alta velocidade de remoção do calor do cristizador (Shi et al., 1990). Objetivando concentrar suco de laranja, Sanz-Bobi et al. (1996) desenvolveram uma célula de crioconcentração. A célula usa elementos termelétricos para produzir o resfriamento e transformar a água em cristais de gelo, os quais são eliminados e o suco, então, fica concentrado. Tendo como meta a extração e concentração de compostos flavorizantes, Langlois et al. (1997) aplicaram o método da crioconcentração ao destilado de uma coluna a vácuo, visando a concentração dos flavorizantes. Em escala de laboratório, determinaram as melhores condições para obtenção da máxima concentração do flavorizantes via crioconcentração.

Na indústria de alimentos, a água deve ser removida de alimentos para garantir estabilidade microbiológica e para reduzir custos de estocagem e transporte. É interessante que se diferencie processos de concentração de processos de desidratação. Processos de concentração são aqueles que aumentam o conteúdo de sólidos em torno de 60% e os de desidratação são aqueles que reduzem o teor de água a menos do que 10%. Exemplos destes dois processos podem ser vistos na Tabela 1 (Chichester, 1973):

Tabela 2.1: Processos para remoção de água de Sistemas

Processo	Alimentação Líquida	Alimentação Sólida
Concentração	Evaporação	
Até 60% de sólidos	Crioconcentração; Osmose Reversa, Ultrafiltração; Evaporação; Extração	
Desidratação > 60% de sólidos	Secagem, Extração	Secagem

A decisão sobre qual destes processos usar é baseada em:

- propriedades físicas da alimentação (líquida ou sólida)
- custos
- qualidade do produto final.

As características do aroma de um produto são devido, normalmente, à mistura de muitos de componentes, com estruturas moleculares, pontos de ebulição e solubilidades muito diferentes. Como exemplo, tem-se : ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, aminas, mercaptanas, entre outros. Processo de crioconcentração pode ser aplicada a sistemas nos quais os aromas devem ser retidos no concentrado. Nesta categoria de processos, onde os aromas são inteiramente (ou mesmo parcialmente) retidos, a água é removida seletivamente a partir da alimentação líquida. A seletiva remoção de água pode ser obtida retirando-se a água através do processo de cristalização na forma de cristais de gelo ou retirando-a via uma membrana seletiva e permeável. Em ambos os processos, a retenção do aroma é independente da volatilidade relativa.

Este processo é, particularmente, importante para a concentração de líquidos com a presença de componentes voláteis, componentes termicamente sensíveis, componentes diluídos, entre outros. Uma vez que a água é retirada da solução através de uma transformação de fase do líquido para o sólido, perda de componentes voláteis por evaporação pode ser completamente excluída. Devido, também, à baixa temperatura de processo, perda de qualidade por decomposição térmica não acontece. Por outro lado, sistemas diluídos estão cada vez mais requerendo estudos, por questões econômicas e ambientais.

Se se prevenir um super-resfriamento local no cristalizador, de modo que não haja região onde parte do sólido dissolvido congele com a água, os cristais de gelo obtidos são de alta pureza. A seletividade do processo é, então, controlada pela eficiência da separação do gelo da solução de concentrado. Um importante parâmetro que determina esta eficiência é a área superficial dos cristais de gelo por unidade de volume: quanto menor a área, menor é a quantidade de concentrado que adere aos cristais quando estes são separados mecanicamente. Assim, o projeto do cristalizador e as

condições de processo precisam ser direcionados para a formação de cristais grandes e, se possível, esféricos.

Em cristalizadores operados continuamente, o tamanho médio dos cristais é uma função do grau de turbulência na suspensão, da concentração de sólidos dissolvidos, do tempo de residência médio dos cristais e do super-resfriamento do líquido na suspensão. Por alguns dados apresentados na literatura, o tempo médio de residência no cristalizador requerido para obter um certo diâmetro de cristal (médio) parece ser inversamente proporcional ao super-resfriamento do concentrado (líquido) (Huige, 1969).

A uma dada taxa de resfriamento por unidade de massa da suspensão, um super-resfriamento pode ser mantido somente se a área superficial total dos cristais por unidade de massa da suspensão for pequena. Ele é, aproximadamente, inversamente proporcional à raiz quadrada do número de cristais por unidade de massa da suspensão. Para se obter cristais, razoavelmente, grandes a um aceitável tempo de residência dos cristais no cristalizador, é necessário que haja uma baixa taxa de nucleação.

O calor de cristalização pode ser retirado diretamente do líquido por evaporação a vácuo de uma parte da água ou por evaporação de um refrigerante não miscível com a mistura através de um contato direto com a solução. Nos trocadores de calor indiretos, o refrigerante é separado do líquido de processo por uma parede sólida. Resfriamento direto possui algumas vantagens sobre o resfriamento indireto. Em primeiro lugar, ele elimina uma parede de resfriamento, a qual, sob certas condições, pode tornar-se coberta de uma camada de gelo levando o processo a sérios problemas de capacidade de congelamento. Ainda, devido à grande superfície de resfriamento específica das bolhas evaporantes, o super-resfriamento local é baixo mesmo a altas taxas de resfriamento. Isto previne excessiva nucleação e garante cristais relativamente grandes. No entanto, é importante mencionar que aromas voláteis podem ser perdidos com os vapores do refrigerante. Uma vez que a crioconcentração tem uma posição competitiva com outras técnicas de concentração, devido ao seu poder de

retenção de aroma, os cristalizadores indiretos têm sido, normalmente, utilizados nas indústrias de processamento de alimentos.

O tamanho dos cristais de gelo, está intimamente ligado com a eficiência na transferência de calor no crioconcentrador. Normalmente, essa transferência de calor é feita por cristalizadores usando transferência de calor indireta que, é classificado como:

- cristalizadores resfriados.
- cristalizadores adiabáticos.

Os cristalizadores resfriados, por sua vez, podem ser de dois tipos: os cristalizadores que produzem suspensões quase que completamente solidificadas e os cristalizadores que produzem um tipo de mistura massenta. No primeiro grupo, o líquido entra em contato com a parede refrigerada sem agitação, onde há a formação do sólido. Este é removido mecanicamente como uma “neve”. Deste modo, soluções bastante diluídas podem ser concentradas em um simples estágio de separação a 40% em peso ou até mais. Contudo, devido ao fino cristal de gelo produzido, a separação líquido-gelo é difícil. Neste caso, a camada sólida é continuamente removida por um equipamento tipo “faca”.

Muitos cristalizadores usados em crioconcentração produzem um tipo de suspensão. Em alguns processos existentes, o tempo de residência do cristal (suspensão) é de apenas alguns minutos (Anonymous, 1945). Isto faz com que haja formação de pequenos cristais (diâmetro < 1 mm). Para se obter grandes cristais, temperatura, turbulência e concentração dos cristais têm que ser severamente controlados.

Os cristalizadores operados adiabaticamente somente dão condições de crescimento do cristal, enquanto calor é removido em um trocador de calor externo. O resfriamento no trocador de calor é distribuído no cristizador como um todo, minimizando o super-resfriamento local. Cristais em torno de 0,5 mm são obtidos, por exemplo, para um tempo de residência médio de meia hora.

Os separadores do concentrado e gelo podem ser do tipo centrífuga ou colunas de lavagem. A maioria das plantas instaladas de crioconcentração usa centrífuga. Estas, no entanto, podem fazer perder um pouco do aroma (voláteis escapam). Colunas de lavagem, por sua vez, podem proporcionar uma separação de fases mais completa. Não há qualquer problema de perda de aroma e a perda de sólido dissolvido é, geralmente, menor do que 0,01%.

Diante de tudo que foi exposto nessa revisão bibliográfica, verifica-se que a cristalização é um processo dos mais complexos na engenharia química. A mesma é influenciada por traços de impurezas, pelos solventes utilizados na cristalização, por campos magnéticos e elétricos e pelo uso de ultra-som. Essas entidades físicas aplicados ao processo de cristalização, podem mudar a estrutura e a velocidade de crescimento do cristal. Diante disso, é que muitos pesquisadores (Myerson, 1992) têm considerado a cristalização como uma arte e não uma ciência, pois sua complexidade vem desafiando o seu completo entendimento, apesar de muito esforço ter sido despendido nessa área.

Portanto, o projeto de um cristalizador para ser bem sucedido requer muitos experimentos de laboratórios, a fim de se entender o comportamento da substância a cristalizar. Nessa área, cada caso é um caso, o que, muitas vezes, ou na maioria das vezes, não pode ser generalizado. É também verdade que o projeto mecânico do cristalizador tem influência significativa na taxa de nucleação e, conseqüentemente, na velocidade de crescimento dos cristais. Deste modo, uma mesma condição de operação, um mesmo solvente e uma mesma substância poderão levar a um produto com morfologia diferente, rendimento diferente por troca de alguma parte mecânica do equipamento.

2.3 Conclusão

Não obstante à sua complexidade, a cristalização tem uma importante vantagem em relação a outros processos de separação, que é a capacidade de produzir produtos com alto grau de pureza a partir de soluções impuras com uma baixa taxa de consumo de energia. Este fato tem aumentado o interesse nessa separação, fazendo com a mesma seja aplicada aos mais diversos processos na engenharia, desde a fabricação de transistores até a produção de bioprodutos na indústria farmacêutica. Desta forma, a presente tese de doutorado busca acrescentar um pouco mais ao entendimento do processo de cristalização e, principalmente, desenvolver uma metodologia e uma ferramenta que auxiliem rapidamente, tomadas de decisão em relação à viabilidade de uma determinada cristalização. Para tanto, é aplicada uma abordagem difusional, na qual o problema de Stefan é associado à transferência de massa entre a solução e a fase sólida que está crescendo.

Atualmente, há alguns modelos disponíveis para todos os tipos de cristalizadores. Esses modelos são baseados, principalmente, em equações empíricas de cinética de crescimento, portanto, contém vários parâmetros de ajuste. Isto diminui a flexibilidade e a aplicabilidade dos modelos. Assim sendo, há um grande potencial para estudos dos cristalizadores robustos, uma vez que o número de variáveis que interferem no processo é muito grande. Assim, na presente tese, busca-se desenvolver um modelo para cristalização em solução, no qual o crescimento do cristal possa ser quantificado por variáveis operacionais e de cinética de crescimento.

Nos capítulos seguintes, será dada uma introdução aos diversos fenômenos que compõem o processo de cristalização; um breve estudo sobre a vantagem e a desvantagem dos cristalizadores em batelada e contínuo; aplicação do conceito de CSD (distribuição dos tamanhos dos cristais) aplicado ao MSMPR (suspensão de misturas e misturas de produtos renovados) no projeto do cristalizador e, em seguida, é equacionado e resolvido o problema de Stefan. A partir daí, o modelo é aplicado a alguns sistemas de interesse, sua fenomenologia é estudada,

obtendo-se resultados importantes com relação ao coeficiente de transferência de massa na cristalização e à espessura da camada limite. Além disso, é obtida uma expressão teórica para a velocidade de crescimento do cristal. Esses resultados foram aplicados à equação do balanço de população do cristalizador MSMPPR no estado estacionário e no regime dinâmico, buscando-se, uma solução analítica para o problema e, em seguida, seus resultados foram analisados.

Capítulo 3: Fundamentos Teórico da Cristalização

Neste capítulo é feito uma breve descrição dos principais aspectos teóricos da cristalização. É definida, de uma forma sucinta, todas as variáveis envolvidas no processo de nucleação e crescimento dos cristais.

Cristais são sólidos em que os átomos são ordenados em três dimensões com repetição periódica em sua estrutura. Pensando no cristal do ponto de vista geométrico, pode-se definir o conceito de "*point lattice*" para representar esta estrutura geométrica. O "*point lattice*" é definido em termos de três dimensões espaciais : a , b e c e três ângulos α , β e δ . Os comprimentos e os ângulos mencionados são conhecidos como "*lattice*" parâmetros e uma célula construída empregando-se esses parâmetros é chamada de unidade celular. Espaço "*lattice*" pode ser classificado como primitivo ou como não primitivo. Um primitivo "*lattice*" tem somente um tipo de estrutura por célula, enquanto que o não primitivo possui mais de uma estrutura por célula.

3.1- Polimorfismo

Materiais cristalinos podem ser caracterizados em termos da estrutura do cristal. Porém, uma dada espécie química pode assumir mais de uma estrutura cristalina. Esse fenômeno é conhecido como polimorfismo. O termo alotropismo é usado para descrever elementos que podem formar mais de um cristal.

Quando o material pode cristalizar em diferentes formas, as propriedades químicas da espécie continuam as mesmas, mas as propriedades físicas podem ser diferentes. Materiais que apresentam polimorfismo possuem um problema interessante: primeiro, é necessário controlar as condições para se obter a forma de um polimorfo desejada. Segundo, desde que a forma de um polimorfo é obtida, deve-se prevenir sua

transformação em uma outra forma. Esse fenômeno é conhecido como transição polimórfica. Frequentemente, uma simples mudança na temperatura causará a mudança de forma do material.

3.2 - Isomorfismo e Soluções Sólidas

É muito comum diferentes espécies terem idênticas estruturas cristalinas. Isto significa que átomos estão localizados nas mesmas posições relativas do espaço "*lattice*". Obviamente, espécies que têm a mesma estrutura possuem átomos presentes em proporções estequiométricas similares. Cristais que têm a mesma estrutura são chamados isoestruturais.

Se cristais de diferentes espécies são isoestruturais e têm o mesmo tipo de ligação química, eles possuem as dimensões da unidade celular semelhantes e, macroscopicamente, parecerão idênticas. Este fenômeno é conhecido como isomorfismo. Uma das propriedades dos materiais isomorfos é que eles tendem a formar soluções sólidas ou misturas de cristais.

Cristalização de dois materiais isomorfos pode resultar em um sólido de composição variada, possuindo dimensão da unidade celular num valor intermediário entre os dois componentes. A purificação de substâncias isomorfas pode, portanto, ser difícil. Outros tipos de soluções sólidas são possíveis e estão descritas em Vainshtein (1981).

3.3 - Imperfeições no Cristal

A estrutura interna do cristal possui cada átomo (ou molécula) em uma posição bem definida. Se a estrutura é descontínua em alguma dimensão, diz-se que o cristal possui imperfeições. Há um número de diferentes tipos de imperfeições que podem ocorrer. Se um átomo estranho (ou molécula) está presente em um local "*lattice*" tendo substituído um átomo da estrutura original, esse tipo de imperfeição é chamado "impureza substitucional". O átomo estranho pode também estar presente nos espaços intersticiais "*lattice*" do cristal; esse tipo de impureza é chamado intersticial.

Essas impurezas podem causar desajuste na estrutura original do cristal, desde que os átomos não fiquem numa estrutura "*lattice*" perfeita.

Outro tipo de imperfeição é devido a um vazio no cristal. Esse vazio é gerado por um local no espaço "*lattice*" que está sem átomo. A vacância causada pela migração do átomo para a região intersticial é chamada de defeito de Frenkel, enquanto que a vacância originada por um local "*lattice*" desocupado por um erro do átomo é chamado de defeito de Schottky. Esses tipos de imperfeições são muito importantes em semicondutores e microeletrônica. Outros tipos de deslocação são chamados deslocação de borda e parafuso.

3.4- Morfologia do cristal

A discussão até esse ponto tem sido sobre a estrutura interna do cristal, que é, como os átomos ou as moléculas estão arrumadas dentro da estrutura "*lattice*" periódica. A aparência externa do cristal é também de grande importância e é denominada de morfologia do cristal. Esses termos são equivalentes, porém, a forma externa do cristal é usado mais freqüentemente.

A aparência externa do cristal depende das faces do cristal, suas áreas relativas, o comprimento do eixo nas três dimensões, o ângulo entre as faces e o fator de forma do cristal. Fator de forma é um caminho conveniente para descrever matematicamente a geometria do cristal. Se o tamanho do cristal é definido em termos das dimensões características, L , dois fatores de forma podem ser definidos: o fator de forma do volume (V), α , e o fator de forma da área (A), β .

$$V = \alpha L^3 \quad 3.1$$

$$A = \beta L^2 \quad 3.2$$

Valores de fatores de forma para geometria e materiais comuns são disponíveis na literatura (Mullin, 1972; Nyvlt, 1985).

Uma pergunta que surge nesse ponto é qual a relação entre a estrutura interna do cristal e sua morfologia externa. Dadas três formas de cristais diferentes (Tabular, Prismática e Acircular), esses cristais possuem as mesmas faces e a mesma estrutura interna, porém, as áreas relativas das faces são diferentes. Isto resulta, então, em diferentes formas morfológicas externas. Este é um exemplo simples mostrando que a área relativa da face do cristal tem maior impacto na estrutura externa do cristal, apesar da estrutura interna ser a mesma. De fato, às vezes, as faces presentes não são as mesmas para dois cristais da mesma substância com a mesma estrutura interna. Isso é devido ao fato de que a morfologia externa do cristal é controlada não só pela estrutura interna, mas pela condição em que o cristal cresce, tais como, a velocidade de crescimento do cristal, o solvente usado e as impurezas presentes, as quais podem ter maior impacto na forma final do cristal.

A forma do cristal, obtida da indústria de cristalização, pode ter maior efeito em propriedades importantes da lama (*slurry*) e do produto seco. A morfologia do cristal afetará as propriedades reológicas da suspensão, a filtração ou a eficiência da centrifugação, a densidade do sólido bem como as propriedades do fluxo do sólido. A forma do cristal pode variar dramaticamente com a velocidade de crescimento do cristal e a nucleação.

3.5- Predição da Forma do Cristal

Como foi discutido anteriormente, a forma do cristal é função de sua estrutura interna e das condições externas de crescimento. Uma questão levantada a muitos anos é como empregar essas informações para prever a morfologia do cristal em condições realísticas de processo.

A forma de equilíbrio do cristal está num mínimo de energia. Isso é chamado condição de Wulff e indica qual a área da face que minimizará a energia livre de Gibbs (1930) do cristal. Infelizmente, a forma do cristal observado nos crescimentos dos cristais é completamente diferente das predições da condição de Wulff.

Hartmen e Perdok (1955a,1955b, 1955c) desenvolveram uma teoria que relaciona a morfologia do cristal com sua estrutura interna em bases energéticas. Eles concluíram que a morfologia do cristal é governada por uma forte cadeia de ligação (chamada de cadeia periódica de ligação (PBC)), a qual estende-se através da estrutura.

Hartmen e Bennema (1980) encontraram que a velocidade relativa de crescimento do cristal sempre aumenta com a energia de anexação do cristal. Essa energia é a diferença entre a energia de cristalização e a energia necessária para formar uma fatia da face do cristal. A relação entre a velocidade de crescimento e a energia de anexação depende do mecanismo de crescimento do cristal e de variáveis tais como supersaturação, temperatura e interação sólido-fluido.

Hartman e Bennema (1980) demonstraram que a baixas supersaturações, a velocidade relativa de crescimento da face é diretamente proporcional à energia de anexação da face do cristal. Eles utilizaram essas observações para calcular a forma do naftaleno e enxofre e obtiveram boas concordâncias com os dados experimentais.

3.6- Nucleação

A cristalização da solução ocorre através de dois passos. O primeiro passo é o nascimento de um novo cristal (*cluster*) e o segundo passo é o crescimento dos *clusters*. Esses dois passos são conhecidos como nucleação e crescimento do cristal.

Análise de cristalização industrial requer conhecimento tanto da nucleação como do crescimento do cristal. Uma condição fundamental para que a cristalização ocorra é a supersaturação da solução. Supersaturação é uma condição de não-equilíbrio e, justamente, para sair desse estado é que a solução cristaliza.

Desde que a cristalização é iniciada, a supersaturação é aliviada pela combinação da nucleação e do crescimento do cristal. A relação entre a nucleação e o crescimento do cristal é que controla a distribuição dos tamanhos dos cristais, e isto é, portanto, um aspecto crucial no processo de cristalização. A análise de cristalizadores industriais requer informações da cinética de ambos os processos.

Soluções supersaturadas possuem uma zona em que a nucleação é, usualmente, não espontânea. Quando a supersaturação é aumentada, eventualmente, a supersaturação atingirá um ponto em que a nucleação ocorrerá espontaneamente. Este ponto é chamado de limite meta-estável. Uma definição termodinâmica precisa do limite meta-estável é o local dos pontos onde $\partial^2 G / \partial^2 x = 0$. Esses pontos são conhecidos como curva espinodal e fazem o limite entre a região meta-estável e a região instável.

A determinação do limite meta-estável e a tabulação dos resultados para várias espécies inorgânicas é encontrado em Nyvlt (1985).

Classificam-se, agora, os vários mecanismos da nucleação, como mostra a Figura 3.1. Nucleação primária ocorre na ausência de superfície cristalina, enquanto que nucleação secundária envolve participação ativa dessas superfícies. Nucleação homogênea, raramente, ocorre na prática, porém, ela forma a base de várias teorias da nucleação. Nucleação

heterogênea é, normalmente, induzida pela presença de impurezas. Já, a nucleação secundária envolve a presença de cristais e a interação com os equipamentos do cristalizador tais como : bomba, agitador, defletor etc.

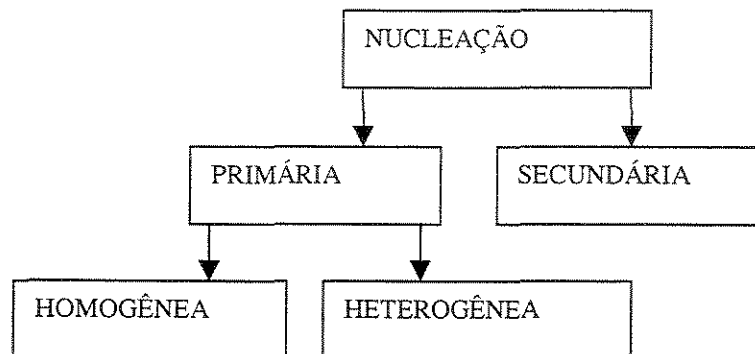


Figura 3.1 Esquema dos vários tipos de nucleação

3.6.1 - Nucleação Homogênea

Uma solução supersaturada está num estado de não equilíbrio e, numa temperatura constante, sua concentração mantém-se constante. Porém, flutuações locais na concentração fazem surgir microestruturas organizadas chamadas *clusters*.

A teoria clássica da nucleação (Volmer, 1939; Nielsen, 1964) assume que os *clusters* são formados na solução segundo o mecanismo proposto na Figura 3.2. A adição de partículas, uma a uma, aos “*clusters*” constitui uma reação em cadeia, que pode ser considerada uma série de reações reversíveis:

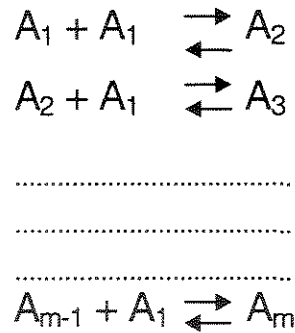


Figura 3.2 Esquema da reação em cadeia para formação dos embrios

onde A_1 é chamada unidade cinética. Quando “m” for pequeno, o “cluster” não pode ser pensado como uma partícula de uma nova fase. Com o aumento de “m” o “cluster” passa a ser chamado *embrio*. Os *embrios* têm vida curta e quebram-se em “clusters” ou unidade cinética. Dependendo da supersaturação da solução, alguns embrios crescem formando uma nova fase em equilíbrio termodinâmico com a solução (Nielsen, 1964; Garside, 1971). Então, o *embrio* é chamado núcleo. O valor de “m” para um núcleo é da ordem de centenas. Para um núcleo de água “m” é da ordem de 80 (McCabe e Smith, 1967).

A velocidade de nucleação segundo esse mecanismo é dada por uma expressão segundo Arrhenius (Myerson, 1992):

$$B_0 = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{KT}\right) \quad 3.3$$

onde A_1 é um fator pré-exponencial e tem valor teórico igual a 10^{30} nucleos/cm³.s, ΔG_{cr} , é a energia de Gibbs associada ao raio crítico do núcleo e K é a constante de Boltzmann.

A energia de troca de formação dessa nova fase é a soma da energia livre de troca de formação da superfície (uma quantidade positiva) e a

energia livre de troca de transformação da fase (uma quantidade negativa).
Então:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \beta L^2 \sigma + \alpha L^3 \Delta G_v \quad 3.4$$

onde , σ é a tensão superficial do líquido, β e α são os fatores de forma da área e do volume, respectivamente. Para uma forma esférica, $\beta=\pi$ e $\alpha=\pi/6$ baseado no diâmetro do núcleo. Para um núcleo esférico, a eq. (3.4) transforma-se em :

$$\Delta G = 4\pi L^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad 3.5$$

O tamanho crítico pode ser encontrado minimizando-se a função da energia livre com respeito ao raio. Derivando-se a eq. (3.5) com relação ao raio e igualando-se a zero, encontra-se o raio crítico dado por :

$$L_c = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad 3.6$$

substituindo-se o valor de ΔG_v da eq. (3.6) na eq. (3.5), encontra-se que:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi L_c^2 \sigma \quad 3.7$$

Como o crescimento dos *clusters* é governado pela equação de Gibbs-Thompson (Myerson, 1992):

$$\ln\left(\frac{c}{c^*}\right) = \ln(s) = \frac{2\sigma v}{KTL} \quad 3.8$$

onde c é a concentração dos clusters de tamanho L , c^* a concentração de equilíbrio, v é o volume molecular, s é a supersaturação relativa e K a constante de Boltzmann.

Substituindo-se o valor de L da eq. (3.8) na eq. (3.7) tem-se que:

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi\sigma^2 v^2}{3(KT \ln(s))^2} \quad 3.9$$

Substituindo-se esse valor na eq.(3.3), obtém-se a velocidade de nucleação:

$$B_0 = A_1 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(KT)^3 (\ln(s))^2}\right) \quad 3.10$$

Dessa equação, fica claro que a velocidade de nucleação aumenta com os aumentos da supersaturação e temperatura e diminui com o aumento da tensão superficial.

A equação da velocidade prediz crescimento exponencial até uma supersaturação crítica ser atingida, porém, na prática, uma temperatura ótima existe abaixo da qual o líquido torna-se muito viscoso, dificultando a movimentação molecular e inibindo a formação do cristal.

O efeito da viscosidade pode ser incorporado na equação anterior considerando-se a energia livre da viscosidade (Turnbull e Fischer, 1949).

$$B_0 = A_1 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(KT)^3 (\ln(s))^2} + \frac{\Delta G_{visc}}{KT}\right) \quad 3.11$$

Em alta supersaturação, o primeiro termo torna-se pequeno, porém o termo da viscosidade torna-se grande, então a velocidade de nucleação diminui depois de uma dada temperatura.

Nucleação homogênea é difícil de se observar na prática, devido à presença de impurezas dissolvidas e algumas características físicas do equipamento, tais como: bombas, defletores, agitadores, parede do cristalizador, etc.

3.6.2 - Nucleação Heterogênea

Uma substância estranha presente em uma solução supersaturada reduz a energia requerida para a nucleação. Nucleação para sistemas heterogêneos ocorre numa supersaturação menor do que para sistemas homogêneos. Volmer (1939) encontrou que a diminuição da energia livre depende do ângulo de contato (molhamento) da fase sólida. Essas partículas sólidas funcionam como heteronúcleo e seu tamanho varia de 0,1 a 1 μm . A relação entre a variação da energia livre de Gibbs da nucleação homogênea e heterogênea é dada conforme a eq. (3.12):

$$\Delta G_{\text{hom}} = \Phi \Delta G_{\text{het}} \quad 3.12$$

$$\text{onde } \Phi = \frac{1(2 + \cos(\theta_1))(1 - \cos(\theta_1))^2}{4}$$

Então, uma baixa supersaturação é necessária para nucleação em sistemas heterogêneos. Uma revisão de trabalhos experimentais em nucleação heterogênea é dada por Turnbull e Vonnegut (1952).

3.6.3 - Nucleação Secundária

É o resultado da nucleação devido à presença de cristais na solução supersaturada. Esses cristais têm um efeito catalítico no fenômeno da nucleação e, então, a nucleação ocorre numa supersaturação menor do que a nucleação espontânea (homogênea). Embora existam várias investigações de nucleação secundária, seu mecanismo e cinética são, ainda, pouco entendidos.

Várias teorias têm sido propostas para explicar a nucleação secundária. Essas teorias são organizadas em duas categorias: uma que considera a nucleação secundária com origem no cristal (*Dust Breeding*; *Needle Breeding* e *Collision Breeding*) e outra que considera a origem da nucleação secundária devido ao soluto da fase líquida (Nucleação devido ao Gradiente de Impurezas; Nucleação devido ao Corte do Fluido no Equipamento).

Descreve-se, agora, um pouco sobre cada uma dessas teorias.

Dust Breeding: O núcleo surge da semente do cristal. Cristais finos são formados durante a estocagem ou fragmentação dos mesmos. Quando introduzidos na solução, esses cristais finos atuam como sítio de nucleação (Strickland-Constable e Marson, 1963). Esses pós de cristais são maiores do que o núcleo crítico; como resultado, a nucleação independe da supersaturação.

Needle Breeding: Em alto nível de supersaturação, cristais dêntricos são formados. Esses cristais fragmentam-se e servem como sítio para nucleação.

Collision Breeding: A alta velocidade do agitador causa macroabrasão e fragmentação do cristal, que serve como local de nucleação. A velocidade de nucleação por esse mecanismo é função da dureza do cristal, do nível de supersaturação e do tempo de residência. Muito importante do ponto de vista industrial, esse mecanismo pode ser obscurecido por outras fontes de nucleação secundária.

Nucleação devido ao Gradiente da Concentração de Impurezas: Essa teoria assume que a solução é mais estruturada na presença dos cristais. O aumento da supersaturação local do fluido próximo do cristal é a fonte da nucleação. Troca na estrutura da solução próxima à superfície do cristal tem sido observada experimentalmente (Denk, 1970). Quando alguma impureza é incorporada na superfície do cristal, surge um gradiente de concentração.

Nucleação devido ao Corte no Fluido: Esse mecanismo para geração de nucleação secundária foi proposto por Powers (1963). A altas supersaturações, dêntricos ocorrem na superfície do cristal. Esses cristais quebram-se devido à ação mecânica no fluido e são fontes de nucleação.

As várias teorias propostas para a nucleação secundária mostram que a mesma se origina próximo à semente do cristal ou da camada limite próxima ao crescimento do cristal.

É, geralmente, muito difícil determinar a origem da nucleação secundária experimentalmente. A presença de uma camada adsorvedora como fonte de nucleação secundária foi primeiramente proposta por Powers (1963). Outros pesquisadores encontraram que o crescimento do cristal foi necessariamente gerado por núcleos e que a velocidade de nucleação era função da energia de contato e do grau de supersaturação.

3.6.4 - Fatores que Afetam a Nucleação Secundária

A velocidade de nucleação secundária é governada por três processos: (1) Geração de nucleação secundária na/ou próximo à fase sólida; (2) Remoção dos *clusters*; e (3) Crescimento da nova fase sólida. Vários fatores influenciam esse processo : a supersaturação, a velocidade de resfriamento , o grau de agitação e a presença de impurezas.

O grau de supersaturação é um parâmetro crítico controlando a nucleação, seu efeito é muito grande na nucleação. Na supersaturação, a camada adsorvedora é grande e resulta num grande número de núcleos. O tamanho crítico do núcleo diminui com o aumento da supersaturação. Então, a probabilidade do núcleo sobreviver é alta. Como a supersaturação é aumentada, microrugosidades no cristal também aumentam, resultando em uma grande população de núcleos (Youngquist e Randolph, 1972). Em geral, a velocidade de nucleação é favorecida com o aumento da supersaturação.

O papel da temperatura na produção da nucleação secundária não é completamente entendido. Para vários sistemas, a velocidade de nucleação diminui com o aumento da temperatura numa mesma supersaturação. Isso é atribuído à rápida velocidade de incorporação na superfície da camada adsorvedora a alta temperatura. Desde que a espessura da camada adsorvedora é reduzida, a velocidade de nucleação também diminui com a temperatura.

A agitação da solução leva à formação de uma fina camada adsorvedora, e isso levará a uma baixa velocidade de nucleação. Porém, Sikdar e Randolph (1976) encontraram que o aumento da agitação aumenta a velocidade de nucleação, para pequenos cristais de sulfato de magnésio. A velocidade de nucleação foi independente da agitação para grandes cristais nesse sistema.

Os efeitos da dureza do material de contato e da dureza do cristal na

nucleação secundária têm sido investigados por vários pesquisadores. Em geral, foi encontrado que a dureza do material é mais efetiva para a velocidade de nucleação. Por exemplo, foi encontrado que agitador de polietileno reduz a velocidade de nucleação por um fator de 4-10 vezes, dependendo da agitação. Em situações experimentais, tem sido indicado que microabrasão pode ser uma importante fonte de núcleo. A dureza do cristal também afeta a velocidade de nucleação. Cristais irregulares com alguma dureza são, geralmente, mais efetivos.

Sementes de grandes cristais produzem mais nucleação secundária. Pequenos cristais, geralmente, seguem o fluxo do líquido e têm pequena probabilidade de se chocar contra a parede do equipamento, bem como contra o agitador.

O efeito de vários fatores externos tais como eletricidade, campo magnético, raio-x, luz ultra violeta e outras radiações em nucleação tem sido estudado (Tipson, 1950; Khamskii, 1969).

3.6.5 - Cinética da Nucleação Secundária

Nucleação secundária é um fenômeno complexo e não muito bem entendido. Uma teoria geral para predição da nucleação não existe. Várias correlações baseadas no modelo da lei da potência têm sido encontradas para explicar, satisfatoriamente, os mais diversos dados experimentais. A lei da potência é dada por:

$$B_0 = K_N \Delta C^n \quad 3.13$$

A velocidade de nucleação, B_0 , é, normalmente, dada por núcleo/ $m^3.s$; ΔC é a variação da concentração dos núcleos e K_N uma constante de proporcionalidade.

Essa forma é válida se o mecanismo da camada de adsorção é válido como fonte de núcleo. A nucleação, neste caso, é independente da concentração da suspensão.

Em cristalizadores industriais, muitos dos núcleos são gerados por contato com o cristizador. Assim, a velocidade de nucleação é função do grau de agitação, da densidade da suspensão e da supersaturação:

$$B_0 = K'_N W M_T (\Delta C)^n \quad 3.14$$

onde W é a velocidade de agitação (normalmente em RPM), e M_T é a densidade da suspensão (massa do cristal por volume da solução).

A cinética da nucleação secundária pode ser determinada pela extensão da zona metaestável, pelo tempo de indução ou pela contagem do número de núcleos formados. Um dos métodos para determinação da velocidade de nucleação é pela determinação do resfriamento máximo possível que pode ser obtido em uma solução saturada quando é resfriada a diferentes razões.

A velocidade de nucleação também pode ser determinada pela observação do tempo entre a criação da supersaturação e a formação da nova fase. Esse intervalo de tempo é definido como tempo de indução e é função da temperatura da solução e da supersaturação.

A formação da nova fase pode ser detectada por vários caminhos, por exemplo, pelo aparecimento do cristal ou por troca das propriedades da solução (turbidez, índice de refração, etc).

O tempo de indução, T_{ind} , é a soma do tempo necessário para atingir o estado estacionário da nucleação, T_{tr} , o tempo de nucleação, T_n , é o tempo necessário para os núcleos de raio críticos crescerem até um tamanho detectável, T_g . Então:

$$T_{ind} = T_{tr} + T_n + T_g \quad 3.15$$

Sohnel e Mullin (1988) mostram que o período transiente não é importante para soluções aquosas de supersaturação e viscosidade moderadas. Em casos especiais, porém, a muito baixa supersaturação, o período transiente não pode ser ignorado (Packter, 1974) e a análise anterior não é aplicável. Kubota et al. (1986) sugeriram um método para levar em consideração o tempo transiente.

Se o período transiente pode ser ignorado, o tempo de indução é função da nucleação e crescimento. Três casos podem surgir:

$$1- T_n \gg T_g \quad 3.16$$

$$2- T_n \cong T_g$$

$$3- T_n \ll T_g$$

Se o tempo de nucleação for muito maior que o tempo de crescimento, o tempo de indução é inversamente proporcional ao estado estacionário da nucleação:

$$T_{ind} = A_1 \exp \left[\frac{F\sigma^3 v^2 \Phi}{(KT)^3 \ln s} \right] \quad 3.17$$

onde Φ é o ângulo de contato e é igual a 1 para nucleação homogênea, e é menor que 1 para nucleação heterogênea, F é o fator de forma e v o volume molecular que é um valor tabelado.

Se o tempo de nucleação e o crescimento são da mesma ordem de grandeza, o tempo de indução segue o crescimento difusional e é dado por (Nielsen e Krist, 1969):

$$T_{ind} = \frac{v^{\frac{2}{3}}}{2D_{AB}X_A^{\frac{1}{5}}} \exp\left[\frac{2F\sigma^3v^2}{5(KT)^3(\ln s)^2}\right] \quad 3.18$$

onde X_A , D_{AB} , e v são a fração molar do soluto, difusividade e volume molecular, respectivamente.

O tempo de indução para nucleação seguindo crescimento polinuclear é dado por Sohnel e Mullin (1988). Se o tempo para nucleação é muito menor que o tempo de crescimento, o tempo de indução para vários casos é dado por Sohnel e Mullin (1988). Para o caso de crescimento mononuclear, o tempo de indução é dado por:

$$T_{ind} = \frac{d^3}{6D_{AB}L_c} \exp\left[\frac{F\sigma^2v^{\frac{4}{3}}}{(KT)^2(\ln S)^2}\right] \quad 3.19$$

onde D_{AB} , r_c , e d são o coeficiente da difusão, o raio crítico e o espaço interplanar, respectivamente. Em geral, o tempo de indução é dado por:

$$T_{ind} = K_T S_0^{-n} \quad 3.20$$

onde K_T é uma constante de proporcionalidade e S_0 o grau de supersaturação inicial. Porém, as equações (3.17-3.19) são de grande ajuda na determinação do mecanismo de nucleação e crescimento para um vasto intervalo de supersaturação.

Cinética de nucleação é, freqüentemente, obtida de experimentos contínuos em cristalizadores do tipo MSMPR (Mixed Suspension, Mixed

Product Removal) que aplicam os conceitos de balanço de população. Essa técnica também é usada para obter cinética de crescimento de cristal.

3.6.6 - Aplicação Para Cristalizadores Industriais

Nucleação secundária é um fenômeno complexo e, devido a vários mecanismos competindo entre si, não é fácil prever a velocidade de nucleação. Recomendações gerais, no entanto, podem ser feitas para controlar a velocidade de nucleação e, portanto, a distribuição final dos tamanhos dos cristais. Possíveis fontes de nucleação secundária em cristalizadores industriais, bem como sugestões para prevenir sucessivas nucleações são dadas por Jancic e GROOTSCHOLTEN (1983).

Em cristalizadores industriais, nucleação primária não é possível devido ao baixo nível de supersaturação empregado e à presença de impurezas. Em locais onde alta supersaturação é estabelecida, por exemplo, em equipamentos de troca de calor, nucleação heterogênea primária é possível.

Nucleação indesejada pode ser reduzida pela escolha apropriada do projeto do cristalizador e dos parâmetros operacionais.

Nucleação secundária é a principal fonte de núcleos de cristais em cristalizadores industriais. Nucleação por contato é a principal fonte de nucleação secundária. A colisão do cristal com o agitador, com a bomba, com a parede do equipamento e parede de cristais leva à fragmentação do mesmo e geração de locais onde se dá a nucleação secundária. Nucleação por esse mecanismo pode ser controlada pela variação da frequência da energia de contato. Agitadores de Nylon ou Teflon são conhecidos por reduzirem a velocidade de nucleação.

3.7 - Crescimento do Cristal

Sob determinadas condições, moléculas do soluto formam pequenas partículas. O próximo passo do processo de cristalização é o crescimento dessas partículas formando núcleos, que, por adição de moléculas do soluto da solução saturada, formam os cristais, conforme esquema abaixo.



Figura 3.3 Esquema da Transformação do Clusters em Cristal

O crescimento do cristal, juntamente com a nucleação, controlam a distribuição final do tamanho das partículas. A condição de operação e a velocidade de crescimento têm um significativo impacto na pureza do produto e na forma do cristal. Um entendimento da teoria de crescimento do cristal e técnicas experimentais para observar seu crescimento na solução são importantes e muito usadas no desenvolvimento de cristalizadores industriais.

O crescimento do cristal é, freqüentemente, descrito pela troca de alguma dimensão do cristal com o tempo. Isto é chamado de crescimento linear e possui dimensão de comprimento por tempo. Não basta indicar, porém, que se está interessado no crescimento linear do cristal, pois isso pode ter múltiplos significados. A expressão fundamental para o crescimento é o crescimento linear de uma face particular do cristal. Isso se refere à velocidade de crescimento na direção normal à face.

A determinação da velocidade de crescimento do cristal é fundamental para o processo de cristalização. Quando o crescimento linear é utilizado para descrever o crescimento global do cristal, o mesmo é descrito pelo aumento de alguma dimensão característica do cristal. Se o cristal for uma esfera, a dimensão característica é o diâmetro e a velocidade de crescimento do cristal é expressa pelo aumento do diâmetro com o tempo.

Se o cristal possuir outra forma, a dimensão característica é, usualmente, aquela que determina se o cristal passará numa peneira de um determinado tamanho. Essa dimensão é chamada segunda dimensão mais longa. Essa dimensão pode ser convertida para volume ou área através do fator de forma.

Outro caminho para se determinar a velocidade de crescimento do cristal é através do aumento da massa do cristal. O aumento da massa com o tempo é, freqüentemente, usado e pode ser diretamente escrito pela velocidade de crescimento linear, dado por (Mullin,1972):

$$R_G = \frac{1dm}{A dt} = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho G = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho \frac{dL}{dt} \quad 3.21$$

onde: R_G = Aumento de massa por unidade de tempo por unidade de área superficial;

A = Área superficial do cristal;

α e β = Fator de forma do volume e área característica do cristal, respectivamente;

ρ = Densidade do cristal;

L = Comprimento da dimensão característica.

3.7.1 - Teorias do Crescimento do Cristal

Depois que um núcleo estável é formado numa solução supersaturada, ele inicia o crescimento até atingir um tamanho visível. Muito esforço tem sido feito para explicar o crescimento do cristal. As teorias criadas com esse propósito podem ser classificadas em três categorias: as que levam em consideração a energia de superfície; as que levam em consideração a adsorção na camada e as que levam em consideração a difusão. Uma

revisão da teoria do crescimento dos cristais pode ser encontrada em Ohara e Reid (1973) e Nyvlt (1985).

Muitas das teorias são, matematicamente, complexas, porém, há certas características nessas teorias que são de grande ajuda no entendimento da natureza do processo de crescimento do cristal.

A velocidade de crescimento linear de uma face do cristal é definida como a velocidade de crescimento na direção normal. O crescimento do cristal ocorre camada por camada. A formação dessas camadas pode ser generalizada dizendo-se que a molécula tende a ligar-se em locais onde há um número máximo de arestas nas vizinhanças. Esses locais são, energeticamente, mais favoráveis. O mecanismo geral para incorporação das moléculas numa face do cristal é a adsorção na superfície seguida de difusão ao longo da superfície.

A velocidade de crescimento linear, G , pode ser escrita em termos da velocidade do passo, V_{∞} , da altura do passo (nova camada), h , e do espaçamento entre os passos, Y_0 . Os passos são os tijolos necessários para a formação da camada. Portanto:

$$G = \frac{V_{\infty} h}{Y_0} \quad 3.22$$

3.7.2 - Teorias do Crescimento do Cristal Bidimensional

Um modo para descrever o nascimento do passo (núcleo bidimensional que permite o crescimento da camada) é o uso da chamada teoria do crescimento bidimensional. As moléculas são continuamente adsorvidas na superfície do cristal, desorvem e difundem na mesma. Elas também colidem uma com as outras formando um agregado bidimensional. A aplicação da teoria para a nucleação bidimensional gera a seguinte expressão para o raio crítico:

$$L_c = \frac{\sigma v}{KT \ln(s)} \quad 3.23$$

onde L_c é o raio crítico, σ é a tensão superficial e v o volume da molécula.

Empregando-se a teoria da nucleação, é possível derivar uma expressão para a velocidade de formação de um núcleo crítico por unidade de área por unidade de tempo. A expressão completa é encontrada em Ohara e Reid (1973). Uma versão simplificada da mesma é dada a seguir (Myerson, 1992):

$$I = C_1 \left[(\ln(s))^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{C_2}{T^2 \ln(s)}\right) \right] \quad 3.24$$

$$C_1 = 2\pi n_1^2 \bar{v} \left(\frac{v}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.25$$

$$C_2 = \pi h \sigma^2 \frac{v}{K^2} \quad 3.26$$

onde I é a velocidade da nucleação bidimensional, n_1 é o número de moléculas em equilíbrio ou monômeros em solução e, $\bar{v}$ é a velocidade com que a superfície adsorve a molécula. Esses valores, juntamente com a energia superficial, são dificilmente conhecidos, então, C_1 e C_2 são, freqüentemente, utilizados como parâmetros empíricos, obtidos de dados experimentais. A eq. (3.24) mostra que a velocidade de nucleação é fortemente dependente da temperatura e da supersaturação.

Nessa teoria, assume-se que quando um núcleo bidimensional é formado, ele espalha-se cruzando toda a superfície com uma velocidade

infinita. A superfície deve, então, aguardar a formação de um outro núcleo bidimensional. Assim, a etapa controladora nesse modelo é a formação de um núcleo bidimensional e o crescimento do cristal pode ser expresso por :

$$G = hAI \quad 3.27$$

A eq.(3.27) prediz que a velocidade de crescimento é proporcional à área da face. Esse modelo é conhecido como modelo mononuclear.

Se se assumir que o núcleo bidimensional não se espalha completamente quando se forma, a formação de uma camada deverá ocorrer com um número suficiente de núcleos bidimensionais de tamanho crítico para cobrir toda a camada. Nesse caso, a expressão da velocidade de crescimento é dada por:

$$G = \pi L_c^2 hI \quad 3.28$$

Esse modelo é chamado de polinuclear. Entre os extremos do modelo mononuclear, em que a velocidade de espalhamento é infinita, e o modelo polinuclear , em que a velocidade de espalhamento é zero, existe o modelo de nascimento e espalhamento, em que o núcleo espalha-se com uma velocidade finita e constante.

A expressão de crescimento para esse modelo é derivada por Ohara e Reid (1973):

$$R_1 = C_4 (s - 1)^{\frac{2}{3}} (\ln(s))^{\frac{1}{6}} \exp \left[\frac{-C_5}{T^2 \ln(s)} \right] \quad 3.29$$

Algumas modificações desta expressão foram propostas na literatura (Janssen van Rosmalen et.al, 1975).

Se se examinar esses três modelos, cada um deles faz alguma predição sobre como o crescimento do cristal é função da supersaturação, temperatura ou área da face.

No caso do modelo mononuclear, a velocidade de crescimento do cristal é proporcional à área da face. Isso indica que grandes faces crescerão mais rapidamente que pequenas faces, o que contradiz a observação experimental, que mostra exatamente o contrário.

O modelo polinuclear prediz que o crescimento do cristal aumenta com o aumento da velocidade de nucleação, porém, o crescimento diminuirá com a diminuição do raio crítico. O tamanho do raio crítico diminui com o aumento da supersaturação, fazendo com que o crescimento seja uma função complexa da supersaturação. Ela também prediz que o crescimento deverá atingir um máximo em uma dada supersaturação. Isto significa que o modelo não prediz que o cristal crescerá indefinidamente com a supersaturação e sim que atinge um máximo e depois diminui.

O modelo de nascimento e espalhamento e suas modificações predizem que a velocidade de crescimento, G , aumenta com a supersaturação e com aumento da temperatura. A dependência da velocidade de crescimento com essas variáveis não é uma função simples e o modelo não possui os problemas óbvios dos outros dois modelos.

3.7.3 - Modelo de Crescimento BCF (Burton-Cabrera-Frank)

Os modelos descritos anteriormente precisam de um núcleo bidimensional para uma nova camada iniciar. Esses modelos falham quando observa-se o crescimento do cristal a baixa supersaturação.

A base para o modelo em que os passos são auto-perpetuados foi colocada pela primeira vez por Frank (1949). A idéia de Frank foi o deslocamento no cristal como a fonte de um novo passo e que o tipo de deslocamento conhecido como parafuso, dá um caminho para o

crescimento contínuo. Burton et al. (1951) formalizaram esse conceito, em que a difusão na superfície é assumida como a etapa determinante do processo de cristalização.

Descrição de Burton-Cabrera-Frank (BCF) pode ser encontrada em Nyvlt (1985) e em Ohara e Reid (1973). A expressão da velocidade desse modelo é a seguinte:

$$G = K_{12} T (s-1) \ln(s) \tanh \left[\frac{K_{21}}{T \ln(s)} \right] \quad 3.30$$

Essa equação possui as constantes K_{12} e K_{21} que são difíceis de serem calculadas ou medidas experimentalmente.

Em baixa supersaturação, a equação se reduz à forma em que o crescimento é proporcional à supersaturação elevado à segunda potência, enquanto que em alta supersaturação, o crescimento é linear.

Para o modelo BCF, a difusão na superfície do cristal é a etapa limitante do processo de crescimento. Isso é verdade para crescimento no vapor, porém em soluções, freqüentemente, isso não é verdade, pois, a difusão do seio da solução para a interface cristal/líquido pode ser, freqüentemente, a etapa limitante do processo de crescimento do cristal.

Modelos de crescimento de cristal baseados na teoria BCF têm sido desenvolvidos para situações em que a difusão no seio do líquido é a etapa limitante do processo. O modelo mais conhecido deste tipo é o de Chernov (1961). Detalhes sobre o mesmo podem ser encontrados em Ohara e Reid (1973) e Nyvlt (1985), cuja equação é a seguinte:

$$G = \frac{v \xi_1 C^* (s-1)^2 h}{S_{cr} \delta \left[1 + \left(\frac{\xi_1 h}{D_{AB}} \right) \ln \left(\frac{S_{cr} \delta}{h(s-1)} \right) \sinh \left(\frac{(s-1)}{S_{cr}} \right) \right]} \quad 3.31$$

onde ξ_1 é o coeficiente que depende do enroscamento, δ é a espessura da camada limite e S_{cr} é um parâmetro definido por:

$$S_{cr} = \frac{4v\sigma}{KT\delta} \quad 3.32$$

S_{cr} é um grupo adimensional que, às vezes, é chamado de supersaturação crítica de transição; assim, quando $(s-1)$ for muito menor que S_{cr} , a eq. (3.31) se reduz a:

$$G \propto \frac{(s-1)^2}{\left(1 + K_3 \ln\left(\frac{\delta}{h}\right)\right)} \quad 3.33$$

onde $K_3 = \frac{\xi_1 h}{D_{AB}}$

A eq. (3.33) mostra que, em condição de supersaturação relativa baixa, o crescimento segue uma relação parabólica com a supersaturação. Este é o mesmo resultado obtido do modelo BCF. Porém, a velocidade de crescimento, G , diminui com o aumento da espessura da camada limite. Este é um resultado importante, pois, a espessura da camada limite é relacionada com as condições hidrodinâmicas da agitação.

O modelo Chernov mostra uma ligação importante entre o crescimento do cristal e uma variável operacional industrial que é a agitação. Um modelo mais geral empregando a idéia do modelo BCF, combinando difusão superficial e no seio do líquido, considerando esse efeito em paralelo ou em série é matematicamente complexo e descrito na literatura (Gilmer et al., 1971). Um importante resultado previsto por esse tipo de modelo é que se a velocidade relativa entre o cristal e a solução for aumentada, o crescimento aumentará até um valor máximo e, então, permanece o mesmo. Esse

máximo valor obtido é quando somente a difusão na superfície limita o crescimento. Na literatura, isso é conhecido como crescimento limitado por cinética de anexação interfacial.

3.7.4 - Modelo de Crescimento Baseado na Difusão na Camada

A difusão do soluto na camada limite e a espessura da camada limite podem ter um importante papel no controle do crescimento do cristal. Um modelo que considera a difusão através da camada limite é conhecido como modelo da difusão na camada. Geralmente, esse modelo é usado na correlação de dados industriais de processos de cristalização. Na figura seguinte é apresentado o esquema do perfil de concentração próximo ao cristal.

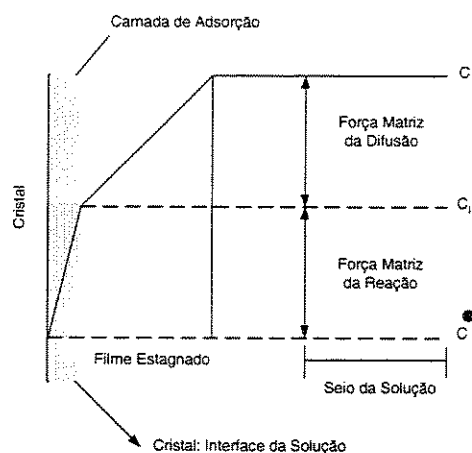


Figura 3.4 Esquema do perfil de concentração próximo ao cristal

Quando o cristal cresce numa solução supersaturada, o soluto parte do seio da solução até a interface cristal/líquido e torna-se parte do cristal. Isso diminuirá a concentração do soluto na interface. A concentração do soluto diminuirá continuamente do seio da solução até a interface cristal/líquido. A região onde há troca de concentração é chamada camada limite de concentração. A distância da superfície do cristal até a região onde

a concentração é igual à do seio do líquido é chamada de espessura da camada limite.

A base do modelo de difusão na camada limite é que o soluto difunde através da camada e, então, é incorporado no cristal. Para o caso unidimensional, a velocidade de aumento de massa no cristal é igual ao fluxo difusivo através da camada limite e é dado por (Mullin,1972):

$$\frac{dm}{dt} = D_{AB} A \frac{dc}{dx} \quad 3.34$$

onde A é a área interfacial do cristal e D_{AB} o coeficiente de difusão. A concentração versus a posição através da camada limite pode ser escrita como (Mullin,1972):

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_{ass} - C_{as}}{\delta} \quad 3.35$$

onde δ é espessura da camada limite, e C_{ass} e C_{as} são as concentrações do seio do líquido e da interface, respectivamente. Substituindo-se esses valores na eq.(3.34) tem-se que:

$$\frac{dm}{dt} = K_g A (C_{ass} - C_{as}) \quad 3.36$$

A velocidade de integração do soluto na superfície do cristal pode ser aproximada pela reação:

$$\frac{dm_i}{dt} = K_r A (C_{ass} - C^*)^j \quad 3.37$$

onde "i" está entre 1 e 2, K_r é a constante de velocidade de anexação e C^* é a concentração de equilíbrio (saturação).

Como a concentração na interface é difícil de ser medida, considera-se a diferença de concentração global, $C_{ass}-C^*$, que é fácil de ser determinada.

A equação geral para cristalização baseada no coeficiente global de transferência de massa é dada por (Mullin,1972):

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C_{ass} - C^*)^i \quad 3.38$$

Se $i=1$, a velocidade de integração do soluto no cristal é de primeira ordem e, nesse caso:

$$K_G = \frac{K_{gl} K_r}{K_{gl} + K_r} \quad 3.39$$

Para o caso em que a velocidade de integração é muito rápida, então $K_r \gg K_{gl}$ e $K_G \cong K_{gl}$. Nesse caso, o processo é controlado pela difusão na camada limite. Caso contrário, quando a velocidade é muito lenta, então $K_{gl} \gg K_r$ e $K_G \cong K_r$. Nesse caso, o processo é controlado pela integração do soluto na superfície do cristal.

A etapa difusional é, geralmente, considerada linearmente dependente da concentração, mas a validade para uma velocidade de integração na superfície do cristal de primeira ordem é discutível.

Se $i=2$ (Nyvlt, 1985), a equação para cristalização baseada no coeficiente global é dado por :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{2K_r K_{g1}} \left[1 + \frac{2K_r \Delta C}{K_{g1}} - \left(\frac{4K_r \Delta C}{K_{g1}} + 1 \right)^2 \right] \quad 3.40$$

A eq.(3.40) relaciona a velocidade de crescimento do cristal com a supersaturação e duas constantes K_r e K_{g1} . Normalmente, essa equação é aproximada pela seguinte relação:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A \Delta C^i \quad 3.41$$

onde "i" é um valor entre 1 e 2. A eq.(3.41) ou (3.38) são, normalmente, utilizadas em cristalizadores industriais. A constante "i" é, normalmente, obtida de dados experimentais.

Garside (1971) define um fator de efetividade para o crescimento do cristal, que mede a importância da difusão ou da velocidade de integração do soluto na superfície do cristal, como fatores controladores do crescimento via modelo da difusão. O fator de efetividade é definido por:

$$\eta_1 = \frac{\text{velocidade global de crescimento}}{\text{velocidade de crescimento do cristal sem resistência}} \quad \text{ou} \quad 3.42$$

$$\eta_1 = \frac{R_G}{K_r (C - C^*)}$$

Quando $\eta_1 \rightarrow 1$, a etapa difusional torna-se menos importante para o processo de crescimento, ou seja, a etapa determinante do mesmo é a velocidade de integração na superfície do cristal.

3.7.5 - Cinética de Crescimento do Cristal

O projeto e a operação de cristalizadores industriais podem ser realizados facilmente, se alguns dados da cinética de crescimento do cristal forem conhecidos. Essas informações podem ser incorporadas em modelos de processos de cristalização, utilizados para projetos de cristalizadores. Em geral, duas expressões são usadas para expressar a relação entre a supersaturação e o crescimento do cristal. Elas são:

$$G = K_g \Delta C^g \quad 3.43$$

e

$$R_G = K_g \Delta C^g \quad 3.44$$

A eq. (3.43) emprega o crescimento linear (comprimento/tempo) enquanto a eq. (3.44) emprega a velocidade mássica de crescimento (massa/tempo). As constantes de crescimento das equações (3.43) e (3.44) são relacionadas por:

$$K_{g_1} = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho K_g \quad 3.45$$

As unidades para a constante de crescimento são:

$$\frac{\text{m}}{\text{s} \left[\frac{\text{kg soluto}}{\text{kg solvente}} \right]^g} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{Kg}}{\text{m}^2 \left[\frac{\text{kg soluto}}{\text{kg solvente}} \right]^g}$$

As constantes K_g e K_g são dependentes da temperatura e, usualmente, elas são relacionadas à temperatura pela equação de Arrhenius para obter a expressão geral da velocidade de crescimento com a temperatura. A equação de Arrhenius pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_g = A_2 \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad 3.46$$

onde A_2 é uma constante e E_g é a energia de ativação. A energia de ativação pode ser usada para obter informações sobre a etapa determinante no processo de cristalização: se é a difusão ou a integração do soluto na superfície do cristal (Nyvlt, 1985). Uma expressão para o crescimento do cristal, incluindo ambos os efeitos, pode ser escrita como:

$$G = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \Delta C^g \quad 3.47$$

3.8- Análise da Cristalização Utilizando Balanço de População

A forma e o tamanho das partículas são importantes para os produtos particulados por várias razões. A eficiência de muitos processos está intimamente ligada a esses fatores. Alguns fármacos possuem atividades relacionadas ao tamanho e à forma dos cristais. Portanto, uma discussão abrangente da cristalização deve incluir o princípio da distribuição dos tamanhos do cristal.

A análise de cristalizadores através do balanço de população foi formalizada por Randolph e Larson (1971,1988).

3.8.1 - Densidade de População

Traçando-se um gráfico do número de cristais, N , versus tamanho do cristal, L , a densidade da população será a inclinação desse gráfico. A mesma possui dimensão de números de cristais por tamanho. Matematicamente, pode-se escrever:

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \left[\frac{\text{variação do número de cristais}}{\text{variação do tamanho}} \right] \quad 3.48$$

A utilidade da densidade de população é ilustrada pelo uso da distribuição dos momentos. Esses momentos são definidos como:

$$\mu_j = \frac{\int_0^1 L^j n(L) dL}{\int_0^\infty L^j n(L) dL} \quad 3.49$$

O significado físico desses momentos é dado a seguir.

Para $j=0$, o momento corresponde à fração do número de cristais com tamanho entre zero e L .

$$\mu_0 = \frac{\int_0^1 n(L) dL}{\int_0^\infty n(L) dL} \quad 3.50$$

e, para cristalizadores contínuos , o número total de cristais é:

$$N_T = \frac{n^0 GV}{Q} \quad 3.51$$

onde número n^0 é a densidade de núcleos. A fração do número de cristais com tamanho entre zero e L é:

$$\text{fração} = 1 - e^{-X} \quad 3.52$$

$$\text{onde } X = \frac{L \cdot Q}{GV}$$

Para $j=1$, o momento corresponde à fração do tamanho do cristal entre zero e L

$$\mu_1 = \frac{\int_0^L L \cdot n(L) dL}{\int_0^\infty L \cdot n(L) dL} \quad 3.53$$

e, para cristalizadores contínuos, o tamanho total do cristal é:

$$L_T = n^0 \left(\frac{GV}{Q} \right)^2 \quad 3.54$$

A fração do tamanho do cristal entre zero e L é:

$$\text{fração} = 1 - (1 + X)e^{-X} \quad 3.55$$

Para $j=2$, o momento corresponde à fração da área do cristal com tamanhos entre zero e L .

$$\mu_2 = \frac{6\beta \int_0^L L^2 n(L) dL}{6\beta \int_0^\infty L^2 n(L) dL} \quad 3.56$$

e, para cristalizadores contínuos, a área total do cristal é:

$$A_T = 12\beta n_0 \left(\frac{GV}{Q} \right)^3 \quad 3.57$$

onde β é o fator de forma da área. A fração da área total do cristal com tamanho entre zero e L é:

$$\text{fração} = 1 - \left(1 + X + \frac{1}{2} X^2 \right) e^{-X} \quad 3.58$$

Para $j=3$, o momento corresponde à fração da massa total da partículas com tamanho entre zero e L :

$$\mu_3 = \frac{\rho\alpha \int_0^1 L^3 n(L) dL}{\rho\alpha \int_0^\infty L^3 n(L) dL} \quad 3.59$$

e, para cristalizadores contínuos, a massa total do cristal é:

$$M_T = 6\alpha\rho n_0 \left(\frac{GV}{Q} \right)^4 \quad 3.60$$

A fração da massa total do cristal com tamanho entre zero e L é:

$$\text{fração} = 1 - \left(1 + X + \frac{1}{2}X^2 + \frac{1}{6}X^3 \right) e^{-X} \quad 3.61$$

3.8.2 - Balanço de População Aplicado a Cristalizadores Contínuos

Deseja-se prever a densidade dos tamanhos dos cristais (CSD) num cristizador contínuo, tipo bem agitado. Esse tipo de cristizador é chamado MSMPR (*Mixed Suspension, Mixed Product Removal*) (Randolph e Larson, 1988).

Várias hipóteses são assumidas nesse formalismo. Primeiramente, assume-se que a CSD (*crystal size distribution*) do produto é a mesma em toda parte do cristizador e, então, nenhuma classificação de partícula ocorre dentro do cristizador. Segundo, assume-se que as partículas são formadas só pela nucleação e aumentam de tamanho através do crescimento.

O balanço de população é construído usando-se a mesma metodologia aplicada aos balanços de massa e energia. Considera-se um tamanho de

partícula arbitrária dentro do cristalizador, variando-se seu comprimento de L_1 para L_2 , com densidade de população n_1 e n_2 , respectivamente. O balanço é, então, dado pelo número de partículas que entram igual ao número de partículas que saem.

Partículas entram ou saem dessa faixa de tamanho via crescimento ou fluxo. Se G é a velocidade de crescimento da dimensão característica, V é o volume do cristalizador e Q a vazão volumétrica do cristalizador, os quatros termos considerados são:

1. Número de partículas que entram no intervalo de tamanho via crescimento
 $\rightarrow Vn_1G_1$

2. Número de partículas que saem do intervalo de tamanho via crescimento
 $\rightarrow Vn_2G_2$

3. Número de partículas que entram no intervalo do tamanho via fluxo
 $\rightarrow Q\bar{n}_i\Delta L,$

onde $\bar{n}_i$ é a medida da densidade de população dos tamanhos L_1 e L_2 . $\Delta L=L_1-L_2$

4. Número de partículas que deixam o tamanho via fluxo
 $\rightarrow Q\bar{n}\Delta L$

Aplicando-se o balanço, tem-se que:

$$Vn_1G_1 + Q\bar{n}_i\Delta L = Vn_2G_2 + Q\bar{n}\Delta L \quad 3.62$$

Rearranjando-se a equação acima e tomando-se o limite quando $\Delta L \rightarrow 0$, tem-se:

$$-V \frac{d(Gn)}{dL} = Q\bar{n} - Q\bar{n}_i \quad 3.63$$

Observando-se que o tempo de retenção é $\tau = V/Q$ e que não existem partículas na alimentação ($n_i=0$) então, a eq.(3.59) torna-se:

$$\tau \frac{d(Gn)}{dL} + n = 0 \quad 3.64$$

Se o sistema segue a lei de McCabe($G \neq G(L)$), a equação acima fica:

$$\frac{dn}{dL} = -\frac{n}{G\tau} \quad 3.65$$

Para $L=0$, tem-se $n=n^0$, onde n^0 é densidade de população dos núcleos. Então,

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad 3.66$$

Portanto, linearizando-se a equação anterior, traçando-se um gráfico semilogarítmico da densidade de população (CSD) versus tamanho do cristal, obtém-se o valor de G da inclinação da reta, e n^0 é o valor onde a reta intercepta a ordenada.

3.8.3 - Cristalização em Batelada

Esses equipamentos são muito comuns em indústria farmacêutica e de biotecnologia. Os cristalizadores em batelada são constituídos por um tanque agitado o qual é carregado com a solução concentrada. A solução é resfriada para produzir a supersaturação. A nucleação é, freqüentemente, resultado da adição de sementes de cristais, que crescem até atingir um tamanho desejado.

Para calcular a densidade de população, reescreve-se o balanço do número de cristais para o regime transiente. Assim:

$$V \frac{\partial n}{\partial t} = -V \frac{\partial (nG)}{\partial L} \quad 3.67$$

em que a velocidade de crescimento é dada por:

$$G = K_g (C_{\text{ass}} - C^*) \quad 3.68$$

Para resolver a eq. (3.67), necessita-se, também, de uma condição inicial para a velocidade de nucleação, B, que é dada por:

$$B = K_n (C_{\text{ass}} - C^*) \quad 3.69$$

Note que ambos, G e B, são funções do grau de supersaturação e, então, variam com o tempo.

Para encontrar "n", deve-se resolver a eq.(3.67) que é fortemente dependente da condição inicial selecionada. A velocidade de nucleação, B, não é muito bem entendida quando se trata de nucleação por sementes de cristais. Nucleação secundária é importante, mas não é incluída. Por essas razões, a estratégia de balanço de população, que foi aplicada com sucesso para cristalizadores contínuos, não é aplicada a cristalizadores em batelada.

Utiliza-se, então, uma outra estratégia, que é a de assumir o crescimento de um simples cristal e calcular a temperatura desejada para manter constante o crescimento. Detalhe dessa metodologia é encontrada em Belter et al. (1988). A expressão é da seguinte forma:

$$\frac{dT}{dt} = - \left[\frac{M_s / V}{dc^* / dt} \right] \frac{3G}{l_s^3} (l_s + Gt)^2 \quad 3.70$$

onde M_s é a massa total da semente do cristal, l_s é o tamanho da semente do cristal e G é o crescimento linear.

Essa expressão dá a variação da temperatura com o tempo para manter um crescimento linear constante. Em muitos casos, a variação da solubilidade dc^*/dt com a temperatura é constante. Nesse caso, a eq. (3.70) é facilmente integrada:

$$T = T_0 - \left[\frac{M_s / V}{dc^* / dt} \right] \frac{3Gt}{l_s} \left(1 + \frac{Gt}{l_s} + \frac{1}{3} \left(\frac{Gt}{l_s} \right)^2 \right) \quad 3.71$$

onde T_0 é a temperatura inicial. Esse resultado é, às vezes, escrito da seguinte forma:

$$\frac{T - T_0}{T_P - T_0} = \frac{M_s}{M_P} \left(3n_2\tau_2 \left[1 + n_2\tau_2 + \frac{1}{3} (n_2\tau)^2 \right] \right) \quad 3.72$$

em que T_P é a temperatura final, $M_P = [(T_0 - T_P)Vdc^*/dt]$ é a máxima possível massa de cristal produzida, $n_2 = [(l_P - l_s)/l_s]$ é a fração de aumento do produto por tamanho da semente e τ_2 é o tempo atual dividido pelo tempo total para produzir o produto requerido.

Essa técnica é, freqüentemente, usada com sucesso para sais inorgânicos. Não é muito usada para solutos orgânicos.

3.8.4 Modo de Operação do Cristalizador

Existem diferentes modos de operação de cristalizadores, a saber: Contínuo, Semi-Contínuo e Batelada. O critério que é sugerido na literatura (Bamforth, 1965; Nyvlt, 1967 e 1971; Matz, 1969 e Mullin, 1972) para facilitar a decisão sobre o modo de operação a ser usado é, usualmente, a capacidade diária do Cristalizador. Para valores em torno de 1000 Kg/dia, recomenda-se o cristalizador contínuo.

A tendência, em muitas plantas, é o uso do modo de operação contínuo. Muitos autores ressaltam as vantagens da operação contínua tais como: baixo custo de operação; melhor utilização do licor mãe (é a carga inicial do produto que alimenta o cristalizador); baixa demanda de trabalho manual; possibilita a classificação do produto; maior eficiência na separação e lavagem do produto; menor espaço necessário para o equipamento; possui parâmetros de estado estacionário e, então, permite obter uma distribuição dos tamanhos do cristal (CSD) e, finalmente, já é bem estabelecida a construção do cristalizador contínuo.

Ênfase, porém, é dada às desvantagens deste modo de operação, tais como: tendência à formação de incrustações na superfície do cristalizador próximo ao trocador de calor; necessidade de um projeto apropriado para descarga da suspensão; equipamentos mais sofisticados, de modo que alguma falha poderá colocar o equipamento fora de operação; necessidade de operadores mais qualificados e experientes; e o tamanho dos cristais é menor quando comparado com o cristalizador em batelada. Os cristalizadores contínuos deveriam ser capazes de operar por um período de tempo que varia de 200 a 2000 horas, entre cada parada, para limpeza do mesmo.

Os cristalizadores em batelada são, normalmente, utilizados onde a produção é pequena; o produto manuseado deve ser mantido numa perda mínima ou onde um cuidadoso inventário do material é requerido. As vantagens do cristalizador em batelada são: em muitos casos um equipamento muito simples, livre de dificuldades mecânicas; a ampliação do equipamento da

escala piloto para a industrial não envolve grandes riscos; as incrustações desaparecem espontaneamente quando uma nova batelada se inicia; o controle automático do equipamento possibilita cristais grandes (>5mm); requer pouca manutenção e operadores menos qualificados que o cristalizador contínuo. Por outro lado, a qualidade do produto num cristalizador em batelada varia de carga para carga; necessita de uma alta demanda de trabalho manual (com os mais variados tipos de equipamentos) e requer um grande espaço para sua instalação.

Há dois fatores que estabelecem a decisão sobre a utilização do cristalizador contínuo ou em batelada. O primeiro é econômico, que deve ser documentado para uma alta produtividade. Infelizmente, poucos dados são disponíveis correlacionando o desempenho do cristalizador e o custo, para várias unidades comumente usadas na prática. Alguns detalhes sobre o desempenho do cristalizador por resfriamento e a vácuo são discutidos na literatura (Savoy e Caldwell, 1940). Outro trabalho que compara o desempenho dos vários cristalizadores com agitação forçada e mecânica (Garret e Rosembraum, 1958) estabelece a seguinte relação entre o custo e a capacidade do cristalizador:

$$\text{Capital} \propto (\text{Capacidade})^{0,6} \qquad 3.73$$

que pode ser aplicada para capacidade numa faixa de 10 a 1000 ton/dia.

O segundo fator é de ordem técnica, por exemplo: é difícil projetar um cristalizador contínuo de suspensão, a uma baixa taxa de retirada. Neste caso, é necessário adotar o modo semicontínuo.

De acordo com (Nyvlt, 1971), não é possível estabelecer um limite geral para determinar o modo de operação. A decisão deverá ser em função do tipo de substância a ser separada e das condições existentes na planta. Quando se recomenda o processo contínuo, deve-se respeitar o critério de desempenho e considerar a faixa de produção entre 40-200 Kg/h, como o mínimo de

capacidade que viabiliza tecnicamente a unidade de cristalização. Se a cristalização em batelada for selecionada, neste caso, normalmente, não se considera o critério de desempenho e o processo pode ser executado no modo batelada em alguma escala. A questão essencial está na complexidade e na dificuldade do processo de cristalização e o tempo necessário para o crescimento do cristal. Se o cristal cresce muito lentamente, então, o processo em batelada pode ser controlado mais facilmente. Os modernos cristalizadores em batelada são tão bem equipados quanto os contínuos, e o tempo necessário para operar tais equipamentos pode ser reduzido substancialmente quando a operação é organizada razoavelmente. Existe um argumento muito forte contra o uso do cristalizador em batelada, para grandes capacidades, que é a demanda de uma grande área para construção do equipamento.

Várias etapas sucessivas são necessárias na execução do processo de cristalização em batelada, que são:

- 1.Carregamento do cristalizador
- 2.Resfriamento para atingir a temperatura de saturação
- 3.Período de cristalização
- 4.Remoção da suspensão cristalizada
- 5.Limpeza do cristalizador

O tempo necessário na 2ª etapa é determinado pela velocidade de transferência de calor. Na 3ª etapa, porém, pode ser necessário reduzir a transferência de calor, para se poder controlar a nucleação e a velocidade de crescimento do cristal ou para incrustações na superfície de resfriamento.

Depois de completada a cristalização, a suspensão pode alimentar um tanque de estocagem ou alimentar diretamente um filtro. Neste caso, o tempo necessário na 4ª etapa irá depender da capacidade do filtro. O tamanho do cristalizador irá afetar a duração de todas as etapas do ciclo.

O tempo total do ciclo pode ser calculado se todos os tempos de cada ciclo são conhecidos. O tempo disponível do ciclo é igual à razão de produção por ciclo pela velocidade de produção média. Então, o tempo disponível por ciclo é função do volume do cristalizador.

3.8.5 Estabelecimento da Supersaturação

A supersaturação é um fator determinante para a nucleação e o crescimento do cristal. Existem várias formas de se estabelecer a supersaturação na solução, a saber: por resfriamento, por evaporação e por adição de um outro soluto ou outro solvente. O critério fundamental no estabelecimento da supersaturação é o diagrama de fases. Dados de solubilidade são fundamentais para se escolher o método para alcançar a supersaturação e se estabelecer o balanço material.

A disponibilidade de dados para se calcular a saturação em sistemas multicomponentes têm surgido e várias correlações para se calcular a solubilidade de sistemas multicomponentes, baseada em dados de sistemas simples pode ser encontrado em Nyvlt (1971).

Um primeiro método com esse propósito é baseado em dados puramente geométricos e a temperatura de saturação (T_s) em que uma solução com uma dada composição é saturada, pode ser calculada por:

$$T_s = T_1 + (1 - X_C) \left[T_{AB} - \frac{X_A}{1 - X_C} (T_{OA} - T_{OB}) - T_{OB} \right] \quad 3.74$$

onde:

$T_1 \rightarrow$ é a temperatura em que a solução da substância A no solvente C e a substância B no solvente C é saturada.

$T_{AO}, T_{OB} \rightarrow$ são os pontos de fusão das substâncias puras A e B,

$T_{AB} \rightarrow$ é o ponto de fusão do sistema A+B, em que a razão do componente A por B é a mesma do sistema em estudo,

Esse método foi modificado (Nývlt, 1977) também para o caso onde não se conhecem dados do diagrama do sistema binário, mas dados de alguma outra isoterma do sistema de três componentes A+B+C são conhecidas.

A temperatura de saturação para sistemas que apresentam pontos eutéticos pode ser calculada conhecendo-se o comportamento real da fase líquida e as propriedades dos componentes puros tais como: ponto de fusão, temperatura e entalpia de transição e de fusão. A equação é dada por (Gmehling e Kolbe, 1972):

$$\ln(X_i^L \gamma_i^L) = \frac{\Delta H_i^{FUS}}{RT_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_i^{FUS}} \right) - \frac{\Delta H_i^{TRS}}{RT_2} \left(1 - \left(\frac{T_2}{T_i^{TRS}} \right) \right) \quad 3.75$$

onde X_i^L é a fração molar do componente i, γ_i^L é o coeficiente de atividade do componente, ΔH_i^{FUS} é o calor latente de fusão molar, T_i^{FUS} é a temperatura de fusão, ΔH_i^{TRS} é a entalpia molar de transição, T_i^{TRS} é a temperatura de transição, T_2 é a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases.

Se o cristal formado não apresenta polimorfismo, o último termo da equação acima pode ser negligenciado, então:

$$\ln(X_i^L \gamma_i^L) = \frac{\Delta H_i^{FUS}}{RT_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_i^{FUS}} \right) \quad 3.76$$

Se a quantidade de produtos obtidos por resfriamento é pequena ou as propriedades do produto seja tal que a cristalização seja conduzida a alta temperatura, a evaporação deve ser adotada como forma de se obter a

supersaturação da solução. A principal diferença entre a evaporação e o resfriamento por vácuo é que o evaporador opera absorvendo uma grande quantidade de calor e evaporando uma grande quantidade de solvente.

Quando, por alguma razão, a evaporação não consegue produzir uma quantidade de cristais, ou se deseja evitar algum ponto eutético, a cristalização por adição de um outro solvente ou um outro soluto deve ser escolhida (*salting out*). Existem dois métodos que parecem, particularmente, vantajosos: a formação do agente (*salting out*) diretamente na solução por reação química ou adição de outro solvente, que é muito miscível com o solvente original, mas diminui a solubilidade da substância a cristalizar. O solvente é, posteriormente, destilado do licor mãe.

Um importante mérito desse método é que ele permite, em muitos casos, a preparação de sais anidros a uma temperatura pouco abaixo daquela esperada pelo diagrama de fases.

Cristalização induzida por "*salting out*" com adição de um solvente orgânico deve ser utilizada na preparação de substâncias inorgânicas puras, devido ao fato de que diluentes orgânicos são mais caros que os requeridos para substâncias inorgânicas. A solubilidade de sais inorgânicos em água diminui rapidamente quando um solvente orgânico é adicionado (Thompson e Molstad, 1945). Vários exemplos de importância comercial do "*salting out*," na produção de sólidos puros de soluções complexas são encontrados na literatura (Purdon e Slatery, 1946; Dye and Ng, 1995).

3.8.6 Bateria de Cristalizadores

Existem várias razões que, às vezes, faz com que se decida por uma bateria de cristalizadores ao invés de um único cristalizador. Os fatores decisivos são: utilização mais econômica do calor; maior uniformidade do produto produzido; divide o gradiente global de temperatura em mais estágios, diminui a velocidade de nucleação à entrada do cristalizador; maior facilidade no controle da hidrodinâmica de um pequeno cristalizador; o sistema continua operando no caso de falha de um cristalizador; melhoramento na pureza do produto; diminuição da desproporção entre o volume do cristalizador e a superfície de área necessária para troca térmica e possibilidade de utilizar-se o sistema de vácuo mais eficientemente.

Os principais tipos de baterias de cristalizadores são: em série; em paralelo; em contra corrente e arranjo misto.

As vantagens do cristalizador em série são: estreita distribuição dos tamanhos dos cristais; o controle de temperatura é mais facilmente alcançado e se consegue alto grau de utilização do calor. Esse tipo de arranjo não é indicado para sistemas em que a viscosidade aumenta rapidamente com o aumento da concentração. O arranjo em contra corrente é conveniente para cristalização por resfriamento, por haver uma utilização mais eficiente do fluido frio. Para sistemas onde há uma forte dependência da viscosidade com a temperatura, indica-se a cristalização por evaporação, numa bateria de cristalizadores.

O arranjo em paralelo possui a grande vantagem de que, se um equipamento do circuito sai de operação, o sistema como um todo não pára a operação e, sim, diminui um pouco o nível de produção. É conveniente para sistemas onde uma alta concentração de cristais é atingida em um único estágio. E, finalmente, o arranjo combinado, que reúne os aspectos positivos do arranjo em paralelo e em série é indicado para sistemas onde há formação de espumas ou formação de incrustações (Matz, 1969).

3.8.7 CONCLUSÃO

Cristalização é um dos principais processos na engenharia química para purificação de produtos. A mesma é um processo resultante da combinação de várias variáveis, combinadas em séries e em paralelo. A forma, a velocidade e a distribuição dos tamanhos dos cristais estão intimamente interligados a essas variáveis. Este fato denota a complexidade do fenômeno e a dificuldade de sua total compreensão, não obstante ao fato das pesquisas teóricas e experimentais em cristalização terem aumentado, ainda não é possível se estabelecer uma metodologia geral para solução de problemas envolvendo essa operação. Dados de cinética de cristalização são básicos para o projeto de equipamentos de cristalização: esses dados determinam o tamanho do cristizador e o tamanho do cristal obtido. Infelizmente, nem todos os dados de cinética de crescimento de cristais, publicados na literatura, podem ser aplicados a problemas de importância industrial, sendo necessário, nesses casos, alguns experimentos em escala piloto para se resolver o problema. Há um grande número de teorias para nucleação e crescimento de cristais, mas a discrepância entre as teorias e os dados experimentais são, freqüentemente, grandes, devido a muitas simplificações impostas ao modelo teórico. Os modelos teóricos disponíveis são relações complicadas contendo parâmetros desconhecidos e difíceis de serem medidos experimentalmente. Consequentemente, essas relações teóricas não podem ser usadas diretamente para problemas encontrados na indústria e, desta forma, experimentos são sempre necessários.

Assim, nos capítulos que se seguem será desenvolvido um modelo difusional, totalmente teórico, para o crescimento do cristal. Nesse modelo, o único parâmetro que se faz necessário conhecer é o valor da difusividade da substância a cristalizar. Em seguida, esse modelo cinético é aplicado ao projeto de cristizador MSMPR para reproduzir o comportamento estacionário e dinâmico do mesmo.

Capítulo 4: Modelagem da Cristalização: Problema de Stefan Aplicado ao Crescimento de Cristais

Problemas em que o domínio da condição de contorno da equação diferencial parcial não é conhecido a priori, mas deve ser determinado como parte da solução do problema, são denominados de problema de fronteira móvel. Os problemas de fronteira móvel são aqueles em que a posição da fronteira depende do tempo e do espaço.

Problema de fronteira móvel é, freqüentemente, chamado de problema de Stefan, com referência ao trabalho de Stefan (1889) nessa área. No esforço de se obter um modelo teórico para o crescimento do cristal, esse processo de separação é associado ao problema de Stefan. Aparentemente, o primeiro trabalho que pode ser associado ao problema matemático da fronteira móvel foi proposto por Lamé e Clapeyron (1831). Nesse trabalho, eles determinaram a espessura do sólido gerado pelo resfriamento do líquido. Em 1889, Stefan resolve um problema mais geral para o crescimento de um sólido pelo resfriamento do líquido.

Normalmente, o problema de Stefan é associado à cristalização de sólidos fundidos, um caso no qual a difusão de calor ou a transferência de energia é importante (Stefan, 1889; Myers e Hammond, 1999). No presente trabalho, é proposta a solução de um problema de Stefan para o caso onde a transferência de massa é o fator determinante do fenômeno, por isso, o mesmo é associado à cristalização de solução.

Deriva-se um modelo unidimensional por dois motivos: primeiramente, por gerar um problema matemático com solução analítica, o que possibilita uma interpretação física instantânea para o mesmo e segundo por que o crescimento do cristal em solução é da ordem de alguns milímetros (Niyt, 1985), o que permite uma abordagem unidimensional. Considere-se um cristal crescendo conforme Figura 4.1 abaixo:

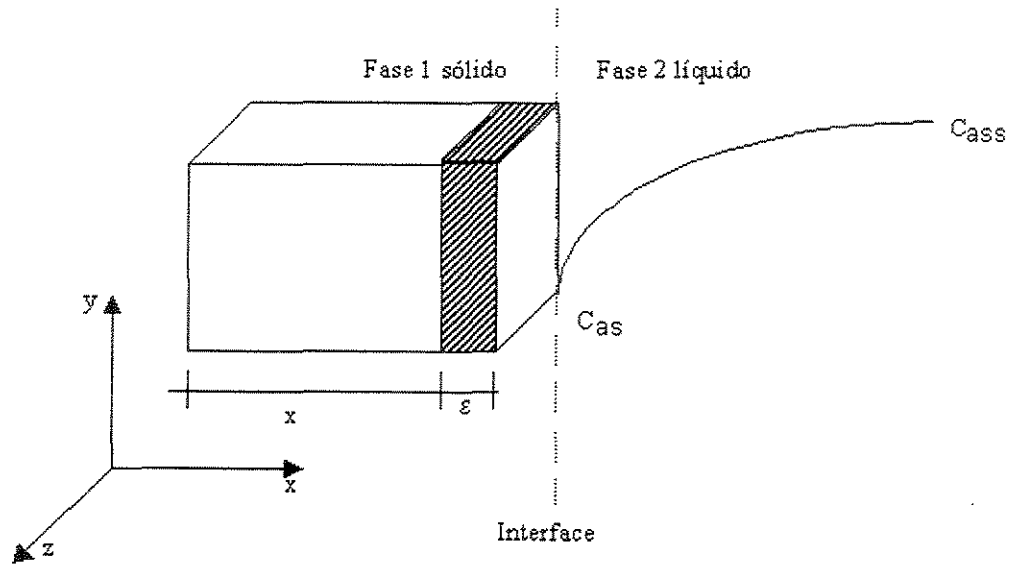


Figura 4.4 Esquema do Cristal Crescendo na Solução

Considere o crescimento unidimensional do cristal com as seguintes variáveis:

- $A \rightarrow$ Área da face do cristal
- $B_0 \rightarrow$ Velocidade de nucleação
- $C \rightarrow$ Concentração molar na solução
- $C_{as} \rightarrow$ Concentração na superfície do cristal
- $C_{ass} \rightarrow$ Concentração de super-saturação da solução
- $C_0 \rightarrow$ Concentração do cristal
- $D_{AB} \rightarrow$ Difusividade da substância
- $J_A \rightarrow$ Fluxo difusivo em relação a um referencial móvel
- $K_g \rightarrow$ Coeficiente global de transferência de massa
- $K \rightarrow$ Constante de Boltzman
- $L_c \rightarrow$ Raio crítico do núcleo
- $N \rightarrow$ Número de moles do cristal

N_A → Fluxo difusivo em relação a um referencial inercial

R_A → Taxa de reação

V_A → Velocidade

X_A → Fração molar do soluto

δ → Espessura da camada limite

ρ_c → Densidade do cristal

σ → Tensão superficial

X, Y, Z → Dimensão espacial

A equação da continuidade para uma mistura binária ou pseudobinária (Bird et al., 1960) é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla(C \cdot V_A) = \nabla \left(D_{AB} \frac{\partial C}{\partial X} \right) + R_A \quad 4.1$$

Com a intenção de se obter uma solução analítica para o problema de Stefan, a convecção será desprezada. No entanto, essa abordagem pode ser aplicada a muitos processos de cristalização, de interesse industrial, que envolvem soluções com alta viscosidade. Dentre elas podem ser destacada as cristalizações de açúcar, de polióis, de ácidos carboxílicos e de gorduras de óleos vegetais. Nestes casos, o número de Reynolds baseado no tamanho do cristal é muito pequeno, permitindo que a convecção forçada ($V_A=0$) seja negligenciada (Slaterry, 1972). Para processos de crioconcentração, este fato é reforçado, pois a temperatura de operação é muito baixa, o que leva a valores muito elevados de viscosidade. Considerando-se a cristalização de açúcar, com tamanhos de cristais no final do processo de cristalização, na faixa de 300 a 800 μm e viscosidade variando na faixa de 105 a 850 cP (de 60 a 20 Celsius). O número de Reynolds, neste caso, está na faixa de $1,5 \times 10^{-4}$ a $3,8 \times 10^{-1}$; desta forma, a condição de "*creeping flow*" é, aproximadamente, estabelecida (Slaterry, 1972). Além disso, a maioria dos sistemas de cristalização possuem alta solubilidade e baixo grau de supersaturação relativa. Neste caso, a

convecção natural também pode ser desprezada (Slattery, 1972). Finalmente, considerando-se que não há reação química ($R_A=0$) e que a difusão seja constante, a equação acima pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \nabla \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad \begin{cases} C = C_{as} & X = L_C + \varepsilon \\ C = C_{ass} & X = \infty \end{cases} \quad 4.2$$

Para a determinação da condição de Stefan, deve-se partir da concentração do cristal dada por :

$$N = C_0 \cdot A \cdot X \quad 4.3$$

Derivando-se essa expressão com relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{dN}{dt} = C_0 \cdot A \cdot \frac{dX}{dt} \quad 4.4$$

Essa variação é igual à taxa difusiva que chega à parede do cristal ($-N_A \cdot A$), de forma que se obtém a seguinte relação (Bird et al., 1960):

$$N_A \cdot A = \frac{-A \cdot D_{AB}}{(1 - x_A)} \frac{dC}{dX} \quad 4.5$$

Combinando-se as equações (4.4) e (4.5), tem-se que :

$$C_0 \cdot A \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{A \cdot D_{AB}}{(1 - x_A)} \frac{dC}{dX} \quad 4.6$$

e, finalmente, chega-se à condição de Stefan:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{D_{AB}}{C_0(1 - x_A)} \frac{dC}{dX} \quad 4.7$$

Desta forma, o problema com as condições de contorno é dado por :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \nabla \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad \begin{cases} C = C_{as} & X = L_C + \varepsilon \\ C = C_{ass} & X = \infty \end{cases} \quad 4.8$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{D_{AB}}{C_0(1 - x_A)} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_{x=X} \quad \text{esse problema é definido para todo } t > 0.$$

Este problema de Stefan, para cristalização de solução, que considera a transferência de massa como força motriz do fenômeno, é inédito na literatura. Para o caso unidimensional, o mesmo apresenta solução analítica e, desta forma, será buscada a solução para o problema. Vale ainda salientar que, do ponto de vista industrial, o problema unidimensional é uma boa aproximação, haja visto que o crescimento do cristal é da ordem de milímetros (Nyvlt, 1985).

4.1 Solução do Problema de Stefan

Definindo-se concentração e comprimento adimensional, respectivamente, tem-se:

$$U = \frac{C - C_{as}}{C_{ass} - C_{as}} \quad \begin{cases} C = C_{as} & U = 0 \\ C = C_{ass} & U = 1 \end{cases} \quad 4.9$$

$$\xi = \frac{X - L_C - \varepsilon}{L_C} \quad \begin{cases} X = L_C + \varepsilon & \xi = 0 \\ X = \infty & \xi = \infty \end{cases} \quad 4.10$$

e, rescrevendo-se as equações nas variáveis adimensionais, tem-se que:

$$\frac{d\xi}{dX} = \frac{1}{L_C} \quad 4.11$$

$$\frac{dU}{dC} = \frac{1}{C_{ass} - C_{as}} \quad 4.12$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dX} * \frac{dX}{dt} \quad 4.13$$

Substituindo-se a eq.(4.11) na eq.(4.13) tem-se :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d\xi}{dt} * L_C \quad 4.14$$

da mesma forma, para a concentração tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial U} * \frac{\partial U}{\partial t} \quad 4.15$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (C_{ass} - C_{as}) * \frac{\partial U}{\partial t} \quad 4.16$$

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\partial U}{\partial C} * \frac{\partial C}{\partial X} * \frac{\partial X}{\partial \xi} \quad 4.17$$

Substituindo a eq.(4.11) e a eq.(4.12) na eq.(4.17), tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial X} = \frac{\partial U}{\partial \xi} \left(\frac{C_{ass} - C_{as}}{L_C} \right) \quad 4.18$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial^2 X} = \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} \left(\frac{C_{ass} - C_{as}}{L_C^2} \right) \quad 4.19$$

Substituindo-se as eqs.(4.14),(4.16),(4.18) e (4.19) na eq.(4.8), tem-se o problema adimensionalizado:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \left(\frac{D_{AB}}{L_C^2} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} \quad \text{e} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{D_{AB}(C_{ass} - C_{as})}{C_0 L_C^2 (1 - x_A)} \frac{\partial U}{\partial \xi} \quad 4.20$$

$$\begin{cases} \xi = 0 & U = 0 \\ \xi = \infty & U = 1 \end{cases}$$

$$\text{e fazendo-se: } a^2 = \frac{D_{AB}}{L_C^2} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{D_{AB}(C_{ass} - C_{as})}{C_0 L_C^2} \quad 4.21$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} \quad \begin{cases} \xi = 0 & U = 0 \\ \xi = \infty & U = 1 \end{cases} \quad 4.22$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \frac{\partial U}{\partial \xi}$$

Como a fração molar é dada por :

$$x_A = \frac{C_A}{C_T} \quad 4.23$$

onde C_A é a concentração molar de A e C_T é a concentração molar da solução. Escrevendo-se C_A como função da concentração adimensional e substituindo-se a equação (4.23) na (4.22), obtém-se a seguinte relação:

$$\gamma = \frac{C_T D_{AB} (C_{ASS} - C_{AS})}{C_0 L^2 C (C_T - U(C_{ASS} - C_{AS}) - C_{AS})} \quad 4.24$$

Tomando-se em conta que $0 \leq U \leq 1$ e que para a maioria das soluções, o grau de supersaturação ($C_{ass} - C_{as}$) é relativamente pequeno (Mersmann, 1988), então, a seguinte aproximação pode ser feita para pequenas supersaturações:

$$-U(C_{ass} - C_{as}) - C_{as} \equiv -C_{as} \quad 4.25$$

e para grandes supersaturações:

$$-U(C_{ass} - C_{as}) - C_{as} \cong -C_{ass} \quad 4.26$$

então, γ pode ser aproximado para pequenas supersaturações pela seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{C_T D_{AB} (C_{ass} - C_{as})}{C_0 L_C^2 (C_T - C_{as})} \quad 4.27$$

Retomando o problema de Stefan, a equação de contorno fica da seguinte forma:

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \frac{\partial U}{\partial \xi} \quad 4.28$$

sendo assim, a equação adimensionalizada apresenta a seguinte forma:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} \quad \begin{cases} \xi = 0 & U = 0 \\ \xi = \infty & U = 1 \end{cases} \quad 4.29$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \quad \text{para todo } t > 0$$

Busca-se, agora, a solução para o problema desenvolvido anteriormente. Define-se uma variável “ η ”, dada pela expressão abaixo (transformação de Boltzman), de modo a tornar a equação diferencial parcial (EDP) numa equação diferencial ordinária (EDO):

$$\eta = \frac{\xi}{\sqrt{4a^2t}} \quad \text{e} \quad \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial \eta} * \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad 4.30$$

Tem-se que :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\xi}{2\sqrt{4a^2t}} \frac{1}{t} \quad 4.31$$

e como:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \frac{1}{\sqrt{4a^2t}} \quad 4.32$$

então:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{\partial U}{\partial \eta} * \frac{\xi}{2\sqrt{4a^2t}} \frac{1}{t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial \eta} \frac{\eta}{t} \quad 4.33$$

Da mesma forma :

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\partial U}{\partial \eta} * \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \quad 4.34$$

e

$$\frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} = \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \eta} * \left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)^2 \quad 4.35$$

Substituindo-se a eq.(4.32) na eq.(4.35), tem-se:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} = \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \eta} * \frac{1}{4a^2 t} \quad 4.36$$

então, pode-se escrever:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial^2 \xi} = \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \eta} * \frac{\eta^2}{\xi^2} \quad 4.37$$

Substituindo-se a eq.(4.36) e a eq.(4.37) na eq.(4.30), tem-se:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial \eta} \frac{\eta}{t} = \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \eta} * \frac{\eta^2 a^2}{\xi^2} \quad 4.38$$

Após rearranjo e simplificação conduz à EDO equivalente:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial^2 \eta} + 2\eta \frac{\partial U}{\partial \eta} = 0 \quad 4.39$$

Por inspeção, verifica-se que uma função com as propriedades da eq.(4.39) é :

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = C_1 e^{-\eta^2} \quad 4.40$$

$$U = C_1 \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta + C_2 \quad 4.41$$

Aplicando-se as condições de contorno, tem-se:

$$\begin{cases} \eta = 0 & U = 0 \\ \eta = \infty & U = 1 \end{cases} \Rightarrow C_2 = 0 \quad 4.42$$

$$C_1 = \frac{1}{\int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

de modo que:

$$U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta \quad 4.43$$

e como:

$$\text{erf}(\eta) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta \quad 4.44$$

então,

$$U(\eta) = \text{erf}(\eta) \quad 4.45$$

voltando-se para a variável “ ξ ” e “ t ”, chega-se à expressão final:

$$U(\xi, t) = \text{erf}\left(\frac{\xi}{2a\sqrt{t}}\right) \quad 4.46$$

Essas condições são válidas para qualquer “ $t > 0$ ”. Então, verifica-se, facilmente, que isso só é possível se (Tijonov e Samarsky, 1983):

$$\xi = \alpha_1 \sqrt{t} \quad 4.47$$

então,

$$U(\xi, t) = \text{erf}\left(\frac{\alpha_1}{2a}\right) \quad 4.48$$

Para que o problema fique completamente determinado, deve-se calcular o valor de “ α_1 ” e, para isso aplica-se a condição de Stefan na sua forma adimensional (eq. (4.22)):

$$\frac{\alpha_1}{2\sqrt{t}} = \gamma \frac{\partial \left(\text{erf}\left(\frac{\alpha_1}{2a}\right) \right)}{\partial \xi} \frac{1}{2a\sqrt{t}} \quad 4.49$$

que após simplificação fica da seguinte forma:

$$\frac{\alpha_1 \cdot a}{2} - \gamma \frac{e^{\frac{-\alpha_1^2}{4a^2}}}{\sqrt{\pi}} = 0 \quad 4.50$$

Normalmente, o valor de “ α_1 ” é calculado por métodos numéricos, utilizando-se, por exemplo, o método de Newton Raphson. Mas é possível obter-se uma solução explícita para “ α_1 ”, utilizando-se o Maple-6. A mesma é dada por :

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{2D_{AB}}}{L_c \sqrt{\frac{1}{\text{LambertW}\left(\frac{2C_T^2(C_{ass} - C_{as})^2}{\pi C_O^2(C_T - C_{as})^2}\right)}}} \quad 4.51$$

Substituindo-se a expressão (4.51) na equação (4.47) e multiplicando-se por L_c , obtém-se a expressão para o crescimento do cristal com o tempo:

$$\epsilon = \frac{\sqrt{2D_{AB}t}}{\sqrt{\frac{1}{\text{LambertW}\left(\frac{2C_T^2(C_{ass} - C_{as})^2}{\pi C_O^2(C_T - C_{as})^2}\right)}}} \quad 4.52$$

A função Lambertw é definida como segue: A equação $Y \cdot \exp(Y) = X$ possui infinitas soluções em Y para cada $X \neq 0$. Desta forma, LambertW possui infinitos ramos, exatamente um desses ramos é analítico em X . No Maple esse ramo é definido como o principal ramo de Lambertw, e é denotado como Lambertw(x).

4.2 Resultados e Discussões Sobre o Problema de Stefan

O modelo desenvolvido no presente trabalho foi usado para prever o comportamento dos perfis de concentração numa solução de sacarose em água e o crescimento do cristal na mesma. A solução de sacarose foi escolhida por duas razões: Primeiramente, devido a sua importância industrial e segundo devido aos dados experimentais disponíveis, na literatura, para este sistema.

Como não há dados na literatura para difusividade nas condições de saturação foram selecionados valores para solução de sacarose concentrada, de acordo com Washburn (1929). Os seguintes valores para as variáveis do modelo foram considerados com o propósito de investigar sua influência sobre os perfis de concentração, crescimento e velocidade de crescimento do cristal: $C_T = 26,13 \text{ Kmol/m}^3$; $C_0 = 4,64 \text{ Kmol/m}^3$; $C_{as} = 2,64 \text{ Kmol/m}^3$; $L_C = 10 \text{ } \mu\text{m}$; $D_{AB}(0,355 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}; 0,314 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}; 0,25 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg})$ e $t = 3600 \text{ s}$. A difusividade do açúcar foi considerada em água e, quando necessário, foi usada uma supersaturação relativa de 7% (Norrish, 1967), de modo que $C_{ass} = 2,82 \text{ Kmol/m}^3$. Esses diferentes valores da difusividade foram selecionados com o propósito de investigar sua influência nos perfis apresentados a seguir.

O valor do comprimento do raio crítico foi estimado usando-se a equação de Gibbs-Thomson (Mullin, 1972). A tensão superficial para a solução de sacarose, usada na equação de Gibbs-Thomson, foi obtida na literatura (Norrish, 1967).

A seguir, são apresentados os perfis da concentração adimensional na vizinhança do cristal em função da distância adimensional de sua superfície Figura 4.2.

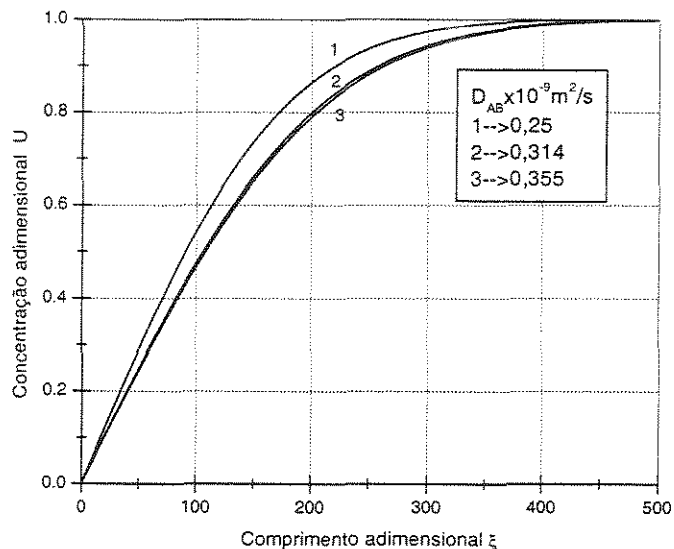


Figura 4.2 Concentração adimensional versus comprimento adimensional

Observa-se que a penetração do gradiente de concentração é maior na solução com maior difusividade, mostrando que o efeito da transferência de massa é mais pronunciado em solução com maior difusividade, como era de se esperar. A seguir, é traçado o gráfico do comprimento do cristal em função do tempo Figura 4.3.

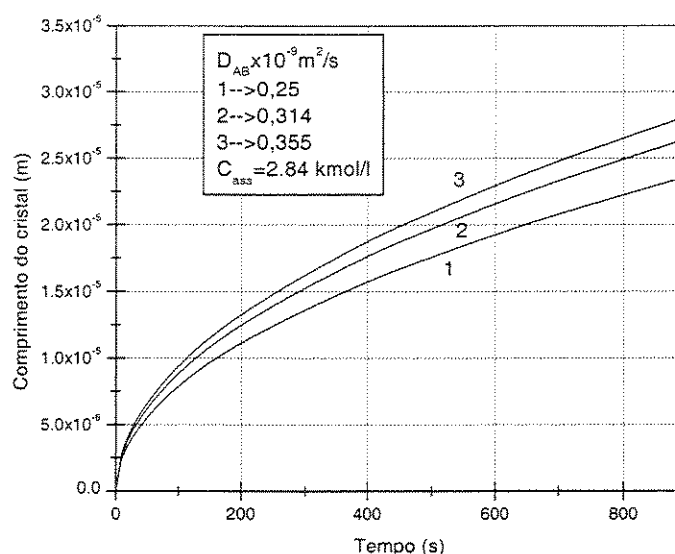


Figura 4.3 Variação do comprimento do cristal com o tempo

É importante notar que este resultado concorda qualitativamente com os dados experimentais de (Shi et al.,1990 e Hartel e Espinel,1993). Em seu trabalho, Shi et al. (1990) estudaram a cristalização de cristais de água em um solução de lactose a 6%, num cristalizador de laboratório. Enquanto que Hartel e Espinel (1993) cristalizaram cristais de água numa solução de lactose a 20%, num cristalizador em batelada. Outro fato importante, é a boa concordância qualitativa da figura acima com o trabalho de Slattery e Robinson (1996). Neste trabalho, os autores resolveram, por uma adaptação do problema de Arnold (Appud Bird et al,1960) para cristalização, um problema mais geral para o crescimento do cristal, levando-se em consideração o efeito combinado da difusão e convecção.

Outro importante resultado obtido do modelo é uma expressão teórica para a velocidade de crescimento do cristal (G) como função do tempo. A mesma é obtida derivando-se a eq. (4.52) com relação ao tempo:

$$G = \frac{\sqrt{2D_{AB}}}{2\sqrt{t} \sqrt{\text{LambertW}\left(\frac{1}{\pi C_0^2 (C_T - C_{ss})^2}\right)}}$$

4.53

A Figura 4.4 apresenta a velocidade de crescimento do cristal em função do tempo, para os mesmos valores das variáveis definidas anteriormente.

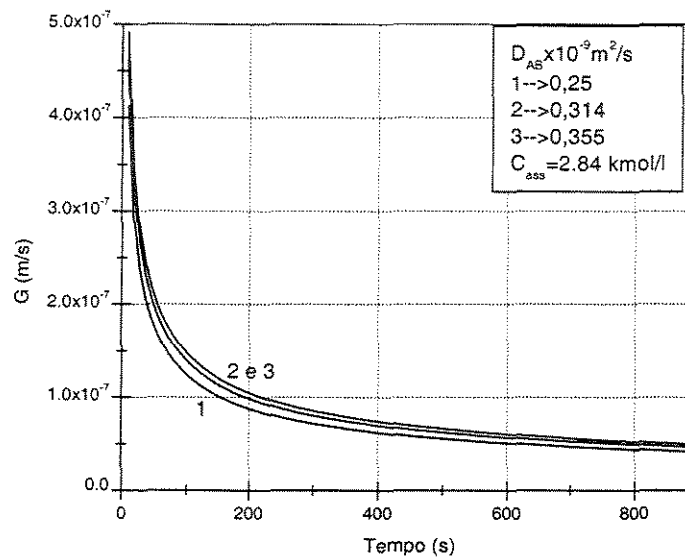


Figura 4.4 Velocidade de crescimento do cristal em função do tempo

Da figura acima, observa-se que a velocidade de cristalização é alta nos momentos iniciais, mas que rapidamente decresce, estabilizando-se num valor mais baixo, apesar do grau de supersaturação ser constante para o sistema. Este fato está de acordo com o perfil de concentração gerada pela figura 4.2. A variação do perfil de concentração é a causa do período transiente na velocidade de crescimento do cristal. Essa expressão apresentou uma concordância qualitativa com os dados de Hartel e Espinel (1993). Ele observou que a velocidade de crescimento cai rapidamente nas primeiras horas da cristalização, em experimento para o qual foi mantida uma refrigeração constante e, então, o mesmo grau de supersaturação. Velocidade de

crescimento dependente do tempo, para um grau de supersaturação constante também foi obtida pelo modelo de Slattery e Robinson (1996) embora eles não tenham traçado o gráfico da velocidade de crescimento do cristal em seu trabalho.

Também se verifica através da Figura 4.5, que os dados concordam quantitativamente com os valores da velocidade de crescimento da sacarose apresentados por Belter et al. (1988), para experimento em MSMPR. Os autores reportam uma velocidade de crescimento para sacarose de $1,11 \times 10^{-8}$ m/s para um tempo de residência de 9000 seg. No caso do modelo proposto, obteve-se uma velocidade para sacarose de $1,8 \times 10^{-8}$ m/s, como pode ser visto na figura abaixo, para o mesmo tempo de residência. Deve-se considerar que o modelo é preditivo, não utilizando nenhum ajuste aos dados experimentais encontrados em Belter et al. (1988). As informações necessárias para o cálculo do modelo, como difusividade e concentração de saturação e supersaturação foram retirados de fontes independentes indicados anteriormente.

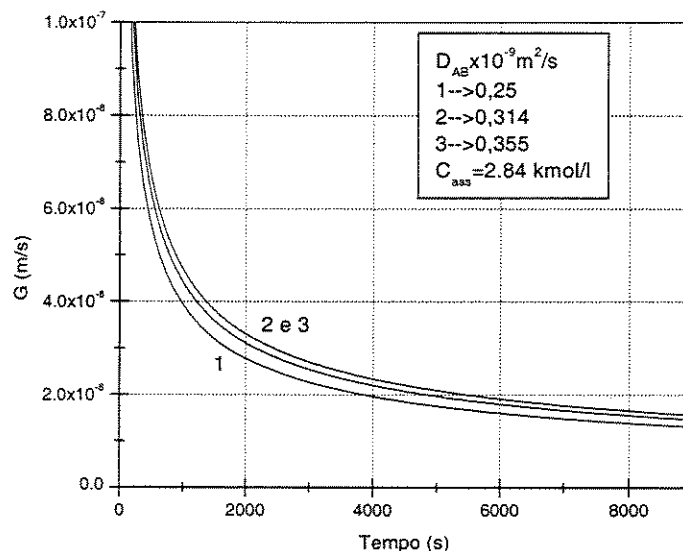


Figura 4.5 Velocidade de crescimento do cristal de açúcar em função do tempo

A seguir (Figura 4.6) apresentam-se os perfis das velocidades de crescimento do cristal em função do grau de supersaturação, utilizando-se os mesmos valores, para o modelo, conforme empregados anteriormente na Figura 4.4.

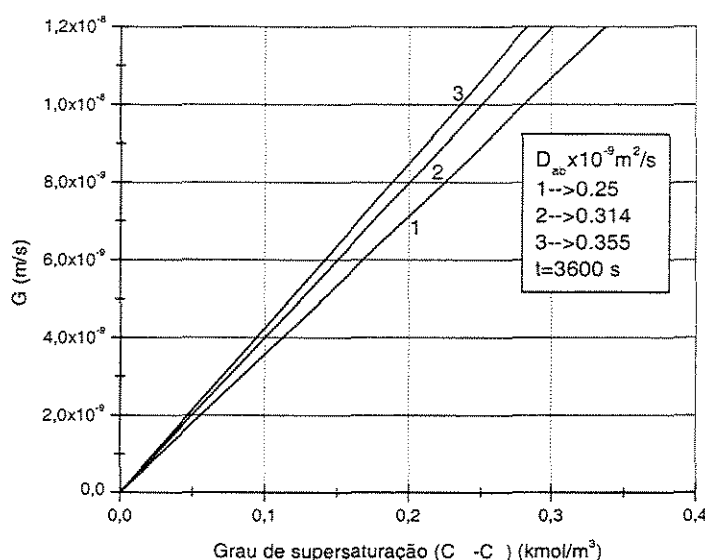


Figura 4.6 Velocidade de crescimento do cristal versus grau de supersaturação

Verifica-se que, na faixa de baixa supersaturação, o comportamento da velocidade é linear com a supersaturação; isto está de acordo, qualitativamente, com os dados experimentais encontrados na literatura (Kind e Mersmann, 1990). Eles estudaram, experimentalmente, a velocidade de crescimento de vários cristais de sais como função do grau de supersaturação e observaram uma dependência linear entre as variáveis. Eles estudaram a cristalização, em cristalizadores contínuo e batelada, dos sais numa supersaturação relativa em torno de 0,1.

Além disso, uma outra comparação entre o modelo e resultados experimentais é encontrada comparando-se o mesmo com os dados de Smythe

(1967), também disponível em Gilmer et al. (1971). Smythe apresenta a velocidade de crescimento de cristais de sacarose em solução aquosa, como função do grau de supersaturação a diferentes temperaturas. Para o mesmo intervalo do grau de supersaturação e temperatura, as predições do modelo são apresentadas na Figura 4.7. Os valores da difusividade a diferentes temperaturas foram estimados utilizando-se o grupo $(D_{AB} \cdot \eta / T)$ como constante, conforme recomendado por Reid et al. (1987). Os dados de viscosidade dinâmica foram obtidos de Norrish (1967). A 21 °C, Smythe obteve um fluxo mássico de crescimento de cristal na faixa de $0-2,04 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{s}$, que corresponde a uma velocidade de crescimento na faixa de $0-1,3 \times 10^{-8} \text{ m/s}$. A saturação foi variada na faixa de $0-0,128 \text{ g/cm}^3$, correspondendo a $0-0,37 \text{ kmol/m}^3$. Como pode ser visto na Figura 4.7, a velocidade estimada pelo modelo a 21 °C concorda muito bem com os valores obtidos por Smythe. O modelo reproduz o comportamento linear entre a velocidade de crescimento do cristal e o grau de supersaturação. A 31 °C, Smythe (1967) obteve uma velocidade de crescimento igual a $2,9 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ e o modelo prediz um valor de $2,0 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, ambas para supersaturação de $0,34 \text{ kmol/m}^3$. A 41 °C, os valores correspondentes são: $5,9 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ (Smythe, 1967) e $2,4 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ (o presente modelo) para supersaturação de $0,29 \text{ kmol/m}^3$. Deverá ser notado que à medida em que a temperatura aumenta, os desvios entre os valores teóricos e os experimentais aumentam. Este fato é devido às extrapolações feitas nos valores da difusividade, conforme discutido acima. Para valores de temperatura em torno de 20 °C, dispõem-se de valores experimentais de difusividade, enquanto que para as outras temperaturas, a mesma foi estimada. Além disso, à medida em que a temperatura aumenta, a viscosidade diminui, e o efeito convectivo passa a ter um maior peso.

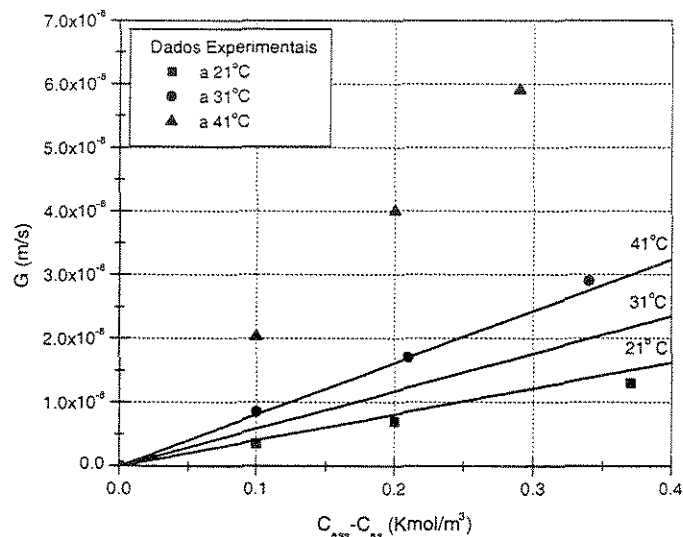


Figura 4.7 Velocidade de crescimento do cristal em função do grau de supersaturação para os dados experimentais de Smithe (1967)

Altos valores para o grau de supersaturação não são usuais nos processos de cristalização (Mersmann, 1988). Assim, é apropriado substituir a equação (4.53) por uma expansão em série de Taylor em torno de zero e truncando em seu primeiro termo. Disso, resulta a seguinte equação:

$$G = 0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{t} \sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ASS} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \quad 4.54$$

A equação (4.54) mostra um comportamento linear entre o grau de supersaturação e a velocidade de crescimento do cristal. Calculando-se velocidades de crescimento de cristais com as equações (4.53) e (4.54), nas mesmas condições, foi obtido um desvio máximo entre as duas de 0,028%, para uma faixa de supersaturação de até 7%.

Um outro aspecto do presente modelo é que o mesmo permite fazer uma comparação entre a constante de transferência de massa, do modelo da difusão, que é utilizado para se correlacionar dados industriais, com a condição de Stefan. Obtém-se, assim, uma expressão matemática para o coeficiente de transferência de massa em condição de cristalização.

De acordo com o modelo de difusão na camada, a expressão para o crescimento da massa do cristal segue a seguinte expressão:

$$\frac{dm}{dt} = K_{gI} A (C_{SS} - C_S) \quad 4.55$$

Transformando-se a eq.(4.55) para um crescimento linear, tem-se:

$$dm = dL \cdot A \cdot \rho_C \quad 4.56$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{K_{gI}}{\rho_C} (C_{SS} - C_S) \quad 4.57$$

Rescrevendo-se a condição de Stefan (eq.4.7), após multiplicação por L_C , substituição do valor da derivada $U(\epsilon, T)$ e da constante “a”, tem-se que :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{C_T D_{AB}^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{\epsilon^2 L_C^2}{4 \cdot D_{AB} \cdot t}\right)} \rho_C}{C_0 (C_T - C_{AS}) \sqrt{\pi t}} (C_{ASS} - C_{AS}) \quad 4.58$$

Comparando-se a eq.(4.58) com a eq.(4.57), e sabendo-se que $\rho_C = C_0$, chega-se à seguinte expressão para K_{gI} :

$$K_{gl} = \frac{C_T e^{-\left(\frac{\xi^2 L_c^2}{4 D_{AB} t}\right)}}{(C_T - C_{AS})} \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \quad 4.59$$

onde K_{gl} é o coeficiente de transferência de massa global. Deve ser observado que a expressão acima é similar à expressão da teoria da penetração (Bird et al., 1960). Na teoria da penetração o coeficiente de transferência de massa é proporcional ao termo $\sqrt{D_{AB}/\pi t}$, mas no presente caso, a dependência no tempo inclui também o termo exponencial. Deve ser notado que, para tempos longos, a mesma se torna equivalente a teoria da penetração, pois, o termo exponencial tende a unidade.

Traçando-se, agora, um gráfico de K_{gl} versus tempo, com as variáveis da eq.(4.59) possuindo os mesmos valores dos gráficos anteriores, para três valores de difusividade e espessura efetiva da camada limite (ξL_c) igual a $10\mu\text{m}$, obtém-se os perfis demonstrados na Figura 4.8 dada abaixo:

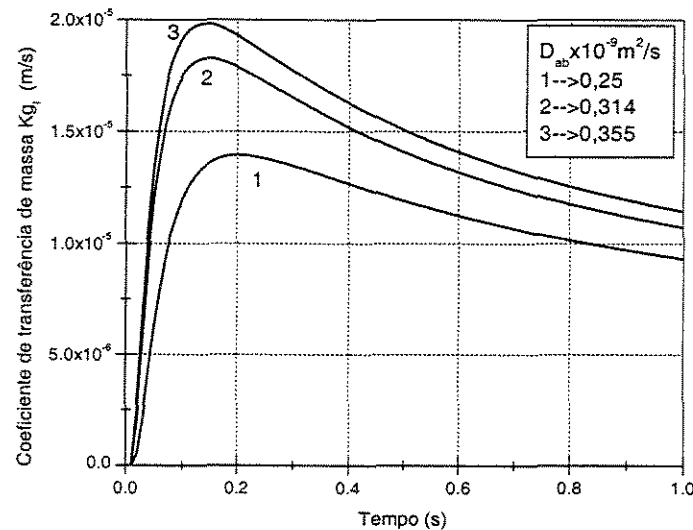


Figura 4.8 Variação do coeficiente de transferência de massa com o tempo

Observa-se que a dinâmica do coeficiente de transferência de massa foi muito rápida, da ordem de frações de segundos, para uma espessura de camada limite muito pequena da ordem de 10 μm . O mesmo atinge um valor máximo e, em seguida, decresce tendendo à estabilidade num valor menor. Como esperado, um valor maior na difusividade leva a um maior valor no coeficiente de transferência de massa. Estes fatos estão de acordo com o gráfico da velocidade de crescimento do cristal, pois a mesma é inicialmente grande mas decresce rapidamente, tendendo a um valor menor.

Derivando-se a eq.(4.59) com relação ao tempo e igualando-se a zero, é obtido o tempo no qual o coeficiente de transferência de massa atinge o valor máximo. O mesmo é dado por:

$$t_{\max} = \left(\frac{\xi^2 L_C^2}{2.D_{AB}} \right) \quad 4.60$$

Observa-se que o tempo máximo depende de um comprimento ao quadrado e do coeficiente de difusão. Este comprimento é definido como a espessura efetiva do filme, e o mesmo é dado segundo expressão abaixo:

$$\delta = \xi.L_C \quad 4.61$$

Na Figura 4.9 a seguir são mostrados os perfis do coeficiente de transferência de massa com a camada limite assumindo um valor igual a 75 micrômetro. Este valor é igual a metade, do valor máximo, encontrado por Marc (1910), em experimento da camada limite em torno dos cristais.

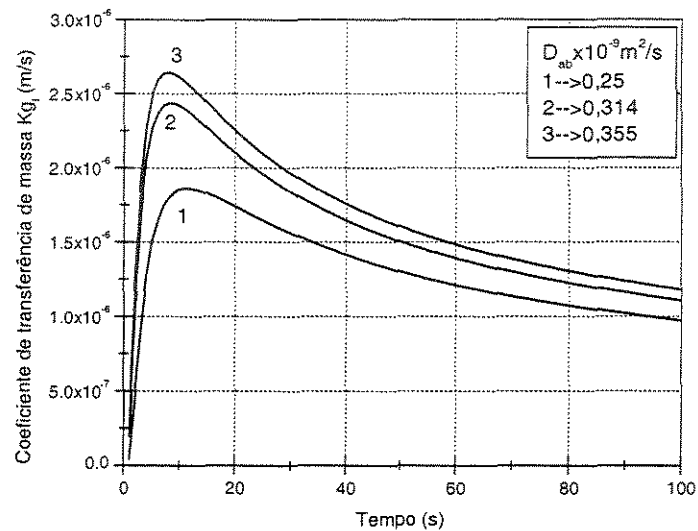


Figura 4.9 Variação do coeficiente de transferência de massa com o tempo para um maior valor da espessura efetiva do filme

Observa-se que o coeficiente de transferência de massa atinge o valor máximo num tempo bem superior em relação ao gráfico anterior, indicando que, para uma espessura efetiva de filme maior, mais lento se torna o processo. Na Figura 4.10, será traçado os perfis do coeficiente de transferência de massa, para um mesmo valor da difusividade e com três valores para espessura efetiva do filme. Dentre os valores da camada efetiva que foram escolhidos, um valor é igual a zero. Na prática, este valor nunca é igual a zero, mais próximo de zero para sistema sob forte agitação.

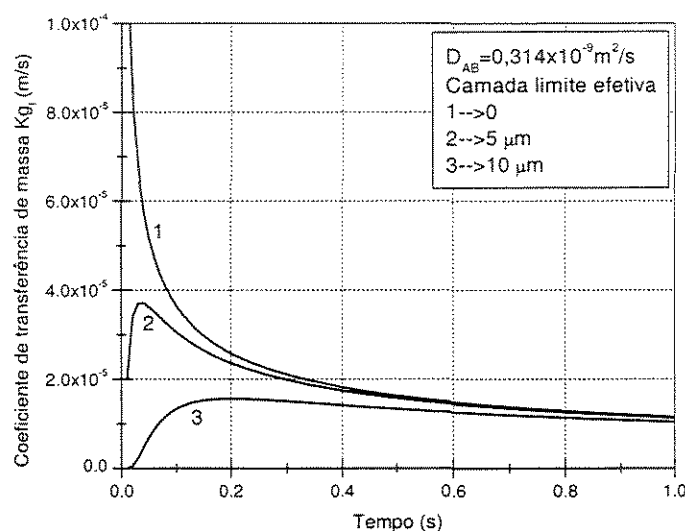


Figura 4.10 Variação do coeficiente de transferência de massa com o tempo para um valor da espessura efetiva do filme nula

Observa-se que o tempo onde ocorre o valor máximo da espessura efetiva do filme aumenta com o aumento da espessura da mesma. Além disso, o valor máximo para o coeficiente de transferência de massa aumenta à medida que a espessura efetiva do filme diminui. Um fato interessante, que deve ser notado, é que o coeficiente de transferência de massa assume um valor finito, e não infinito, para uma espessura efetiva do filme nula, fato que pode ser observado na eq.(4.59).

4.3 Camada limite

Quando o líquido passa próximo à superfície do sólido, há uma fina região próxima à interface sólido/líquido, na qual a velocidade relativa do fluido é reduzida pelo efeito da superfície do sólido. Essa região é chamada camada limite hidrodinâmica e pode ser parcialmente turbulenta ou inteiramente laminar.

Mas no caso de cristais imersos num líquido, sua hidrodinâmica deve ser laminar, Mullin (1972).

Para processo de transferência de massa, uma outra camada limite é definida como sendo a camada limite difusional. Frequentemente, usa-se postular uma outra camada limite que é, muitas vezes, chamada de “o filme efetivo para transferência de massa”. Este é um filme hipotético que serve para estudar o processo de transferência de massa. Esta camada não é a mesma que a camada limite difusional, mas possui a mesma ordem de grandeza, Mullin (1972).

A espessura do filme estagnado depende do grau de agitação do sistema. Essa espessura de filme para solução aquosa foi determinada experimentalmente por Marc (1908,1909,1910) e varia entre 20 a 150 μm .

Será desenvolvida agora uma expressão analítica para o comportamento dinâmico da espessura efetiva do filme no cristalizador. A eq.(4.58) relaciona a velocidade de crescimento linear do cristal com o coeficiente de transferência de massa. Substituindo-se as equações (4.54) na eq. (4.58), e considerando-se que a espessura efetiva do filme é dada por:

$$\delta = \xi \cdot L_c \quad 4.62$$

Considerando o tempo de cristalização como $\tau = t_{\text{res}}$, e após alguma manipulação algébrica é obtida a seguinte expressão:

$$\delta = 2,6624 \sqrt{D_{ab} t \ln \left(\sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} \right)} \quad 4.63$$

onde τ é o tempo de residência do cristalizador e δ a espessura da camada limite. O tempo para o qual ocorre o valor máximo da espessura da camada limite é dada pela seguinte expressão:

$$t_{\delta_{\max}} = 0,367879 \frac{\tau}{\pi} \quad 4.64$$

Observa-se que a espessura do filme é diretamente proporcional à raiz quadrada do produto da difusividade com o tempo, e que o tempo para o qual a espessura da camada limite é máxima é função de variáveis operacionais, haja visto que o tempo de residência está relacionado com a vazão de alimentação e/ou retirada do produto e volume do cristalizador.

Agora será traçado o gráfico da espessura do filme estagnado, δ , versus tempo, Figura 4.11.

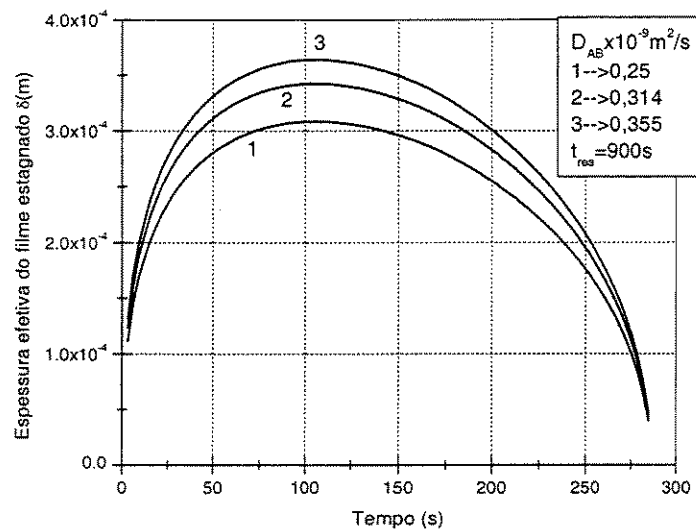


Figura 4.11 Espessura do filme estagnado com o tempo

Verifica-se que a espessura da camada limite está na mesma faixa da ordem de grandeza encontrada por Marc (1908,1909,1910) que é de 20×10^{-6} a 150×10^{-6} m (20 a 150 μ m). Isto é um ponto interessante, pois, a expressão é totalmente teórica. Desta forma, mostra-se a coerência do modelo, que é baseado apenas no fenômeno de transferência de massa. Deve ser observado, também, que a camada limite é função de variáveis operacionais, tais como, vazão e volume do cristalizador, que definem o tempo de residência. Deve também ser notado que, para valores de tempo aproximadamente maiores que um terço do tempo de residência, a camada limite não apresenta valores reais.

Na Figura 4.12 são apresentados os perfis dos coeficientes de transferência de massa versus a espessura da camada limite.

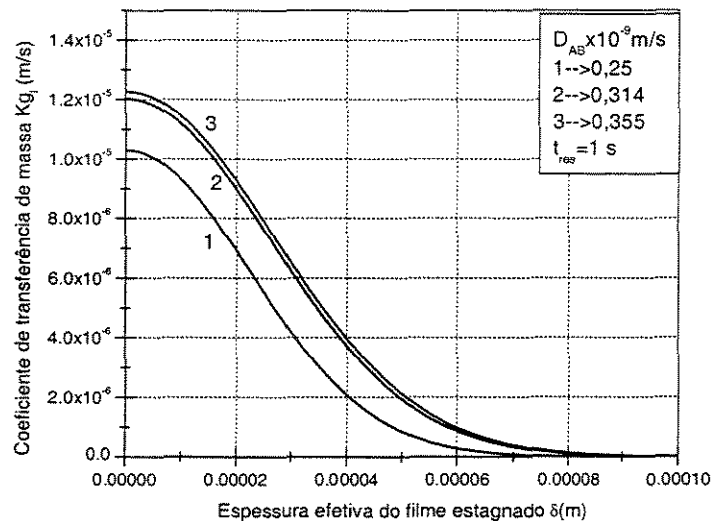


Figura 4.12 Variação do coeficiente de transferência com a espessura efetiva da camada limite

Verifica-se que, para o comprimento $\delta=0$, tem-se um coeficiente de transferência de massa finito, concordando com os resultados obtidos experimentalmente por Marc(1908,1909,1910). O mesmo verificou que, para

sistema com forte agitação, a camada limite tende para zero, mas os cristais crescem com uma velocidade finita. Além disso, é interessante notar que, para valores maiores do que 700 μm , o coeficiente de transferência de massa torna-se nulo. Isto pode indicar que é possível apenas com o conceito de difusão no filme explicar o mecanismo de crescimento do cristal.

Como é necessário medir o raio crítico, o mesmo pode ser determinado pelo seguinte procedimento:

o raio crítico é dado por:

$$L_c = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad 4.65$$

onde σ é a tensão superficial do líquido, ΔG é a energia livre de Gibbs de formação do volume. A velocidade de nucleação é dada por Mullin, 1972:

$$B_0 = A_1 * \text{EXP}\left(-\frac{\Delta G_v}{KT}\right) \quad 4.66$$

então,

$$B_0 = A_1 * \text{EXP}\left(-\frac{-2\sigma}{L_c KT}\right) \quad 4.67$$

dessa forma,

$$L_c = \frac{-2\sigma}{KT \ln\left(\frac{B_0}{A}\right)} \quad 4.68$$

B_0 e σ são medidos experimentalmente. O valor teórico para “ A_1 ” é 1030 nucleos/cm³ (Mullin, 1972). Portanto, L_c fica determinado. Outro modo é estimar o valor de L_c pela equação de Gibbs- Tompson (Mullin, 1972).

4.4 Desenvolvimento de uma Metodologia para Determinação da Difusividade em Sistemas Líquido/Sólido Via Análise do MSMPR

O balanço de população aplicado ao cristalizador MSMPR é uma poderosa ferramenta de análise para cristalizadores industriais. Essa metodologia aplicada a um cristalizador contínuo, conforme Randolph e Larson (1971) dá origem à seguinte equação:

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad 4.69$$

Portanto, a velocidade de crescimento, G , pode ser obtida de um gráfico semilogarítmico da densidade de população versus tamanho do cristal (Figura 4.13). O parâmetro $G\tau$ é o produto do tempo de residência pela velocidade de crescimento do cristal. Dessa forma, a velocidade G é medida diretamente da inclinação do gráfico. Tendo isso como base, um método para se determinar a difusividade num sistema sólido/líquido pode ser desenvolvido de acordo com as etapas descritas a seguir:

$$D_{AB} = \frac{G \cdot 2\sqrt{T}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{\text{LambertW}\left(\frac{2C_T^2(C_{ass} - C_{as})^2}{\pi C_O^2(C_T - C_{as})^2}\right)}} \quad 4.70$$

- Num cristalizador MSMPR, determina-se a distribuição dos tamanhos do cristal no estado estacionário; conhecendo-se o tempo de residência, determina-se G da inclinação da reta do gráfico;
- Conhecendo-se a temperatura do cristalizador, determinam-se as concentrações de saturação e supersaturação do sistema e a concentração total da solução;
- Esses valores são substituídos na equação (4.70) de crescimento do cristal, desenvolvida neste trabalho, e como a difusividade é a única incógnita da equação, a mesma pode ser determinada. Como ilustração dessa metodologia, foi calculada a difusividade para um sistema onde se conhece a análise do CSD de um cristalizador MSMPR (adaptado de Mullin, 1972). Foi feita a análise do CSD de um cristalizador contínuo MSMPR, operando no estado estacionário, e com tempo de residência (T) de 0,25 horas. Dos dados do MSMPR, obteve-se a Figura 4.13 dada a seguir :

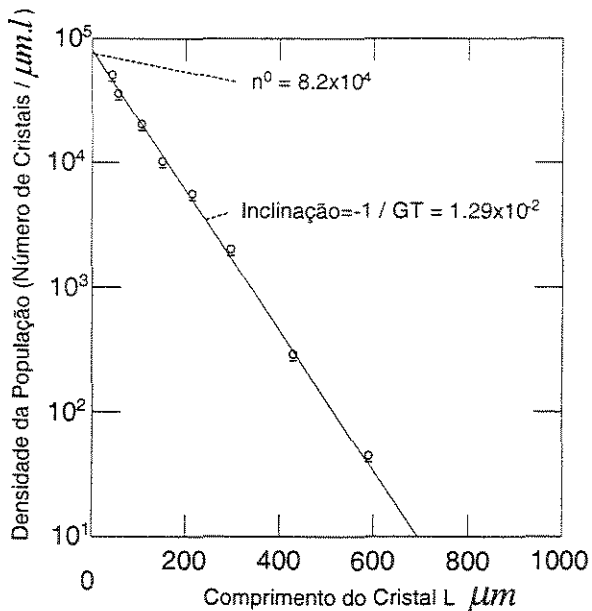


Figura 4.13 Semilogaritmo da densidade de população versus tamanho do cristal (dados obtidos de uma análise de MSMPR de Mullin, 1972)

Da inclinação do gráfico acima, obtém-se G da seguinte forma :

$$G = \frac{1}{\text{inclinação}} \times \frac{1}{\text{tempo de residência}} \quad 4.71$$

e, neste exemplo, $G = 8,6 \times 10^{-8}$ m/s. Como neste caso, (Mullin 1972), não foi mencionada a temperatura de cristalização nem a substância que estava sendo cristalizada, foi suposta uma concentração de supersaturação de $2,59 \text{ kmol/m}^3$ e a concentração total da solução igual a $26,86 \text{ kmol/m}^3$. Supondo, também, uma supersaturação relativa de 30%, obtém-se da equação (4.70) $D_{AB} = 0,5891 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Para uma supersaturação relativa de 24%, $D_{AB} = 0,9869 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor está de acordo com a ordem de grandeza da difusividade em sistemas líquidos; além do mais, verifica-se que sistemas com menor

concentração de soluto possuem maiores valores de difusividade Cussler (1984). Dessa forma, justifica-se o fato da difusividade com 24% de supersaturação relativa ser maior do que a difusividade a 30%.

4.5 Conclusão

Um modelo matemático para o crescimento do cristal, em solução aquosa, como função do tempo, grau de supersaturação, difusividade, fração molar do soluto foi desenvolvido. Além disso, um estudo sobre a camada limite num sistema líquido sólido também foi apresentado. Esse modelo está focado no efeito da transferência de massa no processo de cristalização, e os seguintes resultados foram observados:

- A penetração do gradiente de concentração é maior para o maior valor da difusividade;
- A velocidade de cristalização é grande nos momentos iniciais do processo, diminuindo rapidamente com o tempo;
- Observa-se que para baixos valores de supersaturação, a velocidade de crescimento dos cristais é linear com o grau de supersaturação;
- Um novo método para se determinar a difusividade em condições de cristalização foi apresentado;
- Observa-se que o coeficiente de transferência de massa é finito quando a camada limite tende a zero;
- O coeficiente de transferência de massa atinge um valor máximo, decresce e em seguida estabiliza num valor menor;
- O valor do coeficiente de transferência de massa diminui com o aumento da espessura da camada limite e
- Verifica-se que a espessura efetiva do filme varia num intervalo próximo ao determinado pela literatura segundo Marc(1908,1909,1910).

Capítulo 5: APLICAÇÃO DA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DO CRISTAL AO PROJETO DE CRISTALIZADORES CONTÍNUOS

No presente capítulo, a expressão da velocidade de crescimento do cristal, juntamente com a expressão da distribuição dos tamanhos dos cristais serão usadas para o projeto de cristalizadores MSMPR.

O processo de cristalização é governada por interações complexas entre as variáveis do processo. O tamanho e, conseqüentemente, a distribuição dos tamanhos, varia com o tempo. A nucleação e a cinética de crescimento dos cristais, que governam o processo, podem variar profundamente com traços de impurezas colocadas no sistema. Além disso, o solvente pode mudar completamente a forma dos cristais.

A forma e o tamanho das partículas são importantes para os produtos particulados por várias razões. A eficiência de muitos processos está intimamente ligada a esses fatores. Alguns fármacos possuem atividades relacionadas ao tamanho e à forma dos cristais. Portanto, uma discussão abrangente da cristalização deve incluir o princípio da distribuição dos tamanhos do cristal.

Um dos primeiros investigadores a estudar a distribuição dos tamanhos dos cristais no projeto de cristalizadores contínuos foi Montillon e Beerger (1927), que estudaram o crescimento de cristais de sulfato de sódio decahidratado. Pouco tempo depois, McCabe (1929) analisou o problema de distribuição dos tamanhos dos cristais (CSD) e desenvolveu o que é, atualmente, conhecida como lei de McCabe. No desenvolvimento de sua lei, McCabe fez as seguintes hipóteses:

- Todos os cristais têm a mesma forma;
- A velocidade do crescimento do cristal independe do tamanho do mesmo;
- A supersaturação é a mesma em todo o cristalizador;
- Não ocorre nucleação no período de crescimento dos cristais;

- A distribuição dos tamanhos dos cristais (CSD) no cristalizador é uniforme, ou seja, é uma mistura perfeita.

Para uma completa descrição do CSD em cristalizadores contínuos, é necessário quantificar a cinética de nucleação e o crescimento dos cristais e aplicar a lei da conservação da massa, energia e números de cristais. O CSD depende da taxa de nucleação e crescimento dos cristais, e também, da geração ou destruição das partículas de cristais no cristalizador.

Para facilitar a formulação do balanço de população, é necessário definir variáveis contínuas que representem uma distribuição discreta. Desta forma, Randolph e Larson (1971, 1988) introduziram o conceito de densidade de população para representar o número de cristais em um dado intervalo de tamanho.

5.1 DENSIDADE DE POPULAÇÃO

Traçando-se um gráfico dos números de cristais, N , versus tamanho do cristal, L , a densidade da população será a inclinação desse gráfico. A mesma possui dimensão de números de cristais por tamanho por unidade de volume de lama. Matematicamente, pode-se escrever:

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta N}{\Delta L} \right] \quad 5.1$$

Onde ΔN é o número de partículas em um intervalo de tamanho ΔL (L_1 para L_2) por unidade de volume do sistema. O valor de n depende do intervalo em que L é tomado, i.e, n é função de L . O número de cristais num intervalo de tamanho de L_1 para L_2 é dado por:

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} n(L) dL$$

5.2

A aplicação do balanço de população é melhor demonstrada no estudo de um cristalizador MSMPR.

5.2 Balanço de População Aplicado a Cristalizadores Contínuos (MSMPR)

Deseja-se prever a densidade dos tamanhos dos cristais (CSD) num cristalizador contínuo, tipo bem agitado em estado estacionário. Esse tipo de cristalizador é chamado MSMPR (*Mixed Suspension, Mixed Product Removal*) (Randolph e Larson, 1988).

Várias hipóteses são assumidas nesse formalismo. Primeiramente, assume-se que a CSD do produto é a mesma em toda parte do cristalizador e, então, nenhuma classificação de partícula ocorre dentro do cristalizador. Em segundo lugar, assume-se que as partículas são formadas só pela nucleação e aumentam de tamanho através do crescimento. Se a forma dos diferentes tamanhos é a mesma, o volume, massa ou área do cristal pode ser determinada pelo uso de um fator de forma apropriado.

O balanço de população é construído usando-se a mesma metodologia aplicada aos balanços de massa e energia. Considera-se um tamanho de partícula arbitrário dentro do cristalizador, variando-se seu comprimento de L_1 para L_2 , com densidade de população n_1 e n_2 , respectivamente. O balanço é feito igualando-se o número de partículas que entram ao número de partículas que saem do cristalizador.

Partículas entram ou saem dessa faixa de tamanho via crescimento ou fluxo. Se G é a velocidade de crescimento da dimensão característica, V é o

volume do cristalizador e Q a vazão volumétrica do cristalizador, os quatro termos considerados são:

1. Número de partículas que entram no intervalo de tamanho via crescimento
 $\rightarrow Vn_1G_1$;
2. Número de partículas que saem do intervalo de tamanho via crescimento
 $\rightarrow Vn_2G_2$;
3. Número de partículas que entram no intervalo do tamanho via fluxo
 $\rightarrow Q\bar{n}_i\Delta L$, onde $\bar{n}_i$ é a medida da densidade de população de cristais situados no intervalo de tamanho L_1 e L_2 ;
4. Número de partículas que deixam o tamanho via fluxo
 $\rightarrow Q\bar{n}\Delta L$, onde $\bar{n}$ é a medida da mesma densidade anterior que deixa o volume de controle via fluxo.

Aplicando-se o balanço, tem-se que:

$$Vn_1G_1 + Q\bar{n}_i\Delta L = Vn_2G_2 + Q\bar{n}\Delta L \quad 5.3$$

Rearranjando-se a equação acima e tomando-se o limite quando $\Delta L \rightarrow 0$, tem-se:

$$-V \frac{d(Gn)}{dL} = Q\bar{n} - Q\bar{n}_i \quad 5.4$$

Observando-se que, $\tau = V/Q$, é o tempo de residência, e que não existe partículas na alimentação ($n_i=0$), então, a equação (5.4) torna-se:

$$\tau \frac{d(Gn)}{dL} + n = 0 \quad 5.5$$

Considera-se, também, que o sistema segue a lei de McCabe($G \propto G(L)$), então a equação acima fica:

$$\frac{dn}{dL} = -\frac{n}{G\tau} \quad 5.6$$

Para $L=0$, tem-se $n=n^0$, onde n^0 é densidade de população dos núcleos. Então,

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad 5.7$$

A velocidade de crescimento do cristal com o tempo, desenvolvida no presente trabalho, é dada por:

$$G = 0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{t} \sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ASS} - C_T)^2}} (C_{ASS} - C_{AS}) \quad 5.8$$

Substituindo-se a equação da velocidade de crescimento dos cristais (5.8) na equação (5.7), e considerando $\tau=t$, é obtida a seguinte expressão:

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{0,564(C_{ASS} - C_{AS})\sqrt{t.D_{AB}}} \sqrt{\frac{C_0^2(C_{ASS} - C_T)^2}{C_T^2}}\right) \quad 5.9$$

Essa expressão será utilizada para prever o comportamento da densidade de população com o tempo de residência do cristalizador e o tamanho do cristal numa solução de sacarose. Os seguintes valores para as variáveis no modelo foram assumidos: $C_T = 26,13 \text{ Kmol/m}^3$; $C_0 = 4,64 \text{ Kmol/m}^3$; $C_{as} = 2,64 \text{ Kmol/m}^3$; $L = 200 \text{ }\mu\text{m}$; $D_{AB} (355 \text{ }\mu\text{m}^2/\text{s})$. Foi usada uma supersaturação relativa de 7% (Norrish, 1967), de modo que $C_{ass} = 2,82 \text{ Kmol/m}^3$. Os valores de difusividade da sacarose foram tomados de Washburn (1929).

Como na literatura não há dados para difusividade nas condições de saturação, foram selecionados valores de difusividade para solução de sacarose concentrada. A densidade de nucleação (n^0) é tomada como sendo igual a 325215,956 partículas/ $\mu\text{m.litro}$ (Belter et al., 1988). A Figura 5.1 apresenta o comportamento da densidade de população de cristais versus seu comprimento, para diversos tempos de residência.

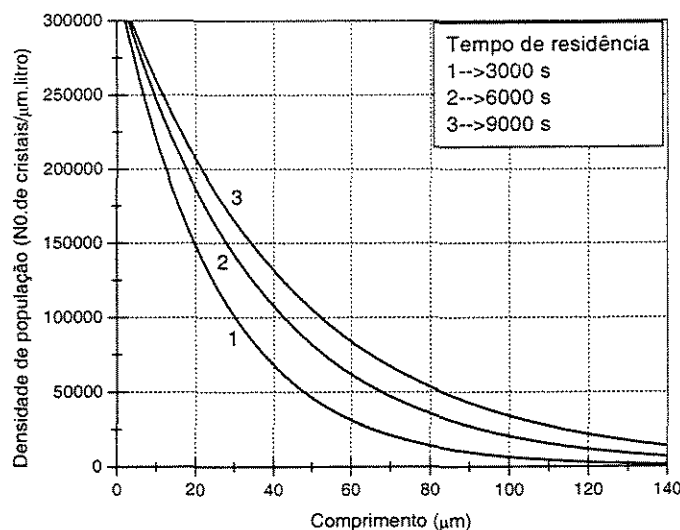


Figura 5.1 Densidade de população versus comprimento dos cristais

Conforme esperado, verifica-se que, quanto maior o tempo de residência, maior será o valor da densidade de população dos cristais. Cristais com maiores comprimentos possuem menores densidades de população. Isto está

de acordo com o fato dos cristais levarem um certo tempo para crescer dentro do cristalizador. Além disso, a figura anterior concorda qualitativamente com o gráfico apresentado por Randolph e Larson (1971). A Figura 5.2 apresenta a dependência da densidade de população em relação ao tempo de residência.

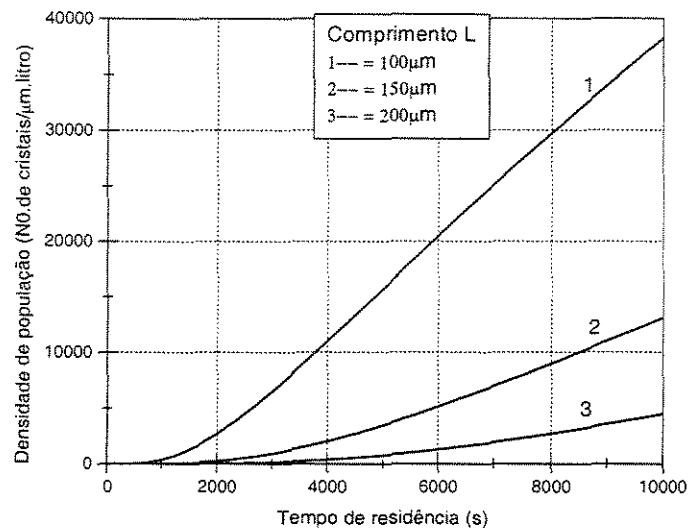


Figura 5.2 Densidade de população versus tempo de residência

Observa-se que cristais com menores tamanhos possuem densidade de população maior. Isto ocorre devido ao fato de que cristais menores precisam de um tempo de residência menor para surgirem no cristalizador. Desta forma, o cristalizador terá uma maior população dos mesmos no início da cristalização. Para um tempo de residência suficientemente longo, esses cristais atingirão um valor máximo de densidade de cristais.

5.3 Distribuição dos Momentos

Outras distribuições podem ser obtidas, considerando-se o número total de cristais, N , num dado intervalo de tamanho de 0 até L (μm), dadas por:

$$N = \int_0^L n^0 \exp\left(\frac{-L}{G\tau}\right) dL \quad 5.10$$

que após integração resulta em:

$$N = n^0 G\tau \left[1 - \exp\left(\frac{-L}{G\tau}\right) \right] \quad 5.11$$

Com a velocidade de crescimento do cristal, G , dada conforme eq.(5.8). A equação (5.11) representa o momento de ordem zero da distribuição (que representa o n^0 de cristais) e, para grandes valores de L ($L \rightarrow \infty$), é obtido o número total de cristais no sistema:

$$N_T = n^0 G\tau \quad 5.12$$

Pode-se expressar o número total de cristais numa forma adimensional, definindo-se a seguinte expressão:

$$X = \frac{L}{G\tau} \quad 5.13$$

Então, a razão entre o número de cristais de tamanho L e o número total de cristais no cristalizador é dada por (fração do número de cristais com tamanho entre zero e L):

$$\frac{N}{N_T} = N(X) = 1 - \exp(-X) \quad 5.14$$

A Figura 5.3 seguinte dá a variação da fração do número de cristais com o tempo de residência, assumindo-se os mesmos valores para as variáveis do modelo, conforme definido anteriormente.

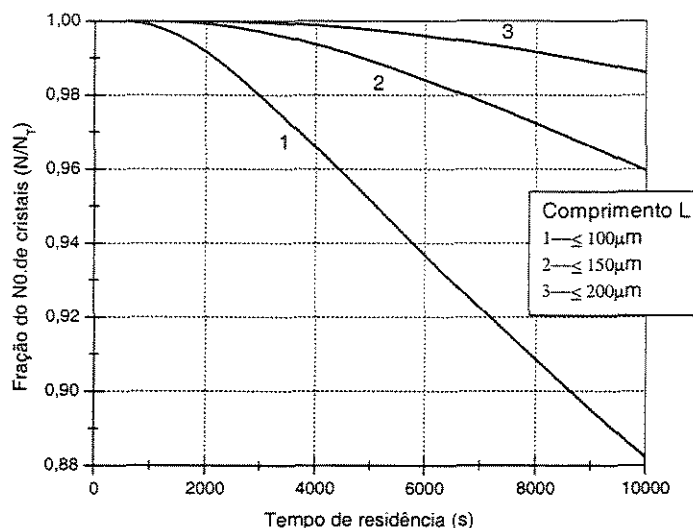


Figura 5.3 Fração do número de cristais versus tempo de residência

Observa-se da Figura 5.3 que quanto maior o comprimento do cristal, menor será a variação da fração do número de cristal com o tempo de residência, nessa faixa de tamanho. Isto significa que, quanto menor for o cristal, tanto mais rápido o mesmo deixará essa faixa de tamanho dentro do cristalizador. A Figura 5.4 mostra a variação da fração do número de cristais com o comprimento do mesmo.

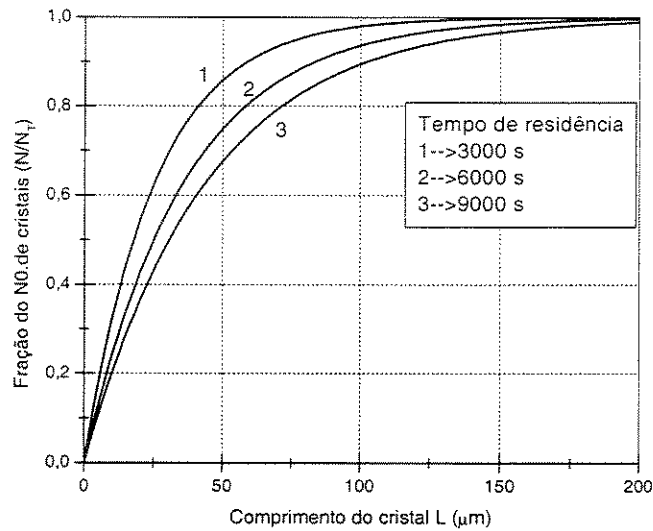


Figura 5.4 Fração do número de cristais versus comprimento do cristal

Verifica-se que quanto maior for o tempo de residência, maior será a variação no comprimento do cristal para ser atingida a fração máxima do número de cristais. Obtém-se, portanto, uma distribuição da fração de cristais com tamanhos maiores, ou seja, quanto maior o tempo de residência maior a distribuição dos cristais no cristalizador. A Figura 5.5 mostra o número de cristais num cristalizador contínuo, em função do tempo de residência.

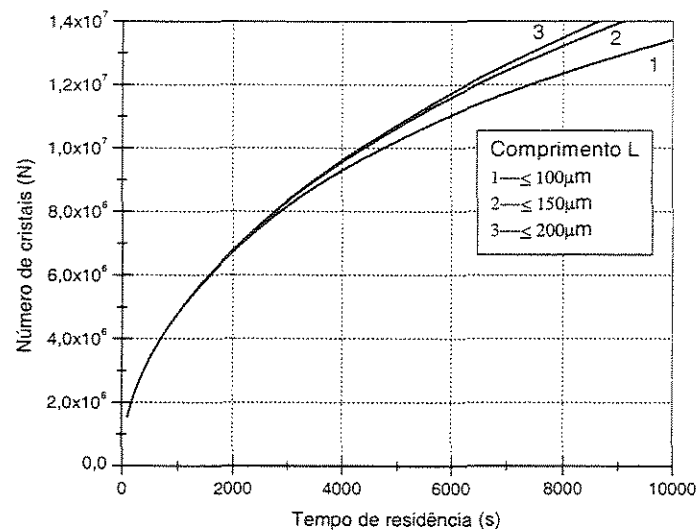


Figura 5.5 Número de cristais versus Tempo de Residência

Da figura acima, observa-se que o número de cristais é maior para comprimentos maiores de cristais, em grandes tempos de residência, e que para tempos de residência relativamente curtos, o número de cristais é o mesmo, para as três dimensões estudadas, já que, praticamente, todos os cristais teriam tamanho menor ou igual a $100\mu m$, por exemplo. Este fato está indicando que nos cristalizadores operando com pequenos tempos de residência, o número de cristais é pouco sensível ao comprimento do cristal (L). Por outro lado, o termo exponencial da equação (5.11) vai para zero quando o comprimento do cristal cresce ou quando o tempo de residência é muito pequeno e, desta forma, a equação torna-se invariante com o comprimento do cristal. A Figura 5.6 mostra o comportamento do número de cristais com o comprimento do cristal para três tempos de residência.

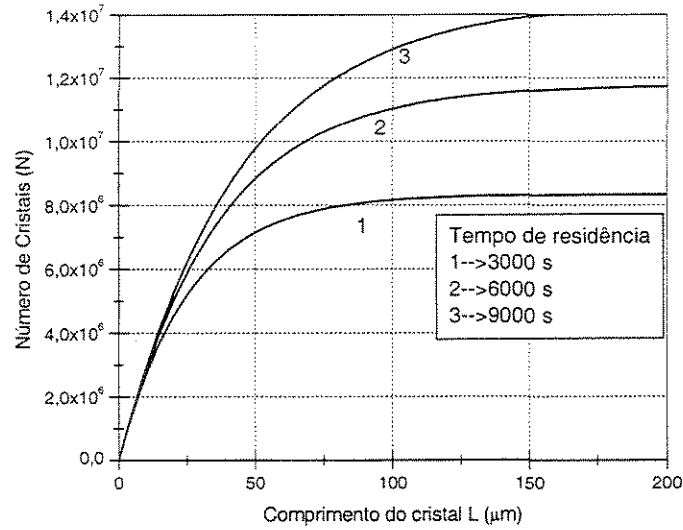


Figura 5.6 Número de cristais versus comprimento do cristal

Verifica-se que a distribuição do número de cristais será maior para um maior tempo de residência no cristalizador. Com este, gráfico encerra-se a análise do momento de ordem zero para um cristalizador MSMPR.

O primeiro momento da distribuição é o comprimento cumulativo dos cristais (todos os cristais colocados lado a lado):

$$L^1 = \int_0^L n^0 L \exp\left(\frac{-L}{G.\tau}\right) dL \quad 5.15$$

que após integração fornece:

$$L^1 = n^0 G.\tau \left\{ G.\tau \left[1 - \exp\left(\frac{-L}{G.\tau}\right) \right] - L.\exp\left(\frac{-L}{G.\tau}\right) \right\} \quad 5.16$$

Sendo a velocidade de crescimento dos cristais (G) dada por:

$$G = 0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{t} \sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ASS} - C_T)^2}} (C_{ASS} - C_{as}) \quad 5.17$$

Fazendo-se o comprimento tender para o infinito $L \rightarrow \infty$ e substituindo-se a expressão da velocidade de crescimento do cristal (G), obtém-se a equação para o comprimento total dos cristais:

$$L_T^1 = n^0 \left[0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ASS} - C_T)^2}} (C_{ASS} - C_{as}) \sqrt{\tau} \right]^2 \quad 5.18$$

A razão entre o comprimento dos cristais (L) pelo comprimento total do cristal fornece a expressão para a fração do comprimento do cristal em função do comprimento adimensional (X). Então, a razão entre o comprimento dos cristais de tamanho L e o comprimento total dos cristais no cristalizador é dada pela fração do comprimento dos cristais com tamanho entre zero e L:

$$\frac{L^1}{L_T^1} = L^1(X) = 1 - (1 + X) \cdot \exp(-X) \quad 5.19$$

$$\text{com } X = \frac{L}{G \cdot \tau}$$

A Figura 5.7 apresenta a fração do comprimento do cristal em função do tempo de residência.

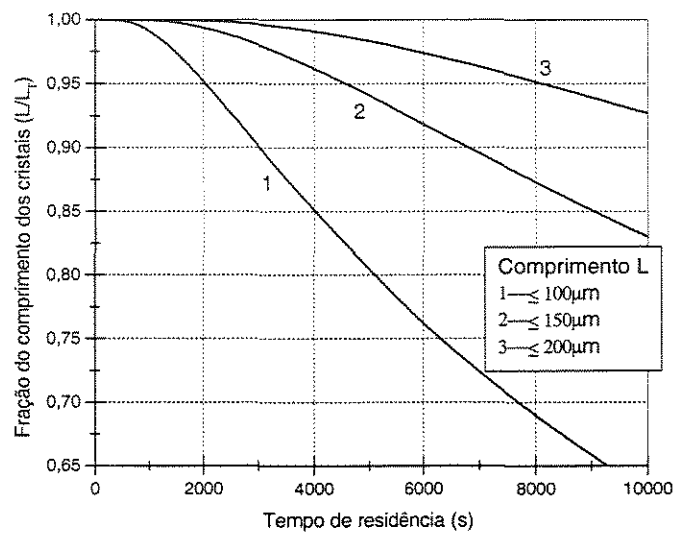


Figura 5.7 Fração do comprimento do cristal versus tempo de residência

Primeiramente, verifica-se que a distribuição da fração do comprimento dos cristais possui o mesmo comportamento da distribuição da fração do número dos cristais. Observa-se, também, que a distribuição das frações com tamanho menor de cristal sofre uma maior diminuição com o aumento do tempo de residência. Fisicamente, as frações menores saem da faixa de comprimento mais rapidamente que as frações maiores. As frações maiores requerem um tempo maior para aparecerem no cristalizador. Desta forma, a variação de tamanho para as frações maiores é menor com o aumento do tempo de residência. A Figura 5.8 apresenta a fração do comprimento do cristal como função do comprimento do cristal para três diferentes tempos de residência.

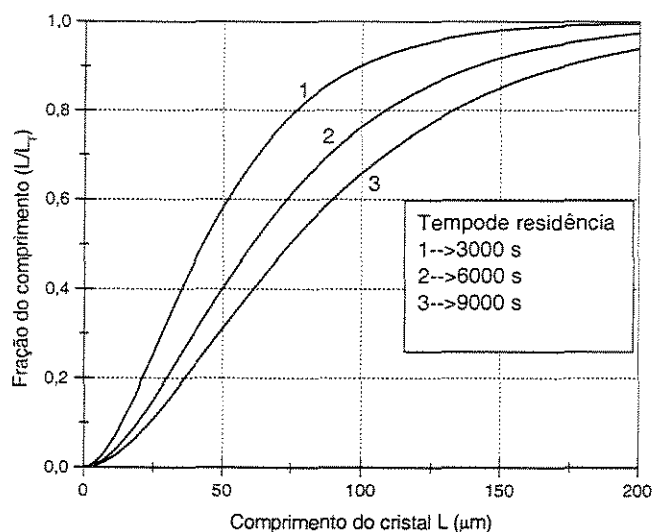


Figura 5.8 Fração do comprimento do cristal versus comprimento do cristal

Observa-se que cristalizadores com maior tempo de residência apresentam uma distribuição da fração de comprimentos com maiores tamanhos do que cristalizadores com menor tempo de residência. Verifica-se que a distribuição da fração de tamanho igual a 1 é alcançada com um menor valor no tamanho do cristal, e esse valor aumenta à medida que se aumenta o tempo de residência. Na Figura 5.9 esta representado o comprimento cumulativo dos cristais em função do tempo de residência

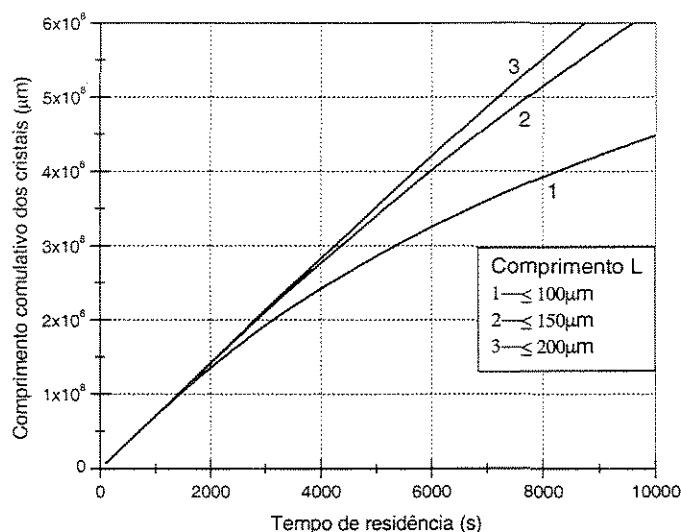


Figura 5.9 Comprimento cumulativo dos cristais versus Tempo de residência

Como esperado, o comprimento cumulativo dos cristais aumenta com o aumento do tempo de residência. Deve-se, entretanto, observar que para tempos de residência maiores, cada uma dessas curvas (por exemplo $L \leq 100 \mu\text{m}$) atingirá um valor máximo. Esses cristais crescerão passando para uma faixa de tamanho superior, e desta forma, o número de cristais nessa faixa de tamanho diminuirá. A Figura 5.10 apresenta o comprimento cumulativo dos cristais versus comprimento do cristal.

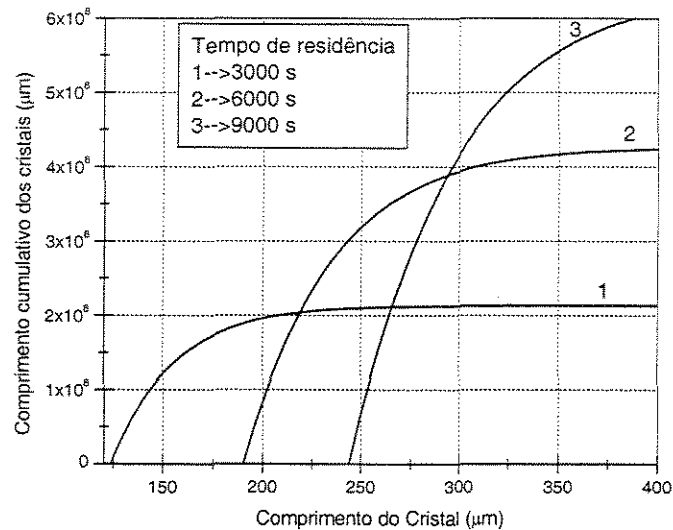


Figura 5.10 Comprimento cumulativo dos cristais versus comprimento do cristal

Observa-se que quanto maior o tempo de residência, maior será o comprimento cumulativo alcançado pelo cristalizador, e que tempos de residência maiores levam a um maior valor máximo do comprimento cumulativo dos cristais. Na Figura 5.11, está representado o comprimento cumulativo total dos cristais versus o tempo de residência.

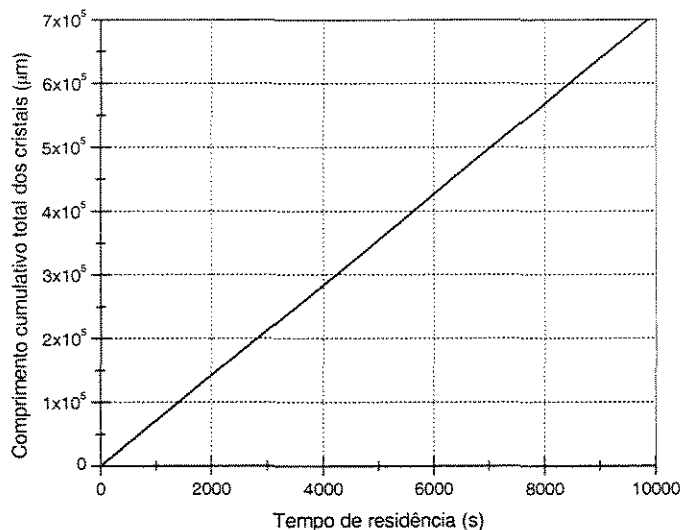


Figura 5.11 Comprimento cumulativo total dos cristais versus tempo de residência

Verifica-se que o comprimento cumulativo total possui um comportamento linear com o tempo de residência do cristalizador. Este comportamento é devido à forma de dependência temporal expressa na equação (eq.5.18).

Inicia-se, agora, o estudo do segundo momento da distribuição, que é a área cumulativa dos cristais (todos os cristais colocados lado a lado):

$$A^1 = \int_0^L n^0 L^2 \exp\left(\frac{-L}{G \cdot \tau}\right) dL \quad 5.20$$

que, após integração, leva à seguinte expressão:

$$A^I = \beta n_0 G \cdot \tau \left\{ 2(G \cdot \tau)^2 - 2(G \cdot \tau)^2 \exp\left(-\frac{L}{G \cdot \tau}\right) - 2L \cdot G \cdot \tau \exp\left(-\frac{L}{G \cdot \tau}\right) - L^2 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot \tau}\right) \right\} \quad 5.21$$

Fazendo-se $L \rightarrow \infty$ e substituindo-se o valor da velocidade de crescimento do cristal (G), é obtida a área total dos cristais como segue:

$$A_T = 2\beta n_0 \left[0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \sqrt{\tau} \right]^3 \quad 5.22$$

onde β é o fator de forma da área. A distribuição das frações das áreas é dada por:

$$\frac{A^I}{A_T} = 1 - (1 + X + X^2) \exp(-X) \quad 5.23$$

$$\text{com } X = \frac{L}{G \cdot \tau}$$

Na Figura 5.12, encontra-se representada a fração de área dos cristais em função do tempo de residência.

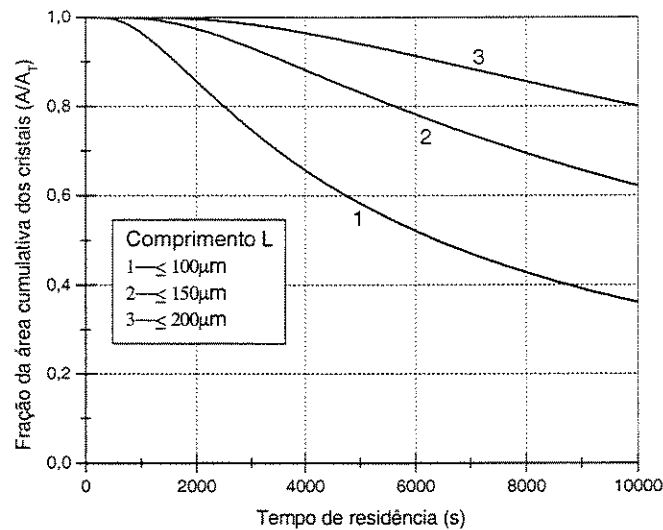


Figura 5.12 Fração da área dos cristais versus tempo de residência

Observa-se que o comportamento da distribuição da fração de área com o tempo de residência é similar ao comportamento da distribuição da fração do comprimento e do número de cristais (Figuras 5.3 e 5.7). Este fato é esperado pois, um maior comprimento do cristal leva também a uma maior área. A Figura 5.13 mostra o comportamento da distribuição da fração de área com o comprimento do cristal.

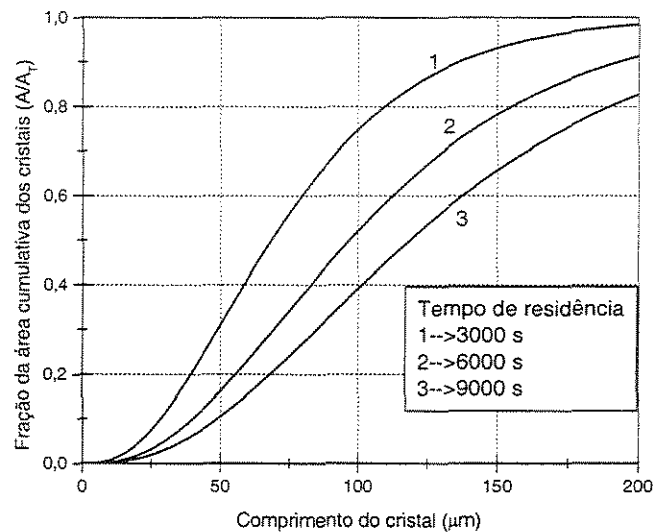


Figura 5.13 Fração da área dos cristais versus comprimento do cristal

Verifica-se que a distribuição das frações de área com o comprimento do cristal possui o mesmo comportamento da distribuição das frações de comprimento com o comprimento do cristal (Figura 5.8). Este fato é consistente com a teoria, pois a área do cristal está relacionada diretamente ao comprimento do mesmo. Também, observa-se, que maiores tempos de residência no cristalizador levam a um maior comprimento do cristal, para que a distribuição da fração de área alcance seu valor máximo. A Figura 5.14 mostra o comportamento da área cumulativa com o tempo de residência.

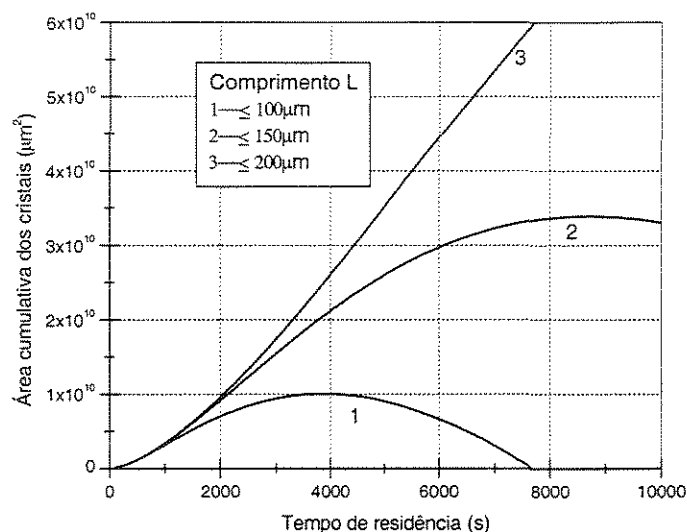


Figura 5.14 Área cumulativa dos cristais versus tempo de residência

Pode-se verificar que a área cumulativa dos cristais atinge um valor máximo e, em seguida, o mesmo decresce até desaparecer. Este valor máximo é maior para cristais de comprimentos maiores. Este comportamento é explicado pelo fato de que à medida que o tempo passa, os cristais crescem e um maior número de cristais saem da faixa de pequenos para grandes cristais. Por exemplo, no caso da curva 1 com tempo de residência em torno de 8000 s, observa-se que não há mais cristais com comprimentos inferiores a 100 μm . Todos ingressaram nas faixas superiores de tamanho. Isto faz com que as curvas passem a prever valores negativos de área, o que não apresenta sentido físico.

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram o comportamento da área cumulativa versus comprimento do cristal para pequenos e grandes tempos de residência.

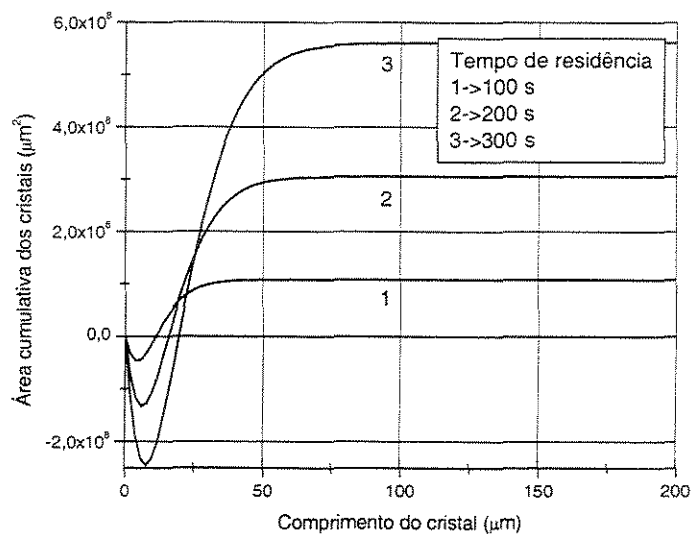


Figura 5.15 Área cumulativa dos cristais versus comprimento do cristal

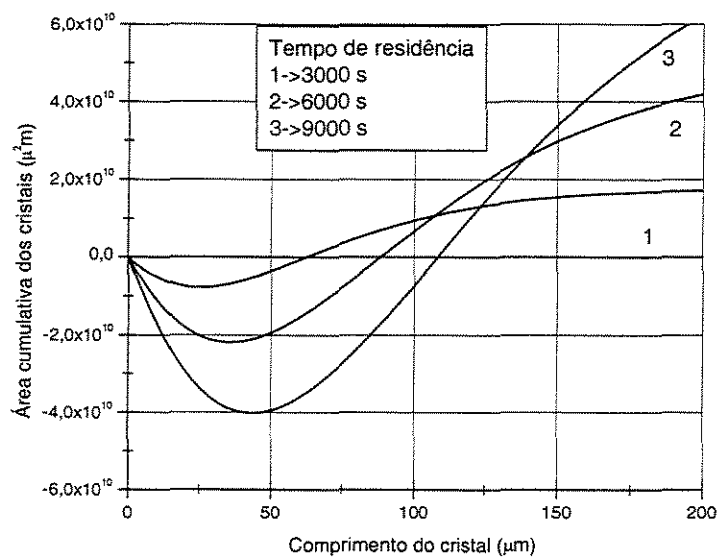


Figura 5.16 Área cumulativa dos cristais versus comprimento do cristal

Conforme esperado, as Figuras 5.15 e 5.16 mostram que maiores tempos de residência levam a maiores áreas cumulativas. Um fato a ser destacado é que as áreas cumulativas só passam a existir com significado físico (assume valor maior que zero) a partir de um determinado comprimento de cristal e que, quanto menor for o tempo de residência, menor será o comprimento em que a área cumulativa começa a assumir valor maior que zero (passa a existir). Em outras palavras, no cristalizador do exemplo acima, com tempo de residência igual a 3000 s, só existem cristais maiores que algo em torno de $60\mu\text{m}$. Vale, ainda, salientar, que a equação da área cumulativa possui um comportamento oscilatório e que o mesmo é estabilizado à medida que o cristal cresce. Essa oscilação inicial leva a valores negativos da área e, portanto, sem significado físico. As informações expressas nessas curvas permitem obter, para cada tempo de residência, a faixa de tamanho dos cristais existentes no cristalizador. O menor valor é indicado pelo momento em que a área se torna positiva e o maior valor pelo momento em que a área pára de variar com o tamanho dos cristais. Desta forma, essas informações podem ser utilizadas para se obter o valor máximo, de um certo tamanho de cristais, no cristalizador. A Figura 5.17 mostra o comportamento da área cumulativa total dos cristais com o tempo.

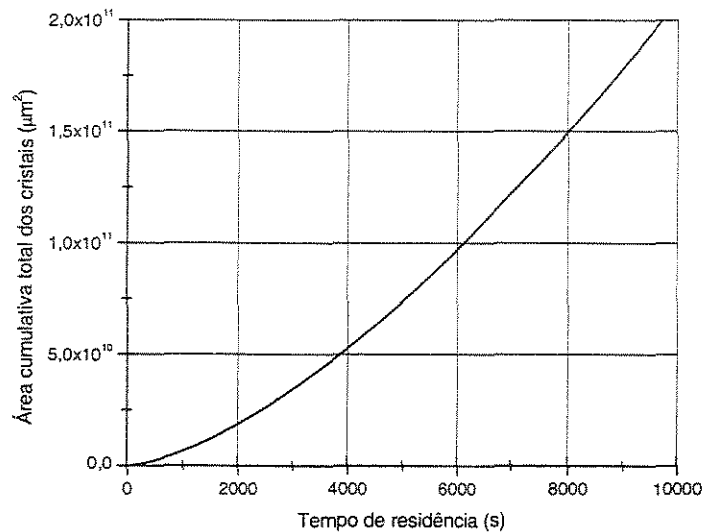


Figura 5.17 Área cumulativa total dos cristais versus tempo de residência

Observa-se que a área cumulativa total dos cristais possui um comportamento parabólico e que maiores tempos de residência levam a uma maior área total cumulativa dos cristais, conforme esperado.

O terceiro momento representa fisicamente a massa de partículas com tamanho entre zero e L , e é dado por:

$$W = \alpha \cdot \rho \int_0^L n^0 L^3 \exp\left(\frac{-L}{G \cdot \tau}\right) dL \quad 5.24$$

onde α é o fator de forma do volume e ρ a densidade do cristal. Após integração, a expressão anterior resulta em:

$$W = n^0 \alpha . p . G . \tau \left\{ 6 (G . \tau)^3 - 6 (G . \tau)^3 \exp \left(- \frac{L}{G . \tau} \right) - 6 L (G . \tau)^2 \exp \left(- \frac{L}{G . \tau} \right) - 3 L^2 (G . \tau) \exp \left(- \frac{L}{G . \tau} \right) - L^3 \exp \left(- \frac{L}{G . \tau} \right) \right\} \quad 5.25$$

Integrando-se de $L \rightarrow \infty$, e substituindo-se a expressão da velocidade de crescimento dos cristais (G), obtém-se a massa total dos cristais como abaixo.

$$W_T = 6 . n^0 . \alpha . p . \left[0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \sqrt{\tau} \right]^4 \quad 5.26$$

A distribuição das frações das massas é dada por:

$$\frac{W}{W_T} = 1 - \left(1 + X + \frac{1}{2} X^2 + \frac{1}{6} X^3 \right) \exp(-X) \quad 5.27$$

com $X = \frac{L}{G . \tau}$ e G dado conforme anteriormente.

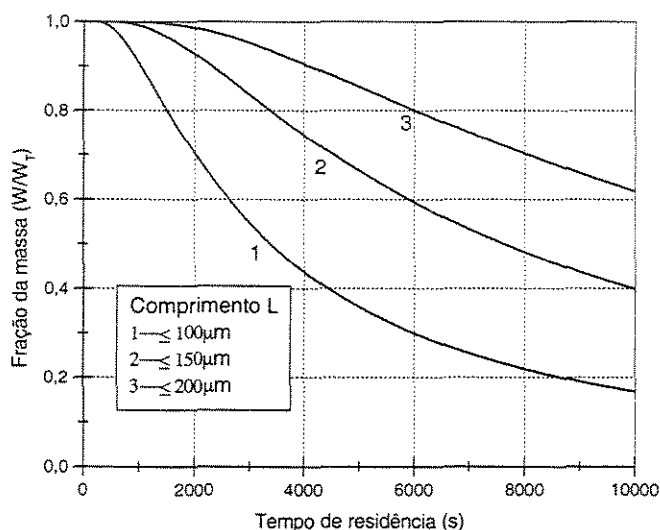


Figura 5.18 Fração das massas dos cristais versus tempo de residência

A Figura 5.18 mostra que o comportamento da distribuição das frações das massas dos cristais possuem o mesmo comportamento da distribuição das frações dos comprimentos e das frações das áreas dos cristais. Também, observa-se que os maiores comprimentos surgem em um tempo maior no interior do cristalizador e, desta forma, as curvas só se diferenciam após um certo tempo de residência. Por exemplo, cristais menores que 200 μm, só surgem depois de um certo tempo que os cristais menores que 100 μm tenham surgido.

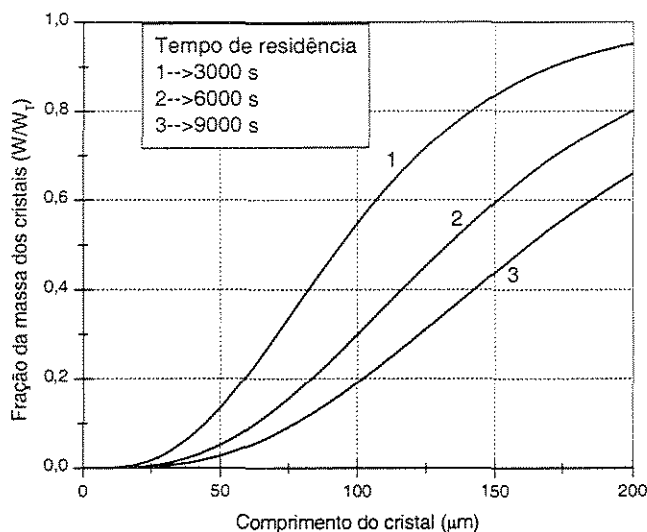


Figura 5.19 Fração da massa dos cristais versus comprimento do cristal

A Figura 5.19 mostra que, para comprimentos de cristais pequenos (abaixo de $20\mu m$), a distribuição da fração de massa é zero. Por outro lado, a distribuição da fração de massa para um tempo de residência menor, atinge um valor máximo em um comprimento menor do que a distribuição de massa para um tempo de residência maior. Isto é justificado pelo fato de que cristalizadores com maiores tempos de residência atingem o valor máximo a maiores valores no comprimento do cristal. Deve ser notado que o gráfico anterior possui um comportamento qualitativo semelhante ao apresentado por Randolph e Larson (1971). Na Figura 5.20 foi utilizado um valor de densidade de núcleos igual a $325,215 \times 10^{-9}$ partículas/ μm^4 .

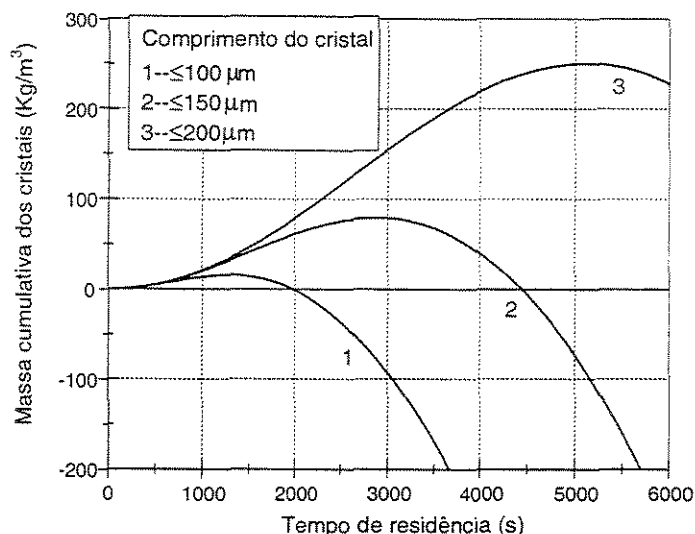


Figura 5.20 Massa cumulativa dos cristais versus tempo de residência

Observa-se que a massa cumulativa para cristais de tamanho pequeno é muito pequena se comparada com os cristais maiores, para uma dada cinética de crescimento. A massa cumulativa atinge um máximo e depois decresce, e esses máximos serão maiores quanto maiores forem o tamanho do cristal e o tempo de residência. Este fato está de acordo com o comportamento físico dos cristais, pois, os mesmos crescem saindo da faixa de tamanho e fazendo com que sua massa diminua. Este comportamento oscilatório é interessante, pois, está sendo levado em consideração o tempo de residência em estado estacionário. O fato importante desse resultado é que ele permite saber qual o melhor tempo de residência para uma determinada faixa de tamanho de cristal. Este fato permite otimizar a vazão e/ou o volume do cristalizador para um determinado tamanho do cristal. Comportamento oscilatório em cristalizadores MSMPR é muito comum na literatura (Randolph e Larson, 1962; Nyvlt e Mullin, 1970; Yu e Douglas, 1975 ; Jerauld et al., 1983).

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram a massa cumulativa dos cristais versus o comprimento do cristal para pequenos e grandes tempos de residência.

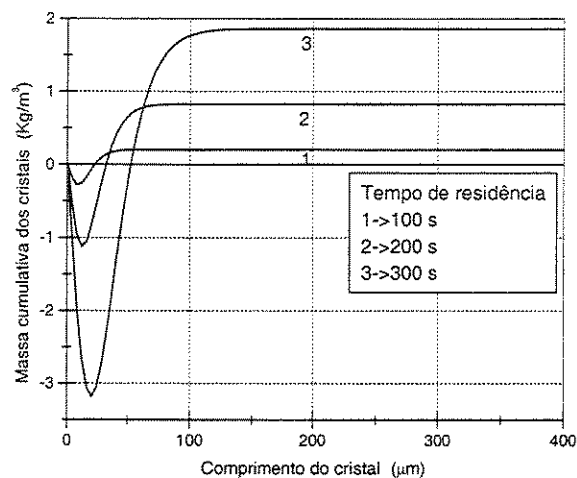


Figura 5.21 Massa cumulativa dos cristais versus comprimento do cristal para pequenos tempos de residência

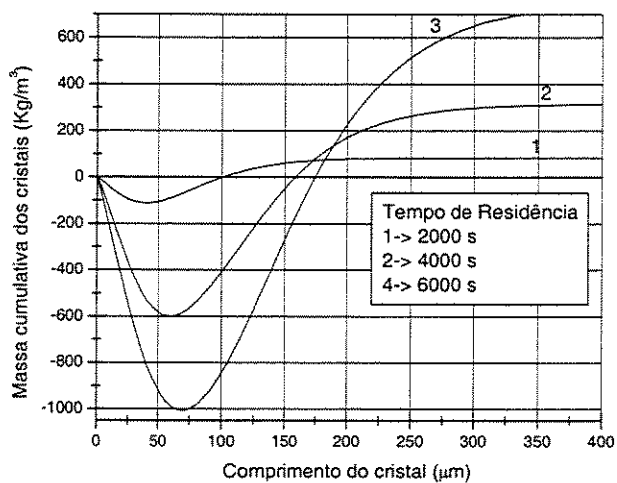


Figura 5.22 Massa cumulativa dos cristais versus comprimento do cristal

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram que maiores tempos de residência levam a maiores massas cumulativas. Da mesma forma que as áreas cumulativas, as massas cumulativas só passam a existir com significado físico (assume valor maior que zero) a partir de um determinado comprimento de cristal e que, quanto maior for o tempo de residência, maior será o comprimento em que a área cumulativa começa a assumir valor maior que zero. Este comportamento é consistente com o fato de que, para cada tempo de residência, apenas uma faixa de comprimento existe no cristalizador. Conforme esperado, maiores tempos de residência levam a maiores valores para a massa cumulativa máxima no cristalizador.

A Figura 5.23 mostra a massa cumulativa total dos cristais versus tempo de residência.

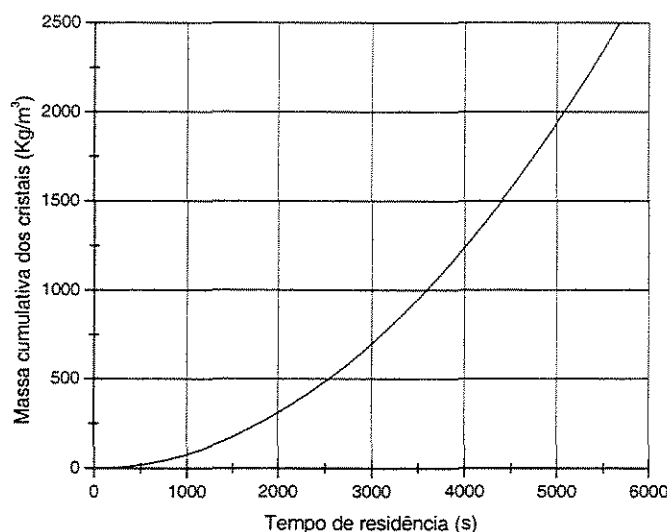


Figura 5.23 Massa cumulativa total dos cristais versus tempo de residência

Verifica-se, o comportamento da distribuição da massa cumulativa com o tempo de residência é parabólico. A massa cumulativa total dos cristais leva um certo tempo para começar a existir. Este tempo será função da velocidade de

cristalização da substância em questão, e que para uma cinética de crescimento rápida esse tempo será curto.

5.4 Tamanho Dominante do Cristal

A massa de cristal dW num dado intervalo de tamanho dL é dada por:

$$dW = n \cdot \alpha \cdot \rho \cdot L^3 dL \quad 5.28$$

assim, a fração de massa nesse intervalo de tamanho é :

$$\frac{dW}{W_T dL} = \frac{\frac{dW}{W_T}}{dL} = \frac{n L^3}{6n^0 (G \cdot \tau)^4} \quad 5.30$$

Substituindo-se a equação da densidade de distribuição dos tamanhos do cristal na equação (5.30), e fazendo-se $dW/W_T = dW_1$ obtém-se a seguinte expressão (Mullin, 1972):

$$\frac{dW_1(L)}{dL} = \frac{\exp\left(\frac{-L}{G \cdot \tau}\right) \cdot L^3}{6(G \cdot \tau)^4} \quad 5.31$$

O valor máximo da distribuição diferencial de massa ocorre num tamanho de cristal denominado de tamanho dominante. O mesmo é dado por:

$$6.(G.\tau)^4 \frac{d}{dL} \left(\frac{dW_1}{dL} \right) = 3L^2 \exp\left(\frac{-L}{G.\tau}\right) - \frac{L^3}{G.\tau} \exp\left(\frac{-L}{G.\tau}\right) = 0 \quad 5.32$$

que apresenta como resultado a seguinte expressão:

$$L_D = 3(G.\tau) \quad 5.33$$

Substituindo-se o valor da velocidade de crescimento do cristal (G) na expressão anterior, obtém-se a seguinte equação:

$$L_D = 1.693 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \sqrt{\tau} \quad 5.34$$

As Figuras 5.24 e 5.25, que são mostradas nas páginas seguintes, apresentam a distribuição diferencial de massa em função do comprimento do cristal e do tempo de residência.

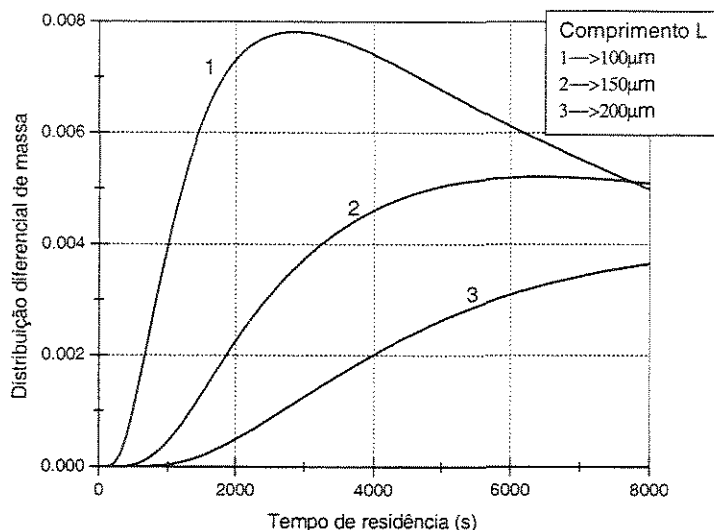


Figura 5.25 Distribuição diferencial de massa versus Tempo de residência

Verifica-se que a distribuição diferencial de massa possui um valor máximo maior para comprimento de cristal menor e à medida que o tempo de residência aumenta, esse valor tende a diminuir. Isto está associado ao fato de que os cristais menores surgem primeiro no cristalizador; desta forma, para pequenos tempos de residência, numa determinada cinética de crescimento, o cristalizador será rico em cristais pequenos. À medida que o tempo de residência aumenta, cristais maiores passam a existir. A Figura 5.26 mostra o comportamento entre o tamanho dominante e o tempo de residência.

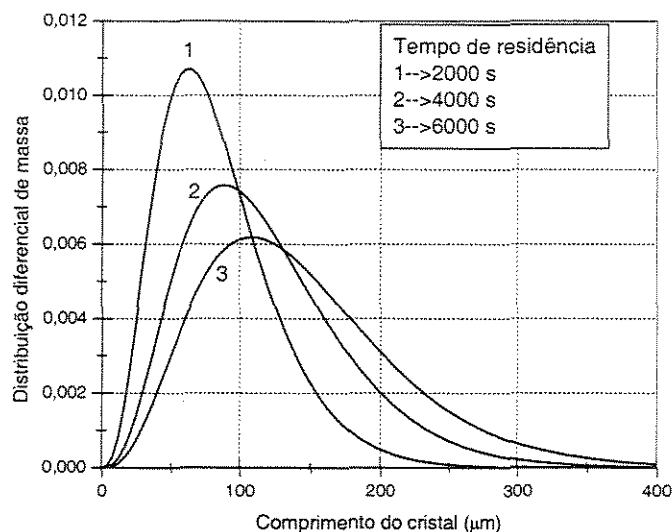


Figura 5.24 Distribuição diferencial de massa versus Comprimento do cristal

A distribuição diferencial da massa representa a fração da massa do cristal num determinado comprimento, em relação à massa total de cristal no cristalizador. Observa-se, da Figura 5.24, que a mesma é mais concentrada para tempos de residência menores e à medida que o tempo de residência aumenta, a mesma tende a se espalhar ao longo do comprimento dos cristais. Isto é explicado pelo fato de que, para tempos de residência maiores, um maior número de cristais com tamanhos grandes passam a existir. Desse modo, a distribuição diferencial de massa se torna mais achatada, fazendo com que o valor máximo atingido diminua à medida que o tempo de residência aumenta.

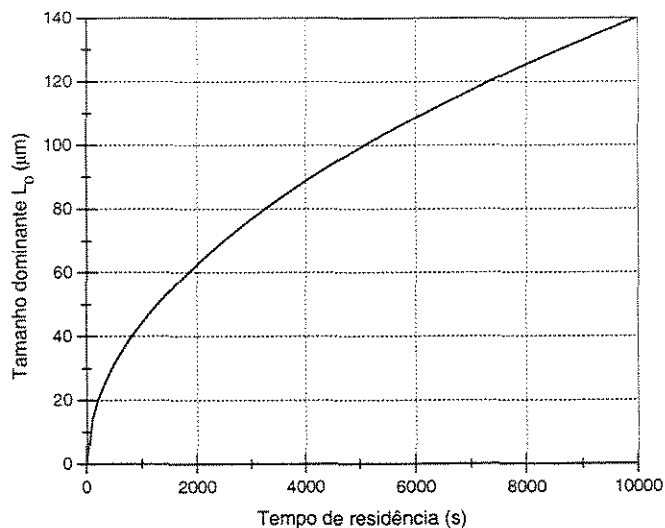


Figura 5.26 Tamanho dominante versus tempo de residência

Da Figura 5.26, observa-se que quanto maior for o tempo de residência, maior será o tamanho dominante dos cristais.

De tudo o que foi exposto até aqui, verifica-se que o modelo desenvolvido na presente tese de doutorado está coerente com o comportamento esperado para um cristalizador MSMPR, apresentando resultados que possibilitam de uma forma rápida e segura avaliar se um determinado tempo de residência é compatível para uma determinada faixa de cristais.

5.5 Conclusão

Um modelo dinâmico para o crescimento do cristal foi desenvolvido e aplicado ao estudo de um cristalizador contínuo tipo MSMR em regime estacionário. Os seguintes resultados foram observados:

- número de cristais no cristalizador aumenta com o aumento do tempo de residência, para um mesmo comprimento dos cristais, e diminui com o aumento do comprimento dos cristais;
- cristais com tamanhos menores possuem maiores densidades de população;
- as frações de distribuição do número de cristais, comprimento dos cristais, área dos cristais e massa dos cristais possuem comportamento, em relação ao tempo de residência e comprimento dos cristais, semelhantes;
- o número total dos cristais aumenta com o aumento do tempo de residência para um mesmo comprimento dos cristais, até um certo valor máximo. Quando este valor é atingido, o número total dos cristais mantém-se constante, pois o valor da exponencial aproxima-se da unidade;
- o comprimento cumulativo dos cristais aumenta com o aumento do tempo de residência e com o aumento do comprimento do cristal. À medida em que é aumentado o comprimento do cristal, o comprimento cumulativo atinge um valor máximo e mantém-se constante nesse valor;
- a área cumulativa dos cristais, para um determinado comprimento do cristal, em função do tempo de residência, atinge um valor máximo, diminuindo, em seguida, para um valor menor;
- a área cumulativa dos cristais, inicialmente, diminui com o aumento do comprimento do mesmo e, em seguida, aumenta até atingir um valor máximo;
- a massa cumulativa para cristais de tamanho pequeno é muito pequena se comparada com cristais maiores, para uma dada cinética de crescimento. A massa cumulativa atinge um valor máximo para um determinado comprimento do cristal, e depois decresce em função do tempo de residência;

- a massa cumulativa possui um comportamento oscilatório em função do tempo de residência;
- a distribuição diferencial de massa é mais concentrada para tempos de residência menores e à medida que o tempo de residência aumenta, a mesma tende a se espalhar ao longo do comprimento dos cristais. Seu valor máximo é diminuído à medida que o tempo de residência é aumentado ;
- A distribuição diferencial de massa possui um valor máximo maior para comprimento de cristal menor e, à medida que o tempo de residência aumenta, esse valor tende a diminuir.

5.6 Formulação e Resolução do Problema Dinâmico para Distribuição dos Tamanhos dos Cristais em um Cristalizador CMSMPR.

Considere-se um cristalizador com alimentação contínua de volume V . Em geral, pode-se assumir que, sementes de cristais estão presentes na corrente de alimentação, no presente modelo este fato não é considerado. Além disso, considera-se que crescimento e a nucleação estão ocorrendo no volume (V) devido à supersaturação. A supersaturação poderá ser gerada por reação química, evaporação ou resfriamento. A formulação, a seguir, está considerando que a supersaturação é gerada por resfriamento, no entanto, o modelo poderá ser aplicado a cristalizadores com outras formas de se gerar a supersaturação.

Cristalizadores CMSMPR são amplamente utilizados em laboratório e em escala industrial. As restrições e condições que permitem este tipo de operação são relativamente fáceis de se atingir. Tais cristalizadores são considerados perfeitamente agitados, isto é, em qualquer elemento de volume arbitrário no cristalizador, assume-se uma distribuição uniforme e contínua dos tamanhos das partículas. Além disso, estes cristalizadores não possuem classificação de produtos na retirada. Isso significa que a distribuição dos tamanhos das partículas é a mesma que ocorre no volume, V , do cristalizador.

Assume-se, também, que a quebra dos cristais é negligenciável, ou seja, os cristais saem ou entram em uma determinada faixa de tamanho apenas por crescimento. Considera-se, também, que o crescimento dos cristais é independente do comprimento L .

É comum cristais de diferentes tamanhos possuírem a mesma forma. Neste caso, o cristal poderá ser representado por uma dimensão característica, usualmente a Segunda Maior Dimensão.

Inicia-se, agora, o desenvolvimento do modelo que representa o comportamento dinâmico do cristalizador descrito acima. Assume-se que a temperatura, pressão e volume do sistema são fixos. Essas restrições asseguram que a concentração de saturação do licor “mãe” também é fixa.

O balanço de população para uma determinada faixa de tamanho ΔL para um intervalo de tempo Δt é dado por: Acúmulo = Entrada - Saída ou:

$$V\Delta n\Delta L = (Q_i \bar{n}_i \Delta L \Delta t + V n_1 G_1 \Delta t) - (Q_o \bar{n} \Delta L \Delta t + V n_2 G_2 \Delta t) \quad 5.35$$

Rearranjando-se e dividindo-se por ΔL e Δt e tomando-se o limite para zero, tem-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G.n)}{\partial L} + \frac{Q_o}{V} n - \frac{Q_i}{V} n_i = 0 \quad 5.36$$

Para sistemas que não possuem cristais na alimentação, n_i é zero. Como a velocidade de crescimento dos cristais é independente do tamanho, a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G.n)}{\partial L} + \frac{Q_o}{V} n = 0 \quad 5.37$$

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{G.\partial(n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} \quad 5.38$$

onde τ é o tempo de residência do cristalizador. O mesmo pode ser função do tempo se a alimentação for variável. Em geral, ele é constante. A velocidade de crescimento do cristal, G , é uma função do tempo, e é dada por:

$$G = 0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{t} \sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \quad 5.39$$

admitindo-se:

$$K = 0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \quad 5.40$$

a velocidade, G , torna-se :

$$G = \frac{K}{\sqrt{t}} \quad 5.41$$

Dessa forma, a equação transiente para a distribuição dos tamanhos dos cristais fica da seguinte forma:

$$\frac{\partial(n)}{\partial L} + \frac{\sqrt{t}}{K} \frac{n}{\tau} = \frac{-\sqrt{t}}{K} \frac{\partial n}{\partial t} \quad 5.42$$

$$L = 0 \quad n = n^0$$

É interessante ressaltar que a condição de fronteira é equivalente à condição inicial, pois, em ambos os casos, a densidade de distribuição dos cristais é igual à densidade de nucleação.

A seguinte notação é seguida:

$n \rightarrow$ densidade de população dos cristais;

$n^0 \rightarrow$ densidade de população dos núcleos;

$L \rightarrow$ comprimento do cristal numa faixa de tamanhos;

$K \rightarrow$ constante de velocidade de crescimento dos cristais;

$\tau \rightarrow$ tempo de residência (V/Q).

fazendo-se :

$$a_1 = \frac{1}{K \cdot \tau} \quad 5.43$$

e

$$a_2 = \frac{1}{K} \quad 5.44$$

então,

$$\frac{\partial n}{\partial L} + a_1 \sqrt{t} \cdot n = -a_2 \sqrt{t} \frac{\partial n}{\partial t} \quad 5.45$$

$$L = 0 \quad n = n^0$$

As seguintes variáveis adimensionais são definidas:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{L}{L_0} \\ y &= \frac{n}{n_0^0} \\ \theta &= \frac{t}{\tau} \end{aligned} \right\} \quad 5.46$$

onde :

$L_0 \rightarrow$ Comprimento de um cristal padrão no estado de referência.

$n_0^0 \rightarrow$ Densidade de população de núcleos no estado de referência

$\tau \rightarrow$ Tempo de residência

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial x} &= \frac{\partial y}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial L} \cdot \frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial L} \cdot \frac{L_0}{n_0^0} \\ \frac{\partial y}{\partial \theta} &= \frac{\partial y}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial \theta} = \frac{\partial n}{\partial t} \cdot \frac{\tau}{n_0^0} \end{aligned} \right\} \quad 5.47$$

Substituindo-se esses valores na equação (5.45), obtém-se a seguinte expressão do modelo dinâmico do cristalizador:

$$\frac{n_o^0}{L_0} \frac{\partial y}{\partial x} + a_1 \sqrt{\theta \cdot \tau} \cdot n_o^0 \cdot y = -a_2 \sqrt{\theta \cdot \tau} \frac{n_o^0}{\tau} \frac{\partial y}{\partial \theta} \quad 5.48$$

$$x = 0 \quad y = 1$$

Após simplificação, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{\partial y}{\partial x} + L_0 a_1 \sqrt{\tau} \sqrt{\theta} \cdot y = -L_0 a_2 \frac{\sqrt{\theta}}{\sqrt{\tau}} \frac{\partial y}{\partial \theta} \quad 5.49$$

$$x = 0 \quad y = 1$$

Adotando-se :

$$\left. \begin{aligned} b_1 &= L_0 a_1 \sqrt{\tau} \\ b_2 &= L_0 \frac{a_2}{\sqrt{\tau}} \end{aligned} \right\} \quad 5.50$$

a equação (5.49) torna-se

$$\frac{\partial y}{\partial x} + b_1 \sqrt{\theta} \cdot y = -b_2 \sqrt{\theta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \theta} \quad 5.51$$

$$x = 0 \quad y = 1$$

Esta condição de contorno está assumindo que a densidade de população dos núcleos no estado estacionário é igual à densidade inicial dos núcleos. Esta hipótese é bastante razoável para um cristalizador contínuo (CMSMPR), no qual a nucleação é pouco sensível a pequenas variações na supersaturação.

Aplicando o método das curvas características ou utilizando-se o Maple-VII, obtém-se a seguinte solução geral para a equação anterior:

$$y(x, \theta) = F(x, \theta) \cdot \frac{(b_2 x - 2\sqrt{\theta})}{b_2} \exp\left(-\frac{b_1 \theta}{b_2}\right) \quad 5.52$$

Sabendo-se que $b_1=b_2$ e aplicando-se a condição de contorno, obtém-se a solução do problema, que é dada por:

$$y(x, \theta) = \frac{1}{2\sqrt{\theta}} \frac{(2\sqrt{\theta} - b_2 x)}{b_2} \quad 5.53$$

As seguintes condições serão usadas para cálculos dos perfis das figuras a seguir : $L_0=150 \times 10^{-6}$ m; $C_0=4,18 \text{ kmol/m}^3$; $D=0,32 \times 10^{-9}$ m²/s; $C_t=26,13 \text{ kmol/m}^3$; $C_{as}=2,64 \text{ kmol/m}^3$; $C_{ass}=2,84 \text{ kmol/m}^3$; $C_t=26,13 \text{ kmol/m}^3$; $k=4,134 \times 10^{-6} \text{ m/s}^{1/2}$. Tais valores são os mesmos assumidos nos gráficos anteriores, refletindo condições de saturação de sacarose.

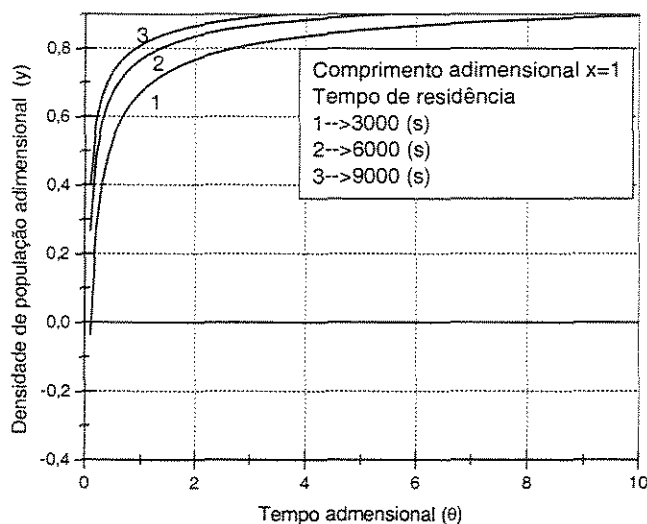


Figura-5.27 Densidade de população adimensional versus Tempo adimensional

Um tempo de residência maior leva a um valor da densidade de população adimensional final maior. Deve ser notado que o Figura 5.27 representa sistemas em que a densidade de núcleos não varia com uma pequena variação na supersaturação. O comportamento da figura concorda qualitativamente com algumas da figuras apresentada por Nyvlt e Mullin (1970).

Há sistemas em que a nucleação é muito sensível à supersaturação e, desse modo, no início do processo de cristalização, um grande número de núcleos são formados. Isto diminui a supersaturação, a retirada dos cristais via fluxo faz com que o número de cristais também diminua. A diminuição do número de cristais faz com que, posteriormente, a supersaturação volte a aumentar e todo o ciclo se repita. O resultado dessa seqüência de eventos é mostrado em Nyvlt and Mullin (1970). Diante do exposto acima, é razoável assumir que a seguinte condição de contorno seja satisfeita (a nucleação possui uma alta ordem, ou seja um grande valor para m , Myerson, 1992):

$$y(0, \theta) = \text{abs}(\sin(K_1 \theta)) \quad 5.53$$

onde K_1 é a constante de freqüência de oscilação, a qual deve ser medida experimentalmente. Aplicando-se a condição de contorno (equação 5.53) na equação (5.52), obtém-se a solução do problema oscilatório dado por:

$$y(x, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\theta}} \frac{(2\sqrt{\theta} - b_2 x) \text{abs}(\sin(K_1 \theta))}{b_2} \quad 5.54$$

Será traçado o gráfico da equação anterior, Figura 5.28, com os mesmos valores definidos acima, e com $K_1=2$.

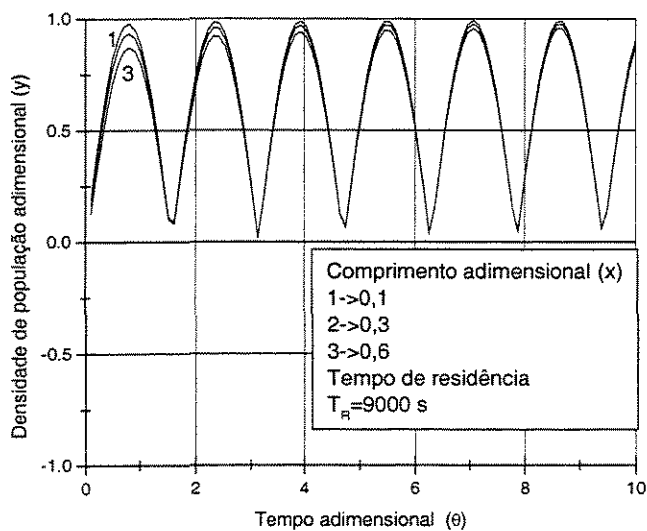


Figura-5.28 Densidade de população adimensional versus Tempo adimensional para comprimentos adimensionais $X=0,1;0,3;0,6$

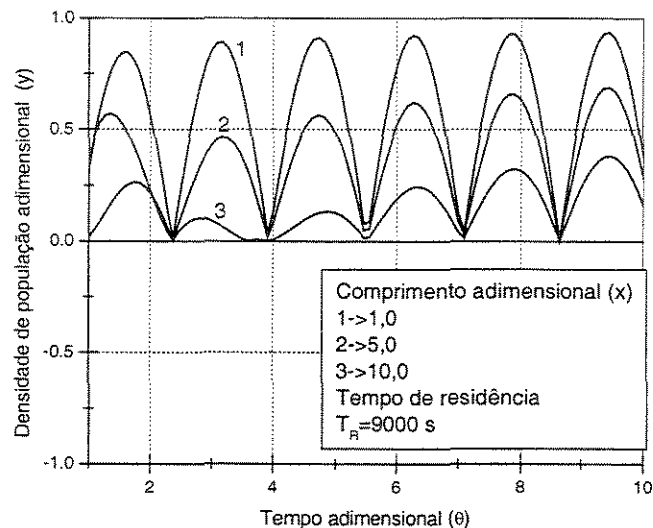


Figura-5.29 Densidade de população adimensional versus tempo adimensional para comprimentos adimensionais $X=1,0;5,0;10,0$

Um fato interessante apresentado nas Figuras 5.28 e 5.29 é o amortecimento da oscilação, à medida que o tamanho adimensional do cristal é aumentado. Este fato está de acordo com o comportamento oscilatório do cristalizador que é muito pronunciado no início da cristalização e, em muitos casos, é amortecido pelo crescimento do cristal (Mullin,1972). Isto significa que, sob certas condições, o estado estacionário amortecido é atingido. Em geral, a estabilidade do sistema de cristalização aumenta com o aumento do tamanho dos cristais e da densidade do magma e com a diminuição na retirada dos cristais do cristalizador, ou seja, aumento do tempo de residência. Vale apenas salientar que, para este tipo de sistema, uma variável importante é a frequência de oscilação e a mesma deve ser medida experimentalmente.

Há sistemas que apresentam períodos com amortecimento independente do tamanho dos cristais e, neste caso, a seguinte condição deverá ser satisfeita:

$$y(0, \theta) = \text{abs}(\sin(K_2 / \theta)) \cdot \exp(-K_3 \theta) \quad 5.55$$

onde K_2 e K_3 são a frequência de oscilação e amortecimento que devem ser medidas experimentalmente. Como anteriormente, aplica-se a condição de contorno (equação 5.55) à equação (5.52) e obtém-se a seguinte equação:

$$y(x, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\theta}} \frac{(2\sqrt{\theta} - b_2 x) \sin(K_1 / \theta) \exp(-K_2 \theta)}{b_2} \quad 5.56$$

A figura seguinte contém os mesmos valores definidos anteriormente e os valores de K_1 e K_2 serão respectivamente 2 e 0.5

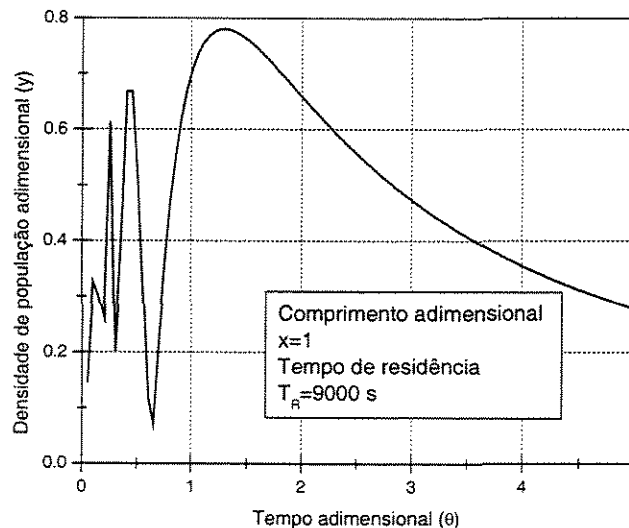


Figura-5.30 Densidade de população adimensional versus tempo adimensional com amortecimento

O comportamento da Figura 5.30 concorda qualitativamente com os dados experimentais apresentados por Nyvlt e Mullin (1970). Observa-se que para tempos longos, o cristalizador atinge um estado estacionário amortecido. Em alguns sistemas, este fato não ocorre.

5.7 Conclusão

Um modelo dinâmico para a distribuição dos tamanhos dos cristais foi resolvido utilizando-se uma expressão para a velocidade de crescimentos dos cristais, obtida da abordagem do problema de Stefan. Os seguintes resultados foram observados:

- cristalizadores contínuos podem exibir comportamento periódico;
- esse comportamento periódico, normalmente, é muito pronunciado no início da cristalização e, em muitos casos, as oscilações são amortecidas;
- esses períodos, que podem ser longos em muitos casos, depende da supersaturação e da quantidade de produto retirado do cristalizador (tempo de residência) ;
- a estabilidade do cristalizador aumenta com o aumento do comprimento linear do cristal e com a diminuição da ordem de nucleação (frequência de oscilação).

Capítulo 6.0 DESENVOLVIMENTO DE UM PROGRAMA PARA PROCESSO DE CRIOCONCENTRAÇÃO

6.1 Processo de Crioconcentração

O processo de crioconcentração consiste em cristalizar a água de uma solução pelo resfriamento, ou seja, precipita-se a água da solução aumentando-se a concentração de soluto no sistema. No presente trabalho, foi desenvolvido um modelo matemático para a velocidade de crescimento do cristal, centrado no efeito da transferência de massa do processo de cristalização. Essa expressão juntamente com a expressão do terceiro momento será utilizada para se deduzir a equação do balanço de massa no cristalizador MSMPR, o qual é operado a temperatura constante. Todas as hipóteses feitas nos capítulos 4 e 5 são válidas aqui. Conforme resultados apresentados, a velocidade de crescimento do cristal é dada por:

$$G = 0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{t} \sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \quad 6.1$$

Por outro lado, o terceiro momento representa fisicamente a massa de partículas com tamanho entre zero e L que cristalizaram. O mesmo é dado por:

$$W = \alpha \cdot \rho \int_0^L n^0 L^3 \exp\left(\frac{-L}{G \cdot \tau}\right) dL \quad 6.2$$

onde α é o fator de forma volumétrico e ρ é a densidade do cristal. Integrando-se a expressão acima, obtém-se a seguinte relação:

$$W = n^0 \alpha \rho G \tau \left\{ 6(G\tau)^3 - 6(G\tau)^3 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) - 6L(G\tau)^2 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) - 3L^2(G\tau) \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) - L^3 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \right\} \quad 6.3$$

Fazendo-se $L \rightarrow \infty$, obtém-se a seguinte expressão para a massa total do cristal que cristalizou:

$$W_T = n^0 \alpha \rho (G\tau)^4 \quad 6.4$$

Substituindo-se a equação (6.1) na equação (6.4) tem-se a seguinte expressão para a massa total que cristalizou:

$$W_T = 6.n^0 \alpha \rho \left[0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \sqrt{\tau} \right]^4 \quad 6.5$$

Para se determinar o brix final do suco ou mistura a crioconcentrar, faz-se o balanço de massa no cristalizador. A expressão resultante é dada conforme abaixo:

$$\text{Brixfinal} = \frac{m_i}{C_i P_m - W_i} \quad 6.7$$

Onde m_i é a massa inicial de soluto e P_m o peso molecular médio da mistura. Substituindo-se a equação (6.5) na equação (6.6) obtém-se a seguinte expressão :

$$\text{Brixfinal} = \frac{m_i}{C_i P m - 6.n^0 \alpha.p. \left[0,5643 \frac{\sqrt{D_{AB}}}{\sqrt{\frac{C_0^2}{C_T^2} (C_{ass} - C_T)^2}} (C_{ass} - C_{as}) \sqrt{\tau} \right]^4} \quad 6.8$$

As equações (6.5) e (6.7) foram utilizadas no desenvolvimento do programa Criocon V 1.0 (Silva et. al.,2003). Para efeito de simulação, o suco foi aproximado por uma mistura de água em açúcar, com as propriedades conforme janela de entrada de dados do programa Cricon V.1.0 A figura seguinte dá a quantidade de massa de água cristalizada versus tempo de residência.

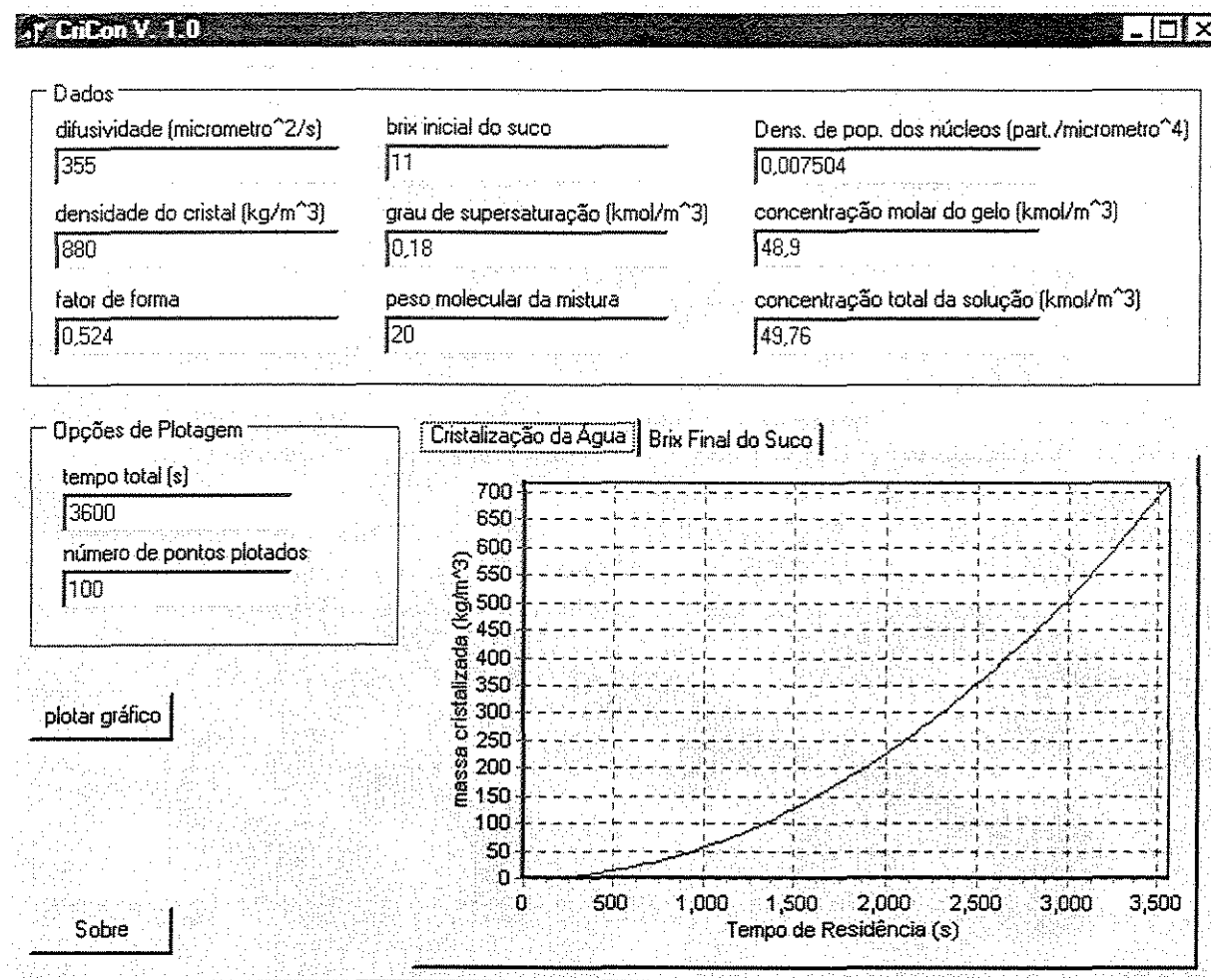


Figura-6.1 Massa de água cristalizada em função do tempo de residência

Conforme observado na Figura 6.1, a água cristalizada da solução possui um comportamento hiperbólico com o tempo de residência. Desta forma, a concentração do suco irá aumentar com a cristalização da água. A Figura 2 mostra o comportamento do brix final em função do tempo de residência no cristalizador.

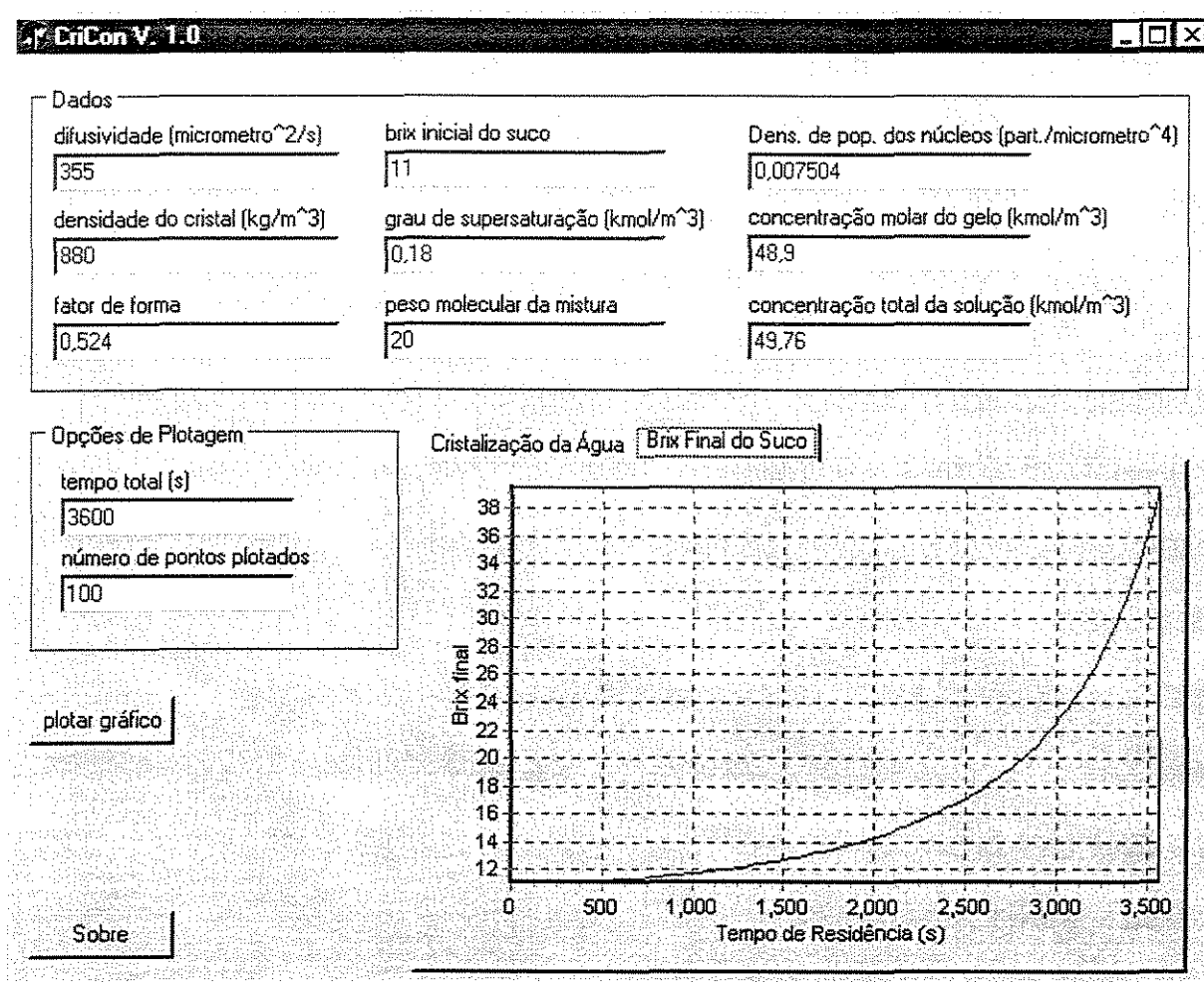


Figura-6.2 Brix final do suco em função do tempo de residência

Conforme esperado, verifica-se da Figura-6.2, que o aumento do tempo de residência aumenta o brix final do suco. Para simulação de uma planta real, os dados de difusividade e densidade de população de núcleos devem ser ajustados nas equações (6.5) e (6.7).

6.2 Código fonte em Delphi

```
Unit UPrincipal;

Interface

Uses

  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, ExtCtrls, TeeProcs, TeEngine, Chart, ComCtrls, StdCtrls, Series,
  LMDCustomComponent,      LMDWndProcComponent,      LMDCustomFormFill,
  LMDFormFill,
  LMDCustomControl, LMDCustomPanel, LMDCustomBevelPanel,
  LMDCustomParentPanel, LMDCustomGroupBox, LMDGroupBox, LMDFormStyler;

Type Dinam = array of double;
  Estat = array[1..10] of double;

Type
  TFPrincipal = class(TForm)
    GroupBox1: TGroupBox;
    LbAlfa: TLabeledEdit;
    LbDens: TLabeledEdit;
    LbN0: TLabeledEdit;
    LbD: TLabeledEdit;
    LbCo: TLabeledEdit;
    LbCi: TLabeledEdit;
    LbCt: TLabeledEdit;
```

```
LbGrauSupSat: TLabelEdit;  
LbPM: TLabelEdit;  
GroupBox2: TGroupBox;  
LbTempo: TLabelEdit;  
LbNumPontos: TLabelEdit;  
PageControl1: TPageControl;  
TabSheet1: TTabSheet;  
TabSheet2: TTabSheet;  
ChartCristal: TChart;  
ChartBrix: TChart;  
BtnPlotar: TButton;  
Scristal: TLineSeries;  
Sbrix: TLineSeries;  
Button1: TButton;  
Procedure BtnPlotarClick(Sender: TObject);  
Procedure Button1Click(Sender: TObject);  
Procedure FormCreate(Sender: TObject);  
  
Private  
    { Private declarations }  
  
public  
    { Public declarations }  
  
end;  
  
var
```

```

Fprincipal: TFPrincipal;

Procedure criocon (var Npts: Integer;

        BrixFinal: dinam;  var DATUM: Estat;

        WT: dinam;

        T: dinam); stdcall;

        external 'crio.dll';

implementation

uses USobre;

{$R *.dfm}

procedure TFPrincipal.BtnPlotarClick(Sender: TObject);

var

DATUM : Estat; //array [1..10] of double;

T : dinam;

BrixFinal : dinam;

WT : dinam;

i,Npts:integer;

begin

    DATUM[1]:=StrToFloat(LbAlfa.Text);

    DATUM[2]:=StrToFloat(LbDens.Text);

    DATUM[3]:=StrToFloat(LbN0.Text);

    DATUM[4]:=StrToFloat(LbD.Text);

    DATUM[5]:=StrToFloat(LbGrauSupSat.Text);

    DATUM[6]:=StrToFloat(LbCo.Text);
    
```

```
DATUM[7]:=StrToFloat(LbCi.Text);  
DATUM[8]:=StrToFloat(LbCt.Text);  
DATUM[9]:=StrToFloat(LbPM.Text);  
DATUM[10]:=StrToFloat(LbTempo.Text);  
Npts:=StrToInt(LbNumPontos.Text);  
SetLength(T,Npts);  
SetLength(WT,Npts);  
SetLength(BrixFinal,Npts);  
Criocon(Npts,BrixFinal,DATUM,WT,T);  
Scristal.Clear;  
Sbrix.Clear;  
For i := 0 to Npts-1 do  
Begin  
    Scristal.AddXY(T[i],WT[i]);  
End;  
For i := 0 to Npts-1 do  
Begin  
    Sbrix.AddXY(T[i],BrixFinal[i]);  
End;  
End;  
Procedure TFPrincipal.Button1Click(Sender: TObject);  
Begin  
    Fsobre.ShowModal;
```

```

End;

Procedure TFPPrincipal.FormCreate(Sender: TObject);

Begin
    DecimalSeparator:='.';
End;

End.

Subroutine criocon(Npts,BrixFinal,DATUM,WT,T)

!Dec$ Attributes DLLExport, Alias:'criocon' :: criocon

    call massacristal(Npts,WT,T,DATUM)
    call brixfim(Npts,BrixFinal,T,DATUM)
    return
endsubroutine

subroutine massacristal(Npts,WT,T,DATUM)

implicit none

Integer    :: Npts,i
Real*8     :: T(Npts)
Real*8     :: WT(Npts)
Real*8     :: DATUM(10)
Real*8     :: mi,Ct,Pm,alfa,dens,n0,D,deltaC,Co

Alfa  = Datum(1)
Dens  = Datum(2)
n0    = Datum(3)

```

```
D      = Datum(4)
DeltaC = Datum(5)
Co      = Datum(6)
Mi      = Datum(7)
Ct      = Datum(8)
PM      = Datum(9)
T(1)=0.0d0
Do i=2,Npts
T(i)=T(i-1)+Datum(10)/Npts
EndDo
Do i=1,Npts
WT(i)  = 0.6085439550d0*alfa*dens*n0*D*D*DeltaC**4*T(i)*T(i)*Ct**4/(Co**4*(Ct-
10*DeltaC)**4)
EndDo
Return
Endsubroutine
```

7.0 CONCLUSÃO GERAL, SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO E PUBLICAÇÕES OBTIDAS E SUBMETIDAS

7.1 Conclusão Geral

Cristalização é um processo de separação empregado para produzir uma grande variedade de materiais. O crescimento do cristal e sua forma tem sido objeto de pesquisa há muito tempo. Apesar de todo esse interesse, a cristalização ainda se mantém como um processo pouco entendido, não existindo um modelo geral para se descrever o crescimento do cristal. No presente trabalho, um modelo matemático, via problema de Stefan, para o crescimento do cristal, em solução com alta viscosidade, Em função do tempo, grau de supersaturação e difusividade foi desenvolvido. Além disso, um estudo sobre a camada limite num sistema líquido sólido foi também apresentado. Esse modelo esta centrado no efeito da transferência de massa no processo de cristalização. Em seguida, esse modelo de crescimento foi aplicado na simulação de um cristalizador MSMPR e ao estudo do processo dinâmico para a distribuição dos tamanhos dos cristais. Os seguintes resultados foram observados:

- A penetração do gradiente de concentração é maior quando maior valor da difusividade;
- A velocidade de cristalização é muito grande nos momentos iniciais do processo, diminuindo rapidamente com o tempo;
- Observa-se que para baixos valores de supersaturação, a velocidade de crescimento dos cristais é linear com o grau de supersaturação;
- Um novo método para se determinar a difusividade em condições de cristalização foi apresentado;
- Observa-se que o coeficiente de transferência de massa é finito quando a camada limite tende a zero;
- O coeficiente de transferência de massa atinge um valor máximo, decresce e em seguida estabiliza num valor menor;

- O valor do coeficiente de transferência de massa diminui com o aumento da espessura da camada limite;
- Verifica-se que a espessura efetiva do filme varia num intervalo próximo ao determinado por Marc(1908,1909,1910).
- O número de cristais no cristalizador aumenta com o aumento do tempo de residência, para um mesmo comprimento dos cristais, e diminui com o aumento do comprimento dos cristais;
- Cristais com tamanhos menores possuem maiores densidades de população;
- As frações de distribuição do número de cristais, comprimento do cristais, área dos cristais e massa dos cristais possuem comportamento, em relação ao tempo de residência e comprimento dos cristais, semelhantes;
- O número total dos cristais aumenta com o aumento do tempo de residência, para um mesmo comprimento dos cristais, até um certo valor máximo. Quando este valor é atingido, o número total dos cristais mantém-se constante, pois o termo exponencial aproxima-se da unidade;
- O comprimento cumulativo dos cristais aumenta com o aumento do tempo de residência e com o aumento do comprimento do cristal. A medida que se aumenta o comprimento do cristal, o comprimento cumulativo atinge um valor máximo e mantém-se constante nesse valor para um dado tempo de residência;
- A área cumulativa dos cristais, para um determinado comprimento do cristal em função do tempo de residência, atinge um valor máximo, em seguida este valor diminui;
- A área cumulativa dos cristais, inicialmente, diminui com o aumento do comprimento do mesmo e, em seguida, aumenta até atingir um valor máximo;
- A massa cumulativa para cristais de tamanho pequeno é muito pequena se comparada com cristais maiores, para uma dada cinética de crescimento. A massa cumulativa atinge um valor máximo e depois decresce em função do tempo de residência e do comprimento do cristal;

- A massa cumulativa possui um comportamento oscilatório em função do tempo de residência;
- A distribuição diferencial de massa é mais concentrada para tempos de residência menores e a medida que o tempo de residência aumenta, a mesma tende a se espalhar ao longo do comprimento dos cristais. Seu valor máximo é diminuído à medida que o tempo de residência aumentada.;
- A distribuição diferencial de massa possui um valor máximo maior para comprimento de cristal menor e, à medida que o tempo de residência aumenta, esse valor tende a diminuir;
- Comportamento periódico, em cristalizadores contínuos, normalmente, é muito pronunciado no início da cristalização e, em muitos casos, as oscilações são amortecidas;
- Esses períodos, que podem ser longos em muitos casos, dependem da supersaturação e da quantidade de produto retirado do cristalizador (tempo de residência) e
- A estabilidade do cristalizador aumenta com o aumento do comprimento linear do cristal e com a diminuição da ordem de nucleação (frequência de oscilação)

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como continuidade desse trabalho de tese as seguintes sugestões são propostas :

- Modelar o crescimento do cristal levando-se em consideração a contribuição convectiva;
- Para crescimento de cristais com dimensões grandes, modelar o problema em sua forma multidimensional;
- Acompanhar a dinâmica de um cristalizador experimental afim de se medir as constantes de oscilações e amortecimentos caso elas existam para um determinado processo.

7.3 Publicações obtidas e submetidas.

As publicações obtidas durante o processo de doutoramento, refletem não só os resultados do presente trabalho de tese, mas também trabalhos feitos em colaboração com outros pesquisadores e alunos do laboratório.

Publicação em congresso e em periódicos internacionais

On the Dynamics of Nonequilibrium Simple Batch Distillation Processes

J.M.F. Silva , A. Knoechelmann , Antonio J.A. Meirelles , M.R. Wolf-Maciel and C.E. Lopes, Chemical Engineering and Process, vol-42,ISSUE-6,Jun-2003,pp-475-485.

Dynamics of Irreversible Batch Evaporation and Distillation Processes: New Concepts

J.M.F. Silva, A. Knoechelmann¹, Antonio J.A.Meirelles, M.R Wolf-Maciel, C.E. Lopes, Drying' 2002-Proceedings of the 13th International Drying Symposium (IDS' 2002) Beijing, China, 27-30 August' 2002, vol. A, pp. 145

A Detailed Deterministic Model for Three-Phase Slurry Reactor: Evaporation of the Reagents and Refrigerant, Fluids Eduardo Coselli Vasco de Toledo¹, Adriano Pinto Mariano, José Marcos Francisco da Silva and Rubens Maciel Filho, 15 th International Congress of Chemical Engineering (Chisa 2002), república tcheca, Praha, 2002.

Problema de Stefan aplicado a cristalização de solução

J.M.F. Silva , C.E. Lopes, Antonio J.A. Meirelles and M.R. Wolf-Maciel, XIV-Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Natal -RN, 25-28 agosto de 2002.

Stefan's Problem Applied to Crystallization Process of Solution

Silva J.M.F., Lopes C., Meirelles A.J., Maria W.M., The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-6),08 -11 June 2003,Pisa, Italy

Development of a Dynamic Model for a Three Phase Catalytic Slurry Reactor with Change of Phase of the Reacting Medium and of the Refrigerant Fluid"

Vasco De Toledo E., Pinto M.A., Francisco Da Silva J.M., Maciel Filho R., The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-6),08 -11 June 2003,Pisa, Italy

Publicações submetidas

Residue Curve Analysis Using the Irreversible Stage Model Applied to a Simple Batch Distillation Processes REIS, M.H.M.; SILVA, J.M.F.; MEIRELLES, A.J.A., WOLF-MACIEL, M.R, Chemical Engineering and Processing.

Stefan's Problem Applied to Solution Crystallization

J.M.F. Silva, C.E. Lopes¹, Antonio J.A.Meirelles², Wolf-Maciel,M.R., Journal of Chemical Engineering of Japan.

Stefan's Problem Applied to Determination of the Mass Transfer Coefficient in Solid Liquid System

J.M.F. Silva, C.E. Lopes¹, Antonio J.A.Meirelles², Wolf-Maciel,M.R., 53rd Canadian Chemical Engineering Conference, Canadá, 26-29 de outubro de 2003.

Residue Curve Analysis Using a New Efficiency Correlation, REIS, M.H.M.; SILVA, J.M.F.; WOLF-MACIEL, M.R.53rd Canadian Chemical Engineering Conference, Canadá, 26-29 de outubro de 2003.

Wastewater by Azeotropic Distillation, REIS, M.H.M.; ITO, V.M.; SILVA, J.M.F.; WOLF-MACIEL, M.R. Water Recovering of Phenolic, 11th International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Praga, 31 de maio a 3 de junho de 2004.

Irreversible Model for Representing the Dynamic Behavior of Simple Distillation Processes, M.H.M. Reis, J.M.F Silva, Antonio, J.A. Meirelles and M.R.W. Maciel, ESCAPE-14,16-19 MAY 2004, Lisbon, Portugal.

The Impact of Phase Change on Model Predictions of Three-Phase Slurry Reactor, Adriano P. Mariano, Eduardo C V de Toledo, José M F Silva, and Rubens M. Filho, International Journal of Chemical Reactor Engineering.

Development of a Software for Simulation Analysis of the Phenomenon of Phase Change of Three-Phase Catalytic Slurry Reactor, Adriano P. Mariano, Eduardo C V de Toledo, José M F Silva, and Rubens M. Filho, ESCAPE-14,16-19 MAY 2004, Lisbon, Portugal.

Stefan's Problem Applied to Solution Crystallization: Part II

J.M.F. Silva, C.E. Lopes¹, Antonio J.A.Meirelles², Wolf-Maciel,M.R (Em fase de submissão).

Steady State and Dynamic Behavior in Continuous Mixed Suspension Crystallizers

J.M.F. Silva, C.E. Lopes¹, Antonio J.A.Meirelles*, Wolf-Maciel,M.R.(Em fase de submissão).

Capítulo 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANONYMOUS,. The production of Frozen Concentrated Orange Juice. Quick frozen Foods Locker Plant 8 (21, pp55),1945.
- AKYURT M; ZAKI G. & HABEEBULLAH B., Freezing phenomena in ice-water systems, Energy Conversion and Management, 43 (14): 1773-1789, 2002.
- BAMFORTH, A.W., Industrial Crystallization, HILL,LONDON,1965.
- BARNICKI, S.D. & FAIR, J.R., Separation System Synthesis: A knowledge – Based Approach. J. Liquid Mixture Separation, I.E.C Res. 29, 421-432, 1990.
- BELTER, P.A; CUSSLER, E.L. & WHI-SHOU H.U, Biosseparation: Dowstream Processing for Biotechnology.John Wiley &Sons,Inc.,1988.
- BENETT, R.C. & RANDOLPH, A. D., Application of on Line CSD Control to Industrial Kcl Crystallizers,Presented at the International Conference on Potash Technology,Saskotoo,october,1983.
- BIRD, R.D.; STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N., Transport Phenomena, 1^a ed., John Wiley & Sons.,1960.
- BOMBEN, J.L.; BRUIN, S.; THISSEN, H.A . C. & MERSON, R.L. Aroma Recovery and retention in concentration and drying of foods. Advances in food research C. O . Chischester, E. M. Mrak, G.F. Stewart, eds New York, NY: Academic Press, p.2-111,1975.
- BOMBEN, J.L.; BRUIN, S.; THISSEN, H.A.C. & MERSON, R.L. Aroma Recovery and retention in concentration and drying of foods. Advances in food research 1-111,1973.
- BRAVI, M. & MAZZAROTTA, B., Growth kinetics of Monohydrate citric acid Proceedings of the first European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, May 4-7, pp 1483-1486, 1997.
- BUBNIK, Z.; STEKL, P.; KADLEC, P. & HLASIVEC, J., Computer Controlled Cooling Crystallization of Sucrose from Sugar Juice Proceeding of the first

- European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, May 4-7, pp. 1547-1560, 1997.
- BURTON, W.K.; CABRERA, N. & FRANK, F.C., The Growth of Crystal and the Equilibrium Structure of the Surfaces, Phil. Trans. A243, 299, 1951.
 - CHERNOV, A.A., Layer-Spiral Growth of Crystals, Usp. Fiz. Nauk, vol-72(2), 277-331, 1961.
 - CHICHESTER, C.O., Advances in Food Research, Academic Press, 1973.
 - CHIU, T. & CHRISTATIDES, P.D., Robust Nonlinear Control of a Continuous Crystallizer, Comp. & Chemical Engineering, S-257-S260, 1999.
 - CHOWDHURY, J., CPI warmup to freeze concentration. J. Chem. Eng., Vol-95(6), 24-31, 1988.
 - CUSSLER, E.L., Diffusion: mass transfer in fluid systems, Cambridge, New York, 1984.
 - DALE, G.H., Crystallization: Extractive and Azeotropic. Encycl. Chem. Process. Des. Vol-13, p456-489, 1981.
 - DARMANYAN, E.B., Structural Transformation of Serum Protein During High-Temperature and Low-Temperature Dehydration. Applied Biochemistry and Microbiology, Vol-33(2) p158-163 Mar-Apr, 1997.
 - DAVID, R.; PAULAIME, A.M.; ESPITALIER, F. & ROULEAU, L., Modeling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process, Powder Technology, 130 (1-3), 338-334, Sp. ISS, 2003.
 - DENK, E.G. Ph.D. Thesis, Tufts University, Medford, MA., 1970.
 - DESHPANDE, S.S.; CHERYAN, M.; SATHE, S.K. & SALUNKE, D.K., Freeze concentration of fruit juices. CRC Crit. Rev. Food Sci. Natur., Vol-20(3), 173-247, 1984.
 - DOMANSKA, U.; GROVES, JR. F.R. & McLAUGHLIN, E., Solid-Liquid Phase Equilibria of binary and Ternary Mixtures of Benzene and Polynuclear Aromatic Compounds. J. Chem. Engng. Data, Vol-38, p88-94, 1993.

- DONALD, W.; & C.W. NOFSINGER Co. ,Modeling Crystallization Processes Meyer, Chemical Processing, setembro, Vol-59, i9(4),1996.
- DOUGLAS ,W. & DOHERTY ,M.F. ,Calculation of Solid-Liquid and Crystallization Paths for Melt Crystallization Processes, Chemical Engineering Science ,June , Vol-50 i11 p16679-1694,1995
- DYE, S.R. & Ng, K.M., Fractional Crystallization: Design Alternative and trade offs, AIChE Journal,vol41,N0.11,2427-2438,1995
- EVANGELISTA, J. Alimentos - Um Estudo abrangente. Rio de Janeiro, RJ: Livraria Atheneu Editora, p. 450., 1992a.
- EVANGELISTA, J. Tecnologia de Alimentos. 2ª ed. Rio de Janeiro, RJ: Livraria Atheneu Editora, p. 652,1992b.
- FINDLAY, R. A. & WEEDMAN, J.A.,Separation and Purification by Crystallization, in Advanced Petroleum Chemistry And Refining edited by K.A.Kobe and J.A.McKetta),Vol-1, p119-209,1958.
- FRANK,F.C. Symposium on Crystals Growth,Discussions of the Faraday Society, nº 5,1949
- FREITAS, H.; DIAMOND, M.; SEMKIN R. & GREGOR, D. Contaminant Fate in High Arctic Lakes : Development and Application of a Mass Balance Model. Science of the Total Environment, Vol-201(3) p171-187 August, 1997.
- GAHN ,C.; MERSMANN, A ; BASF AG. & LUDWIGSHAFEN , G.E.R., Brittle Fracture in Crystallization Processes. Part A. Attrition and Abrasion of Brittle Solids. Chemical Engineering Science, Vol-54 ,i9, p1273-1282,1999.
- GARCIA, E.; VEESLER, S.; BOISTILLE, R. & HOFF, C., Crystallization and Dissolution of Pharmaceutical Compounds an Experimental Approach. Journal of Crystal Growth, Vol-198-199 p1360-1364, March 2,1999.
- GARRET, D.E. & ROSENBAUM,G.P., Crystallisation, Chem.Engng, Aug.11,127 1958 .

- GARSIDE, J., Concept of Effectiveness Factors in Crystal Growth, Chem. Eng. Sci. 26, 1425, 1971.
- GARSIDE, J. & LANSON, M.A., Direct Observation of Secondary Nuclei Production, J. Crystal Growth, 43, 694, 1978.
- GAUNAND, A.; RAVEL, M. & RASKOPT, G., "Continuous precipitators: a model for design and evaluation" Proceeding of the first European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, May 4-7, 1997.
- GIBBS, W.E. The formation and growth of crystals. ., Trans. Inst. Chem. Eng. 8 38, 1930.
- GILBERT, S.W., Melt Crystallization: Processes Analysis and Optmization. A.I.Ch.E.J., Vol-37, P1205-1218, 1991.
- GILMER, G.A.; GHEZ, R., & CABRERA, N., Analysis of Combined Surface and Volume Diffusion Process in Crystal Growth, J. Cryst. Growth, vol-8, 79, 1971.
- GMEHLING, J. & KOLBE, B., Themodynamik, Vchi Eweinheim, 1972.
- GOMES, A.; SERANO, L. & FARELO, F., Solid-Liquid Equilibria In 1,8-Cineole/Terpenic Hydrocarbon System. J. Chem. Engng. Data, Vol-33, p194-196, 1988.
- GRACE H.P., Resistance and compressibility of filter cakes, Chem. Eng. Progr., 49: (6) 303-318 1953.
- GUIMARÃES, L.; AS, S.; BENTO, L.S.M. & ROCHA, F., Investigation of crystal-growth in a laboratory fluidized-bed, International Sugar Journal, Vol-97, 204, 1992.
- GUPTA, A.; DOMANSKA, U.; GROVER, JR. F.R. & McLAUGHLIN, E., Solid-liquid Phase Equilibria of Ternary Mixtures Containing Polynuclear Aromatic Compounds. J. Chem. Eng. Data, Vol-39, p175-178, 1994.
- HARTEL R.W. & ESPINEL L.A Freeze concentration of Skim Milk, Journal of food Engineering , Vol-20, 101-120, 1993.

- HARTMAN, P. and PERDOK, W.G., On the Relations Between Structure and Morfology of Crystal.1, Acta Crystallogr. Vol-8,49,1955a.
- HARTMAN, P. & PERDOK, W.G., On the Relations Between Structure and Morfology of Crystal.2, Acta Crystallogr. Vol-8,521,1955b.
- HARTMAN, P. & PERDOK, W.G., On the Relations Between Structure and Morfology of Crystal.3, Acta Crystallogr. Vol-8,525,1955c.
- HARTMAN, P. & BENNEMA,R., The Attachment Energy as a Habit Controlling Factor.1. Theoretical Considerations, J. Cryst. GROWTH ,Vol-49,145,1980.
- HERMAN, J.M.K.; SEAN K.B. & ROSMALEN, G.M.V., Design of Industrial Crystallization for a Given Product Quality. Journal of Crystallization Growth, Vol-198-199, part1, p729-737, March, 1999.
- HERMAN ,J.M.K.; DIJKSTRA, J.W.; VERHEIJEIN ,P.J.T. & ROSMALEM,G .M.V. Modeling of Industrial Crystallization for Control and Design Purposes, Vol-108, p185-191, March ,2000.
- HEYEN, G.; ALLEMAN, X.; KALITVENTZEFF, B.; & DALEMANS, D., Modelling the butterfat crystallization process., Comp. & Chemical Engineering, S819-S822, 1999.
- HINO,T. & PRAUSNITZ, J.M., Solid-Liquid Equilibrium Solutions of Binary Globular-Protein Mixture. AIChE Journal, Vol-45, I3, p622-632, March, 1999.
- HUBBELL, LAW, J.; RUTTER, W., & GALLIA, V., Increasing throwghput and Product Purity in a para-xylene crystallization unit, Proceeding of the first European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, May 4-7, pp 1471-1474, 1997.
- HUIGE, H.J., Nucleation and Growth of ice Crystals in a Continuous Stirred Tank Crystallizer”, Chisa Conf., Marienbad, Czechoslovakia, 1969.
- HU, W.R. & HU, Q., The Concentration Intrinsic Instability for Crystal Growth in the Diffusion Process, Journal of Crystal Growth, 244(1):102-107,2002.

- ISMAIL, K.A.R. & RANDWAN, M.M., Modeling of Ice Crystal Growth in Laminar Falling for the Production of Pumpable Ice Slurries, *Energ. Convers. Manage* 44(1):65-84, Jan, 2003
- JANCIC, S.M., & GROOTSCHOLTEN, P.A.M., In *Industrial Crystallization* 81(Janicic, S.J. and De Jong, E.J., eds.), PP-387, North Holland, Amsterdam, 1983.
- JANSSENVANROSMALLEN, R.; BENNEMA, P. & Garside, J., Influence of Volume Diffusion on Crystal- Growth, *J.Cryst.Growth*, vol-29, 342, 1975
- JAY, F.; HAULIN, J. & MONASSE, B. Shear-Induced Crystallization of Poly-Propylenes : Effect of Molecular Weigh. *Journal of Materials Science*, v34 i9 p2089-2102, May, 1999.
- JERAULD, G.R.; VASATIS, Y. & DOHERTY, M.F., Simple Conditions for the Appearance of Sustained Oscilations in Continuos Crystallizers, *Chem. Eng.Sci.* Vol-38, N0.10, 1675-1681, 1983.
- KEMIRA, O.Y; REUNANEN, J. & OINAS, P., Industrial Viewpoint of Reserch in Crystallization and Precipitation. *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Thechnology and Mettallurgy. Series*, i244 p82-84, 1997.
- KHAMSKII, E.V., *Crystallization from Solutions*, Consultants Bureau, New York, 1969.
- KIND, M. & MERSMANN, A., On Supersaturation During Mass Cristallization on from Solution, *Chem.Eng.Technol.*, Vol-13, 50-62, 1990.
- KUBOTA, N.; KAWAGAMI, T. & TADAKI, T.J., Calculations of Supercooling Temperature for Primary Nucleation of Potassium-Nitrate form Aqueos-Solution by the 2-Kind Active-Site Model, *J.Cryst.Growth*, vol-74, 259, 1986.
- KUIVENHOVEN, A.C.J., Was columns for continuos removal of ice crystals from aqueous solutions. *Bull. Inst.Du Froid* 46: 85-86, 1966.
- LAMÉ, G. & CLAYPERON, P.B., Mémoire sur la Solidification par Refroidissement d'um Globe Solide. *ANN.Chem. Phys.*, vol47, 250-246, 1831

- LANGLOIS D.; MALTERRE M. & ETIEVANT, P. Cryoconcentrate of Volatile Compounds in Water : A Study on a Model Aqueous Solution. Science Des Aliments v17(1) p67-78, 1997.
- LEE, G.; MEYER, X.M.; BISCANS, B.; LANN, J.M.L. & YOON, E.S., "Adaptive Finite Difference Method for the Simulation of Batch Crystallization", Comp. & Chemical Engineering, S363 – S366, 1999.
- LI, M; CHAIKO, D.J. & SCHLOSSMAN, M.L., X-ray reflectivity study of a monolayer of ferritin proteins at a nanofilm aqueous-aqueous interface, Journal of Physical Chemistry B., 107 (34): 9079-9085 AUG 28, 2003.
- LOUHI-KULTAMEN, M.; KALLAS, J.; PARTANEN, J.; SHA, Z.; OINAS,P. & PALOSAARI,S.,The influence of multicomponent diffusion on crystal growth in electrolyte solutions , Chem. Engin. Sci., 56(11),3505-3515,Jun, 2001.
- MARC ,R, Über die kristallisation aus wässerrigen lösungen, Z. Phys.Chem., vol-61,385; vol-67,470; Vol-73, 685,1908,1909,1910.
- MALESINSKI,W., Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium. Interscience,New York,1965.
- MATZ, G., Krystallization-Grundlagen und Technik, Springer, Berlin-Heidelber,1969
- MATSUNOKA, M. & OZAWA, R. Determination of solid - liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry. Journal of Crystal Growth, Vol-96, p. 596-604 ,1989.
- McCABE, W.L., Crystal growth in aqueous solution.Ind.Engng.Chem., 21, 30 and 112, 1929.
- McCABE, W.L. & SMITH, J. C. Unit operations of chemical engineering, Second edition McGraw-Hill book Company, 1967.
- MEDELIN-RODRIGUEZ, F. J.; LOPEZ-GUILLEN, R. & WALDO-MENDONZA, M.A.. Solid-State Polymerization and Bulk Crystallization Behavior of PET (Polyethyleneterephthalate) Journal of Applied polymer Science, Vol-75 ,i1 p78-86, 2000.

- MEIRELLES, A.J.A., Equilíbrio Sólido-Líquido de Produtos Naturais, Projeto FAPESP, 1998.
- MERSMANN, A., Design of Crystallizers, Chem.Eng. Process.,23,213-228, 1988.
- MERSMAN, A. & SCHUBERT, H., Design and Operation of Batch Precipitators, Proceeding of the first European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, May 4-7, pp. 1503-1506, 1997.
- MONTILLON, G. & BEERGER,W., Rate of Growth of Crystal in Aqueous Solution., Ind.Engng. Chem.,19 ,809, 1927.
- MOYERS C.G., How to Approach a Centrifugation Problem, Chem.Eng. 73(13), 182, 1966.
- MULLIN, J.W. Crystallization, 2nd ed. Butterworths, London,1972
- MYERS,T.G. & HAMMOND,D.W., Ice and Water Film Growth from Incoming Supercooled Droplets. International Journal of Heat and Mass Transfer, vol-42,2233-2242,1999.
- MYERSON, A S. Handbook of Industrial Crystallization, Butterwarth-Heinemann Series in Chemical engineering,1992.
- NIELSEN, A . E., Kinetics of precipitation. Pergamon press, Oxford, 1964.
- NIELSEN, A . E., Krist.U.Technic.,Vol-4,17,1969.
- NORRISH, R.S, Selected Tables of physical properties of sugar solutions, Scientific and Technical Surveys, The Bristish Food Manufacturring Industries Research Association, Number 51, July, 1967.
- NYVLT, J. & Mullin, J.W., Periodic Behaviour of Continuos Crystallizers, Chem.Eng.Sci.,25,p.131, 1970.
- NYVLT, J., Krystallizacia z Roztokov (Crystallization from solution) ,Svtl, Bratislava,1967
- NYVLT,J. & MULLIN, The periodic behaviour of continuos crystallizers, Chem.Eng.Sci.vol.25,131-147, 1970.

- NYVLT, J., Industrial Crystallization From Solutions, Butterworths, London 1971.
- NYVLT, J., Solid-liquid Phase Equilibria, Elsevier Academia, Prague ,1977.
- NYVLT, J., The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, Amsterdam. 1985.
- NYVLT, J. & MULLIN,J.W., Periodic Behaviour of Continuous Crystallizers, Chem.Eng.Sci., 25,131, 1970.
- OHARA, M., & REID, R.C., Modeling Crystal Growth Rates from Solutions, Prentice-hall,Englewood Cliffs,N.J.,1973.
- PACKTER, A., Precipitation of Calcium-Sulfate Dihydrate from Aqueous-Solution -Induction Periods, Crystal Number and Final Size, J.Cryst.Growth, Vol-21,191,1974.
- PANKOVIC, Z. & GERL F., Susswasser aus dem Meer. Dechema Monographien 47: 805-814, 1962.
- PLETER, V.; STAPELMANN, J.; POTHAAS, L. & BOSCH, R. Protein Crystallization Diagnostic Facility, a New European Instrument to Investigate Biological Macromolecular Crystal Growth on Board of the International Space Station.Journal of Crystal Growth, V196 i2-4 p638-648, January,1999
- POWERS, H.E.C., Retirement, Chemistry & Industry,(28):1154,1963.
- PUEL,F.; FEVOTTE, G. & KLEIN, J.P., Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part1: a resolution algorithm based on method of classes, Chemical Engineering Science,58(16),3715-3727, 2003
- PURDON, F.F. & SLATTER, V. W., Aqueous Solutions and the Phase Diagram, London,1946.
- RAJAGOPAL, S.; Ng, K.M. & DOUGLAS, J.M., Design and Economic Trade-off of Extractive Crystallization Processes.A.I.Ch.E J.,Vol-37,p437-447,1991.
- RAMLAL, P.S.; HESSLEIN, R.H.; HECKY R.E.; FEE, E.J.; RUDD, J.W.M & GUILDFORD S.J. The Organic-Carbon Budget of Shallow Arctic Tundra Lake on the Turtoyaktuk. Biogeochemistry, Vol-24 (3) p145-172, 1994.

- RAMTEKE, R.S.; SINGH, N.I.; REKHA, M.N. & EIPESON, W.E., Methods for Concentration of Fruit Juices: A Critical Evalution, Journal Food Science Technology, Vol 30 (6),391-402,1993.
- RANDOLPH, A.D. & LARSON, M.A,Transient and Steady State Size Distribution in Continuos Mixed Suspension Crystallisers, AIChE. J.,vol8,639,1962
- RANDOLPH, A.D. & LARSON, M.A. The Theory of Particulate Processes, Acad.Press. New York ,1971.
- RANDOLPH, A.D. & LARSON, M.A. The Theory of Particulate Processes, 2nd ed, Acad.Press. New York ,1988.
- REID, C.R.; PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, Fourth Edition ,1987.
- ROBINSON, J.N. & ROBERTS, J.E.,A mathematical Study of Crystal Growth in Cascade of Agitators, Can.J.Chem.Engng, Vol35,105,1957
- RUSSEL, A.B. ; CHENEY, P.E. & WANTLING, S.D. Influence of Freezing Conditions on Ice Crystallization in Ice Cream. Journal of Food Engineering, Vol-39 i2p179-191, 1999.
- SANTILLI, N.; DEFILIPPIS, P. & CHIANESSA, A .,Solid-Liquid Phase Diagram of the System Benzil +2,2-Dimethoxy-1,2Diphenylethonone, J.Chem.Engng. Data, Vol-39, p179-180,1994.
- SANZ-BOBI, M. A. ; PALACIOS, R. & ARENAS, A. Thermeletricity Applied to the Cryoconcentration of Orange Juice.International Conference on Thermoeletrics, ICT,Proceedings, p259-263,1996.
- SAVOY, G.E. & CALDWELL, H.B.Vacuum Mecanical Crystallizers, Ind. Engng.Chem,Vol-32,627,1940.
- SCHWARTZBERG, H.G., Potential improvement in freeze concentration. Paper 73d presented at AIChE National meeting, Denver, Co. 1988.
- SEMLALI, N.; HASSANI, A.; SAIDI, K. & BOUNNAHAMIDI, T., Steady state modeling and simulation of industrial sugar continuos crystallizer: Applications to

- the whole stages of sugar beet crystallizers, *International Sugar Journal*, 104(1248), 532-+, 2002.
- SHA, Z.; ALATALO, H.; OINAR, P., & POLOSAARI, S., "Effect of Suspension Density Distribution on Steady State of a Continuous Crystallizer, pp. 1495-1498, *Proceeding of the first European Congress on Chemical Engineering*, Florence, Italy, May 4-7, 1997
 - SHEIKH, AHMAD. Y. & JONES, ALAN G. Optimal Synthesis of Stagewise Continuous Crystallization Processes Networks. *AIChE Journal* , VOL-44 i7 p1637-1645, July 1998.
 - SHI, Y.; LIANG, B. & HARTEL, R.W., Crystallization of ice from aqueous solution in suspension crystallizer. In *crystalization as separation process*, eds S.Myerson & K.Toyokura. *American Chemical Society Symposium Series*,438, Washington, DC, pp.316-328,1990.
 - SHIMOYAMADA, M.; SHIBATA, M.; ISHIKAWA, K.; FUKUTA, Y.; ISHIKAWA, S.; & WATANABLE, K. Freezing and Eutetic Points of an aqueous amino acid solution containing ethanol, and the effect of ethanol addition on the freeze concentration process. *Biosci. Biote. Biochem.*, Vol.-58, n.5, p. 836-838, 1994.
 - SIKDAR, S.K., & RANDOLPH, A. S., Evaluation and calibration of model-tcoulter used in population mode, *Aiche J.*,Vol-22,110,1976.
 - Silva ,J.M.F; Lopes, C.E; Meirelles A.J & Wolf-Maciel, M.R., Stefan problem applied to crystallization solution process, *The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-6)*,08 -11 June, Pisa, Italy, 2003.
 - SLATTERY, J.C & ROBINSON, R., Effects of induced convection upon the rate of crystallization, *Chem.Eng. Sci.*,Vol-51,n0.9, 1357-1363,1996.
 - SLATTERY, J.C., *Momentum, energy and mass transfer in continua*, McGraw-Hill, 1972
 - SLATETRY, J.C. & MHETAR, V.R. ,Unsteady-State Evaporation and the Measurement of Binary Diffusion Coefficient, *Chemical Engineerig Science*, Vol-52, 1511-1515,1997

- SMYTHE, B.M, Sucrose crystal growth I. Rate of crystal growth in pure solutions, Australian J.Chem.,20,1087-1095,1967.
- SOHNEL,O. & MULLIN,J.W., Interpretation of Crystallization Induction Periods, J.Colloid Interface Sci.,Vol-123,43,1988.
- SONG, KYUNG-SUB; LEE, JAE-BOK; JUN, SEUNG-IK & CHOI, DUCK-KYUN. Polycrystalline Thin Film Transistors Fabricated by Falc (Field Aided Later Crystallization). Journal of Materials Science Letters, v18 i15 p1209-1211, 1999.
- STEFAN, J., ÜBER Einige Problem der Theorie der Wärmeleitung, S-B.Wien AKAD. Mat. Natur.,Vol-98,616-634,1889.
- STRICKLAND-CONSTABLE,R.F. & MARSON, R.E.A Nature (London) ,Vol-197,897,1963.
- SUSAN , R. & Ng, K.A.M., Fractional Design Alternative and Tradeoffs Dye, AIChE Journal , Vol-41, i11 p2427-2438, Novembre, 1995.
- SUZUKI, K. & HAGURA, Y. A New Freeze - Concentration process for food solutions employing pressure during freezing to control the growth rate, Size and Shape of ice Crystals. In Engineering & Food at Icef 7.R. Jowitt Ed. United Kingdom: Sheffield Academic Press Ltda., G25-G28, 1997.
- TAKAGAMI, K.; NAKAMURA, N. & MORITA, M. In Industrial Crystallization Jancik, S.J. and De Jong, ed.eds) p143-146,Elsevier Amsterdam,1984.
- TEDUKA, M.; MATSUDA, J.; OBATA, E.; MATSUDA, H.; SUZUKI, Y.; SHIROTA, H. & NISHIOKA, T., Development of continuous freeze concentration equipment, KAGAKU Kogaku Ronbunsshu, 28(4): 473-477, Jul, 2002
- TEREFE, N.S. & HENDRICKX, M., Kinetics of the pectin methylesterase catalyzed de-esterification of pectin in frozen food model systems, Biotechnology Progress, 18(2):221-228, Mar-Apr, 2002
- THIJSEN, H.A.C., Freeze-concentration In: Spicer (ed) advances in preconcentration and dehydration of foods. Applied Science Publication, London, pp 145-149, 1974.

- THIJSEN, H.A.C., Current developments in the freeze-concentration of liquids foods. In: Goldblith S.A., Ray L., Rothmayr W.W (eds) Freeze-Drying and Advanced Food Technology. Academic Press, London, pp149-155, 1975.
- THOMPSON, A. R. & MOLSTAD, M.C. Solubility and Density Isothermal for Potassium and Ammônia Nitrate in Isopropanol Solutions, Industr.Engng. Chem.,Vol-37,1244,1945.
- TIJONOV,A.N. & SAMARSKY, A.A., Ecuaciones de la física matemática, 3a.Edicion, Editorial Mir, 1983.
- TIMOTHY, J.; LORIMER, J.P; PANIWNYK, L. & POLLET,B.,Ultrasound Starts Quit Revolution an Material Science Mason, Material World ,V7 i2(3p6), February, 1997
- TIPSON, R.S. Techniques of Organic Chemistry 3rd ed (Weisberger, A. ed), Interscience, New York,1950.
- TURNBULL, D. & FISCHER, J.D., Rate of Nucleation in Condensed Systms, Chem.Phys. Vol-17,71,1949.
- TURNBULL, D. & VONNEGUT, B., Nucleation Catalysis, Ind.Eng.Chem. vol-44,1292,1952.
- ULBERT, Z.S & LAKATOS, B.G; "Simulation of CMSMPR Vacuum Crystallizers, Comp. & Chemical Engineering, S435 – S438, 1999.
- VAINSHTEIN, B.H. Modern Crystallization I, Springer-Verlag, New York,1981
- VAN MIL, P.J.J.M. & BOUMAN, S., Freeze concentration of dairy products. Neth. Milk. Dairy J.,vol-44,21-31,1990
- VAN PELT W.H.J.M., Economics of multistage freeze concentration process. In: Bulletin greenco special application, Greenco bv Netherlands, pp 53-69, 1981.
- VAN HOOK, A., A Crystallization, Theory and Practice, pp. 113-127, Jonh Wiley & Sons, Inc. New York, 1951.

- VELEZMORO, C.E. & MEIRELLES, A . J. Water Activity in solutions in organic salt solutions. In isopow 7 - proceedings of the poster sessions. Y. H. Ross, ed. Helsinki, Finland: EKT Series 1143, p. 174-177, 1998.
- VERDOES, D.; ARKENBOUT, G.J.;BRUINSMA, O.S.L.; KOUTSOUTKOS, P.G. & ULRICH, J. Imperial Procedure for Separation Crystals from the Melt . Apllied Thermal Engineering , Vol-17, i8-10 ,P879-888, Aug-Oct ,1997
- VOLMER, M. Kinetic Der Phasenbilding, Steinkoff,Dresden,Germany,1939.
- ZHONG, C.W. & WAKAYAMA, NI, Effect of a high magnetic field on the viscosity of na aqueous solution of protein, Journal of Crystal Growth,226(2-3),327-332, Jun, 2001.
- WALAS, S.M. Chemical Process Equipament, Butter-Worths Publi. Stoncham, England 1988.
- WASHBURN, E.W., International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology Ed. by Edwrad w. Washburn, McGraw-Hill, Ney York, Vol-5,p.63, 1929
- WYNN , N.P., Separation of Organics by Melt Crystallization, Chem. Engng. Progress, Vol-88, p52-60, 1992.
- YI-DONG LANG; CERVANTES, A.M. & Biegler, I. Dynamic Optimization of Batch Cooling Crystallization Processes.Industrial AND Engineering Chemistry Research. Vol-38, p1469-1477, 1997.
- YIN, L.W.; LI, M.S.; SUN, D.S.; LI,F.Z. & HAO,Z.Y., Some Aspects of Diamond Crystal at High Temperature and High Pressure by TEM and SEM, Materials Letters, 55(6): 397-402, SEP, 2002.
- YOKOYAMA , C.; EBIMA, T. & TAKAHASHI ,S.,Solid-Liquid Equilibria of Six Binary Mixtures Containing Indole, J.Chem.Engng. Data, v38, p583-586,1993.
- YOUNG, F.V.K. & PALM, O.I.L., In Critical Reports on Applied Chemistry. Vol-15. F.D. Gunstne ed., Jonh Wiley & Sons, p. 39-97, 1987.

- YOUNGQUIST, G.R. & RANDOLPH, A.D., Alche J. vol-18,421,1972.
- YU, K.M. & DOUGLAS J.M., Self-generation oscillations in continuous crystallizers: part I. Analytical prediction of the oscillation output, AIChE Journal, vol-21,N0.5