

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS**

**Proposição e Avaliação de Estruturas de Controle
para Cristalizadores**

AUTOR: EDERSON GRATIERI

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

CO-ORIENTADORA: DRA. CALIANE BASTOS BORBA COSTA

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Maio de 2010.

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

G772p Gratieri, Ederson
Proposição e avaliação de estruturas de controle para
cristalizadores / Ederson Gratieri. --Campinas, SP: [s.n.],
2010.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Caliane Bastos
Borba Costa.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Controle de processos químicos. 2. Cristalização.
3. Controle em tempo real. 4. Controle preditivo. I.
Maciel Filho, Rubens. II. Costa, Caliane Bastos Borba.
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Proposition and evaluation of control structures to crystallizers

Palavras-chave em Inglês: Control of chemical processes, Crystallization, Real-time control,
Predictive control

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

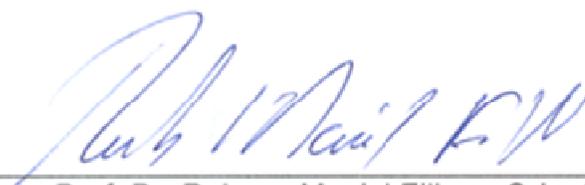
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Leonardo Vasconcelos Fregolente

Data da defesa: 21/05/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ederson Gratieri e aprovada em 21 de maio de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador


Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos (titular)


Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Rubens Maciel Filho – Orientador

Dedico este trabalho aos meus pais Ivanildo e Idalina, meus irmãos Ariane e Paulo e à minha esposa Adriele, pessoas que guardo no meu coração.

Agradecimentos

Ao término deste trabalho gostaria de agradecer às pessoas que, de alguma forma contribuíram para que este trabalho se tornasse possível.

Agradeço inicialmente aos professores Rubens e Maria Regina, pela recepção em seu laboratório, atenção e disponibilidade para minha orientação. À Caliane pela atenção e empenho no papel de co-orientadora.

Agradeço aos queridos amigos: Viktor, Cibelem, Leonardo, Evandro, Wanderson e Alex pela companhia, tornando melhores os meus dias em Campinas.

Aos meus familiares deixo um especial agradecimento, ao meu pai Ivanildo pelos princípios ensinados, que contribuíram para a formação do meu caráter. À minha mãe pelo apoio em todos os momentos e amor incondicional, que me tornou mais forte nas dificuldades. Aos meus irmãos Ariane e Paulo pelo companheirismo, amor e incentivo.

Finalmente agradeço à minha esposa Adriele, por entender minha ausência em função deste trabalho. Agradeço pelo carinho, amor e incentivo em todos os momentos, por ser minha conselheira e amiga, tornando-se parte indispensável em minha vida. A todas estas pessoas fica meu especial agradecimento.

Resumo

Este trabalho teve como objetivos principais avaliar o comportamento dinâmico de um cristalizador batelada operado por resfriamento, para o caso de estudo da cristalização de ácido adípico, de grande interesse industrial, e propor estruturas de controle para o mesmo. O trabalho é oportuno, uma vez que este tipo de processo é amplamente utilizado industrialmente, porém com baixo grau de automação, sendo utilizado muitas vezes o controle manual.

Inicialmente foram realizadas simulações promovendo variações nas principais variáveis do processo, com a finalidade de analisar a dinâmica do mesmo.

Posteriormente, foi desenvolvida uma estrutura de controle preditivo com matriz dinâmica (*Dynamic Matrix Controller* – DMC) com a finalidade de controlar a temperatura do cristalizador, manipulando a temperatura do fluido refrigerante que passa através de uma jaqueta. Esta estrutura de controle apresentou-se eficiente para o controle do cristalizador.

Por fim foi desenvolvido um controlador DMC com o objetivo de controlar a supersaturação do sistema. Este controle exige a leitura em tempo real de duas variáveis do processo, temperatura e concentração do soluto em solução. Com essas duas variáveis é possível estimar a supersaturação do sistema em tempo real e compará-la com o *setpoint*. Para promover o controle da supersaturação é utilizada como variável manipulada a temperatura do fluido refrigerante. Esta estrutura de controle consegue promover maior repetibilidade para o sistema batelada e garante as mesmas condições de operação para todas as bateladas, gerando produtos mais uniformes, o que é bastante vantajoso.

Abstract

This study aimed to evaluate the dynamic behavior of a batch cooling crystallizer for the case of adipic acid crystallization, and to propose control structures for the system. This work is appropriate, since this type of process is widely used industrially, but with a low degree of automation, being often used the manual control.

Initially simulations were carried out changing the process main variables, in order to analyze the dynamics of the process.

In a second stage a control structure with predictive dynamic matrix controller (DMC) was developed in order to control the temperature of the crystallizer, manipulating the temperature of the refrigerant fluid passing through a jacket. This control structure was effective for the control of the crystallizer.

Finally it a DMC controller with the objective of controlling the supersaturation of the system was developed. This control requires real-time acquisition of two process variables: temperature and concentration of solute in solution. With the two variables, it is possible to estimate the supersaturation of the system in real time and compare it with the setpoint. To promote the control of supersaturation the temperature of the refrigerant fluid is used as the manipulated variable. This control structure can promote greater repeatability for the batch system and provides the same operating conditions for all batches, producing more uniform products.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
NOMENCLATURA	XII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivo	2
1.2 – Organização do Trabalho	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Cristalização	4
2.2 – Métodos para Gerar Supersaturação	6
2.3 – Nucleação.....	7
2.4 – Crescimento de Cristais	9
2.5 – Semeadura	10
2.6 – Cristalizadores Batelada.....	12
2.6.1 – Cristalizadores Operados por Resfriamento.....	12
2.7 – Controle de Cristalizadores.....	15
2.8 – Considerações a Respeito do Ácido Adípico.....	17
2.9 – Desenvolvimentos Recentes Acerca de Controle de Cristalizadores	18
2.10 – Conclusões	22
CAPÍTULO 3 – MODELAGEM DO CRISTALIZADOR	23
3.1 – Modelagem Matemática	23
3.1.1 – Balanço de massa	23
3.1.2 – Balanço de Energia.....	24
3.1.3 – Balanço de População.....	24

3.2 – Conclusões	26
CAPÍTULO 4 – ESTUDO DO CRISTALIZADOR.....	27
4.1 – Parâmetros de Projeto	28
4.1.1 – Diâmetro do agitador	29
4.1.2 – Velocidade de agitação.....	31
4.2 – Parâmetros de operação	34
4.2.1 – Temperatura do fluido refrigerante	34
4.2.2 – Concentração inicial.....	39
4.2.3 – Volume de suspensão	42
4.2.4 – Tempo de operação.....	44
4.2.5 – Quantidade de sementes.....	46
4.3 – Comportamento dinâmico.....	49
4.4 – Conclusões	54
CAPÍTULO 5 – CONTROLE DE TEMPERATURA DO CRISTALIZADOR	55
5.1 – Controladores clássicos <i>feedback</i>	55
5.1.1 – Controle proporcional.....	55
5.1.2 – Controlador proporcional-integral	56
5.1.3 – Controlador Proporcional-integral-derivativo	56
5.2 – Controle com Matriz Dinâmica.....	57
5.2.1 – Modelo de Convolução	59
5.3 – Estrutura do Controlador	64
5.3.1 – Curva de Convolução	65
5.4 – Parâmetros do Controlador.....	67
5.5.1 – Sintonia dos Parâmetros.....	67
5.5 – O Controlador DMC para Temperatura do Cristalizador	69
5.5.1 – Avaliação dos diferentes perfis de temperatura	75
5.6 – Conclusões	79
CAPÍTULO 6 – CONTROLE DA SUPERSATURAÇÃO	80
6.1 – Montagem do controlador	80
6.1.2 – Curva de Convolução	81
6.2 – Sintonia dos Controladores	82
6.2.1 – Sintonia do Controlador DMC	82
6.2.2 – Sintonia do Controlador PID	84
6.3 – Respostas do Controlador DMC.....	86
6.3.1 – Variação na Temperatura Inicial da Suspensão.....	86
6.3.2 – Variação da Concentração Inicial da Solução	88
6.3.3 - Variação de setpoint com o cristalizador em escala industrial.....	90

6.4 – Comparação do controlador DMC com o controlador PID	97
6.5 – Avaliação do Controlador DMC Perante Variações em Parâmetros do Modelo e na Curva de Convolução	99
6.6 – Conclusões	102
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	103
7.1 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	103
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
ANEXO – VARIAÇÕES NOS PARÂMETROS DO MODELO	108
A.1 – Capacidade calorífica da suspensão.....	108
A.2 – Parâmetros da nucleação secundária	109
A.2.1 – Parâmetro da equação da taxa de nucleação secundária k_n'	109
A.2.2 – Parâmetro da equação da taxa de nucleação secundária i'	111
A.2.3 – Parâmetro da equação da taxa de nucleação secundária k'	112
A.3 – Parâmetro da equação da taxa de aglomeração k_a'	114
A.4 – Parâmetro da equação da taxa de crescimento j'	115
A.5 – Parâmetro da equação da taxa de crescimento Kc'	117
A.6 – Difusividade do solvente no soluto D	118

Nomenclatura

A	matriz dinâmica de controle
a	variável do processo
A_c	área de troca de calor, m^2
B	taxa de aparecimento de partículas, número $m^{-4} s^{-1}$
c	concentração de soluto, $mol\ m^{-3}$
c^*	concentração do soluto no estado de saturação, $mol\ m^{-3}$
c_i	concentração na interface do filme estagnado
c_p	calor específico da lama, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C_0	concentração da solução no início da cristalização, $mol\ m^{-3}$
C_s	concentração de sólido na suspensão, $mol\ m^{-3}$ de suspensão
D	taxa de desaparecimento de partículas, número $m^{-4} s^{-1}$
D	coeficiente de difusão, $m^2\ s^{-1}$
$D_{agitador}$	diâmetro do agitador, m
D_{iamT}	diâmetro do tanque, m
f	fator de supressão
G	taxa linear de crescimento, $m\ s^{-1}$
HR	concentração de ácido adípico na solução, $mol\ m^{-3}$
HR*	concentração de ácido adípico na condição de saturação, $mol\ m^{-3}$
i'	parâmetro da taxa de nucleação secundária
I	matriz identidade
J	função desempenho
j'	ordem cinética da lei de crescimento por integração
k'	parâmetro da taxa de nucleação secundária
k_a	fator de forma em área
k_A'	constante cinética da taxa de aglomeração no regime de crescimento difusional
K_c	constante de proporcionalidade
k_c	constante cinética da lei de integração, $m^{3j'-2}\ mol^{1-j'}\ s^{-1}$
k_c'	parâmetro da taxa de crescimento
k_d	coeficiente de transferência de massa, $m\ s^{-1}$

k_g	constante da taxa geral de crescimento, $m s^{-1}$
k_m	constante da diminuição de supersaturação pela geração de novos núcleos
K_n'	constante da taxa de nucleação primária
k_v	fator de forma em volume
L	dimensão característica do cristal, m
MM	massa molecular do cristal, $kg mol^{-1}$
m	parâmetro da função de desempenho do controlador
n	densidade de distribuição, número por unidade de volume
N	número de classes granulométricas
N	número de cristais por unidade de volume da suspensão, número m^{-3} suspensão
NP	horizonte de predição
NC	horizonte de controle
NM	horizonte de processo
p	valor da ação de controle
Q	matriz peso para os valores preditos
r	taxa intrínseca da aglomeração de posição
r_N	taxa líquida de nucleação, $m^{-3} s^{-1}$
R_{Ai}	taxa líquida de aglomeração na classe granulométrica i , $m^{-3} s^{-1}$
R_{Bi}	taxa líquida de quebra na classe granulométrica i , $m^{-3} s^{-1}$
S	razão de supersaturação
Sem	número de sementes adicionadas ao cristalizador
Sh	número de Sherwood
t	tempo, s
T	temperatura, Kelvin
$T_{resfriamento}$	temperatura do fluido refrigerante, Kelvin
U	coeficiente global de troca de calor, $J s^{-1} m^{-2} K^{-1}$
V	volume de cristal, m^3
V_{susp}	Volume da suspensão no cristalizador, m^3
V_T	volume total de cristais, m^3
x	variável medida do processo
\bar{x}	valor futuro da variável controlada estimado pelo controlador

x_{CL} resposta predita para o processo
 x^{meas} valor medido para a saída do processo
 \tilde{x}_{OL} resposta predita

Letras Gregas

Δc grau de supersaturação, mol m⁻³
 ΔH_c calor de cristalização, J mol⁻¹
 Δm variação calculada para a variável manipulada
 ε erro (diferença entre o valor atual da variável e o valor do setpoint)
 η_r fator de efetividade, adimensional
 λ_e microescala lagrangeana
 ν viscosidade cinemática, m² s⁻¹
 ρ densidade da suspensão, kg m⁻³
 ρ_c densidade de cristais, kg m⁻³
 τ_D tempo derivativo
 τ_i tempo integral
 ω_{agit} velocidade de agitação, s⁻¹

Siglas

DMC Controle com Matriz Dinâmica (*Dynamic Matrix Controller*)

CSD Distribuição de tamanho dos Cristais (*Crystal Size Distribution*)

Capítulo 1 – Introdução

Cristalização é a conversão de uma ou mais substâncias de um estado sólido amorfo, líquido, ou gases para um estado cristalino, sendo particularmente importante como processo de separação térmica ou para a concentração ou produção de produtos puros a partir de soluções. Para ocorrer a formação e crescimento dos cristais, a fase líquida deve estar supersaturada. Essa supersaturação pode ser gerada, por exemplo, resfriando a solução ou evaporando o solvente. Em ambos os processos são conhecidos como cristalização por resfriamento e evaporativa respectivamente. Na cristalização a vácuo, uma evaporação flash é utilizada para obter a supersaturação. Algumas vezes, uma terceira substância, conhecida como agente de deslocamento, é adicionada à solução, visando a redução da solubilidade das substâncias dissolvidas, gerando supersaturação (MERSMANN, 1995).

Cristalizadores são equipamentos amplamente utilizados na indústria, sendo o processo de cristalização uma poderosa forma de purificação de produtos, entre os quais podem ser citados: produtos farmacêuticos, alimentícios e de química fina. Muitas vezes este processo gera pequenos volumes de produtos, porém, de alto valor agregado (MULLIN, 1988).

O controle destes equipamentos deve ser bastante efetivo para maximizar a produção de cristais, aumentar seu tamanho médio, além de garantir as especificações do produto final, tais como pureza e distribuição dos tamanhos de partículas, além de garantir o bom desenvolvimento das etapas posteriores do processo, que são afetadas pelas características dos cristais.

Para cristalizadores em batelada a tarefa de controlar torna-se ainda mais complicada, devido ao seu caráter transiente. A utilização de um controlador por matriz dinâmica (Dynamic Matrix Controller – DMC) é uma alternativa para efetuar o controle deste processo, sendo necessário, para tanto, um modelo confiável do processo e a medida em tempo real de variáveis chave do processo.

1.1 – Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar a dinâmica de cristalizadores batelada operados por resfriamento, propor e avaliar estruturas de controle para este tipo de equipamento, para o caso de estudo da cristalização do ácido adípico. Uma vez que este tipo de processo ocorre invariavelmente no estado transiente, e que a qualidade do produto gerado só é avaliada no final da batelada, é necessário que se avalie a influência dos parâmetros de projeto e variáveis de operação com o intuito de melhor entender o processo e ter melhores argumentos na montagem da estrutura de controle.

No processo de cristalização por resfriamento a supersaturação é gerada pelo resfriamento da suspensão. Desta forma, para controlar o sistema é necessário que seja manipulada a variável temperatura do fluido que passa através da jaqueta do equipamento e/ou sua vazão. Este trabalho busca desenvolver estratégias para controlar, direta ou indiretamente, a supersaturação do sistema e, com isso, melhorar o desempenho da cristalização. Os controladores desenvolvidos com matriz dinâmica (DMC – *Dynamic Matrix Controller*) buscam inicialmente controlar a temperatura da suspensão no interior do cristalizador com o decorrer do tempo, segundo uma curva ótima estimada previamente. Em um último estudo foi montada uma estrutura DMC capaz de controlar a supersaturação do sistema, manipulando a temperatura do fluido refrigerante.

1.2 – Organização do Trabalho

O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre os conceitos básicos de cristalização, as principais formas de operação e tipos de equipamentos. É apresentada ainda uma revisão sobre os trabalhos recentes que tratam dos assuntos de modelagem de cristalizadores e formas de controlar os mesmos.

O Capítulo 3 traz, de forma breve e resumida, uma revisão sobre a modelagem empregada para o simulador utilizado, as principais equações, balanços de massa, energia e balanço de população, assim como equações das taxas cinéticas para a cristalização do ácido adípico em um cristalizador batelada operado por resfriamento.

O comportamento do cristalizador, quando geradas variações nas variáveis de projeto e de operação, é estudado no Capítulo 4. Neste capítulo são avaliadas as variáveis às quais o processo apresenta maior sensibilidade e, desta forma, pode-se avaliar as melhores estratégias de operação e de controle.

No Capítulo 5 é apresentada a estrutura de controle DMC, sua montagem, construção da curva de convolução e sintonia do controlador. Uma vez estando em funcionamento, são avaliadas diferentes políticas de resfriamento às quais o sistema é submetido. As respostas das simulações são avaliadas buscando o melhor desempenho do cristalizador.

Uma estrutura de controle DMC, com objetivo de controlar a supersaturação do sistema é apresentada no Capítulo 6. Para este controle ser possível, são necessárias as tomadas em tempo real de duas variáveis do processo: temperatura e concentração de soluto em solução. Com estes dois dados de processo é possível determinar a supersaturação do sistema e através da manipulação da temperatura do fluido refrigerante é possível controlar a supersaturação.

Para finalizar, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugeridos alguns pontos interessantes a serem estudados em futuros trabalhos relacionados ao assunto.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresentará uma revisão com as literaturas reconhecidas a respeito do assunto, abordando os pontos relevantes para o presente trabalho. É apresentado ainda uma síntese dos trabalhos recentes que abordam o tema, com objetivo de subsidiar o presente estudo.

2.1 - Cristalização

Cristalização a partir de soluções é uma técnica de separação e purificação empregada para produzir uma ampla variedade de materiais. Pode ser definida como uma mudança de fase na qual um produto cristalino é obtido a partir de uma solução (MYERSON, 2001). Para que ocorra a cristalização a partir de uma solução é necessário que a solução esteja supersaturada.

Para uma solução ser dita saturada, ela precisa estar em equilíbrio com o soluto sólido. Termodinamicamente isto significa que o potencial químico do soluto em solução é o mesmo do potencial químico das espécies na fase sólida, (MYERSON, 2001). Experimentalmente a concentração de saturação de uma substância pode ser obtida pela determinação da máxima quantidade solúvel. Quando uma solução tem mais soluto dissolvido do que aquele determinado pela concentração de equilíbrio, a solução é dita supersaturada. O grau de supersaturação pode ser expresso como uma diferença de concentração (Equação 2.1):

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

onde c é a concentração da solução e c^* é a concentração no equilíbrio (COSTA, 2003). Conforme apresentado na Equação 2.2, pode-se representar a supersaturação como a razão de concentrações (MYERSON, 2001):

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

ou na Equação 2.3 na forma de supersaturação rela relativa:

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

A supersaturação relativa, mostrada na Equação 2.3 foi a utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

O estado de supersaturação é um requisito essencial para qualquer operação de cristalização (MULLIN, 2001).

Pode-se dividir a supersaturação em duas faixas distintas: zona lábil e zona metaestável. Na zona metaestável não ocorre nucleação primária (formação de novos cristais). O limite entre as duas zonas delimita a máxima supersaturação que pode ser atingida pelo processo. Atingindo esse limite, há nucleação espontânea, que leva a concentração a cair, nunca atingindo a zona lábil na prática. (COSTA 2003).

O diagrama de solubilidade mostrado na Figura 2.1 mostra as zonas de solubilidade e os diferentes métodos possíveis de operação de um cristalizador. Mantendo a operação dentro da zona metaestável, ocorrerá o crescimento dos cristais presentes no meio (JONES, 2002). As faixas de saturação de uma solução podem ser divididas em três etapas:

- *Zona insaturada:* (zona estável) onde a cristalização é impossível;
- *Zona metaestável:* é a região da supersaturação onde a cristalização espontânea é improvável, porém se sementes de cristais forem adicionadas a uma solução nesta zona de supersaturação os cristais irão crescer;
- *Zona lábil:* região na qual a nucleação espontânea é provável, mas não inevitável.

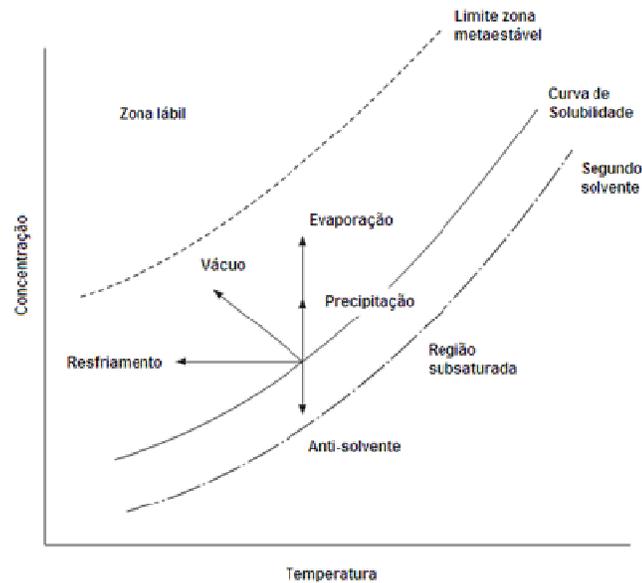


Figura 2.1 – Diagrama de solubilidade (JONES, 2002).

2.2 – Métodos para Gerar Supersaturação

Existem quatro maneiras de gerar a supersaturação, segundo MYERSON, (2001):

- 1 – Variação de temperatura;
- 2 – Evaporação do solvente;
- 3 – Reação química;
- 4 – Mudança na composição do solvente.

A solubilidade da maioria dos materiais diminui com a diminuição da temperatura, portanto o resfriamento pode ser frequentemente utilizado para gerar a supersaturação. Em muitos casos, porém, a solubilidade do soluto se mantém elevada, mesmo a baixas temperaturas ou a solubilidade varia muito pouco dentro da faixa de temperatura de interesse. Nestes casos, outros métodos para a geração da supersaturação devem ser considerados, (MYERSON, 2001). Depois do resfriamento a evaporação é o método mais comumente utilizado para gerar a supersaturação, especialmente quando o solvente for não aquoso e tiver a pressão de vapor relativamente alta. O princípio para

gerar supersaturação por evaporação é muito simples. A remoção do solvente do sistema leva a um aumento na concentração.

Existe um número de métodos utilizados com frequência para evaporar solventes e cristalizar materiais baseados nas propriedades dos materiais e solubilidade. Um método comum para materiais que têm variação da solubilidade reduzida com a diminuição da temperatura é resfriar o sistema através da evaporação do solvente. A evaporação causa resfriamento em muitos sistemas por causa da energia de vaporização do solvente. Se for aplicado vácuo em um sistema, a uma determinada temperatura, o solvente vai evaporar e a solução vai resfriar. Neste caso a concentração do sistema aumenta enquanto a temperatura diminui (MYERSON, 2001).

A terceira maneira de gerar supersaturação é adicionando outro solvente para formar uma mistura de solventes na qual a solubilidade do soluto é bem menor. Para este processo é necessário encontrar um solvente apropriado para cada caso. Contudo, neste método de operação, boas condições de agitação são requeridas para evitar zonas de supersaturação elevada e outras onde a solução fique subsaturada (MYERSON, 2001).

O último método de gerar a supersaturação é a reação química. Neste caso dois materiais solúveis são adicionados simultaneamente em solução. Estes reagem formando um produto de baixa solubilidade. Este método é também conhecido como precipitação (MYERSON, 2001).

2.3 – Nucleação

Núcleos são os primeiros embriões formados, possivelmente medindo apenas alguns nanômetros, os quais posteriormente irão crescer para produzir cristais tangíveis. A nucleação é desta forma, a primeira formação da fase sólida (JONES, 2002). A nucleação pode ser dividida em duas formas distintas: nucleação primária e nucleação secundária.

Nucleação Primária: é a nucleação que ocorre sem a presença de material cristalino. Pode se subdividir em duas formas:

- Nucleação homogênea: que ocorre espontaneamente em uma solução límpida;
- Nucleação heterogênea: induzida por partículas de impurezas presentes na solução.

Nucleação secundária: é a nucleação induzida pela presença de cristais existentes na solução. Pode ocorrer pelas seguintes maneiras:

- Contato: ocorre pelo contato entre dois ou mais cristais ou de cristais com as peças do cristalizador;
- Cisalhamento: ocorre devido fluxo do fluido;
- Fratura: ocorre devido ao impacto das partículas;
- Atrito: devido ao impacto das partículas ou fluxo do fluido;
- Agulhas: devida à ruptura deste tipo de cristais.

A Figura 2.2 mostra as faixas de supersaturação onde se encontra a maior probabilidade de ocorrer cada uma das formas possíveis de nucleação. Para a nucleação primária, quando a solução estiver livre de cristais em seu meio, a supersaturação para que ocorra a nucleação deve ser mais elevada. Na presença de cristais no meio, a nucleação (secundária) ocorre com valores de supersaturação mais baixos (MERSMANN, 2001).

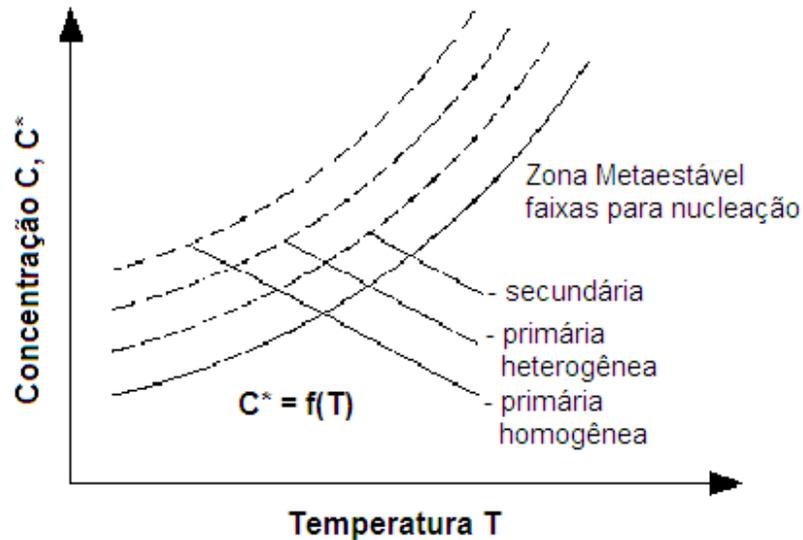


Figura 2.2 – Supersaturação metaestável versus temperatura para diversos tipos de nucleação (MERSMANN, 2001).

2.4 – Crescimento de Cristais

O crescimento de cristais é um processo de difusão e integração, modificado pelo efeito da superfície do sólido na qual ela ocorre. As moléculas ou íons de soluto alcançam a face de crescimento do cristal por difusão através da fase líquida. Na superfície eles devem se organizar em uma rede através de uma camada de adsorção. Nem a etapa de difusão, nem a reação de integração ocorrerão, se a solução não estiver supersaturada (JONES, 2002).

Segundo JONES (2002), pode-se dividir o crescimento de cristais a partir de soluções nas seguintes etapas principais:

1. Transporte de massa da solução para o cristal por difusão, convecção ou combinação de ambos;
2. Incorporação do material à rede cristalina através da superfície de integração (reação de integração).

Dependendo do sistema, estado do fluxo e supersaturação, a primeira ou segunda etapa pode controlar o processo, ou ainda ambas as etapas podem controlar o processo em diferentes graus. Conforme mostrado na Figura 2.3, a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do cristal é dada por $\Delta C = C - C'$, e é dividida em duas partes. A primeira parte, $C - C_i$, na camada difusiva-convectiva causa o transporte difusivo e convectivo. O gradiente de concentração $C_i - C^*$ é decisivo para a etapa de reação de integração dentro da camada limite. Para o crescimento que é completamente determinado pela difusão e convecção, $C_i - C' \ll C - C_i$. Por outro lado, $C - C_i \ll C_i - C'$ quando o crescimento é controlado pela reação de integração (MERSMANN, 2001).

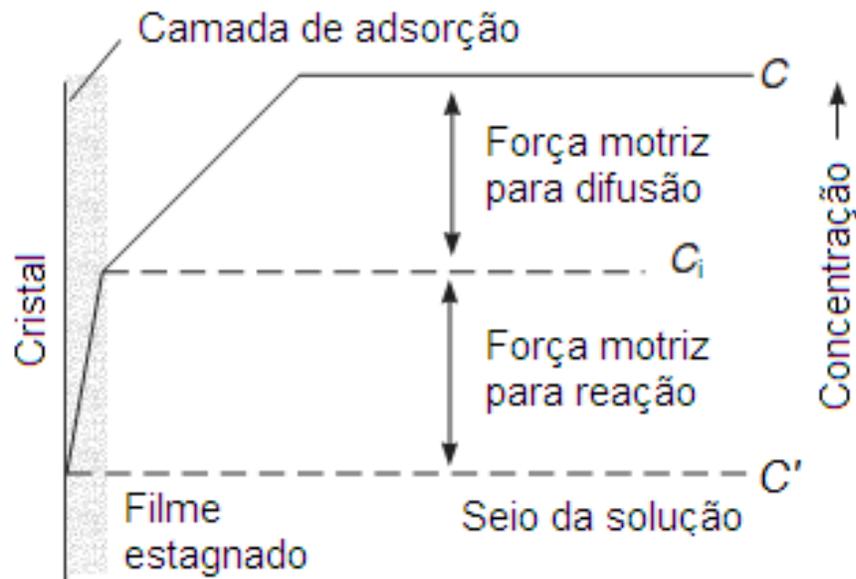


Figura 2.3 – Interface cristal-solução para o crescimento do cristal (JONES, 2002).

2.5 – Semeadura

Os cristais, que posteriormente irão crescer no decorrer da cristalização podem vir de três origens distintas:

- Núcleos gerados no sistema (nucleação primária);
- Fragmentos gerados pela abrasão e atrito entre os cristais (nucleação secundária);
- Sementes de cristais adicionados ao cristalizador.

A taxa de nucleação primária aumenta fortemente com o aumento da supersaturação e a nucleação secundária depende do processo, atrito e da supersaturação do sistema. Somente quando as sementes de cristais são adicionadas ao cristalizador é que a massa e CSD iniciais são conhecidas, ou podem ser determinadas experimentalmente. Portanto, adicionar sementes é uma maneira apropriada de iniciar uma cristalização para condições de reprodutibilidade de operação e evitar a nucleação primária, que é difícil de controlar (MERSMANN, 2001).

O momento de adição das sementes e o local de adição das mesmas são parâmetros importantes de operação. As sementes podem ser adicionadas ao cristalizador quando a solução já esteja supersaturada, porém esta supersaturação deve estar abaixo do limite da zona metaestável. Desta forma, observando a massa e distribuição das partículas, pode se ter melhor controle da cristalização. Estas condições devem ser observadas, uma vez que, se as sementes forem adicionadas sem a condição de supersaturação elas serão dissolvidas. Por outro lado se a supersaturação for muito elevada, corre-se o risco da ocorrência de nucleação espontânea.

A preparação de uma semente pura, com uma superfície rugosa e uma deformação mínima na estrutura é indispensável para o aumento da seletividade no processo de cristalização.

Na prática, a reprodutibilidade das sementes é um grande problema quando variação zero do produto batelada a batelada for desejada. O controle da massa, a distribuição granulométrica, a temperatura, e a pureza não são suficientes porque poeira aderida pode gerar outros núcleos. Após a moagem ou secagem, as sementes devem ser lavadas e ligeiramente dissolvidas, a fim de remover as partículas de pó. No caso de sementes muito finas, há sempre uma tendência a agregação resultando em mudanças na superfície específica de uma dada massa de sementes. Estes fatores

podem alterar os tamanhos dos cristais gerados e levar a um produto final com larga CSD. (MERSMANN, 2001).

2.6 – Cristalizadores Batelada

Cristalizadores batelada são diferentes dos cristalizadores contínuos no que se trata da retirada dos cristais, que é feita apenas no final de cada rodada. Pode-se incluir nesta classe os cristalizadores semi-batelada, nos quais a alimentação é feita mais de uma vez no decorrer do processo (MYERSON, 2001). Por causa da ampla variedade de produtos cristalinos produzidos em pequena e média escala, são utilizados muito mais cristalizadores batelada que contínuos na indústria (MERSMANN, 2001). A maior desvantagem de trabalhar com cristalizadores batelada, em relação aos contínuos, é a dificuldade de operá-los com a supersaturação constante, o que é comum em cristalizadores contínuos, e favorece a qualidade do produto e aspectos econômicos do processo. Nos cristalizadores contínuos é possível manter a supersaturação em um valor ótimo de supersaturação, resultando em uma taxa de nucleação moderada e favorecendo o crescimento dos cristais, selecionando um tempo de retenção vantajoso e mantendo a taxa de resfriamento ou evaporação constante.

Na indústria, os cristalizadores batelada geralmente não são operados com supersaturação constante porque o processo de resfriamento ou evaporação programado é muito caro e não muito confiável (MERSMANN, 2001).

2.6.1 – Cristalizadores Operados por Resfriamento

Resfriamento é provavelmente a maneira mais comum de criar supersaturação. São aplicados quando a solubilidade do soluto aumenta com o aumento da temperatura. Cristalizadores batelada operados por resfriamento são indubitavelmente um dos mais frequentes métodos de cristalização e é o tipo que foi estudado neste trabalho. Seu rendimento e economia dependem da temperatura e concentração da solução que alimenta o cristalizador, e se o resfriamento é realizado com água ou com outro agente (MYERSON, 2001). Normalmente, uma solução concentrada com alta

temperatura é alimentada ao cristalizador, o qual deve ser equipado com agitador, jaqueta e frequentemente serpentinas para aumentar a área de troca térmica. A solução é agitada e o fluido refrigerante frio passa através da jaqueta. O resfriamento natural ocorre até que a temperatura da solução no cristalizador esteja próxima da temperatura do fluido de resfriamento. No início do processo a diferença de temperatura entre a superfície de troca e a solução está no ponto máximo. Este enorme resfriamento, promovido rapidamente, traz a solução para o nível máximo de supersaturação. Se esta taxa de resfriamento excessiva persistir por um período significativo da batelada uma massiva nucleação pode ocorrer. Por outro lado, núcleos sujeitos a condições de supersaturação elevada crescerão rapidamente podendo ocasionar crescimento dendrítico e oclusões (MYERSON, 2001). Além disso, a superfície de resfriamento fica rapidamente coberta por uma camada de soluto (incrustação) diminuindo a capacidade de troca. Com uma grande área de crescimento formada pela nucleação, a supersaturação se mantém em níveis mais baixos e a nucleação espontânea passa a não ocorrer mais. Os cristais que se formaram por nucleação espontânea e os núcleos formados por nucleação secundária através do contato destes primeiros núcleos poderão crescer mais lentamente, uma vez que a supersaturação é menos expressiva.

Existem duas práticas básicas que podem ajudar a controlar a CSD em cristalizadores batelada operados por resfriamento. A primeira é pela adição de sementes de cristais (semeadura externa) e a segunda é limitando a ocorrência de nucleação espontânea apenas nos estágios iniciais do processo. Ambos requerem o controle da taxa de resfriamento via controle da temperatura da solução no cristalizador e manipulação da vazão do fluido refrigerante (MYERSON, 2001).

A Figura 2.5 ilustra as duas situações. Na Figura 2.4a, onde ocorre uma cristalização sem semeadura e com resfriamento natural, a supersaturação do sistema aumenta rapidamente, excedendo o limite de metaestabilidade nos estágios iniciais da batelada, o que conduz a uma elevada taxa de nucleação, gerando um produto final de baixa granulometria e com excessivo número de “finos”. A Figura 2.4b mostra o efeito combinado da semeadura com o resfriamento programado. Neste caso a taxa de resfriamento é manipulada de maneira que o nível de supersaturação se mantém na zona metaestável durante todo o período da batelada. Este método pode provocar uma

melhora na CSD, aumentando o tamanho médio dos cristais e estreitando a faixa de distribuição e eliminando a incrustação (JONES, 2002).

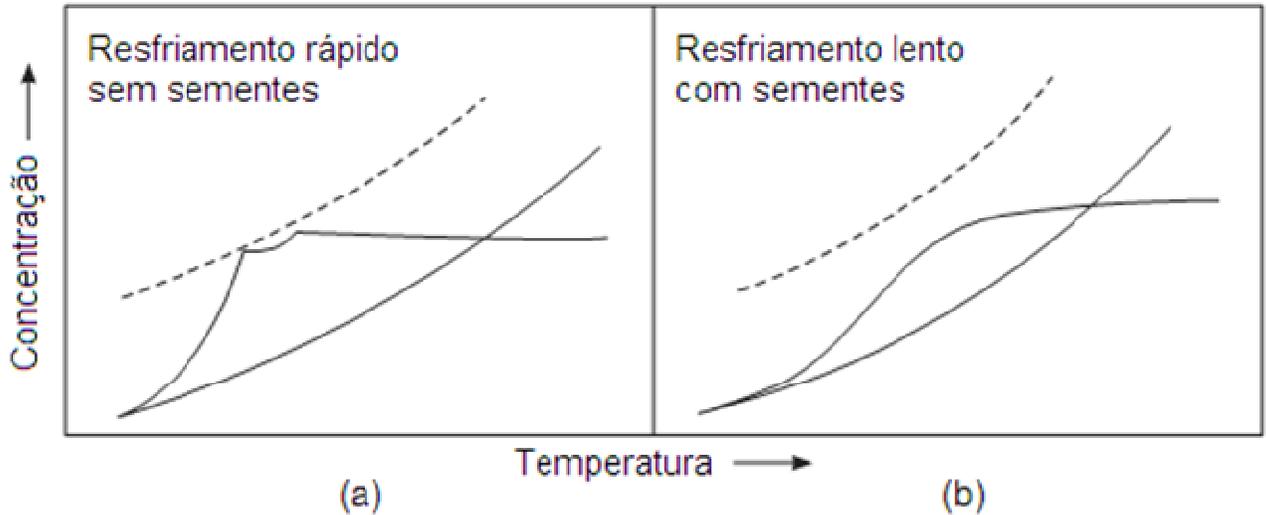


Figura 2.4 – Cristalização batelada por resfriamento: (a) Resfriamento rápido, não controlado e sem sementes; (b) Resfriamento controlado com adição de sementes.

As considerações qualitativas da cristalização com “resfriamento programado” foram descritas por MULLIN & NÝVLT¹ (1971) *apud* JONES (2002), para determinar qualitativamente a curva de resfriamento necessária para manter o nível de supersaturação dentro do limite da zona metaestável, evitando nucleação excessiva e melhorando a CSD. O balanço de supersaturação é dado por:

$$\frac{-d\Delta C}{dt} = \frac{dC^*}{dt} + k_g A \Delta C^g + k_m \Delta C^b \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo da equação 2.3 representa a geração de supersaturação pelo resfriamento, o segundo representa a diminuição da supersaturação pelo crescimento

¹ Mullin, J. W. and Nývlt, J. Programmed cooling of batch crystallizers, *Chem. Eng.Sci.* 26, p. 369–377 – 1971

de cristais presentes na solução e o terceiro termo a diminuição da supersaturação pela geração de novos núcleos.

2.7 – Controle de Cristalizadores

Cristalizadores batelada são operados de maneira transiente, desta forma a supersaturação e outras variáveis importantes do processo variam significativamente no decorrer da batelada, resultando em uma nucleação excessiva e no produto final com baixa qualidade (MERSMANN, 2001).

A eficácia de uma estratégia de controle não é determinada pelo poder computacional do sistema de controle, ou uma interface amigável ao operador, mas sim pela capacidade de atingir e manter as condições do processo que cumpram seus objetivos. Algumas das variáveis do processo devem ser controladas pela configuração do equipamento, uma consideração importante durante o projeto mecânico. Outras devem ser controladas durante a operação através da manipulação de equipamentos para alterar as condições do processo durante a batelada, ou para compensar as perturbações e mudanças no sistema para manter as condições constantes em um cristalizador contínuo (MYERSON, 2001).

As principais variáveis que devem ser controladas na cristalização são a supersaturação da solução e a área superficial disponível para o crescimento. Estas são afetadas por várias interações secundárias entre as variáveis, as quais podem ser divididas em duas categorias: projeto do equipamento e variáveis dinâmicas. As variáveis de projeto devem ser avaliadas previamente. Por outro lado as variáveis dinâmicas do processo podem ser manipuladas durante a operação, necessitando para isso da instalação de instrumentos de leitura destas variáveis e equipamentos para manipulação das mesmas.

A maioria dos estudos de controle de processos feitos até hoje com cristalizadores batelada busca encontrar a trajetória em malha aberta da supersaturação ao longo do tempo que otimize algum critério de desempenho derivado da CSD. Verificou-se experimentalmente que políticas de resfriamento com supersaturação constante

melhoram tanto o tamanho médio quanto a variância da CSD comparadas ao resfriamento natural (COSTA, 2003).

O problema de controle ótimo em malha aberta pode ser postulado como um problema de programação não linear. Esta formulação permite a incorporação de restrições de entrada, saída e de tempo final, como, por exemplo, restrições de taxa de resfriamento, nível de supersaturação e rendimento. A taxa de resfriamento ótima é implementada no cristalizador através de controladores de baixo nível como controle supervisor. Isto é, as trajetórias ótimas são enviadas como setpoint para os controladores de vazão e temperatura para forçar o cristalizador a seguir as trajetórias ótimas (COSTA, 2003).

O controle de temperatura é feito através do estrangulamento das vazões de água e vapor na jaqueta do cristalizador, conforme mostrado na Figura 2.5. Para aumentar a faixa de operação de temperatura, pode-se utilizar óleo como fluido de troca térmica. Em algumas circunstâncias, quando uma taxa de resfriamento muito grande é requerida, um sistema de refrigeração pode ser necessário. Se a nucleação espontânea deve ser evitada, a máxima diferença de temperatura entre a superfície de troca térmica e o seio do cristalizador não deve exceder o limite metaestável (MERSMANN, 2001).

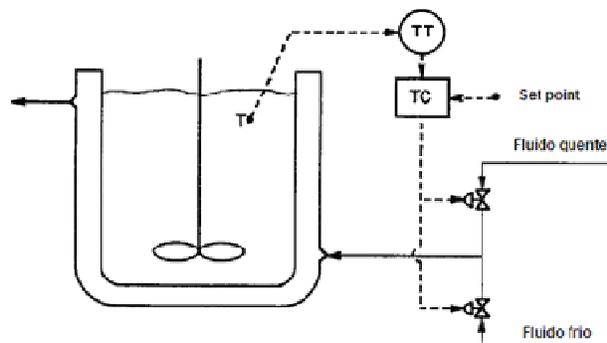


Figura 2.5 – Controle de temperatura de um cristalizador utilizando um controlador feedback padrão (MYERSON, 2001). TT: transmissor de temperatura; TC: controlador de temperatura.

2.8 – Considerações a Respeito do Ácido Adípico

O ácido adípico (ácido hexanodióico, 1,4-ácidobutanodicarboxílico), $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, é um sólido cristalino branco, inodoro, de sabor levemente ácido, de massa molar 146,14 kg/kmol e ponto de fusão 425,25 K. O ácido adípico se estabeleceu como um dos membros mais importantes de uma conhecida classe de compostos orgânicos: os ácidos dicarboxílicos. Em poucos anos se tornou largamente utilizado na produção de fibras sintéticas, revestimentos, plásticos, espumas uretanas, elastômeros e lubrificantes sintéticos, todos esses produtos pertencentes ao grupo de maior crescimento da moderna tecnologia. A descoberta do nylon, uma poliamida, inaugurou uma nova era de fibras têxteis sintéticas (COSTA, 2003). O Nylon-6,6, que é o primeiro e mais importante tipo de nylon, é produzido pelo aquecimento do sal de ácido adípico e hexametilenodiamina. As propriedades do ácido adípico são dadas na Tabela 2.1 (ADIPIC ACID In KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA (1969)², *apud* COSTA, 2003).

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do ácido adípico.

Massa Molar (kg/kmol)	146,143
Massa específica real - sólido (kg/m^3)	1366
Massa específica aparente - cristais (kg/m^3)	635
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	425,25
Calor de solução (água) a 10-20 $^{\circ}\text{C}$ (kJ/mol)	-31,2335
Calor de solução (água) a 90-100 $^{\circ}\text{C}$ (kJ/mol)	-66,1514

O ácido adípico é extremamente suscetível a aglomeração e é ligeiramente solúvel em água e bastante solúvel em metanol (COSTA, 2003).

A Figura 2.6 apresenta a curva de solubilidade do ácido adípico em água.

² ADIPIC ACID. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, second edition. New York: J. Wiley & Sons, 1969, vol. 1, p 405 – 418

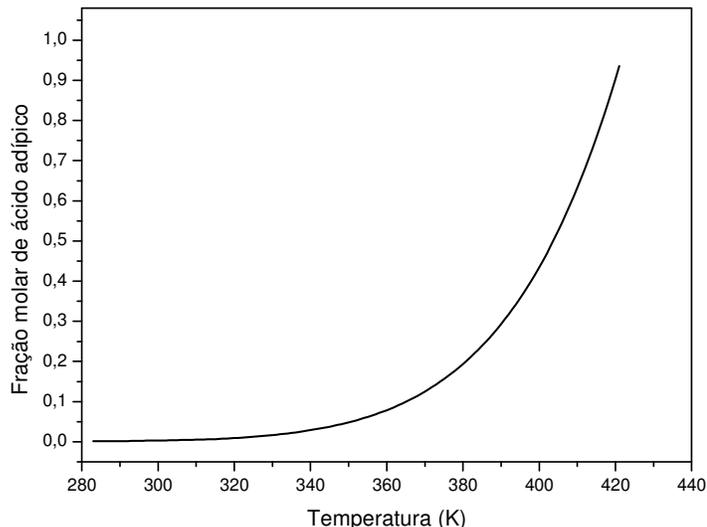


Figura 2.6 – Curva de solubilidade do ácido adípico em água Postnikov e Nalivaiko (1971).

A curva de solubilidade do ácido adípico em água foi avaliada por Postnikov e Nalivaiko (1971). As medidas foram feitas entre 283 K e 333 K. As expressões apresentadas são as seguintes:

$$\log x = \frac{1967}{T} + 4,0785, \text{ se } T \leq 313,8\text{K} \quad (2.5a)$$

$$\log x = \frac{2667}{T} + 6,3058, \text{ se } T > 313,8\text{K} \quad (2.5b)$$

onde x é fração molar de ácido adípico na solução saturada e T é a temperatura em Kelvin. Segundo os autores, a expressão para $T > 313,8\text{K}$ pode ser extrapolada até o ponto de fusão do ácido adípico, uma vez que nesta temperatura a expressão correspondente fornece fração molar igual à unidade (COSTA, 2003).

2.9 – Desenvolvimentos Recentes Acerca de Controle de Cristalizadores

Na literatura recente, pode-se encontrar uma série de estratégias de controle para cristalizadores, buscando a solução que melhor se ajuste para cada situação. As

estratégias de controle visam controlar a temperatura do cristalizador, ou a taxa de resfriamento, visto que o resfriamento "natural" apresenta uma série de limitações, principalmente na qualidade do produto final (RAWLINGS et al. 1993). A maioria dos trabalhos apresentam estratégias de resfriamento obtidas a partir de otimizações realizadas off-line e aplicadas ao cristalizador (HU et al., 2005; EL-FARRA e CHRISTOFIDES, 2000; VEGA et al., 1995).

ZHANG e ROHANI (2003) desenvolveram uma estratégia de controle com otimização on-line e estimativa de estados não medidos através de um Filtro de Kalman Estendido. Esta configuração apresentou melhor desempenho que a estrutura com otimização off-line, principalmente na presença de perturbações.

A otimização on-line, visando minimizar o volume de núcleos gerados na cristalização, integrada com um modelo genérico de controle (GMC – *generic model control*) é apresentada por PAENGJUNTUEK et al. (2008a). Os resultados obtidos com estas otimizações *on-line* e *off-line* foram comparados pelos autores com os resultados obtidos de uma batelada com resfriamento constante, sendo que em condições normais de processo ambas as otimizações apresentaram bons resultados, com cerca de 40% de redução de finos em comparação com o resfriamento constante. Para condições nas quais houve perturbações no sistema/modelo a estratégia de otimização *on-line* apresentou melhor resultados. Em outra abordagem PAENGJUNTUEK et al. (2008b) avaliaram uma estratégia de otimização dinâmica do perfil de temperatura de resfriamento, com a função objetivo de maximizar o volume dos cristais, e integrado com uma estrutura de controle não-linear. Com o perfil de temperatura de *setpoint* determinado, os autores implantaram uma estratégia de controle não-linear GMC e compararam seus resultados com os de uma estratégia convencional de controle (PI), sendo que ambos apresentaram bons resultados. O modelo não-linear, porém, apresentou maior robustez em casos de perturbações em parâmetros do modelo.

SHI et al. (2005) desenvolveram uma estrutura de controle preditivo baseado na medida da temperatura e concentração da emulsão e na estimativa de momentos da CSD. A estratégia apresenta resultados superiores aos de estratégias tradicionais de controle.

Outra estratégia foi adotada por SHI et al. (2006), visando conseguir uma CSD com características desejáveis ao final da batelada, com ambas as entradas manipuladas e qualidade do produto sujeitas a restrições. Uma estratégia de controle preditivo baseado em uma otimização que incorpora as restrições explicitamente na estrutura do controlador foi formulada e aplicada pelos autores em um cristizador batelada semeado, conseguindo reduzir o volume de finos, quando comparado com o resfriamento linear.

Nos últimos anos, a falta de sensores em tempo real para a medida de concentração no interior de cristizadores deixou de ser um problema, uma vez que estes se tornaram robustos o suficiente para serem usados nos meios de produção (CHEW et al., 2007a). Esta inovação traz a possibilidade de utilizar estas medições para controlar cristizadores interativamente. O método mais aceito é a utilização de um controle feedback para controlar a supersaturação do sistema utilizando o sensor de espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR – *Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) (CHEW et al., 2007a).

CHEW et al. (2007b) compararam o resultado do produto ao final de bateladas distintas, uma controlando a temperatura do cristizador e outra controlando a supersaturação para o caso de estudo da cristalização da glicerina em solução aquosa. Para este caso específico o controle da supersaturação não apresentou grandes vantagens em relação ao controle de temperatura em termos de qualidade do produto final.

O controle computacional da supersaturação baseada em medições em processo da concentração usando espectroscopia ATR-FTIR e determinação dos correspondentes perfis de temperatura foram aplicados por GRÖN et al.(2003) para controlar a cristalização de glutamato monossódico a partir de uma solução aquosa. O tamanho dos cristais e sua distribuição foram variadas e otimizadas aplicando estratégias diferentes de controle, tais como rápida dessupersaturação, supersaturação constante, e variações degrau no perfil de supersaturação. Segundo conclusões dos autores, a estratégia de manter a supersaturação constante durante toda a batelada foi capaz de gerar um produto final com propriedades desejáveis, como notável uniformidade na forma e tamanho dos cristais. Perfis alternativos de dessupersaturação

foram utilizados para obter cristais distintos. Aplicando elevados níveis de supersaturação durante a etapa de nucleação, e supersaturações baixas durante a fase de crescimento, foram produzidos cristais uniformes com fração dominante de finos, porém com estreita faixa de CSD. O perfil inverso de supersaturação (baixos níveis de supersaturação durante a nucleação e níveis elevados durante a fase de crescimento dos cristais) foi aplicado com sucesso pelos autores para produzir um número pequeno de grandes cristais.

LIOTTA e SABESAN (2004) desenvolveram uma estrutura feedback (PI) de controle em cascata com o objetivo de controlar a supersaturação para a cristalização de um ingrediente ativo de um fármaco em desenvolvimento. Um *loop* primário para determinar o setpoint da taxa de resfriamento e um *loop* secundário para manipular as válvulas de fluido quente e fluido frio, mantendo a taxa de resfriamento especificada. A concentração da solução no decorrer do processo foi medida utilizando espectroscopia ATR-FTIR. O principal objetivo era de promover o crescimento dos cristais em relação à nucleação mantendo a supersaturação em níveis baixos e constantes durante a batelada, o qual foi conseguido com sucesso.

A diferença de desempenho do cristalizador perante variações nas principais variáveis de controle do processo foi estudada por HOJJATI e ROHANI (2005) para um cristalizador batelada operado por resfriamento para a cristalização de sulfato de amônio. Para temperatura do cristalizador foram promovidas as seguintes políticas de resfriamento: resfriamento natural, taxa linear de resfriamento, resfriamento controlado (controle da supersaturação) e variações impulso na política de resfriamento natural. As variações na sementeira ocorreram através de dois tamanhos diferentes de sementes e várias cargas de sementes diferentes. Segundo os autores, com o aumento na quantidade de sementes o pico de supersaturação diminui e uma CSD uniforme é obtida, independente da política de resfriamento. Para valores elevados de sementes adicionados, acima do valor teórico crítico, o controle da supersaturação é requerido para assegurar a CSD uniforme, com estreita faixa de distribuição e grande tamanho médio dos cristais.

NAGY et al. (2008) realizaram a comparação entre a estratégia de controle (controle da temperatura, através de um perfil ótimo) e controle direto da

supersaturação através de simulação e experimentalmente. Tanto as simulações quanto os experimentos indicaram que o controle de temperatura é mais sensível que o controle da supersaturação a variações nos parâmetros cinéticos e sementeira.

2.10 – Conclusões

Ao final deste capítulo, tem-se um embasamento teórico a respeito do fenômeno de cristalização, as principais formas de se conseguir um produto cristalino partindo de uma solução, conhecimento dos principais equipamentos e formas de operá-los para obter produto com boa qualidade. Obteve-se ainda uma revisão geral dos trabalhos recentes a respeito do assunto, verificando quais os principais pontos tratados e as principais abordagens realizadas dentro do tema de interesse para o presente trabalho.

Capítulo 3 – Modelagem do Cristalizador

Este capítulo tem o objetivo de apresentar os modelos matemáticos e a simulação de um cristalizador batelada operado por resfriamento para a cristalização do ácido adípico. Esta modelagem e simulação foram realizadas por COSTA (2003). Tal trabalho, assim como suas referências, podem ser consultados para informações mais detalhadas a respeito da modelagem e resolução dos modelos.

3.1 – Modelagem Matemática

Na modelagem deste tipo de equipamentos utiliza-se o balanço de massa, de energia e adicionalmente a estes é necessário o balanço de população para determinar a distribuição dos tamanhos dos cristais no final da batelada.

Para resolução do modelo, foi utilizado o chamado Método das Classes desenvolvido por MARCHAL et al. (1988). No modelo estão incluídos os efeitos de nucleação primária e secundária, crescimento dependente do tamanho (modelo do filme) e aglomeração, fenômeno sempre observável na cristalização do ácido adípico. O fenômeno de aglomeração foi modelado seguindo DAVID et al. (1991).

3.1.1 – Balanço de massa

O balanço material do soluto é feito a partir do fato de que uma mudança de concentração resulta em uma mudança da massa de cristais por unidade de volume (COSTA, 2003). O balanço de massa para o soluto é dado por MYERSON (1993) onde a integral representa a taxa total na qual a CSD tira o soluto da fase contínua através do crescimento do cristal:

$$\frac{dC}{dt} = -3\rho_c k_v \int_0^{\infty} G(L,t)n(L,t)L^2 dL \quad (3.1)$$

3.1.2 – Balanço de Energia

Como o processo de cristalização é movido pelo resfriamento da solução, ocorre uma remoção de calor do sistema.

O calor de cristalização é definido como a quantidade de calor a ser adicionado ou removido a temperatura constante durante a cristalização e é igual ao oposto do calor de solução que se aplica quando cristais são dissolvidos em uma solução saturada (COSTA, 2003). O calor de cristalização é incluído nos parâmetros de entalpia.

$$\rho_c V_{susp} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c 3\rho_c k_v V \int_0^{\infty} nL^2 G dL - UA_c (T - T_{resfriamento}) \quad (3.2)$$

3.1.3 – Balanço de População

O número de cristais na classe C_i no tempo t por unidade de volume da suspensão é dado por $N_i(t)$. O modelo assume que a função de densidade (em número) possui um valor constante em cada classe granulométrica. As hipóteses feitas levam, então, à transformação do balanço de partículas de uma equação diferencial parcial para um sistema de equações diferenciais ordinárias (COSTA, 2003):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_1}{dt} + \frac{1}{V_{susp}} \frac{dV_T}{dt} N_1 + \frac{Q_s N_1 - Q_e N_{1e}}{V_T} + \frac{G(L_1)}{2\Delta C_2} N_2 + \frac{G(L_1)}{2\Delta C_1} N_1 = r_N + R_{A,1} - R_{B,1} \\ \frac{dN_i}{dt} + \frac{1}{V_{susp}} \frac{dV_T}{dt} N_i + \frac{Q_s N_i - Q_e N_{ie}}{V_T} + \frac{G(L_i)}{2\Delta C_{i+1}} N_{i+1} + \frac{G(L_i) - G(L_{i-1})}{2\Delta C_i} N_i \\ - \frac{G(L_{i-1})}{2\Delta C_{i-1}} N_{i-1} = R_{A,i} - R_{B,i} \\ \frac{dN_N}{dt} + \frac{1}{V_{susp}} \frac{dV_T}{dt} N_N + \frac{Q_s N_N - Q_e N_{Ne}}{V_T} + \frac{-G(L_{N-1})}{2\Delta C_N} N_N - \frac{G(L_{N-1})}{2\Delta C_{N-1}} N_{N-1} = R_{A,N} - R_{B,N} \end{array} \right. \quad (3.3)$$

A taxa de crescimento para cada classe granulométrica foi modelada seguindo o modelo do filme, conforme MARCHAL et al. (1988):

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{k_d MM k_c}{3 \rho_c k_v} \eta_r (c - c^*)^{j^n} \quad (3.4)$$

o fator de efetividade foi encontrado resolvendo a seguinte equação:

$$\left[\frac{k_c}{k_d} (c - c^*)^{j^n - 1} \right] \eta_r + \eta_r^{1/j^n} - 1 = 0 \quad (3.5)$$

o coeficiente de transferência de massa, k_d , foi calculado pela seguinte expressão para o número de Sherwood:

$$Sh = \frac{k_d L}{D} = 2,0 + 0,47 \left[\frac{L^{4/3} \epsilon^{1/3}}{v} \right]^{0,62} \left[\frac{D_{agitador}}{Diam_T} \right]^{0,17} \left[\frac{v}{D} \right]^{0,36} \quad (3.6)$$

as taxas de nucleação primária e secundária são apresentadas pelas equações 3.7 e 3.8, respectivamente:

$$J = A \exp \left[- \frac{B}{\ln^2 \left[\frac{(HR)}{(HR)^*} \right]} \right] \quad (3.7)$$

$$B = k'_N \left[(HR) - (HR)^* \right]^{i'} C_s^{k'} \quad (3.8)$$

onde $(HR)^*$ é a concentração de ácido adípico na saturação e C_s é concentração de sólido na suspensão.

A taxa líquida de produção de partículas por aglomeração na classe i é calculada por:

$$R_{A,i} = \sum_{l=1}^{l_{\max}} v_{l,i} r(l) \quad (3.9)$$

onde $r(l)$ é a taxa intrínseca de aglomeração.

A expressão utilizada para a taxa intrínseca de aglomeração é dada por DAVID et al. (1991):

$$r = k'_A S_m \left(1 + \frac{S_n}{S_m}\right)^2 NDiam. f\left(\frac{S_n}{S_m}\right) \left[1 - \frac{(S_n + S_m)^2}{\lambda_e^2}\right] k'_D (\Delta c) N_n N_m H(S_m - \delta) \cdot H(\lambda_e - S_n - S_m) \quad (3.10)$$

e

$$k'_D = \frac{D.MM}{(S_m + S_n)\rho_c} \left\{ 2,0 + 0,47 \left[\frac{(S_m + S_n)^{4/3} \epsilon^{1/3}}{v} \right]^{0,62} \left[\frac{Diam}{Diam_T} \right]^{0,17} \left[\frac{v}{D} \right]^{0,36} \right\} \quad (3.11)$$

$$\lambda_e = 0,3\pi NDiam \left(\frac{60v}{10\epsilon} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

sendo λ_e definido como sendo a microescala Lagrangiana.

3.2 – Conclusões

Ao final deste capítulo pode-se entender melhor a modelagem matemática utilizada para simular o processo de cristalização, como são representados matematicamente seus balanços mássicos, energéticos e o balanço de população, que é uma particularidade deste tipo de processos. Além destes balanços é apresentado um conjunto de equações que representam as taxas cinéticas envolvidas para o processo de cristalização e que, juntas com as equações dos balanços compõem o modelo matemático que simula o processo em questão.

Capítulo 4 – Estudo do Cristalizador

Este capítulo apresenta uma análise do modelo do cristalizador, da influência nas variáveis de saída fazendo-se variar algumas variáveis de entrada, parâmetros de projeto e de operação na resposta do sistema.

Devido ao grande número de variáveis de projeto e de operação envolvidos na modelagem do cristalizador em batelada, com o objetivo de elucidar a influência de cada um destes no resultado final da batelada, faz-se variar cada uma das variáveis separadamente com valores de 10% para mais e 10% para menos. Com estes resultados é possível conhecer melhor a dinâmica do cristalizador, o que facilita futuras tomadas de decisão no que diz respeito à operação do mesmo e as estratégias de controle. A Tabela 4.1 apresenta a divisão dos tamanhos dos cristais em classes granulométricas.

Nesta etapa do trabalho foi utilizado o modelo, e os respectivos valores de entrada utilizados por COSTA (2003). A sementeira foi realizada em duas classes granulométricas, $1,32 \times 10^{12}$ partículas.m⁻³ de solução na classe granulométrica número 7 e $1,62 \times 10^8$ partículas.m⁻³ de solução na classe granulométrica número 20. Nas demais classes granulométricas não houve adição de nenhum cristal.

Para as simulações realizadas neste capítulo o tempo de operação utilizado foi de 1500 segundos. Os gráficos de CSD apresentados neste capítulo representam a distribuição de cristais ao final de cada batelada.

Vale ressaltar que os gráficos de CSD apresentados neste capítulo apresentam perfis diferentes para CSD em percentagem mássica e percentagem em número de cristais. Este fato ocorre devido ao fato das sementes adicionadas ao sistema apresentarem dois tamanhos diferentes. Um grande número de sementes, de tamanho pequeno, com pouca massa representam quase 100% do número de cristais presentes na suspensão quando comparados com um pequeno número de cristais de tamanho bem maior. Por isso os gráficos de CSD mássica apresentados no Capítulo 4 têm dois picos enquanto os respectivos gráficos de CSD em número de cristais apresentam apenas um pico.

Tabela 4.1 – Classes granulométricas.

Classe Granulométrica	Tamanho do cristal (m)	Classe Granulométrica	Tamanho do cristal (m)
Classe 0	1,00E-08	Classe 21	7,94E-04
Classe 1	7,81E-06	Classe 22	1,00E-03
Classe 2	9,84E-06	Classe 23	1,26E-03
Classe 3	1,24E-05	Classe 24	1,56E-03
Classe 4	1,56E-05	Classe 25	1,74E-03
Classe 5	1,97E-05	Classe 26	1,91E-03
Classe 6	2,48E-05	Classe 27	2,08E-03
Classe 7	3,13E-05	Classe 28	2,25E-03
Classe 8	3,94E-05	Classe 29	2,43E-03
Classe 9	4,96E-05	Classe 30	2,60E-03
Classe 10	6,25E-05	Classe 31	2,77E-03
Classe 11	7,88E-05	Classe 32	2,95E-03
Classe 12	9,92E-05	Classe 33	3,12E-03
Classe 13	1,25E-04	Classe 34	3,29E-03
Classe 14	1,57E-04	Classe 35	3,47E-03
Classe 15	1,98E-04	Classe 36	3,64E-03
Classe 16	2,50E-04	Classe 37	3,81E-03
Classe 17	3,15E-04	Classe 38	3,99E-03
Classe 18	3,97E-04	Classe 39	4,16E-03
Classe 19	5,00E-04	Classe 40	4,33E-03
Classe 20	6,30E-04		

4.1 – Parâmetros de Projeto

Nesta etapa foram avaliados alguns parâmetros do projeto do cristalizador, e como cada um deles influencia o processo de cristalização. Avaliaremos a velocidade de agitação e o diâmetro do impelidor utilizado na agitação. Por considerar que o diâmetro do cristalizador possa influenciar na resposta do sistema devido à variação de sua relação com o diâmetro do impelidor, foi variado apenas o diâmetro do impelidor e pode-se considerar que a resposta seria inversa se a mesma variação fosse praticada no tanque.

4.1.1 – Diâmetro do agitador

A sobreposição das curvas mostradas na Figura 4.1 demonstra que a variação deste parâmetro não causou variação no perfil de supersaturação.

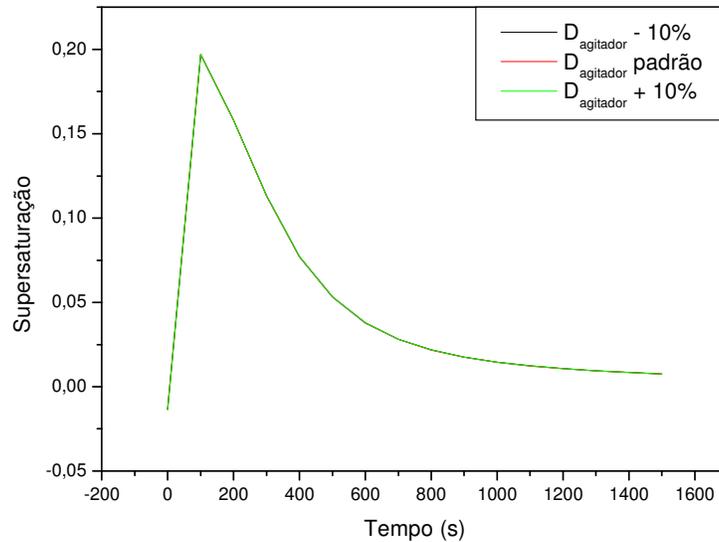


Figura 4.1 – Influência do diâmetro do agitador no perfil de supersaturação.

A taxa de nucleação também não apresentou sensibilidade frente às variações no diâmetro do agitador, como mostrado na Figura 4.2, o que já podia se esperar após analisar o perfil de supersaturação, visto que a equação da taxa de nucleação secundária, que ocorre nesta situação, é função direta da supersaturação e da concentração de sólidos em suspensão, que também não apresenta variação perante esta variação na entrada.

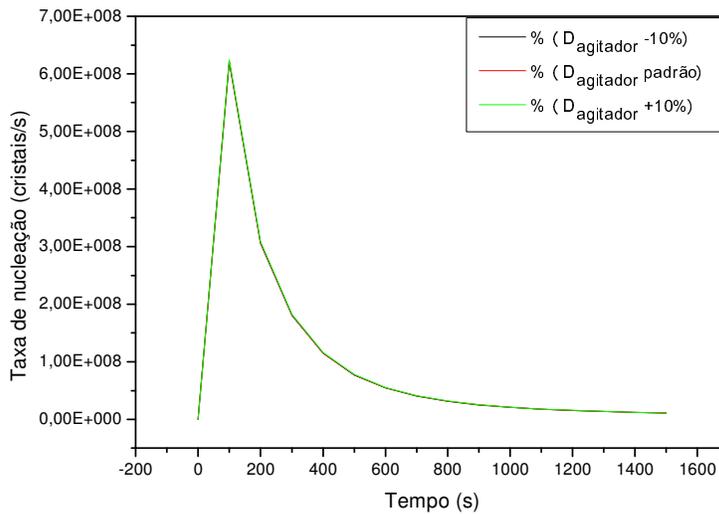


Figura 4.2 – Influência do diâmetro do agitador na taxa de nucleação.

Por outro lado, se a supersaturação não é influenciada pelo tamanho do impelidor, a CSD é influenciada. Na distribuição em número de cristais (Figura 4.3) pode-se visualizar uma variação, embora pequena, na CSD.

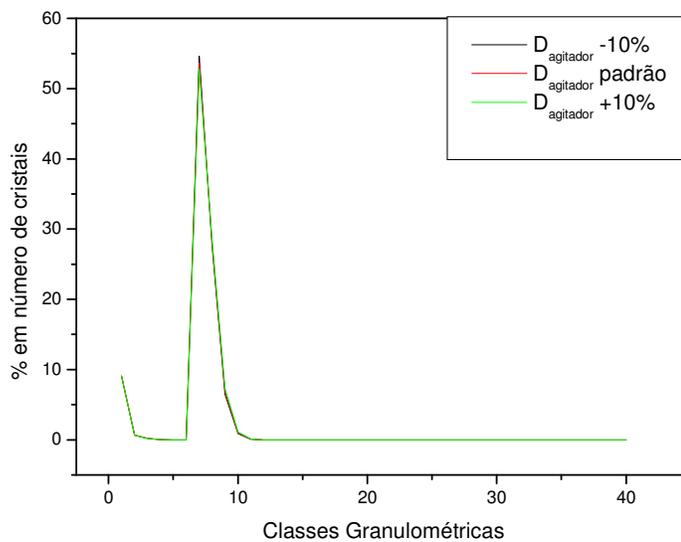


Figura 4.3 – Influência do tamanho do agitador na CSD em número de cristais.

A maior variação é observada na CSD em massa onde a porção de cristais de maior tamanho apresenta uma variação bastante acentuada, tornando o tamanho destes cristais maiores com o aumento no diâmetro do agitador, ver Figura 4.4.

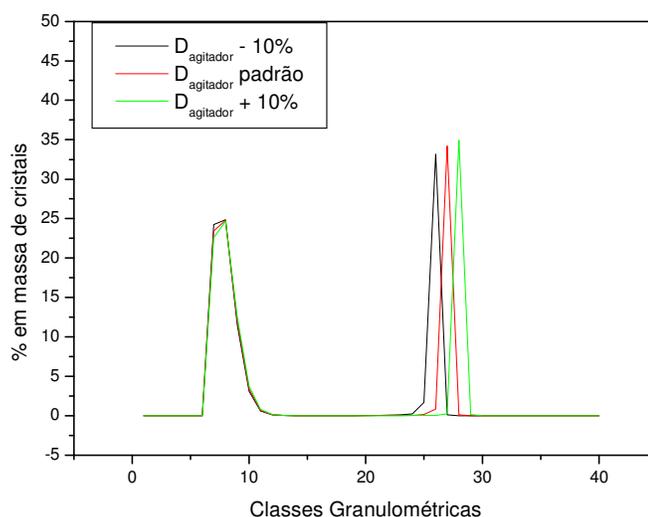


Figura 4.4 – Influência do tamanho do agitador na CSD em massa.

Esta variação maior na distribuição mássica ocorre, provavelmente, devido ao aumento na aglomeração dos cristais. Este efeito, ao mesmo tempo em que aumenta a classe granulométrica final na distribuição mássica, provoca uma pequena elevação no percentual de núcleos gerados, apresentados na distribuição em número. Este percentual aumenta, não porque tenha sido gerado maior número de núcleos, mas sim porque o número total de cristais diminui a medida que a aglomeração transforma dois ou mais cristais em um único de tamanho maior.

4.1.2 – Velocidade de agitação

Como pode ser visto na Figura 4.5, a velocidade de agitação também não ocasionou mudança no perfil de supersaturação. Com estes dois casos fica claro que, apesar de ter influência na cristalização, principalmente no que diz respeito à CSD, para a supersaturação o efeito da agitação é insignificante. Da mesma forma, a taxa

nucleação no decorrer da batelada também não apresenta variação significativa com a variação da velocidade de agitação.

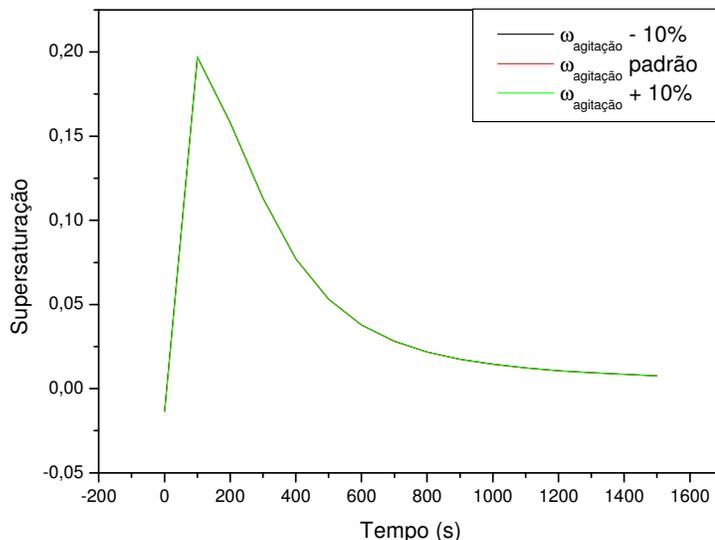


Figura 4.5 – Influência da velocidade de agitação no perfil de supersaturação.

Para a nucleação neste caso, vale a mesma explicação do caso anterior, visto que os fatores que apresentam influência direta na taxa de nucleação: supersaturação e concentração de cristais, não apresentam variação como mostra a Figura 4.6.

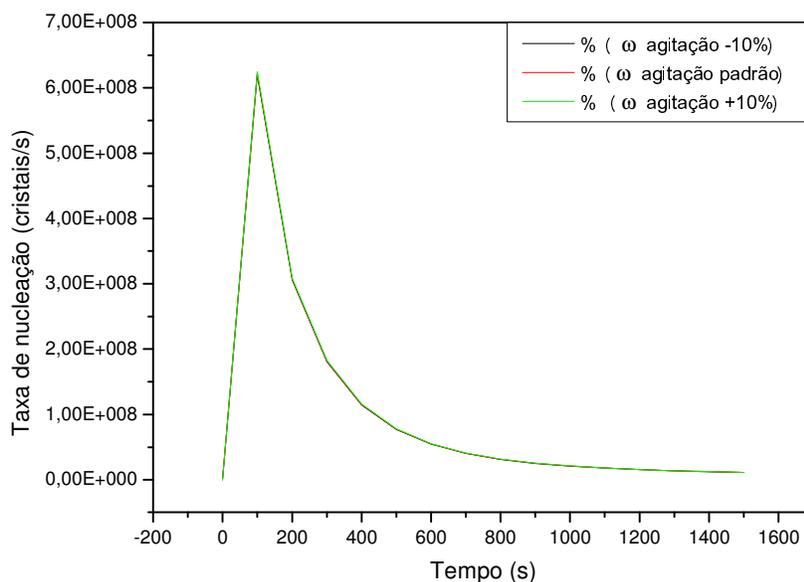


Figura 4.6 – Influência da velocidade de agitação na taxa de nucleação.

A CSD em número apresenta uma variação pouco perceptível (Figura 4.7), quando comparada com a CSD em massa. Isto ocorre porque mesmo havendo aglomeração de um pequeno número de cristais, se estes forem de tamanho razoavelmente grande haverá a formação de novos cristais de massa bastante superior, ao mesmo tempo em que o número total de cristais diminui em proporção bastante menor.

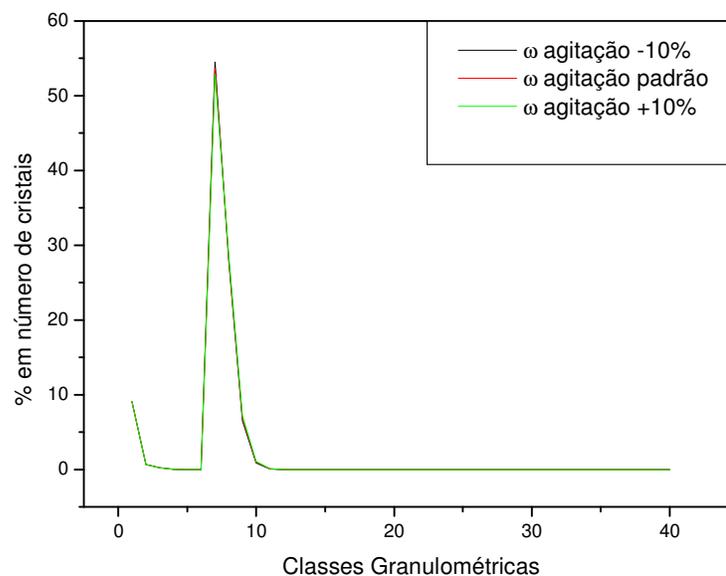


Figura 4.7 – Influência da velocidade de agitação na CSD em número

Segundo Costa (2003) as limitações difusionais são as responsáveis pela distribuição das taxas de crescimentos entre as classes granulométricas. Ainda, segundo Costa (2003), o fator de efetividade diminui com o aumento da classe granulométrica. Este fato pode ser considerado como o motivador do aumento dos tamanhos de cristais serem muito maiores nas classes granulométricas mais elevadas do que nas de menor tamanho, conforme Figura 4.8, visto que aumentando a agitação pode-se aumentar a efetividade das classes granulométricas maiores.

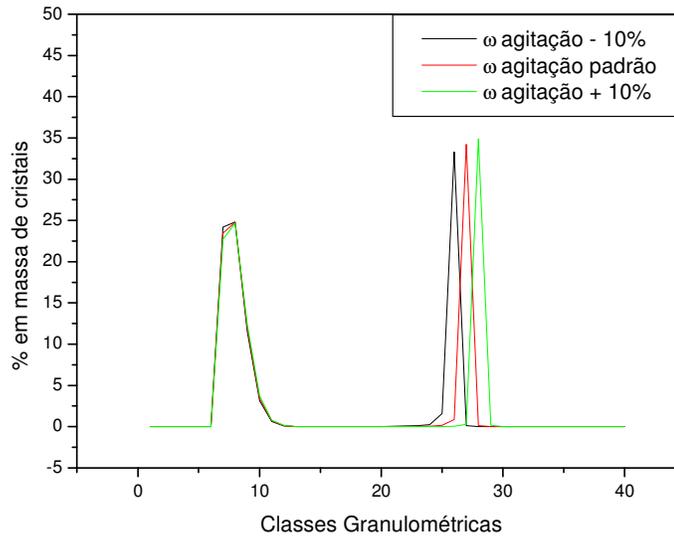


Figura 4.8 – Influência da velocidade de agitação na CSD em massa.

4.2 – Parâmetros de operação

Nesta seção será avaliada a influência dos mais importantes parâmetros de operação na resposta da batelada. Com os resultados desta análise pode-se avaliar melhor a dinâmica do processo, e com isso, ter argumentos para escolher a melhor estratégia para o controle do cristalizador.

4.2.1 – Temperatura do fluido refrigerante

Para todas as simulações realizadas até o momento, foram utilizadas as seguintes temperaturas para o processo:

- Temperatura inicial do cristalizador: 340 K, com resfriamento no decorrer do processo até entrar em equilíbrio com a temperatura do fluido refrigerante.
- Temperatura do fluido refrigerante: 298 K, mantendo-se fixa durante toda a batelada.

Neste item a temperatura do fluido refrigerante, foi variada em 10%, mantendo a temperatura inicial do cristalizador igual para todos os casos.

Pode-se observar na figura 4.9 que a variação da temperatura do fluido refrigerante causa grandes mudanças na resposta do processo. A temperatura do cristalizador atinge o equilíbrio em um curto intervalo de tempo e, depois de estabilizada, mantém-se neste patamar no decorrer da batelada. Esta diferença de temperatura acarreta mudanças nas condições do cristalizador, uma vez que a concentração de equilíbrio do soluto é fortemente dependente da temperatura. As diferentes temperaturas provocam mudanças nas respostas de saída do processo, visto que a supersaturação é a força motriz para o processo de cristalização.

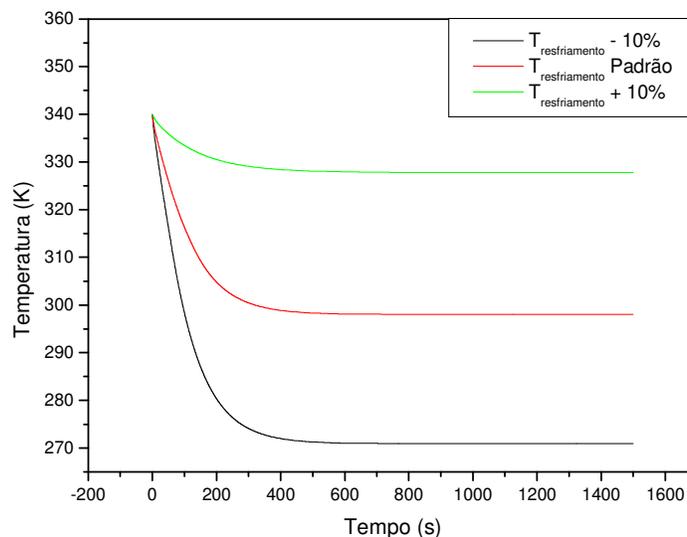


Figura 4.9 – Influência da variação da temperatura do fluido refrigerante na temperatura do cristalizador.

Como efeito imediato da variação da temperatura verifica-se na Figura 4.10 a grande variação na supersaturação do sistema. Fica evidente a sensibilidade do sistema à temperatura e a importância de mantê-la em níveis controlados para conseguir resultados satisfatórios de cristalização.

Com a diminuição da temperatura ocorre um pico elevado na supersaturação, até o ponto em que a taxa de resfriamento diminui, quando a supersaturação começa a diminuir até atingir o patamar próximo a zero, onde se estabiliza.

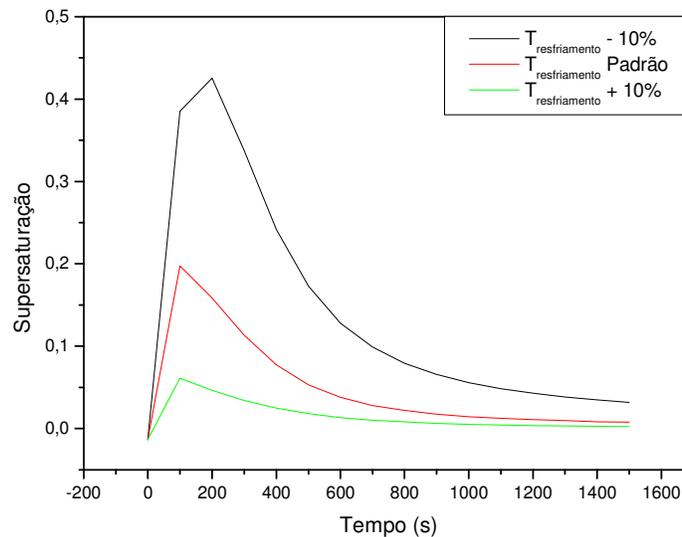


Figura 4.10 – Influência da temperatura do fluido refrigerante na supersaturação do sistema.

Neste ponto a concentração da solução é igual à concentração de equilíbrio do soluto na solução para a temperatura na qual opera. A supersaturação diminui devido à incorporação do soluto nos cristais, diminuindo a concentração na solução

Aumentando-se a temperatura do fluido refrigerante, o pico inicial de supersaturação apresenta-se bem menor, visto que com esta temperatura o solvente comporta quantidade maior de soluto para atingir a concentração de equilíbrio, e como a concentração inicial do cristalizador é a mesma para ambos os casos, a supersaturação fica bastante abaixo dos demais casos. Com o decorrer do tempo a supersaturação tende a zero, como nos demais casos, cessando a cristalização.

Na Figura 4.11 fica evidente que a taxa de nucleação é função direta da supersaturação do sistema, aumentando o pico inicial quando a temperatura inicial é reduzida, aumentando a supersaturação.

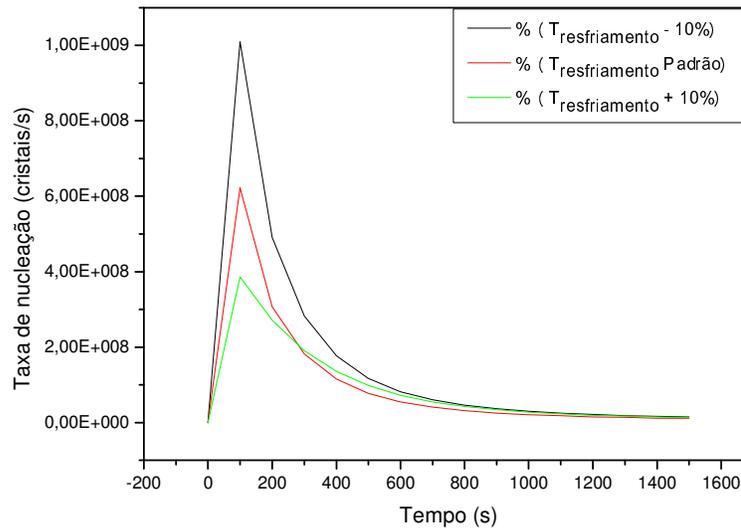


Figura 4.11 – Influência da temperatura do fluido refrigerante na supersaturação do sistema.

A CSD em percentagem numérica também apresentou influência da variação de temperatura, conforme pode-se observar na Figura 4.12, sendo que a maior variação ocorreu com o aumento da temperatura, onde a nucleação foi menor e a distribuição apresentou uma faixa mais estreita de tamanho de cristais. Tal fato pode-se atribuir à diminuição da supersaturação do sistema. Como a nucleação secundária é função direta da supersaturação, diminuindo-a reduzir-se-á o número de novos núcleos gerados, a distribuição também se torna mais uniforme, provavelmente devido ao fato da aglomeração se tornar menos rigorosa por estar em uma supersaturação mais baixa.

Observando a Figura 4.13 é possível tirar a mesma conclusão da CSD em número para a CSD mássica, o que reforça a hipótese de que a aglomeração está influenciando nas respostas, e que esta aglomeração varia com a variação da supersaturação da solução.

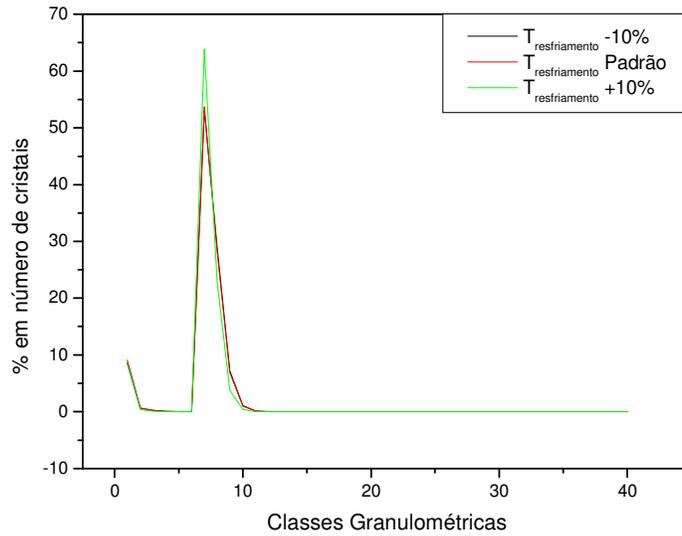


Figura 4.12 – Influência da temperatura do fluido refrigerante na CSD em percentagem numérica.

Para o caso da diminuição da temperatura do fluido refrigerante, porém, não se observou grandes variações na CSD, tanto em percentagem numérica quanto mássica (Figuras 4.12 e 4.13).

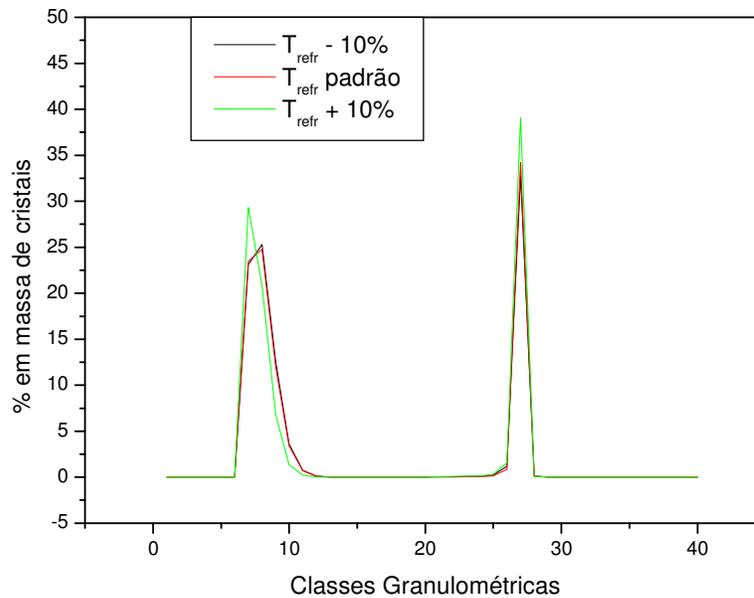


Figura 4.13 – Influência da temperatura do fluido refrigerante na CSD em percentagem mássica.

4.2.2 – Concentração inicial

A influência da concentração inicial na supersaturação do sistema é observada no início do processo de cristalização, conforme visto na Figura 4.14. Para o caso da diminuição da concentração inicial, a solução torna-se uma solução não saturada no início da cristalização. No decorrer do tempo a solução torna-se supersaturada e apresenta o mesmo perfil observado nos demais casos.

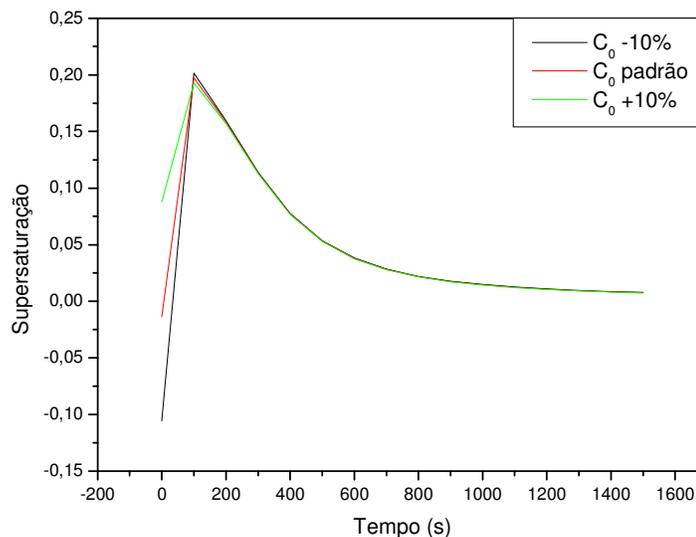


Figura 4.14 – Influência da concentração inicial na supersaturação do sistema.

Aumentando-se a concentração inicial, a batelada já se inicia com a supersaturação dentro de patamares normais de operação, e atinge um pico um pouco mais baixo que no caso da diminuição da concentração inicial, visto que se o processo de cristalização já começa o sistema supersaturado, o soluto já começa a ser consumido desde o primeiro instante da batelada.

De maneira semelhante pode ser vista a influência na nucleação. Para o aumento da supersaturação, causada pelo aumento da concentração inicial, o sistema já inicia a batelada com a ocorrência de nucleação secundária, conforme Figura 4.15.

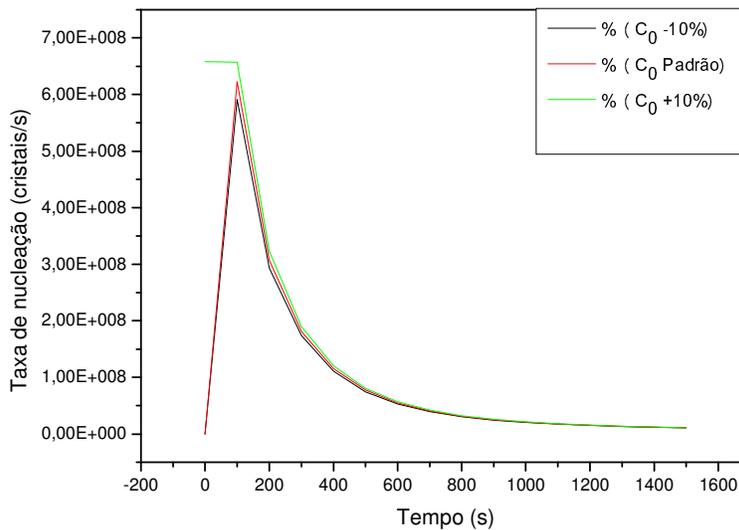


Figura 4.15 – Influência da concentração inicial na taxa de nucleação.

Percebe-se analisando a Figura 4.15 que a taxa de nucleação permanece constante até o momento em que a supersaturação começa a diminuir. A partir deste instante a taxa de nucleação é parecida para os três casos.

Nos demais casos a taxa de nucleação inicia-se do zero no tempo zero e apresenta um pico, retornando depois a diminuir. Este pico apresentado é menor que o patamar inicial apresentado no aumento de 10% da variável.

A consequência desta variação não é tão expressiva para a CSD representada em percentagem mássica de cristais, ver Figura 4.16, porém apresenta uma pequena elevação no tamanho médio dos cristais no caso de aumento da concentração inicial.

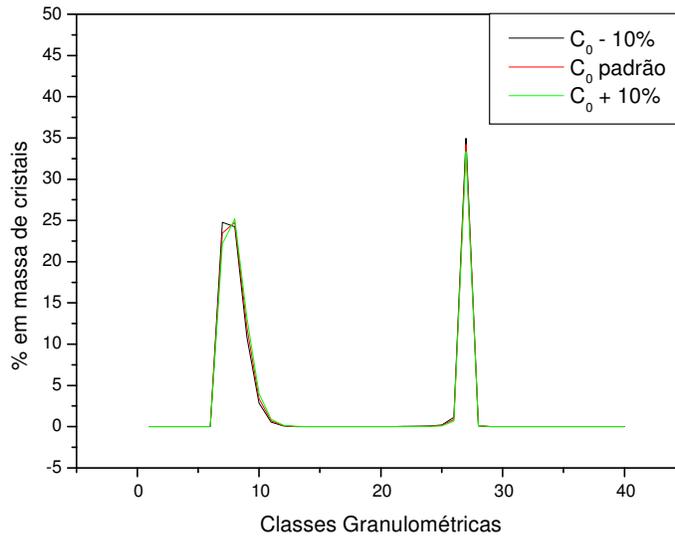


Figura 4.16 – Influência da concentração inicial na CSD em massa de cristais.

Para a CSD em número de cristais, pode-se verificar na Figura 4-17 que o aumento da concentração inicial provoca um aumento no percentual de núcleos gerados, conforme também se constata na Figura 4.15. O desvio padrão é aumentado neste caso.

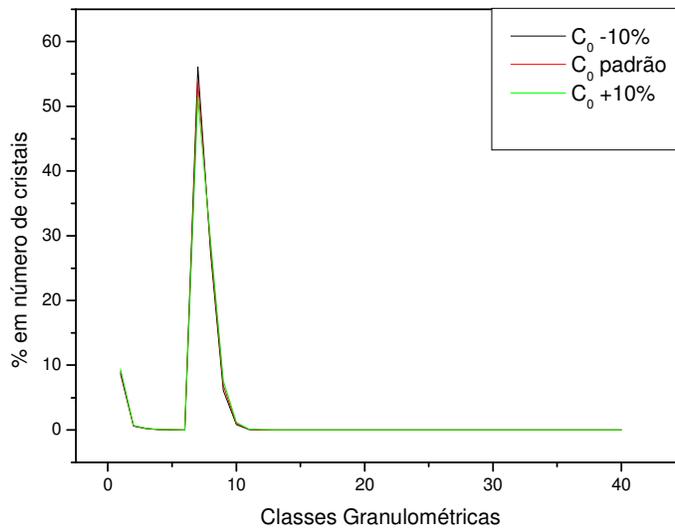


Figura 4.17 – Influência da concentração inicial da CSD em número de cristais.

4.2.3 – Volume de suspensão

Para a análise deste parâmetro, fez-se variar o volume de suspensão no início da simulação, mantendo a concentração inalterada, desta forma a quantidade total de soluto no meio no sistema é diferente para cada caso. Avalia-se agora sua influência nas respostas finais da batelada.

Fica visível na Figura 4.18 que a variação no volume de suspensão tem influência na supersaturação, e esta influência está relacionada com a taxa de resfriamento da suspensão. Uma vez que a temperatura e a vazão do fluido refrigerante permanecem inalteradas, aumentando o volume de suspensão a temperatura decairá mais lentamente, da mesma forma que diminuindo o volume a temperatura diminuirá mais rapidamente.

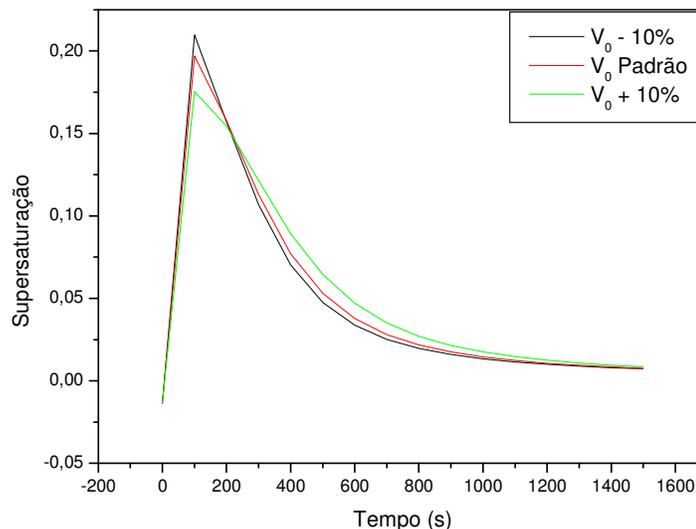


Figura 4.18 – Influência do volume de suspensão na supersaturação do sistema.

A diminuição mais rápida da temperatura causa um pico mais elevado na supersaturação e, passado este pico inicial a supersaturação diminui a níveis mais baixos, antes de atingir o equilíbrio.

Se o pico inicial for menor, devido ao resfriamento mais lento, menos soluto é consumido nesta etapa inicial, provocando a diminuição mais lenta da supersaturação no decorrer da batelada.

A curva da taxa de nucleação mostrada na Figura 4.19 também apresenta um declínio um pouco mais lento conforme se aumenta o volume de suspensão. Isto segue a lógica observada até aqui. O pico na taxa de núcleos gerados aumentou com o aumento do volume de suspensão, embora a supersaturação tenha apresentado valor menor no mesmo período e para a mesma simulação. Isto se explica devido à curva de nucleação apresentar valores absolutos do número de núcleos gerados no decorrer do tempo. Como o volume de suspensão aumentou, mantendo-se as proporções, o número de núcleos gerados é um pouco maior.

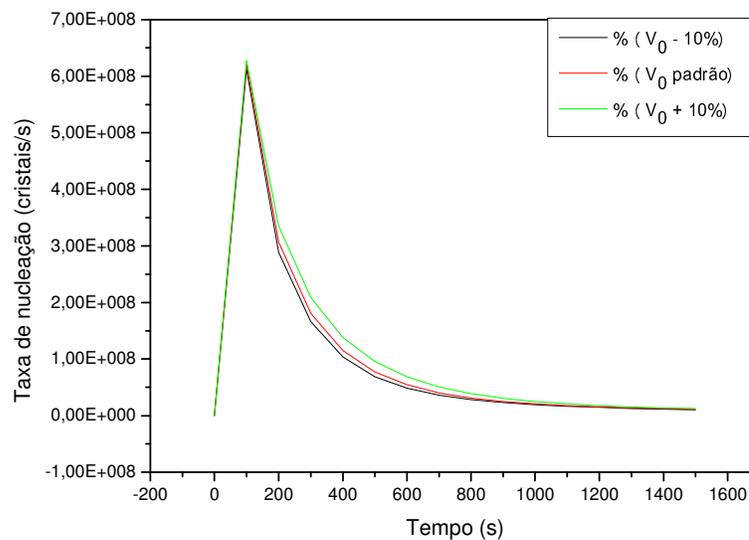


Figura 4.19 – Influência do volume de suspensão na taxa de nucleação.

Apesar de apresentar uma pequena variação na nucleação, a CSD não apresenta grandes mudanças, tanto para a distribuição em número quanto para a distribuição mássica, conforme mostram as Figuras 4.20 e 4.21.

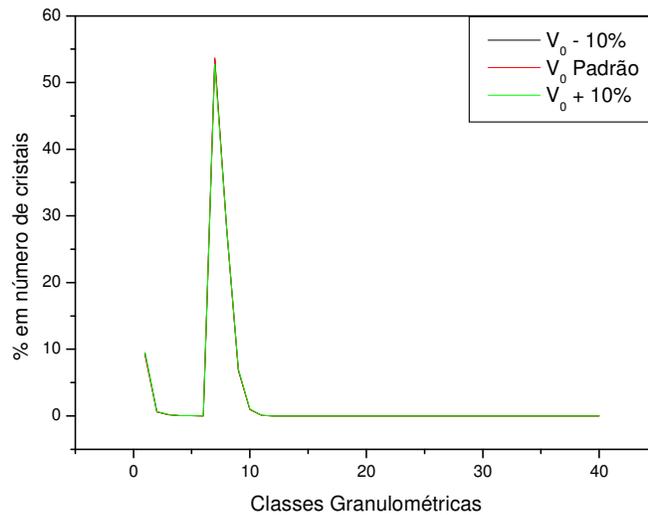


Figura 4.20 – Influência do volume de suspensão na CSD em número de cristais.

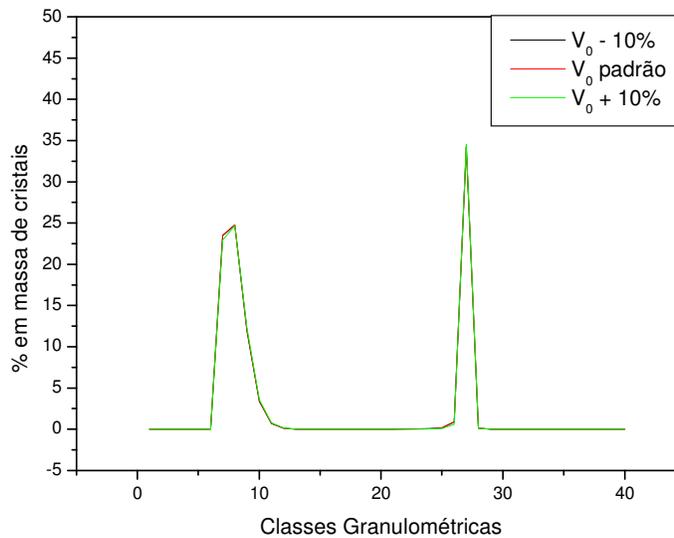


Figura 4.21 – Influência do volume de suspensão na CSD em massa de cristais.

4.2.4 – Tempo de operação

Para esta variável é analisada apenas a resposta do produto ao final da batelada, visto as demais variáveis tem o mesmo comportamento, apenas terminando em um período de tempo maior ou menor. Conforme mostrado na Figura 4.22, pode-se observar que a influência do tempo, a partir de 400 segundos, não muito considerável.

Isto acontece visto que a simulação foi realizada com resfriamento natural, onde depois de passados 400 segundos supersaturação do cristalizador já está quase não existir (ver Figura 4.18), restando pouco soluto a ser consumido após este período

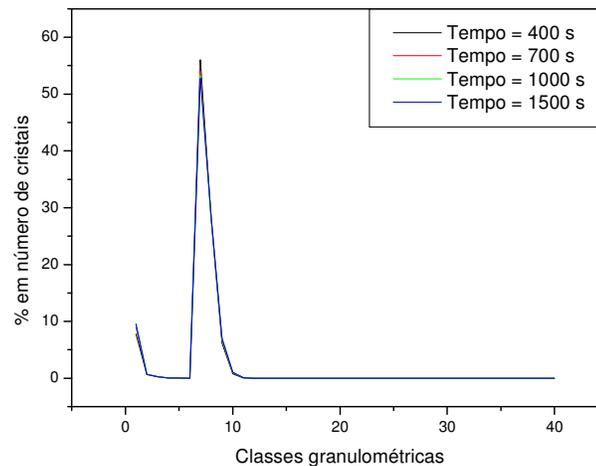


Figura 4.22 – Influência do tempo de operação na CSD em número de cristais.

Da mesma forma ocorre para a CSD mássica mostrada na Figura 4.23. Vale ressaltar que a influência não seria a mesma se o cristalizador fosse operado de maneira a manter a supersaturação constante durante todo o período da batelada, o que é o mais aconselhado a ser feito neste tipo de equipamento.

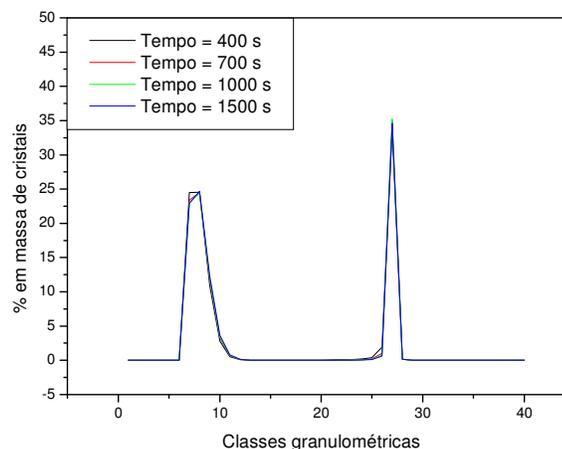


Figura 4.23– Influência do tempo de operação na CSD mássica.

4.2.5 – Quantidade de sementes

Conforme Mersmann (2001), a quantidade de sementes adicionada é um dos parâmetros mais importantes para o controle de um processo de cristalização em batelada, podendo contribuir para maximizar o crescimento dos cristais com o mínimo de nucleação primária. Devido a tal importância creditada a esta variável, fez-se a variação da mesma em quantidades de 20% para mais e para menos.

Conforme mostra a Figura 4.24, a adição de 20% a mais no número de sementes ocasiona a redução na supersaturação no início da batelada. Isto ocorre devido à massa de soluto em solução encontrar maior área para crescimento, o que ocasiona a incorporação mais rápida do soluto inicialmente em solução para a superfície dos cristais. Por outro lado, reduzindo a quantidade de sementes e, conseqüentemente, a área para crescimento, a medida que a solução é resfriada e o soluto não encontra espaço para se incorporar, a supersaturação torna-se maior.

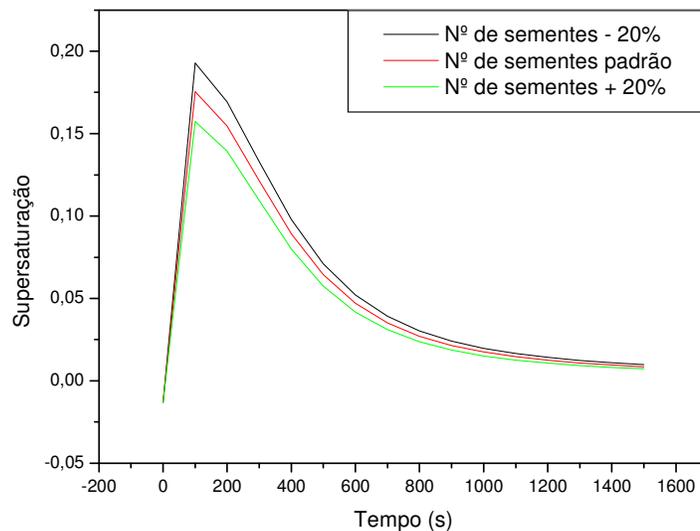


Figura 4.24 – Influência quantidade de sementes na supersaturação.

Um fato importante ocorre na Figura 4.25, onde o aumento na quantidade de sementes adicionadas à batelada provocou o aumento na taxa de nucleação ao mesmo tempo em que provocou uma diminuição na supersaturação, sendo que intuitivamente,

por ter baixado a supersaturação poderia se pensar que a taxa de nucleação fosse diminuir. Este fato se explica pelo fato do sistema trabalhar dentro da zona metaestável, zona esta onde não ocorre nucleação primária. Este aumento na sementeira ajudaria a diminuir a nucleação se a supersaturação estivesse no limite da zona metaestável, onde ocorre a nucleação primária, situação na qual a diminuição da supersaturação (observada na Figura 4.26) poderia reduzir, ou até mesmo eliminar a nucleação primária. No caso apresentado, porém, ocorre apenas a nucleação secundária, onde os núcleos são gerados através da quebra de cristais, abrasão dos cristais entre eles e com as paredes e o agitador e etc. A nucleação secundária é função direta da supersaturação e da concentração de cristais em suspensão. Desta forma, aumentando a concentração de cristais em suspensão, embora diminua a supersaturação da solução, a nucleação apresentou um pequeno acréscimo.

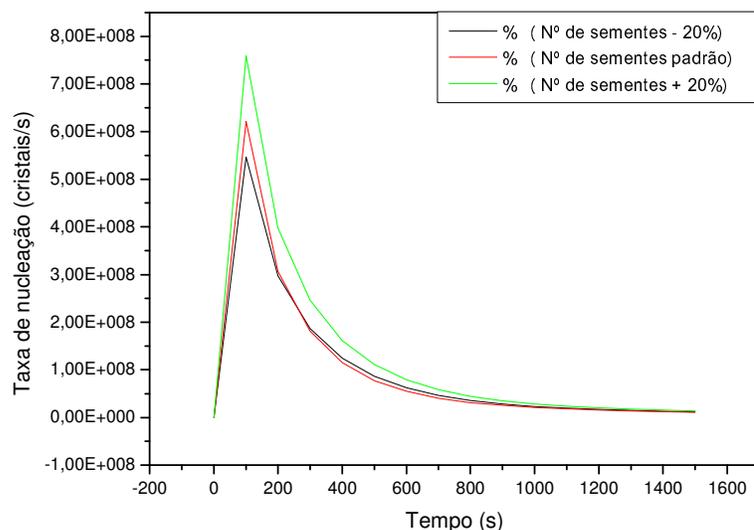


Figura 4.25 – Influência quantidade de sementes na taxa de nucleação.

Conforme mostra a Figura 4.26, embora o aumento na quantidade de sementes adicionadas ao sistema tenha aumentado o número de cristais gerados, geraram uma faixa de CSD mais estreita que nos outros casos, com tamanho médio dos cristais um pouco menor (ver Tabela 4.1).

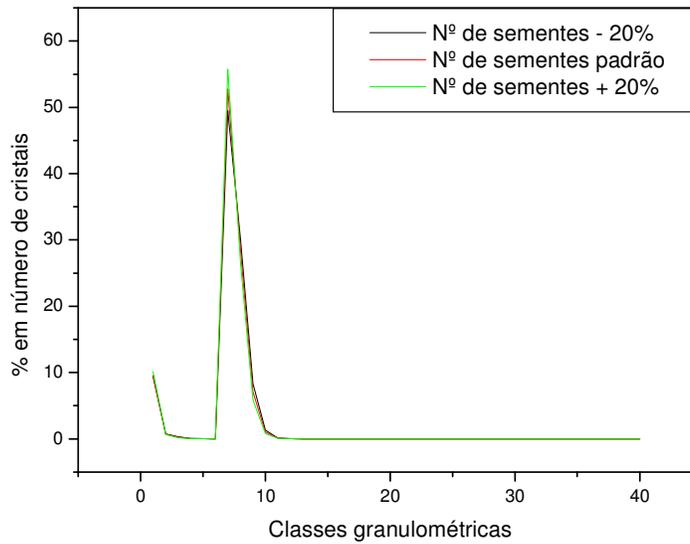


Figura 4.26 – Influência quantidade de sementes na CSD em número de cristais.

A distribuição mássica dos cristais também apresenta redução no tamanho médio ao final da batelada para a fração de sementes menores adicionadas ao cristalizador. Pode-se observar na Figura 4.27 que, enquanto a diminuição na quantidade de sementes adicionadas não apresenta variações significativas na resposta do sistema, seu aumento causa um favorecimento do crescimento das sementes maiores em detrimento das menores que apresentam fração mássica e tamanho médio de cristais menores que para os outros casos.

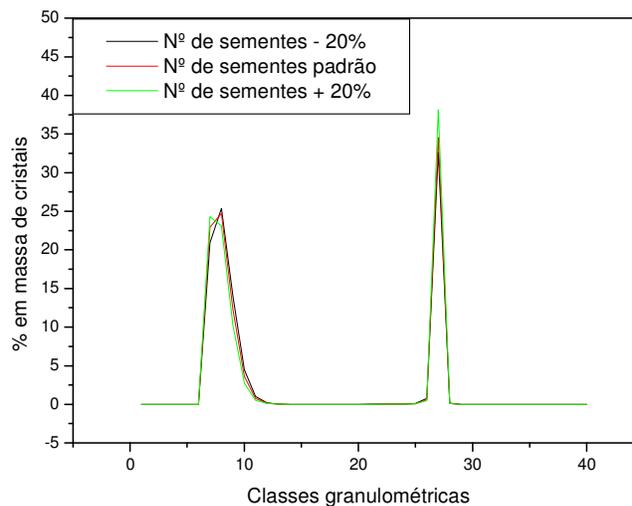


Figura 4.27 – Influência quantidade de sementes na CSD em massa de cristais.

A Tabela 4.1 apresenta as variações realizadas nas principais variáveis de entrada do simulador e as principais variáveis analisadas nas saídas do sistema.

Tabela 4.1 – Resultados das simulações frente a variações de entrada no processo.

Variável	Moles cristalizados	Tamanho médio (m)	Desvio Padrão da distribuição mássica de cristais	Coefficiente de Variação da distribuição mássica (%)
Padrão	1,33	3,71E-03	1,49E-02	305
$D_{agit.} -10\%$	1,33	3,69E-03	1,47E-02	303
$D_{agit.} +10\%$	1,33	3,73E-03	1,49E-02	306
$\omega_{agit.} -10\%$	1,33	3,69E-03	1,48E-02	303
$\omega_{agit.} +10\%$	1,33	3,73E-03	1,49E-02	306
$T_{resfr.} -10\%$	1,34	3,70E-03	1,46E-02	298
$T_{resfr.} +10\%$	1,11	3,64E-03	1,32E-02	328
$C_0 -10\%$	1,26	3,68E-03	1,41E-02	307
$C_0 +10\%$	1,34	3,71E-03	1,47E-02	299
$V - 10\%$	1,21	3,70E-03	1,35E-02	305
$V +10\%$	1,47	3,71E-03	1,64E-02	305
$t = 400 \text{ s}$	1,32	3,69E-03	1,46E-02	301
$t = 700 \text{ s}$	1,33	3,70E-03	1,48E-02	304
$t = 1000 \text{ s}$	1,33	3,71E-03	1,48E-02	305
Sem - 20%	1,14	3,73E-03	1,22E-02	294
Sem +20%	1,6	3,69E-03	1,85E-02	316

4.3 – Comportamento dinâmico

Nesta etapa será avaliada a influência das políticas de resfriamento do cristalizador na dinâmica do mesmo. Para tanto foram feitas cinco rodadas no simulador com diferentes taxas de resfriamento, conforme Figura 4.28, e avaliadas as respostas obtidas. O Perfil 1 corresponde ao resfriamento conforme as condições padrão utilizadas até agora. Para o Perfil 2 reduziu-se a área de troca térmica do cristalizador

pela metade, provocando um resfriamento mais lento no sistema, porém com a mesma característica do Perfil 1. O Perfil 3 foi simulado dividindo a área de troca por 3, resultando em um resfriamento ainda mais lento que os perfis anteriores. O Perfil 4 ocorreu com a divisão da área de troca por 3,5, apresentando ainda o mesmo perfil que os demais, porém com taxa de resfriamento menor. Conforme COSTA (2003), a taxa de resfriamento baixa no início da batelada, com posterior aumento resulta em melhores resultados na qualidade dos cristais gerados. Baseado nisto foi proposto o Perfil 5 de resfriamento.

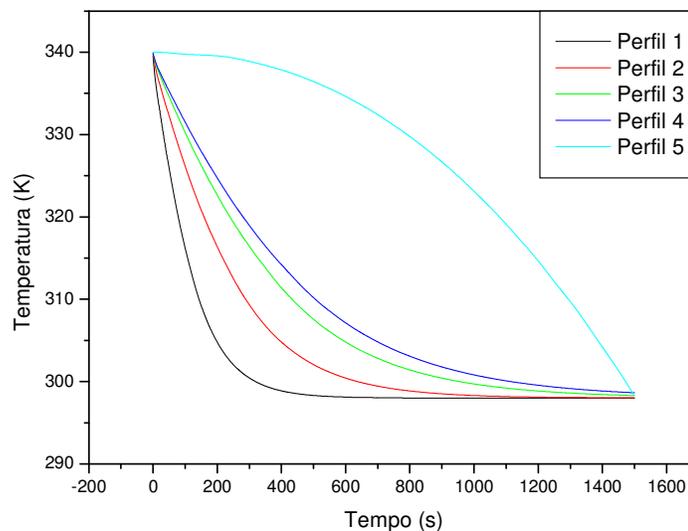


Figura 4.28 – Diferentes perfis de resfriamento do cristalizador.

Pode-se observar na Figura 4.29 que à medida que a taxa de resfriamento diminui, reduz-se o pico de supersaturação no início da batelada, ao mesmo tempo em que a supersaturação perdura por um tempo maior, visto que no Perfil 1 a supersaturação chega a zero antes do final do tempo da batelada.

Para o Perfil 5 ocorre um perfil de supersaturação com características completamente diferente, visto que começa com supersaturação baixa, não apresenta pico inicial de supersaturação e a mesma aumenta no decorrer da batelada, apresentando um perfil ascendente. A influência que o perfil de temperatura exerce na supersaturação representa interferência direta nas demais variáveis envolvidas no processo.

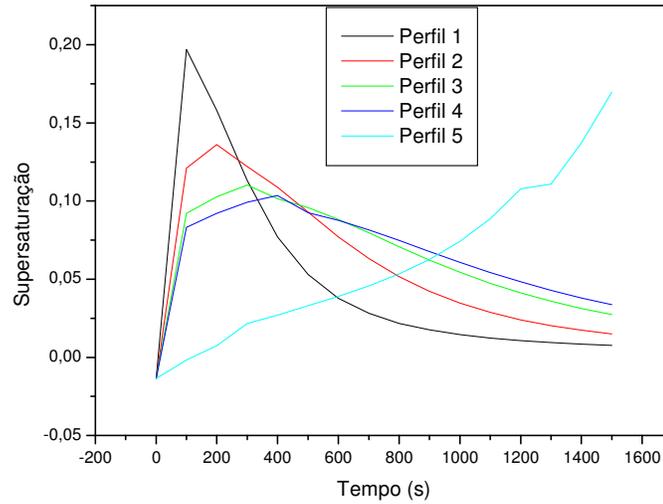


Figura 4.29 – Influência do perfil de resfriamento na supersaturação.

A taxa de nucleação (neste caso apenas nucleação secundária) apresenta relação direta com a supersaturação do sistema. Para os Perfis de 1 a 4 o comportamento da nucleação é semelhante ao perfil da supersaturação correspondente, este comportamento é apresentado na Figura 4.30.

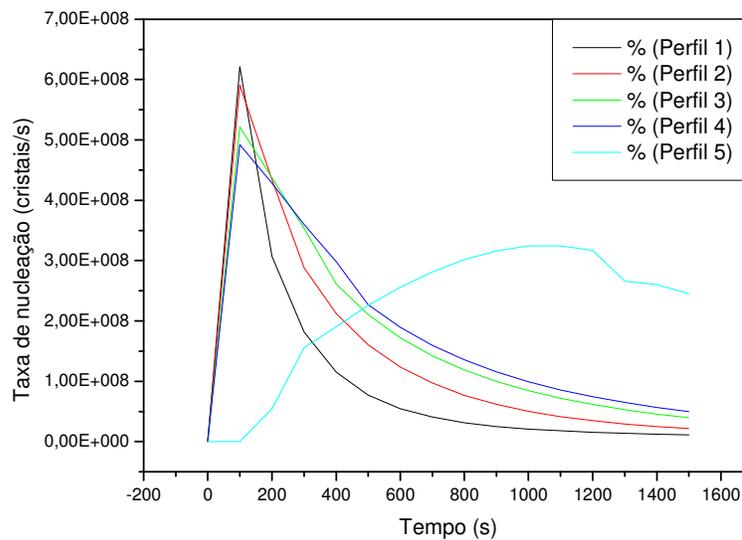


Figura 4.30 – Influência do perfil de resfriamento na taxa de nucleação.

O Perfil 5 apresenta a particularidade de não apresentar pico e apresentar um ponto máximo de nucleação, a partir do qual a taxa de nucleação diminui mesmo que a supersaturação correspondente no mesmo período continue aumentando. Isto ocorre devido ao fato da nucleação aumentar a área de cristais disponíveis para o soluto se depositar, com isso, devido à competição entre a nucleação e crescimento pelo mesmo soluto passar a favorecer o crescimento, a taxa de nucleação diminui.

A Figura 4.31 mostra que à medida que a taxa de resfriamento diminui, a quantidade percentual de finos aumenta. Este aumento se deve ao fato destas bateladas permanecerem um tempo maior com supersaturação no sistema.

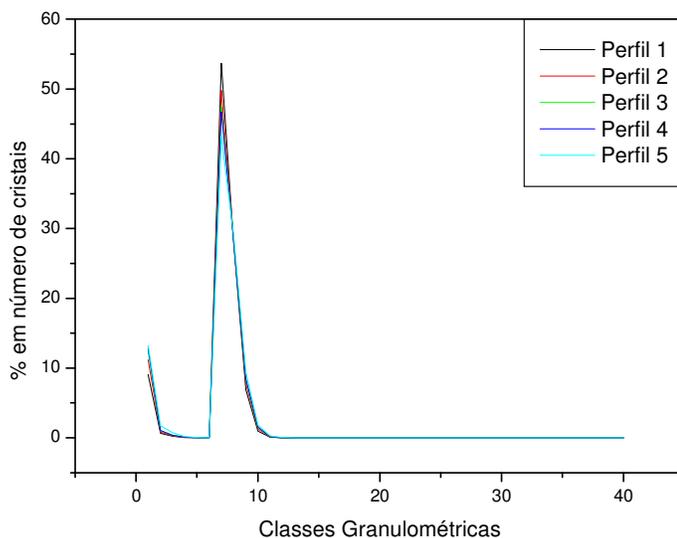


Figura 4.31 – Influência do perfil de resfriamento na CSD em número de cristais.

Na distribuição das classes granulométricas em massa, apresentada na Figura 4.32 observa-se que ocorre um aumento no tamanho dos cristais a medida que diminui a taxa de resfriamento, sendo que o Perfil 5 apresenta o maior tamanho médio dos cristais.

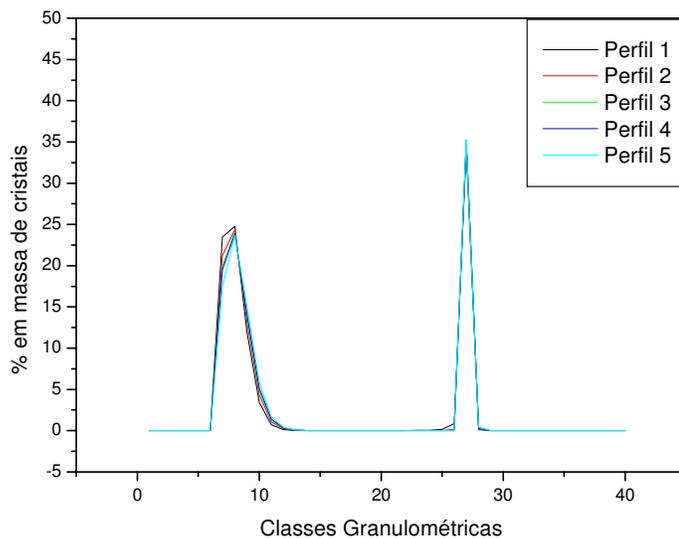


Figura 4.32 – Influência do perfil de resfriamento na CSD em massa de cristais.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo das respostas do sistema frente a variações no perfil de resfriamento da solução.

Tabela 4.2 – Variações da resposta do sistema aos diferentes perfis de resfriamento.

Resfriamento	Moles Cristalizados	Tamanho Médio (m)	Desvio Padrão da distribuição mássica de cristais	C.V. da distribuição mássica (%)
Perfil 1	1,33	3,71E-03	1,49E-02	305
Perfil 2	1,33	3,74E-03	1,48E-02	303
Perfil 3	1,33	3,76E-03	1,46E-02	301
Perfil 4	1,33	3,77E-03	1,46E-02	300
Perfil 5	1,33	3,79E-03	1,39E-02	295

Pode-se observar que os parâmetros avaliados na mesma apresentam resultados melhores na medida em que se evolui dos Perfis de 1 a 5.

4.4 – Conclusões

O estudo do comportamento do cristalizador é importante para que se possa conhecer a influência de cada variável de entrada nas saídas do sistema e com isso definir as melhores condições de operação e também que variáveis têm maior potencial para serem utilizadas como variável manipulada no caso da montagem de estruturas de controle automático. Pelo estudo mostrado acima, se verifica que a variável com maior influência no processo é a temperatura do fluido refrigerante, que influencia diretamente na temperatura do cristalizador e indiretamente em toda a dinâmica do mesmo. No caso da montagem de uma estrutura de controle, a temperatura do fluido refrigerante é a variável mais adequada para ser utilizada como variável manipulada, controlando a temperatura do cristalizador ou opcionalmente a supersaturação do sistema. Estas possibilidades serão estudadas com detalhes nos próximos capítulos.

As conclusões tiradas deste capítulo ratificam as informações levantadas na literatura.

Capítulo 5 – Controle de Temperatura do Cristalizador

Controlar um cristalizador representa um grande desafio, visto que o processo é essencialmente não linear, e uma vez que é operado em bateladas, é transiente por natureza e a resposta no final da batelada é dependente das condições das variáveis no decorrer do processo. Além da dinâmica altamente não linear, o desafio consiste em montar um controlador robusto, porém que seja de fácil entendimento e manipulação, e que não demande tempo computacional excessivo, visto que o objetivo é que seja implantado em tempo real.

5.1 – Controladores clássicos *feedback*

Uma estrutura de controle *feedback* é composta pela medição da variável de saída e transmissão da mesma até o controlador. O controlador, por sua vez, calcula uma variação para a variável manipulada através da comparação da variável de saída medida com um valor de referência (setpoint). Este sinal calculado é enviado para um elemento final de controle que efetivamente realizará a ação de controle calculada pelo controlador na variável manipulada. A variável de saída está relacionada com a variável manipulada através da dinâmica do processo e dessa forma a variação na variável manipulada promove um ajuste no valor da variável de saída.

Existe uma série de controladores do tipo *feedback* clássicos, entre os quais se destacam os apresentados a seguir.

5.1.1 – Controle proporcional

O controlador proporcional produz um sinal proporcional ao erro (ε). Esta ação pode ser representada por:

$$p = K_c \varepsilon + p_s \quad (5.1)$$

onde, p = sinal de saída do controlador; K_c = ganho; ε = erro = setpoint – variável medida; p_s = variável medida.

Este tipo de controlador é empregado para controle de sistemas simples e que não exijam grande exatidão no controle. Sua principal vantagem é a sua simplicidade, porém apresenta o inconveniente de poder apresentar um erro permanente (*offset*).

5.1.2 – Controlador proporcional-integral

Este controlador proporcional-integral é baseado na seguinte relação:

$$p = K_c \varepsilon + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon dt + p_s \quad (5.2)$$

onde τ_I = tempo integral.

A ação integral elimina o *offset* característico do controlador proporcional. O controlador proporcional-integral é, com larga vantagem, o mais utilizado em processos industriais (PERRY, 1999).

5.1.3 – Controlador Proporcional-integral-derivativo

O modo derivativo move a saída do controlador em função da taxa de variação da variável controlada, aumentando sua velocidade de resposta.

$$p = K_c \varepsilon + K_c \tau_D \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon dt + p_s \quad (5.3)$$

onde τ_D = tempo derivativo.

5.2 – Controle com Matriz Dinâmica

O Controle por Matriz Dinâmica (DMC – *Dynamic Matrix Control*) é um algoritmo de controle computacional usado para resolver problemas complexos de controle através da manutenção da predição das saídas futuras do sistema baseado no histórico das variações das variáveis e no conhecimento da dinâmica do sistema. A base do DMC é um método de representação da dinâmica do processo com um vetor de números, os quais permitem a formulação de um problema de controle multivariável com o ajuste de equações lineares (CUTLER, 1983).

Este método é baseado em um modelo linear no domínio no tempo. Sua idéia básica é usar o tempo de resposta do modelo do processo, no domínio do tempo para calcular as futuras mudanças na variável manipulada, de maneira a minimizar os índices de desempenho.

O método DMC usa a mesma matemática estatística que é usada em um procedimento de mínimos quadrados padrão para determinar os melhores valores dos parâmetros de uma equação para ajustar um número de dados. No método DMC é desejável encontrar NP (número de respostas futuras com trajetória ótima), e ajustando os melhores valores de NC (número de mudanças futuras nas variáveis manipuladas). Este é um problema de mínimos quadrados válido desde que NP seja maior que NC. A seguir é apresentado o equacionamento matemático, apresentado originalmente por CUTLER e RAMAKER (1979), com uma versão patenteada por PRETT et al., (1982), que é tido como base para montagem do controlador, conforme descrito por LUYBEN, (1996).

Suponha que tenhamos NP dados que dão os valores da variável medida “x” com valores conhecidos de duas variáveis “a₁” e “a₂”.

$$\bar{x}(a_1, a_2) = (m_1).a_1 + (m_2).a_2 \quad (5.4)$$

Deseja-se encontrar os parâmetros que dão os valores ótimos para \bar{x} . O índice de desempenho é a soma dos quadrados das diferenças entre os NP valores atuais e os valores calculados por \bar{x}_i .

O índice de desempenho é dado por:

$$J = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - \bar{x}_i)^2 \quad (5.5)$$

$$J = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - m_1 \cdot a_{i1} - m_2 \cdot a_{i2})^2 \quad (5.6)$$

Para encontrar os valores de m_1 e m_2 que minimizam a função J fazem-se as derivadas parciais do índice de desempenho em função de m_1 e m_2 e iguala-se a zero.

$$\frac{\partial J}{\partial m_1} = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - m_1 \cdot a_{i1} - m_2 \cdot a_{i2}) \cdot (-a_{i1}) = 0 \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial J}{\partial m_2} = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - m_1 \cdot a_{i1} - m_2 \cdot a_{i2}) \cdot (-a_{i2}) = 0 \quad (5.8)$$

Estas equações podem ser compactadas na forma matricial:

$$A^T \cdot A \cdot m = A^T \cdot x \quad (5.9)$$

onde

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ \vdots & \vdots \\ a_{NP1} & a_{NP2} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

$$m = \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{NP} \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

Para encontrar m_1 e m_2 faz-se:

$$m = [A^T . A]^{-1} . A^T . x \quad (5.13)$$

Pode-se facilmente expandir para NC valores de parâmetros desconhecidos, seguindo a mesma metodologia.

Para evitar erros ocasionados por variáveis não medidas no sistema pode-se incluir um fator “f” no índice de desempenho, resultando na seguinte equação:

$$J = \sum_{i=1}^{NP} \left[x_i - \sum_{k=1}^{NC} m_k a_{ik} \right]^2 + f^2 \cdot \sum_{k=1}^{NC} (m_k)^2 \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial J}{\partial m_k} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NP} \left[\left\{ x_i - \sum_{k=1}^{NC} m_k a_{ik} \right\} \cdot (-a_{ik}) \right]^2 + 2 \cdot f^2 \cdot m_k = 0 \quad (5.15)$$

Existem k equações, representando-as na forma matricial, tem-se:

$$[A^T . A + f^2 I] m = A^T . x \quad (5.16)$$

onde I é uma matriz identidade. Dessa forma chega-se a:

$$m = [A^T . A + f^2 I]^{-1} A^T . x \quad (5.17)$$

5.2.1 – Modelo de Convolução

A resposta “x” do processo a um degrau unitário na entrada, feita no tempo igual a zero pode ser descrita pelos valores de x nos pontos discretos no tempo.

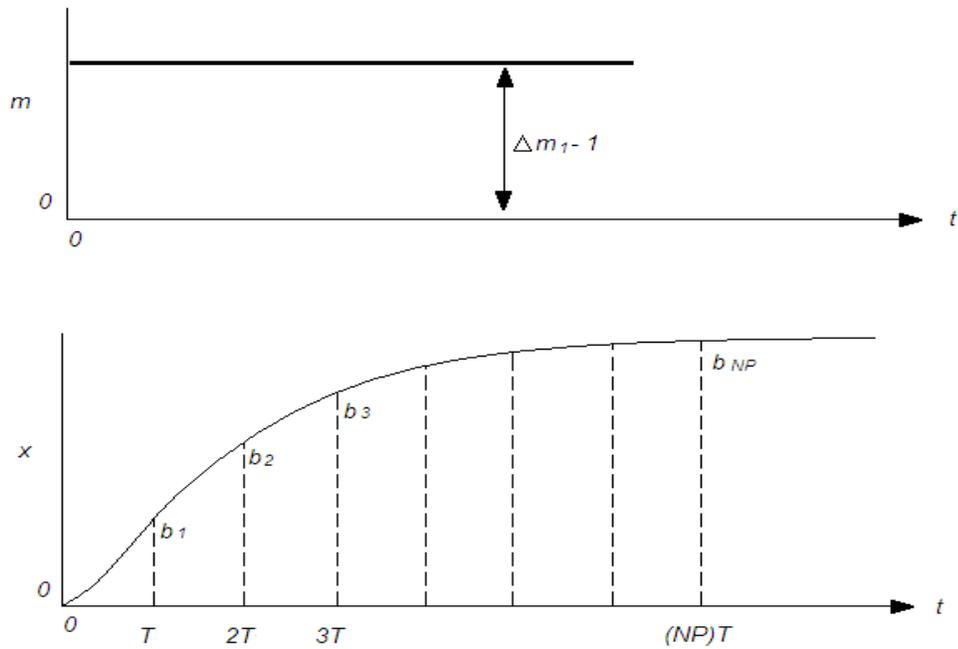


Figura 5.1 – Representação do sistema em malha aberta a um degrau unitário na variável de entrada (LUYBEN, 1996).

Supondo que existam quatro degraus na entrada, e usando o princípio da superposição, pode-se calcular x para cada ponto discreto no tempo.

$$\begin{aligned}
 t = 0 &\rightarrow x_0 = 0 \\
 t = T &\rightarrow x_1 = b_1 \cdot \Delta m_1 \\
 t = 2T &\rightarrow x_2 = b_2 \cdot \Delta m_1 + b_1 \Delta m_2 \\
 t = 3T &\rightarrow x_3 = b_3 \cdot \Delta m_1 + b_2 \Delta m_2 + b_1 \Delta m_3 \\
 t = 4T &\rightarrow x_4 = b_4 \cdot \Delta m_1 + b_3 \Delta m_2 + b_2 \Delta m_3 + b_1 \Delta m_4 \\
 t = 5T &\rightarrow x_5 = b_5 \cdot \Delta m_1 + b_4 \Delta m_2 + b_3 \Delta m_3 + b_2 \Delta m_4
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

Para NP saídas e NC variações na entrada, usando a notação matricial:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_{NP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ b_2 & b & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{NP} & b_{NP-1} & \dots & \dots & b_{NP+1-NC} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta m_1 \\ \Delta m_2 \\ \Delta m_3 \\ \vdots \\ \Delta m_{NC} \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

Uma nova matriz de mesma dimensão que B (NPxNC) é definida:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1NC} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{NP1} & a_{NP2} & \dots & a_{NPNC} \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

onde

$$a_{ik} = b_{i+1-k} \quad (5.21)$$

então

$$x_i = \sum_{k=1}^{NC} b_{i+1-k} \cdot \Delta m_k = \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} \cdot \Delta m_k \quad (5.22)$$

Para o ponto de vista de controle é desejável distinguir entre mudanças na variável manipulada no futuro e no passado.

Usando o modelo para prever a resposta (*openloop*), usa-se a notação $\tilde{x}_{OL,i}$ para prever o valor da saída no *i*ésimo passo no futuro.

$$\tilde{x}_{OL,i} = \sum_{k=0}^{-NP+1} b_{i+1-k} \cdot (\Delta m_k)^{old} \quad (5.23)$$

No tempo $t = 0$ pode-se medir o valor atual de saída do processo x_0^{meas} . Para o modelo funcionar perfeitamente, e para não carregar erros, a predição deve ser igual ao valor medido, porém, isso é pouco provável na prática. Assim é usada a diferença entre os dois para dar uma melhor predição. Depois de algum algebrismo tem-se:

$$\tilde{x}_{OL,i} = x_0^{meas} + \sum_{k=0}^{-NP+1} [b_{i+1-k} - b_{1-k}] (\Delta m_k)^{old} \quad (5.24)$$

Agora a resposta real será o $\tilde{x}_{OL,i}$ mais o efeito das futuras mudanças na variável manipulada $(\Delta m_k)^{new}$ e será chamada de “closed-loop” ($x_{CL,i}$).

$$x_{CL,i} = \tilde{x}_{OL,i} + \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} \cdot (\Delta m_k)^{new} \quad (5.25)$$

O objetivo do DMC é encontrar os valores ótimos para $(\Delta m)^{new}$, minimizando assim o valor de J.

$$J = \sum_{i=1}^{NP} \left[x^{set} - x_{OL,i} - \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} \cdot (\Delta m)^{new} \right]^2 + f^2 \cdot \sum_{i=1}^{NC} [(\Delta m_k)^{new}]^2 \quad (5.26)$$

Conforme definido anteriormente para o caso dos mínimos quadrados. Assim chega-se a forma matricial:

$$(\Delta m)^{new} = [A^T \cdot A + f^2 \cdot I]^{-1} \cdot A^T \cdot x \quad (5.27)$$

onde

$$x = x_i^{set} - x_{OL,i} \quad (5.28)$$

Para encontrar o perfil ótimo de temperatura utilizou-se o modelo proposto por CHOONG e SMITH (2004), conforme Equações 5.29, 5.30 e 5.31. A otimização para

encontrar a curva ótima de temperatura para o sistema em questão foi realizada por COSTA e MACIEL FILHO (2005).

$$T_{setpoint} = T_f - (T_f - T_0) \left(\frac{1-t}{t_f} \right)^{A_1} \quad (5.29)$$

$$T_{setpoint} = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{t_f} \right)^{A_2} \quad (5.30)$$

$$A_2 = \frac{\log \left[1 - \left(1 - \frac{t_{intermediate}}{t_{total}} \right)^{A_1} \right]}{\log \left(\frac{t_{intermediate}}{t_{total}} \right)} \quad (5.31)$$

A curva ótima de resfriamento encontrada por Costa e Maciel Filho (2005), é utilizada como setpoint para o controlador com os seguintes valores:

- Para valores de tempo menores que 197,4 segundos:

$$T_{set} = T_{final} - (T_{final} - T_{zero}) \left(1 - \frac{t}{t_{máximo}} \right)^{A_1} \quad (5.32)$$

- E para valores de tempo superiores a 197,4 segundos:

$$T_{set} = T_{zero} - (T_{zero} - T_{final}) \left(1 - \frac{t}{t_{máximo}} \right)^{A_2} \quad (5.33)$$

onde: T_{zero} : 339,5 K; T_{final} : 298 K; A_1 : 0,0783; A_2 : 2,2233.

5.3 – Estrutura do Controlador

A estrutura de controle do tipo DMC monovariável (SISO) foi montada para controlar a temperatura do cristalizador durante a batelada, e tendo como principal objetivo aumentar o tamanho médio final dos cristais gerados, conforme otimização realizada por Costa e Maciel Filho (2005). A estrutura básica do controlador é apresentada no esquema abaixo (Figura 5.2).

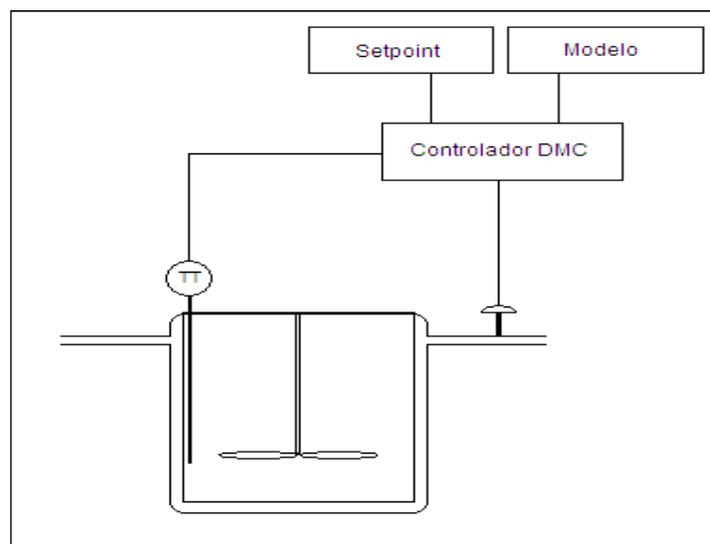


Figura 5.2 – Representação esquemática do Controlador DMC para controle da temperatura do Cristalizador. TT: transmissor de temperatura.

Esta estrutura de controle montada apresenta o seguinte formato: Uma “curva ótima” de resfriamento é determinada *off-line*, cuja função objetivo é maximizar o tamanho médio dos cristais gerados. Esta curva de temperaturas com o decorrer do tempo é alimentada ao controlador como setpoint de maneira que a temperatura do sistema para cada instante de tempo deve ser comparada com a temperatura desejada e o controlador busca ajustar o valor do sistema ao valor de setpoint para este momento. A temperatura do sistema é medida no interior do cristalizador, e como elemento final de controle tem-se o controle da temperatura do fluido refrigerante.

A relação entre o erro da temperatura medida para a temperatura desejada num determinado instante e o sinal de resposta enviado ao elemento final de controle é

retirada da curva de convolução. A curva de convolução é extraída do modelo em uma simulação off-line e alimentada ao controlador, dando ao mesmo a característica de preditividade, visto que esta curva contém a dinâmica do processo. Devido a esta característica, o controlador DMC é específico para cada problema, visto que a curva de convolução, que é parte da lógica do mesmo, é retirada do modelo em questão. A seguir será mostrado como se chegou à curva de convolução para o controle de temperatura do cristalizador em batelada operado por resfriamento para a cristalização do ácido adípico.

5.3.1 – Curva de Convolução

A curva de convolução é uma forma linear de representar a dinâmica do processo que se deseja controlar. Para a montagem da curva de convolução, utiliza-se do simulador em malha aberta para realizar uma série de simulações e encontrar um vetor que possa representar a dinâmica do processo. Este é inserido na lógica do controlador DMC e dá a ele o caráter preditivo.

No presente caso de estudo tem-se como variável de entrada a temperatura do fluido refrigerante e variável de saída a temperatura do cristalizador. Realizam-se então duas simulações consecutivas, a primeira com as condições iniciais do processo normal e malha aberta. A segunda simulação é feita promovendo uma variação degrau na variável de entrada e observa-se a resposta da variável de saída, conforme Figura 5.3.

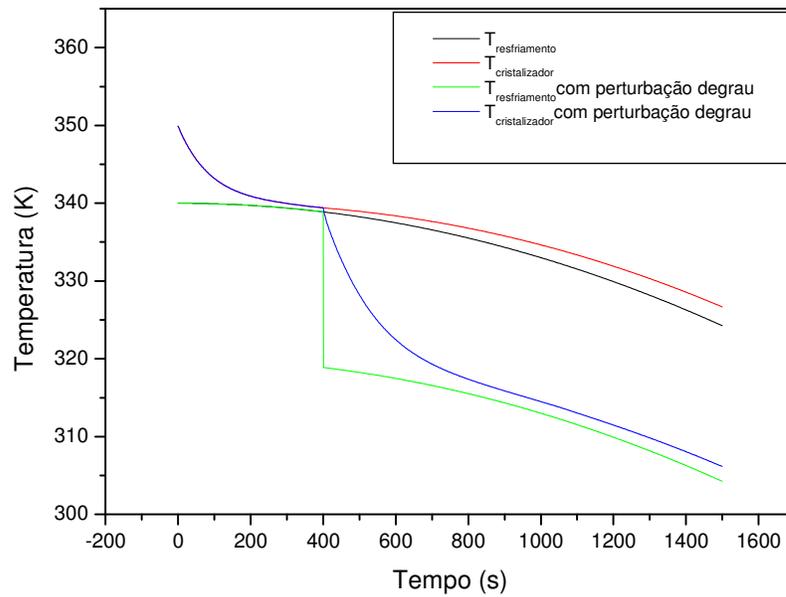


Figura 5.3 – Montagem da curva de convolução.

Tomando como tempo zero o momento da variação degrau, subtrai-se a variável de saída após a variação degrau pela mesma variável de saída, no mesmo instante de tempo, porém sem a variação. O valor obtido desta subtração deve ser dividido pelo valor da variação degrau, resultando no vetor que é utilizado como curva de convolução. A Figura 5.4 apresenta a curva de convolução para o presente caso de estudo.

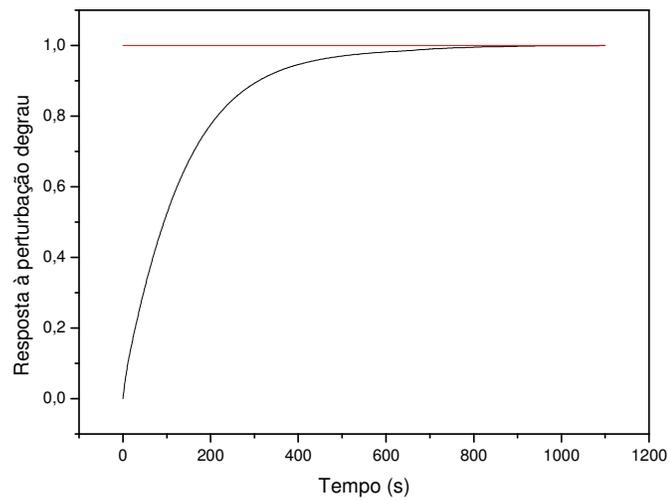


Figura 5.4 – Curva de convolução para o controlador DMC da temperatura do cristalizador.

A curva de convolução é alimentada ao controlador na forma de uma matriz, conforme mostrado na Equação 5.20.

5.4 – Parâmetros do Controlador

A extensão do vetor da curva de convolução deve ser tal que a resposta seja capaz de atingir entre 95 e 99% da resposta final (LUYBEN, 1996) e este tempo de duração é conhecido como Horizonte do Modelo (NM) e é um dos parâmetros de ajuste do controlador.

O Horizonte de Predição (NP) é o número de predições realizadas para o cálculo da resposta ótima. A diminuição no valor de NP torna a ação de controle mais rápida, porém, pode tornar-se excessivamente oscilatória. Em se tratando de esforço computacional, o mesmo aumenta com o aumento de NP.

Horizonte de Controle (NC) é o número de ações de controle futuras que são calculados para a variável manipulada, com trajetória ótima. A influência deste fator é um pouco menor na resposta final, visto que apenas a primeira ação de controle é implementada. O tempo computacional também aumenta com o aumento de NC.

5.5.1 – Sintonia dos Parâmetros

Existe uma série de métodos que podem ser utilizados para escolher a melhor sintonia para o controlador:

1. Integral do erro ao quadrado (*ISE – integral of the square of the error*):

$$ISE = \int_0^{\infty} e^2 dt \quad (5.34)$$

2. Integral do valor absoluto do erro (*IAE – integral of the absolute value of the error*):

$$IAE = \int_0^{\infty} |e| dt \quad (5.35)$$

3. Integral do tempo vezes o erro absoluto (*ITAE – integral of time-weighted absolute error*):

$$ITAE = \int_0^{\infty} |e| t dt \quad (5.36)$$

Cada um dos três métodos tem diferentes efeitos. O ISE penalizará as respostas que apresentarem grandes erros, que geralmente ocorrem no início da resposta, visto que o erro é elevado ao quadrado. O método ITAE penalizará respostas que persistem por longos períodos de tempo, uma vez que o tempo amplia o efeito do erro, mesmo que seja pequeno no valor final da integral. O método da IAE é menos severo na penalização da resposta para erros grandes e trata todos os erros (grandes e pequenos) de maneira igual. ISE é frequentemente utilizado na teoria de controle ótimo porque ele pode ser utilizado mais facilmente em operações matemáticas do que métodos que usam valor absoluto do erro (COUGHANOWR, 1991).

Neste caso de estudo foram utilizados dois métodos para a sintonia do cristalizador, sendo que ambos os métodos sinalizaram para os mesmos valores dos parâmetros, conforme mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Sintonia do controlador DMC

NP	NC	f	ISE	IAE
2	1	3	10044	1804
3	1	3	9665	1711,7
4	1	3	493673	37562
3	2	3	9707,4	1736
3	3	3	9708,8	1736,4
4	2	3	534526	38679
3	1	5	9993,8	1800,1
3	1	2	8708,6	1550,6
3	1	1	534207	38664

Estes valores para os parâmetros mostram-se bastante favoráveis uma vez que, além de gerarem respostas satisfatórias para o sistema, seus valores baixos resultam em um pequeno esforço computacional para o cálculo das respostas, facilitando uma possível implantação em tempo real.

Os valores encontrados ($NP = 3$; $NC = 1$; e $f = 2$) foram utilizados em todas as simulações realizadas, exceto naquelas em que o foco do estudo era a resposta do controlador às variações de um ou mais parâmetros do mesmo.

5.5 – O Controlador DMC para Temperatura do Cristalizador

Inicialmente mostraremos o comportamento da temperatura do cristalizador com o passar do tempo, sem a atuação de um controlador, apenas atribuindo uma temperatura para o fluido refrigerante (menor que a temperatura do cristalizador) e deixando que o sistema esfrie naturalmente, atingindo o equilíbrio térmico entre as duas partes. Conforme mostrado na Figura 5.5, pode-se perceber que a temperatura do cristalizador cai rapidamente no início da batelada, atingindo o equilíbrio rapidamente e permanecendo no mesmo patamar o restante do tempo.

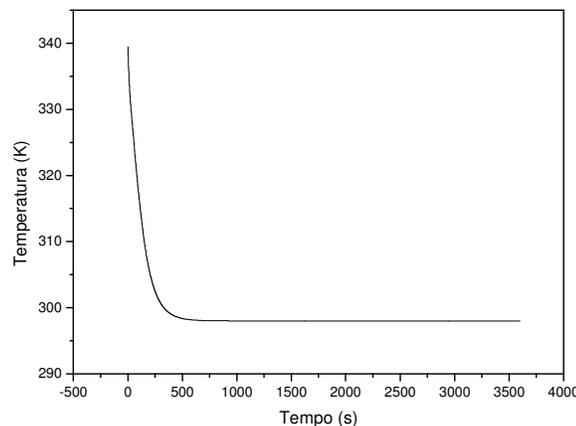


Figura 5.5 – Perfil de temperatura do cristalizador com resfriamento natural e sem atuação de controlador.

Por outro lado, a Figura 5.6 apresenta o perfil de resfriamento do cristalizador adotando-se a estratégia de controle DMC e entrando com um perfil de temperatura otimizado por COSTA e MACIEL FILHO (2005) com objetivo de maximizar o tamanho médio dos cristais no fim da batelada como setpoint que o controlador deve seguir. Pode-se observar que o controlador atinge o objetivo de manter o perfil de resfriamento conforme o setpoint sem apresentar oscilação.

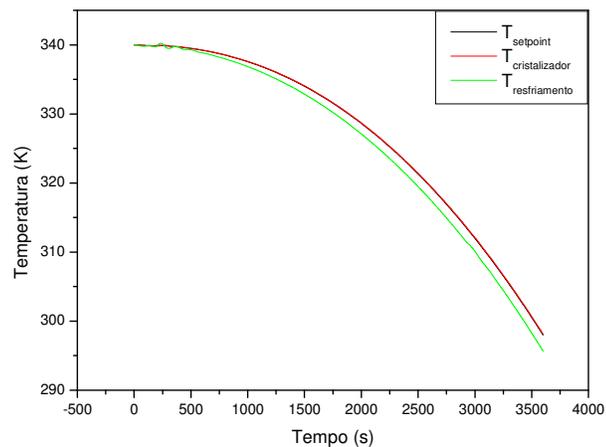


Figura 5.6 – Perfil resfriamento do cristalizador com a atuação do controlador DMC.

Já na Figura 5.7 foram promovidas perturbações randômicas na temperatura do cristalizador no decorrer do tempo da batelada para avaliar a capacidade do controlador de buscar o resultado. Mais uma vez o controlador apresentou-se eficaz retornando a curva objetivo após um período de oscilação.

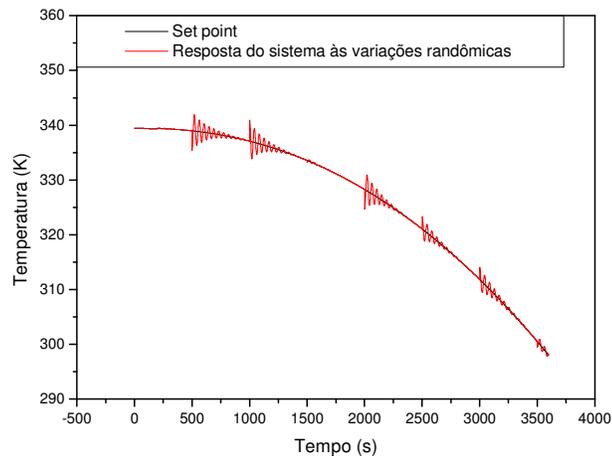


Figura 5.7 – Resposta do controlador a variações randômicas na temperatura do cristalizador.

Depois de comprovada a eficiência do controlador foram testados alguns perfis de resfriamento com diferentes características, objetivando testar a robustez do mesmo, além de fazer uma avaliação quanto a melhor estratégia de resfriamento do ponto de vista de operação e qualidade do produto final gerado a partir destas diferentes curvas de resfriamento.

Conforme apresenta a Figura 5.8, foi proposto um perfil degrau de resfriamento, no qual o resfriamento apresenta uma rampa rápida de temperatura com posterior período à temperatura constante.

Mais uma vez pode-se observar que o controlador manteve a temperatura sobre a linha determinada pelo setpoint. Para tentar amenizar a oscilação apresentada na Figura 5.8 realizou-se uma nova simulação aumentando o fator de supressão “ f ” do controlador, visto que o mesmo tem a propriedade de amortecer a ação do controlador. Para o segundo caso foi aumentado o fator de supressão de 3 para 20.

A Figura 5.9 apresenta o resultado da simulação com o fator de supressão maior. Neste caso a temperatura do cristalizador passa a apresentar uma oscilação de período maior.

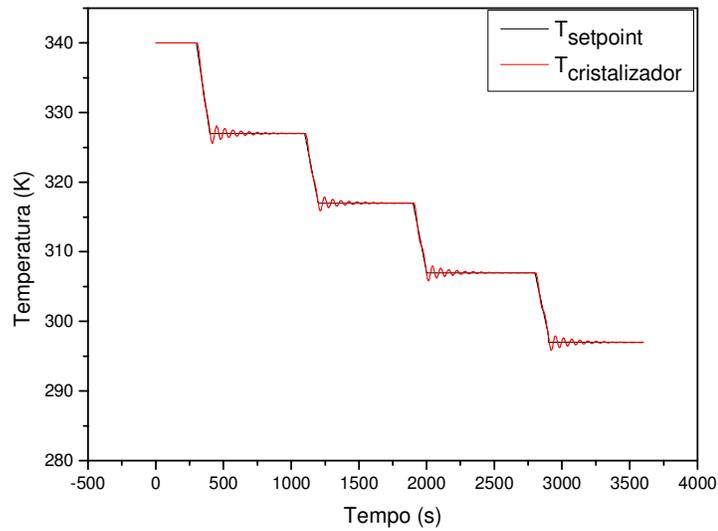


Figura 5.8 – Resposta do controlador a um setpoint degrau de temperatura.

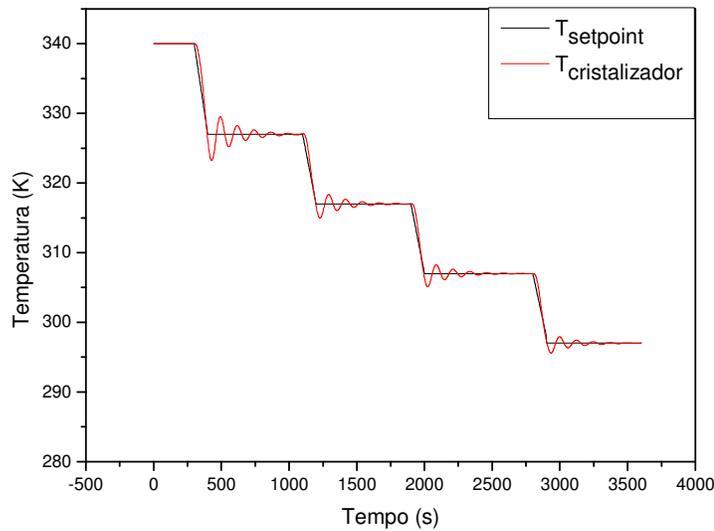


Figura 5.9 – Variação da resposta apresentada pelo controlador frente a uma variação no fator de supressão.

Um perfil com taxa de resfriamento constante é avaliado a seguir, na Figura 5.10. A temperatura do interior do cristalizador apresenta-se isenta de oscilações e a resposta atingida foi satisfatória, visto que mais uma vez a linha que determina o *setpoint* e a linha que representa a temperatura do sistema coincidiram.

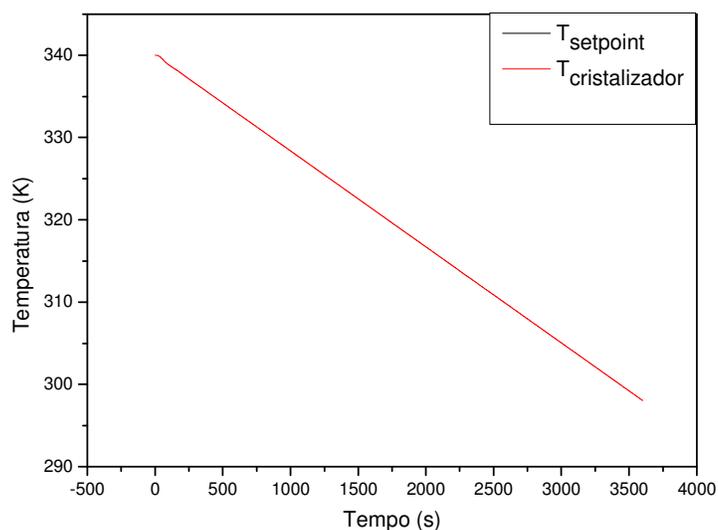


Figura 5.10 – Perfil linear de resfriamento (rampa).

Até o presente momento foram simuladas diferentes situações para testar o controlador, porém sempre partindo das condições normais de processo. Nas próximas simulações serão causadas perturbações na temperatura inicial do cristalizador para avaliar a capacidade do controlador de buscar o valor desejado e, a partir daí, manter a temperatura no perfil requerido.

É válido lembrar que o controlador apresenta restrições nas temperaturas máxima e mínima para o fluido refrigerante. Foi considerada como temperatura máxima atingível para esta variável 372K e a mínima 274K. Estas temperaturas foram escolhidas para manter dentro da faixa na qual a água se encontra na fase líquida, uma vez que a água é o fluido com melhores condições de operacionalização para esta tarefa.

Inicialmente provocou-se uma variação de + 5% na temperatura do cristalizador no início da operação. A Figura 5.11 apresenta o resultado obtido pela simulação. Nesta figura pode-se verificar que a temperatura do cristalizador estabilizou após um pequeno período de oscilação, não comprometendo a batelada.

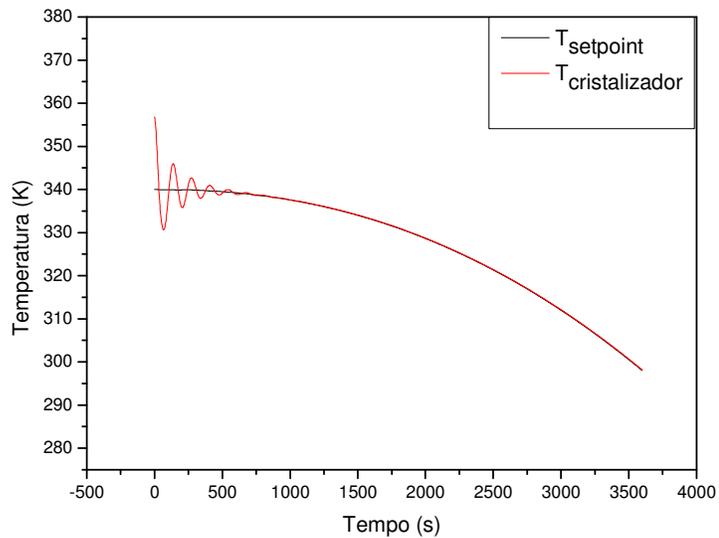


Figura 5.11 – Resposta do controlador a uma variação de +5% na temperatura inicial do cristalizador.

Realizando-se a variação de -5% na temperatura inicial do cristalizador, obteve-se o resultado apresentado na Figura 5.12. Ela apresenta comportamento semelhante a do caso anterior, com pequena oscilação nos instantes iniciais e posteriormente seguindo com exatidão a linha de setpoint.

De forma geral pode-se observar que a estrutura de controle DMC apresentou resultados satisfatórios para o propósito ao qual foi proposto, de controlar a temperatura do cristalizador segundo um perfil de temperatura que é dado como setpoint para o sistema seguir durante o tempo da batelada.

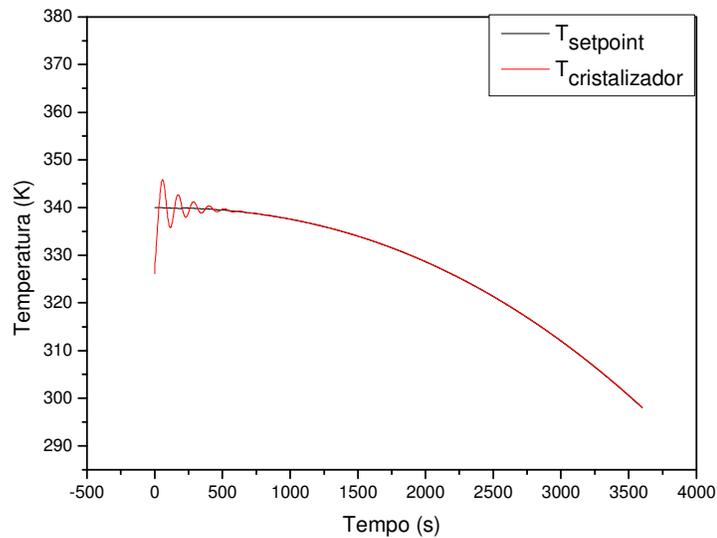


Figura 5.12 – Resposta do controlador a uma variação de -5% na temperatura inicial do cristalizador.

5.5.1 – Avaliação dos diferentes perfis de temperatura

Cabe nesta etapa do trabalho avaliar as respostas geradas pelo sistema com as diferentes estratégias de resfriamento adotadas na etapa anterior, destacando as que apresentaram melhor desempenho.

A primeira variável a avaliada é a concentração de soluto na fase líquida do cristalizador, e como ela varia no decorrer da batelada. Pode-se observar na Figura 5.13 que para o resfriamento natural a concentração decai rapidamente no início da batelada, estabilizando depois de passados cerca de 500 s. Nos sistemas com controle de temperatura a concentração permanece diminuindo até o final da batelada, com perfis que dependem do perfil de resfriamento. Para os casos de resfriamento otimizado e rampa uniforme de resfriamento, o consumo de soluto do seio líquido ocorre praticamente uniformemente no decorrer da batelada, enquanto que no caso de variação degrau o perfil de diminuição da concentração apresenta o mesmo perfil degrau.

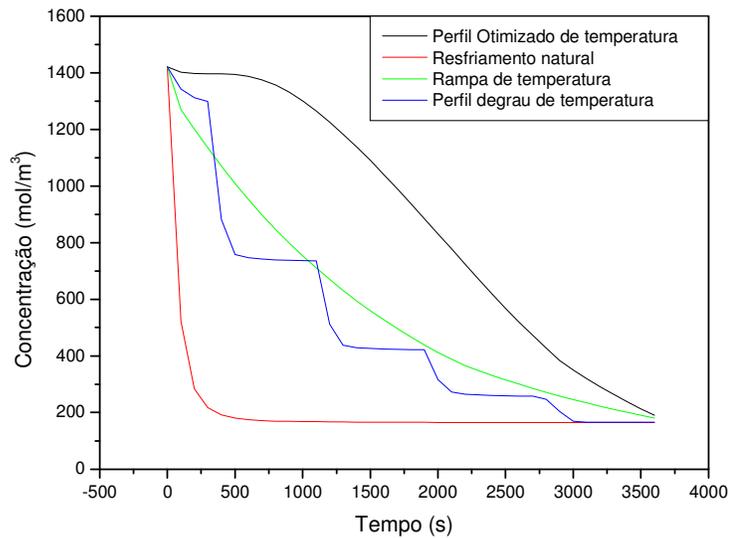


Figura 5.13 – Variação da concentração no interior do cristalizador para as diferentes políticas de resfriamento.

Avaliando-se os perfis de supersaturação (Figura 5.14) pode-se confirmar as grandes diferenças entre as diferentes formas de resfriamento. Conforme JONES (2002) a cristalização em um cristalizador batelada apresenta melhor desempenho para os casos em que a supersaturação é mantida constante e suave durante todo o período de cristalização. Seguindo esta teoria pode-se esperar desempenhos melhores para os casos nos quais estas condições são satisfeitas (perfil otimizado e rampa). Para o resfriamento natural, a supersaturação apresenta um pico inicial com supersaturação nula no restante do período da batelada. Já para o perfil degrau, a supersaturação apresenta vários picos alternados com períodos de supersaturação praticamente nula. Este perfil prejudica o crescimento dos cristais, uma vez que nos picos de alta supersaturação um grande número de novos cristais é gerado. Passando este pico de supersaturação, a mesma se reduz em um curto intervalo de tempo praticamente a zero, não dando tempo para os cristais presentes na suspensão se desenvolverem. Desta forma, o produto gerado deve apresentar menor qualidade quando comparado com as demais estratégias de resfriamento controlado, se equiparando ao resfriamento natural.

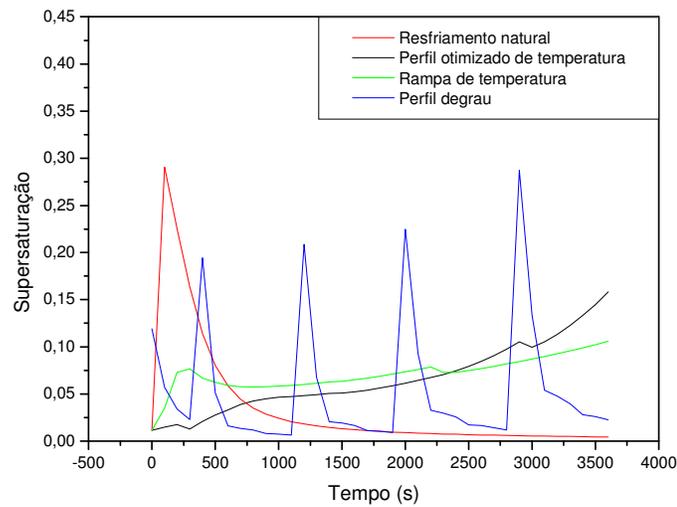


Figura 5.14 – Variação da supersaturação do cristalizador para as diferentes políticas de resfriamento.

A taxa de nucleação durante o tempo da batelada, apresentada na Figura 5.15, apresenta perfil semelhante ao apresentado pela supersaturação (Figura 5.14).

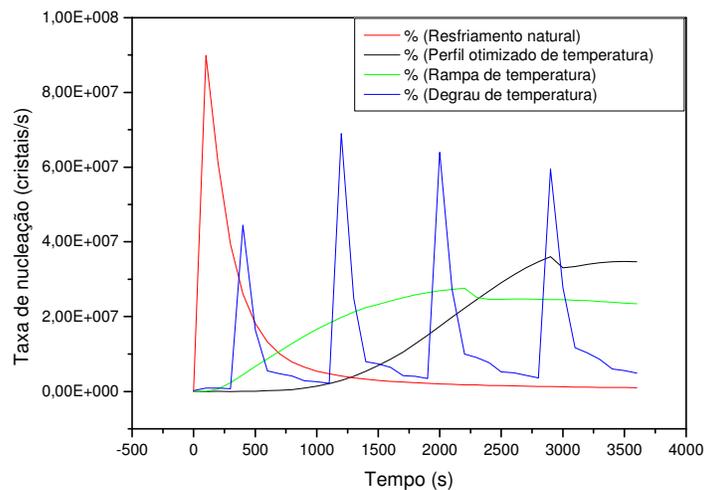


Figura 5.15 – Variação da taxa de nucleação durante o tempo da batelada para as diferentes políticas de resfriamento.

Esta condição é explicada devido à taxa de nucleação secundária apresentar-se como função direta da supersaturação do sistema.

Verifica-se que a taxa de nucleação apresentada nas políticas de resfriamento natural e degrau apresenta picos elevados de nucleação, enquanto que nos demais casos a taxa de nucleação apresenta-se mais uniforme e em valores mais baixos.

Por fim, a Figura 5.16 apresenta CSD em percentagem mássica ao final da batelada. Estes gráficos confirmam a hipótese amplamente defendida na literatura (ver Capítulo 2) de que o resfriamento controlado apresenta maior tamanho médio de cristais. É possível verificar que o perfil otimizado apresentou melhor desempenho, com desempenho parecido do resfriamento linear (rampa). Para ressaltar o resultado da Figura 5.16, a escala vai da classe granulométrica número 2 até a classe número 14, que é a faixa onde se encontra toda a distribuição dos cristais.

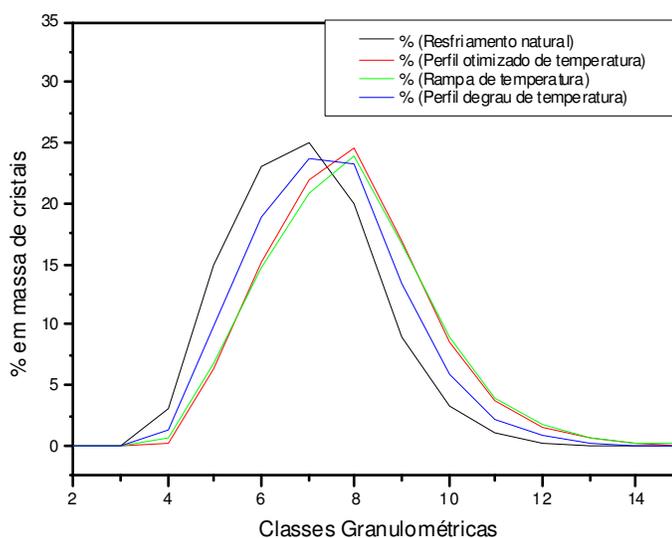


Figura 5.16 – CSD ao final da batelada para as diferentes políticas de resfriamento.

A Tabela 5.2 apresenta alguns dos principais índices obtidos nas simulações para as diferentes situações propostas. Verifica-se que além de apresentar maior tamanho médio de cristais, os perfis otimizado e rampa ainda apresentaram melhores desempenhos nos parâmetros de desvio padrão e coeficiente de variação. Isto confirma a melhora apresentada no sistema com controle de temperatura e a importância de adotar um perfil de resfriamento adequado para obter melhor desempenho em um cristalizador batelada operado por resfriamento.

Tabela 5.2 – Resultado das simulações com diferentes perfis de resfriamento

Variável	Resfriamento Natural	Otimizado	Rampa	Degrau
Nº moles	0,403	0,395	0,398	0,405
Tamanho médio (m)	2,35E-05	2,80E-05	2,77E-05	2,57E-05
Desvio Padrão da distribuição mássica	4,63E-03	4,30E-03	4,20E-03	4,49E-03
Coefficiente de Variação (%)	196	186	181	190

5.6 – Conclusões

Conforme mostrado neste capítulo, é possível controlar a temperatura do cristalizador utilizando o controlador DMC. O controlador apresentou bom resultado em sua função, inclusive frente a variações nas condições iniciais do processo ou variações randômicas no decorrer da batelada.

A influência do perfil de resfriamento ficou reforçada também nas demais variáveis do processo e na qualidade do produto final, confirmando a importância de se adotar um perfil ótimo de resfriamento para obter máximo desempenho do sistema.

No capítulo seguinte será adotada outra estratégia de controle (controle da supersaturação do sistema utilizando um controlador DMC), visando ampliar ainda mais o desempenho do sistema em estudo.

Capítulo 6 – Controle da Supersaturação

Neste capítulo será adotada outra estratégia de controle, com a finalidade de melhorar o desempenho do cristalizador. Para este caso foi montada uma estrutura de controle capaz de controlar diretamente a supersaturação do sistema, tomando como variáveis medidas a temperatura e a concentração da solução. Ainda, foi montado um controlador convencional do tipo PID, e os seus resultados foram comparados ao final deste capítulo.

6.1 – Montagem do controlador

Para este sistema foi utilizado o mesmo algoritmo base do controlador DMC apresentado no capítulo anterior, com as alterações convenientes. O controlador ficou configurado da seguinte forma: são medidas em tempo real as variáveis de temperatura da suspensão e a concentração da solução no interior do cristalizador.

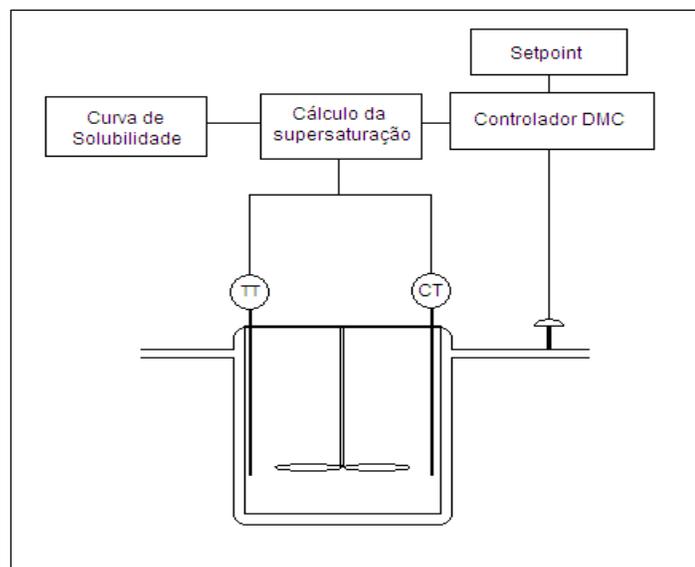


Figura 6.1 – Representação esquemática da estrutura de controle. TT: transmissor de temperatura; CT: transmissor de concentração.

Com a medida destas duas variáveis é possível, através da equação de saturação determinada por POSTNIKOV e NALIVAICO (1971), determinar a supersaturação do sistema em tempo real. Introduzindo um valor de referência para a supersaturação desejada (setpoint) o controlador vai tomar, a cada intervalo de tempo uma medida da supersaturação do sistema, a qual é comparada com o valor do setpoint e o controlador gera um sinal de resposta para a temperatura do fluido refrigerante, com o objetivo de controlar a supersaturação no valor desejado. As principais diferenças entre este controlador e o apresentado no capítulo anterior são a curva de convolução e a adição de um parâmetro de ajuste, os quais serão detalhados nas próximas seções.

6.1.2 – Curva de Convolução

Para construir a curva de convolução foram realizadas duas simulações em malha aberta e com as mesmas condições de processo.

O sistema de resfriamento adotado foi de fixar a temperatura do fluido refrigerante durante toda a batelada. Em uma das simulações é promovida uma variação degrau na temperatura do fluido refrigerante de 2 K no tempo 500 s. As curvas de supersaturação no decorrer das duas bateladas são comparadas, conforme mostrado na Figura 6.2.

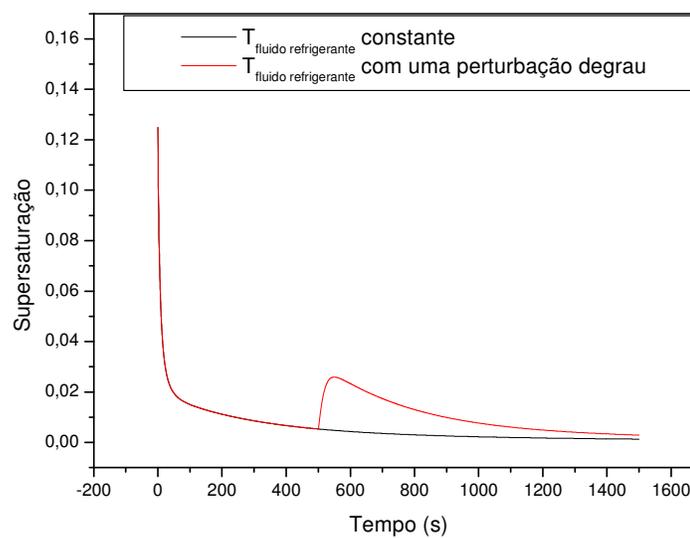


Figura 6.2 – Montagem da curva de convolução.

Para obter a curva de convolução, são subtraídos os valores da simulação sem perturbação dos valores da simulação na qual foi realizada a perturbação degrau. O vetor resultado obtido é dividido pelo valor da perturbação imposta à temperatura. A curva obtida desta operação é chamada de curva de convolução e é apresentada na Figura 6.3.

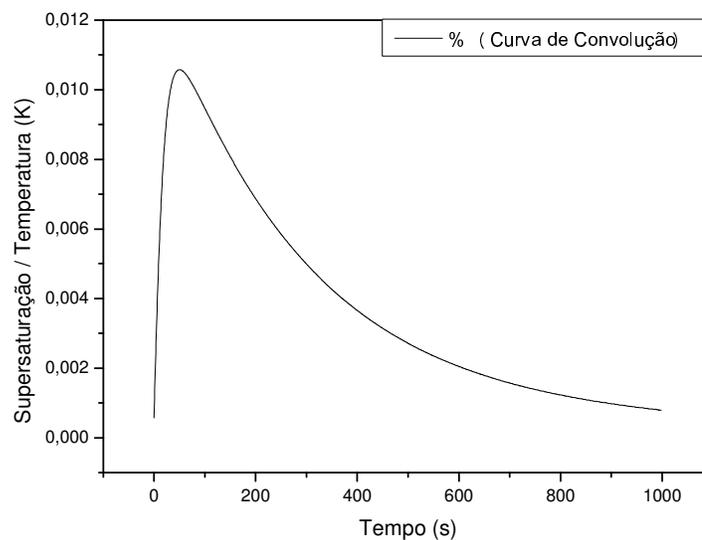


Figura 6.3 – Curva de convolução.

6.2 – Sintonia dos Controladores

Com a finalidade de encontrar os parâmetros que otimizem o desempenho dos controladores, foram utilizados alguns métodos de sintonia com o objetivo de determinar os valores destes parâmetros.

6.2.1 – Sintonia do Controlador DMC

Para o presente caso de controle, foi necessário lançar mão de mais um parâmetro para ajustar a resposta do sistema. Para tanto foi adicionado um parâmetro

“Q”, conforme descrito em PALÚ (2001) e apresentado na equação 6.1, que representa uma matriz peso para os valores preditos. Além deste, são parâmetros de projeto deste controlador: NM – Horizonte de processo; NP – horizonte de controle; NC – horizonte de predição; f – fator de supressão para os valores da variável manipulada.

$$(\Delta m)^{new} = [A^T \cdot QA + f^2 \cdot I]^{-1} \cdot A^T \cdot Qx \quad (6.1)$$

Devido ao fato das predições apresentarem valores pequenos, o sistema torna-se muito sensível a variações. Para amenizar esta sensibilidade foi adicionado o parâmetro “Q”, o qual torna o sistema mais estável.

A sintonia do controlador foi realizada através de um comparativo entre os métodos ISE e IAE, conforme mostrado na Tabela 6.1.

Para encontrar os melhores valores para a sintonia do controlador foram estipulados valores para os parâmetros de sintonia e avaliados os resultados segundo os métodos ISE e IAE. A partir dos valores iniciais encontrados, foram variados estes parâmetros individualmente e avaliados os valores obtidos, sempre buscando minimizar os valores destas somatórias ao final de cada simulação.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura apresenta o valor de trabalho para o horizonte de processo (NM) entre 95 e 99% do novo estado estacionário, atingido após a perturbação degrau. Porém para o presente caso de estudo, visto que o sistema não apresenta estado estacionário, e que a curva de convolução não é assintótica para degrau unitário, então foram feitas várias simulações com valores diferentes de NM para encontrar o valor para o qual o controlador apresente o melhor desempenho.

Tabela 6.1 – Sintonia dos parâmetros segundo os métodos ISE e IAE.

NM	NP	NC	f	Q	ISE	IAE
200	3	1	1	30000	0,1382	3,4993
150	3	1	1	30000	0,1386	3,5336
100	3	1	1	30000	0,1398	3,6263
50	3	1	1	30000	0,1434	3,8704
250	3	1	1	30000	0,1382	3,4988
300	3	1	1	30000	0,1384	3,5118
350	3	1	1	30000	0,1386	3,5386
250	5	1	1	30000	0,1387	3,5407
250	10	1	1	30000	0,1473	3,6917
250	2	1	1	30000	0,2	6,9127
250	3	2	1	30000	4,2865	93,2046
250	3	1	3	30000	0,1742	5,319
250	3	1	2	30000	0,1649	4,8554
250	3	1	1	25000	0,148	4,032
250	3	1	1	20000	0,1639	4,84
250	3	1	1	35000	0,1322	3,139
250	3	1	1	40000	0,1293	2,9465
250	3	1	1	45000	1,028	37,6822

6.2.2 – Sintonia do Controlador PID

Para buscar melhor desempenho do controlador PID foram utilizados de alguns métodos bastante conhecidos. Inicialmente foi realizada a sintonia segundo o método de Ziegler-Nichols, cujo desempenho não foi satisfatório, conforme apresentado na Figura 6.4.

Como alternativas para melhorar a sintonia do controlador PID tendo um referencial para comparação foram utilizados os métodos ISE e IAE com os quais pode-se variar aleatoriamente os valores dos parâmetros observando os seus resultados, os quais levam à tomada de decisão.

Para o controlador PID foram realizadas inúmeras simulações, conforme Tabela 6.2, encontrando a sintonia quer melhor atenda ao processo em questão. Pode-se observar que ambos os controladores apresentam desempenhos parecidos quando comparados pelos índices dos métodos ISE e IAE (Tabelas 6.1 e 6.2).

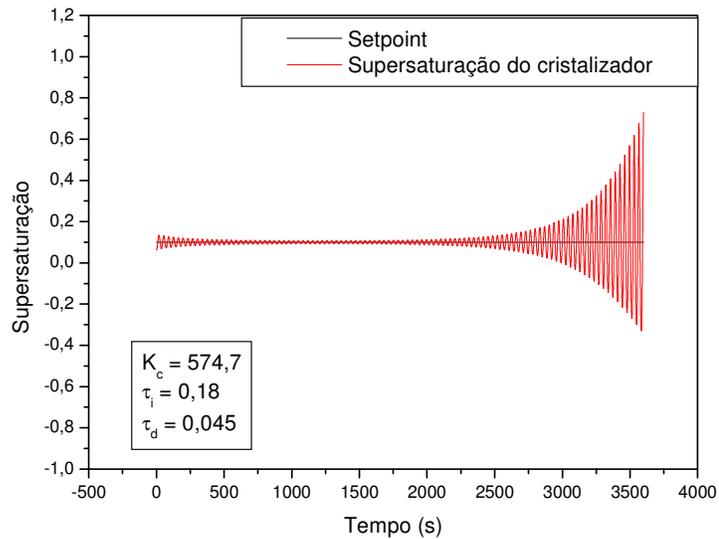


Figura 6.4 – Desempenho do controlador PID com os parâmetros determinados pelo método de Ziegler-Nichols.

Tabela 6.2 – Sintonia do Controlador PID

K_c	τ_i	τ_d	ISE	IAE
1	0,18	0,045	1,569	56,2567
2	0,18	0,045	0,6749	29,578
5	0,18	0,045	0,2699	12,1959
10	0,18	0,045	0,1646	6,1844
15	0,18	0,045	0,1329	4,5672
20	0,18	0,045	0,1177	3,8025
25	0,18	0,045	0,109	3,8436
30	0,18	0,045	0,1035	3,0533
35	0,18	0,045	0,1	3,1031
40	0,18	0,045	6,61	45,2555
35	0,3	0,045	0,1	3,1031
35	1	0,045	0,1	3,1033
3	0,018	0,1	0,1	3,1031

6.3 – Respostas do Controlador DMC

Para avaliar o controlador, e sua capacidade de igualar a variável controlada ao valor do setpoint e mantê-la nesta posição, são realizadas variações degrau em algumas das variáveis de entrada individualmente e avaliadas as respostas do sistema.

6.3.1 – Variação na Temperatura Inicial da Suspensão

Inicialmente foram realizadas variações de mais 10 % e menos 10 % na temperatura inicial do sistema. A Figura 6.5 mostra o comportamento da temperatura do fluido refrigerante com o intuito de controlar a temperatura do sistema.

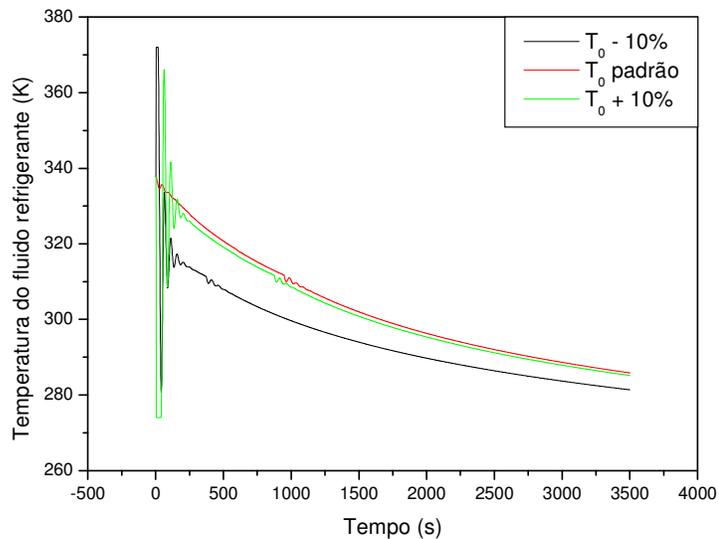


Figura 6.5 – Variação da temperatura do fluido refrigerante com o tempo em resposta a variações na temperatura inicial do sistema.

É possível observar que nos instantes iniciais esta variável sofre oscilação de grande amplitude, chegando inclusive a atingir o limite mínimo estipulado para a operação da temperatura do fluido refrigerante, na qual permaneceu invariável (saturação do controle) por um espaço de tempo. Após este fato a temperatura voltou a variar, conseguindo controlar o processo a partir deste momento.

Como reflexo da variação da temperatura do fluido refrigerante, tem-se a variação da temperatura do sistema, que é apresentada na Figura 6.6.

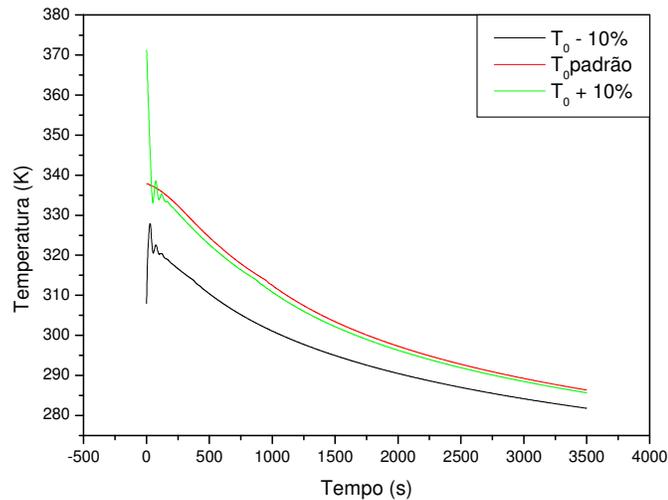


Figura 6.6 – Variação da temperatura da suspensão com o tempo em resposta a variações na temperatura inicial do sistema.

De acordo com a figura, observa-se que a temperatura da suspensão apresenta variação bastante amortecida, quando comparada com a variação apresentada pela temperatura do fluido refrigerante.

Vale observar que para o caso da diminuição da temperatura inicial, o perfil de temperatura do sistema é menor que os demais perfis. Isto se explica pelo fato do controlador estar controlando a supersaturação do sistema e, uma vez que esta diminuição inicial consumiu uma parcela do soluto que estava na suspensão apto a cristalizar, é necessário um resfriamento maior para manter o mesmo índice de supersaturação.

A Figura 6.7 apresenta a resposta do controlador às perturbações na temperatura inicial do sistema. Verifica-se que a variação de 10% na temperatura inicial ocasiona uma grande variação na supersaturação do sistema, o que mais uma vez demonstra a sensibilidade do sistema à variação de temperatura. O controlador se mostrou eficiente, pois, mesmo com uma variação inicial de tamanhas proporções, o controlador conseguiu estabilizar e controlar a supersaturação.

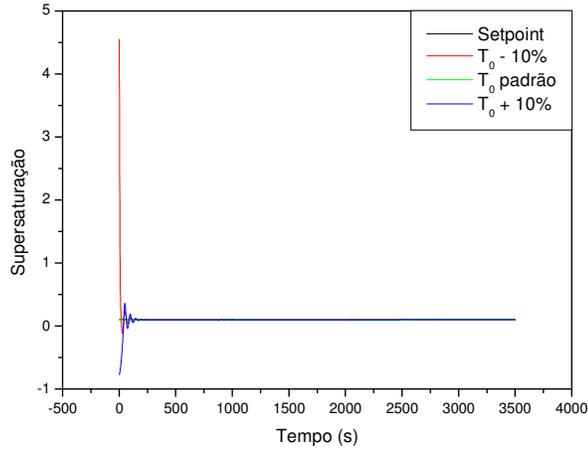


Figura 6.7 – Variação da supersaturação com o tempo em resposta a variações na temperatura inicial do sistema.

6.3.2 – Variação da Concentração Inicial da Solução

Nesta próxima etapa a variação foi promovida na concentração inicial da solução, como se observa na Figura 6.8.

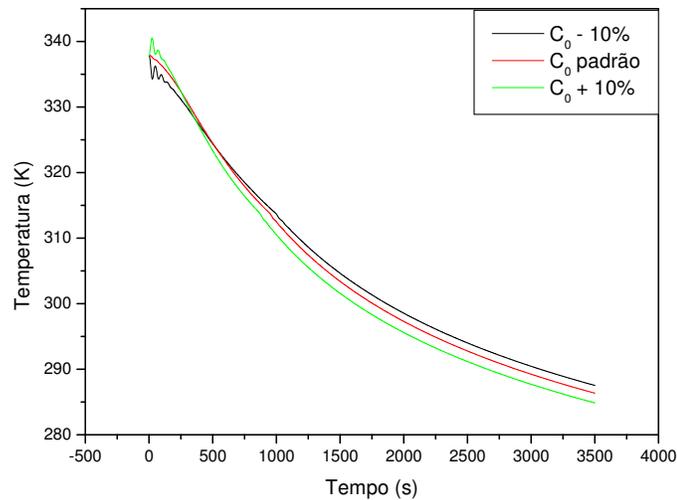


Figura 6.8 – Variação da temperatura da suspensão com a variação da concentração inicial.

Quando comparadas as Figuras 6.6 e 6.8 fica bastante evidente que a sensibilidade do sistema é maior para a variação da temperatura do que para a variação da concentração, uma vez que variando o valor da temperatura inicial em 10% o sistema apresentou grandes variações nos perfis de temperatura enquanto que a variação em 10% na concentração inicial apresentou variações suaves nos perfis de temperatura, ambas com o objetivo de manter a supersaturação controlada. A temperatura do fluido refrigerante apresentou oscilação menor para a variação da concentração inicial, quando comparada com a variação causada pela temperatura inicial da suspensão.

Pode-se observar que no caso da variação da concentração inicial, as temperaturas do fluido refrigerante e da suspensão apresentam um perfil semelhante tanto para o aumento de 10% quanto para diminuição, conforme Figura 6.9, enquanto que para o caso da variação da temperatura inicial os perfis de temperatura se afastam, operando em temperaturas diferentes para o mesmo tempo de batelada (ver Figura 6.6).

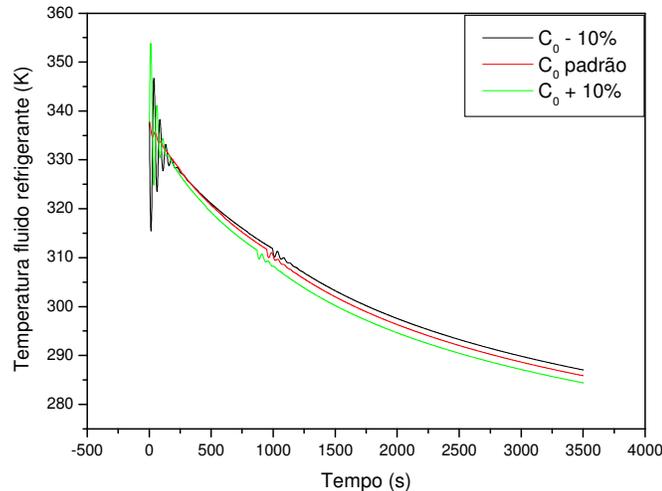


Figura 6.9 – Variação da temperatura do fluido refrigerante com a variação da concentração inicial.

A variação de 10% na concentração representa uma variação de supersaturação muito menor que a representada pela variação causada na temperatura do fluido refrigerante, desta forma o gráfico da supersaturação do sistema fica mais estável para este caso, conforme apresentado na Figura 6.10.

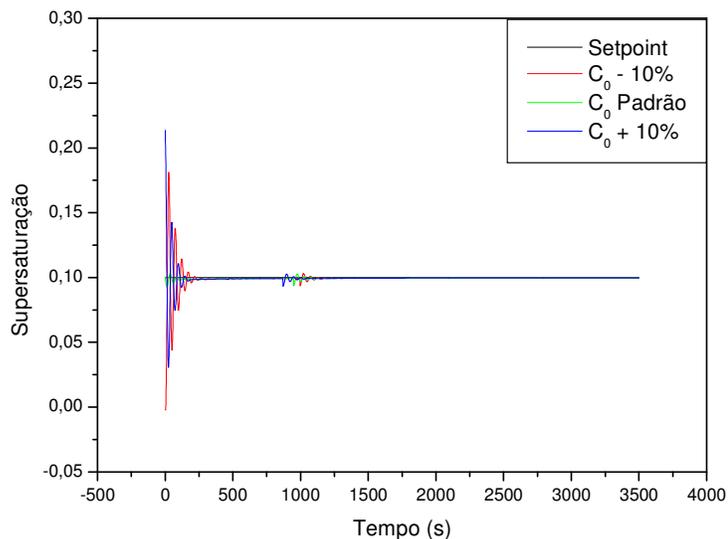


Figura 6.10 – Variação da supersaturação com a variação da concentração inicial.

6.3.3 - Variação de setpoint com o cristalizador em escala industrial

Além dos ensaios realizados com o controlador, foi realizada uma ampliação de escala, visto que o sistema simulado originalmente possuía dimensões de bancada. Para esta ampliação foram alteradas as dimensões do tanque, agitador e velocidade de agitação, mantendo as relações entre as variáveis inalteradas sempre que possível. Com o cristalizador em escala industrial foi novamente simulado o processo e a estrutura de controle novamente testada, mostrando-se mais uma vez eficiente. Para este caso foram realizadas três simulações com valores diferentes para o setpoint de supersaturação (ver Figura 6.11).

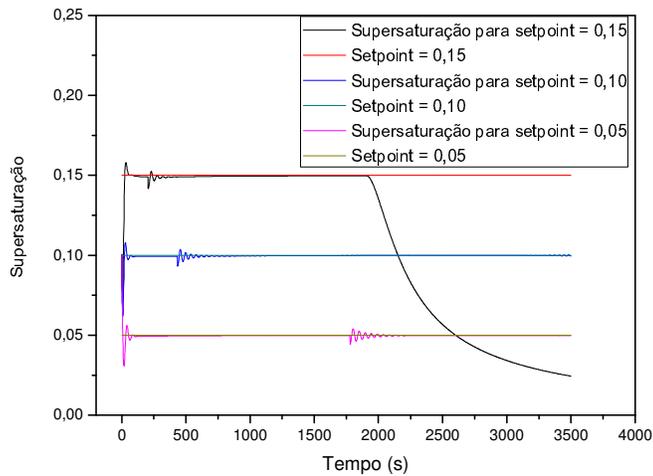


Figura 6.11 – Controle da supersaturação para diferentes valores de setpoint.

Conforme é mostrado na Figura 6.11, o controlador consegue ajustar a supersaturação do sistema conforme o *setpoint* e mantê-la controlada. Para o *setpoint* de 0,15 para a supersaturação, o sistema permanece controlado até um tempo intermediário da batelada, onde a temperatura do fluido refrigerante atinge o limite mínimo estipulado para a mesma. A partir deste momento a supersaturação passa a diminuir até zerar, visto que a temperatura permanecerá neste valor mínimo até o final da batelada.

As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam respectivamente a temperatura do fluido refrigerante e a temperatura no interior do cristalizador para os três valores de setpoint avaliados.

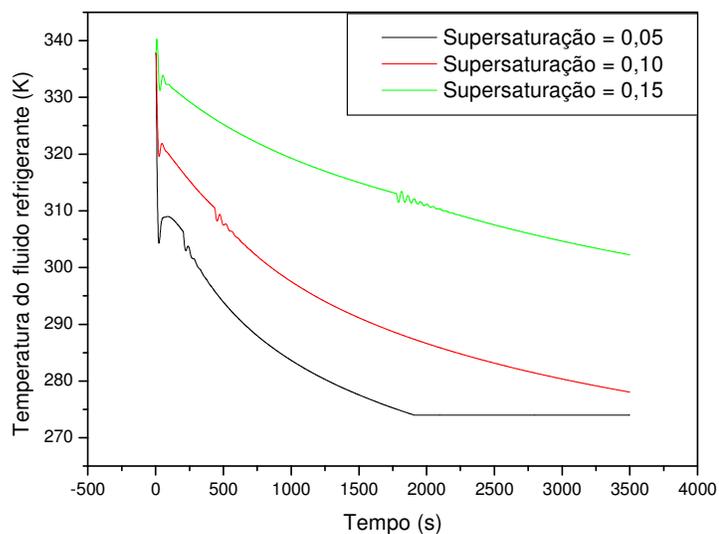


Figura 6.12 – Temperatura do fluido refrigerante para diferentes padrões de supersaturação.

Observa-se que para o valor de supersaturação mais baixo, o perfil de temperatura decai mais lentamente e atinge uma temperatura final mais elevada.

Quando é aumentado o valor da supersaturação desejada para 0,10, o perfil de temperatura decai significativamente mais rápido, porém sem atingir o valor mínimo de temperatura estipulado para o controlador. Este valor, entretanto, já é atingido para o caso em que a supersaturação desejada é de 0,15. Neste caso a temperatura atinge o valor mínimo no decorrer da batelada, e permanece nesta situação até o final. Esta condição faz com que a supersaturação diminua à medida que o soluto contido na solução é incorporado aos cristais.

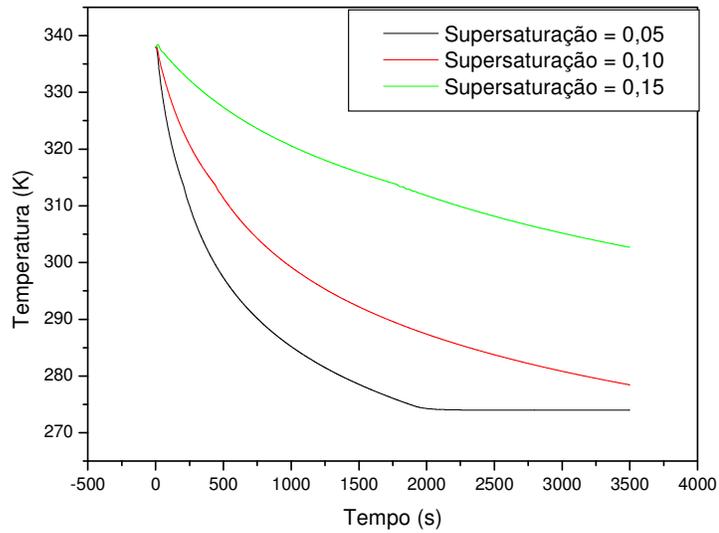


Figura 6.13 – Temperatura do cristalizador para simulações com diferentes níveis de supersaturação.

A Figura 6.14 apresenta os perfis de concentração de soluto no cristalizador no decorrer das três bateladas realizadas, para diferentes supersaturações.

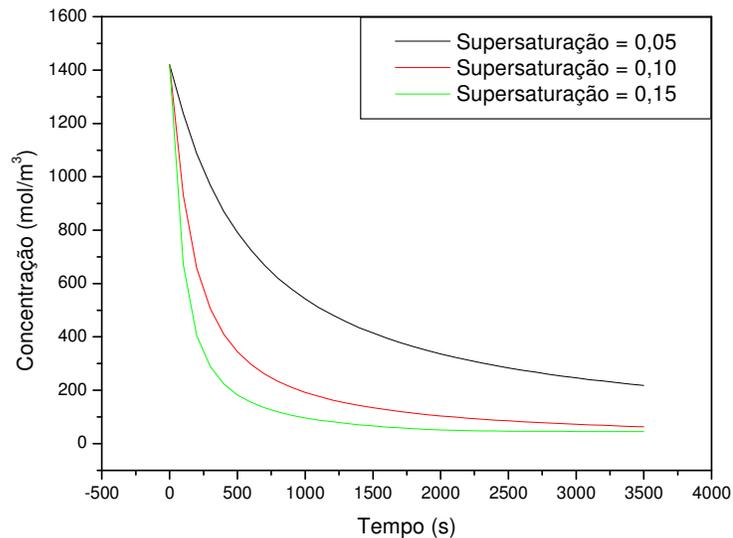


Figura 6.14 – Concentração do soluto no cristalizador para simulações com diferentes níveis de supersaturação.

Observa-se que para a supersaturação de 0,15 a concentração diminui rapidamente no início da batelada, com pouca variação a partir de determinado momento e tendendo a estabilizar-se em um determinado patamar. Isto ocorreu devido à estabilização da temperatura no decorrer da simulação.

A variação resultante dos diferentes perfis de supersaturação na CSD é avaliada na Figura 6.15. Nesta figura foram suprimidas as extremidades da curva de CSD, regiões nas quais não se encontrava presença considerável de cristais.

Pode-se observar que com o aumento da supersaturação a distribuição apresenta uma faixa mais estreita de granulometria e menor tamanho de cristais.

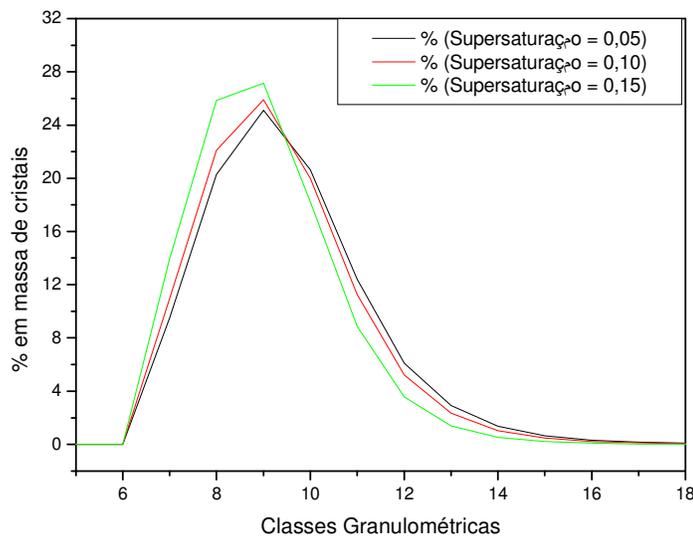


Figura 6.15 – CSD do produto final para simulações com diferentes níveis de supersaturação.

Outros perfis de supersaturação foram propostos, com o objetivo principal de avaliar o comportamento do controlador perante estas situações. A Figura 6.16 mostra a supersaturação do sistema no formato de uma rampa crescente de supersaturação regida pela equação 6.2. Esta equação foi determinada de forma a proporcionar uma reta inclinada dentro da faixa de interesse de supersaturação.

$$\text{Supersaturação} = 0,01149 + 5,79194 \cdot 10^{-5} \cdot \text{tempo} \quad (6.2)$$

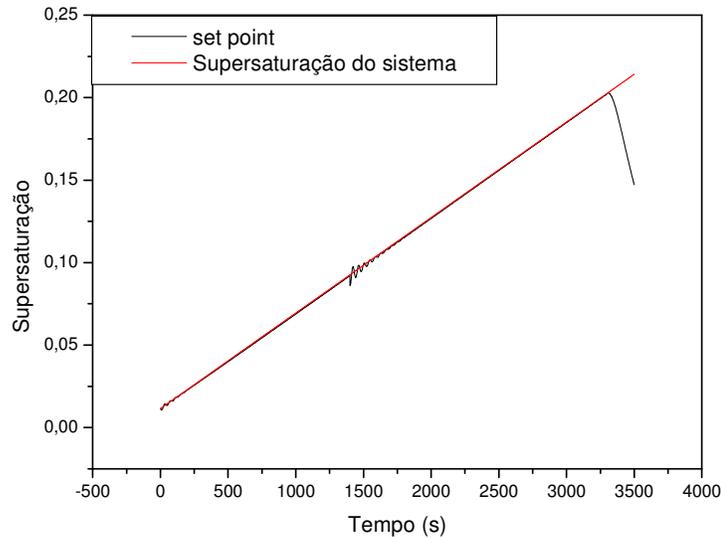


Figura 6.16 – Perfil de rampa crescente para a supersaturação.

A resposta do controlador demonstrou-se satisfatória, com a ressalva de que a temperatura limite imposta ao controlador para a temperatura do fluido refrigerante foi atingida antes do final da batelada, resultando daí o decréscimo na supersaturação no período final da batelada.

Outro perfil de supersaturação foi proposto, conforme mostrado na Figura 6.17. O mesmo possui objetivo único de avaliar o controlador, visto que tal perfil é improvável e indesejável para um processo de cristalização. O setpoint para tal sistema foi calculado segundo a Equação 6.3 e foi desenvolvida com o objetivo de apresentar oscilação dentro da faixa desejável de supersaturação.

$$\text{Supersaturação} = 0,1 + \frac{\text{sen}\left(\frac{\text{tempo}}{150}\right)}{12} \quad (6.3)$$

Observa-se que o controlador tem grande capacidade de manter a variável controlada, conforme o valor desejado, mesmo quando este valor é bastante variável com o tempo.

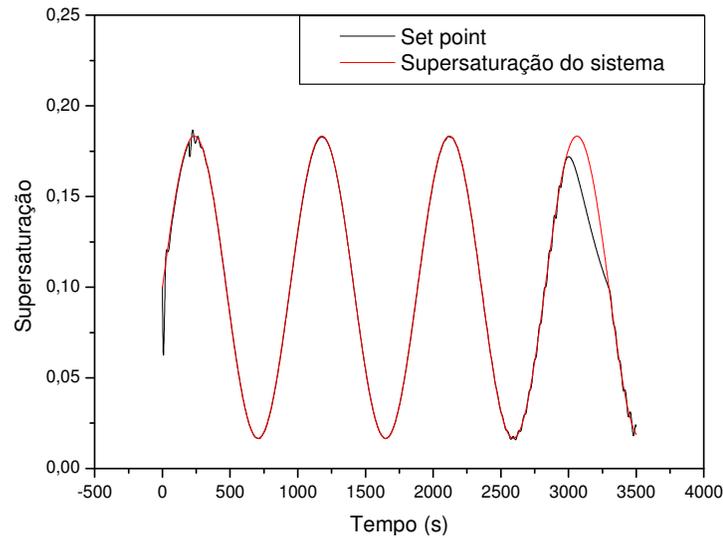


Figura 6.17 – Perfil de rampa crescente para a supersaturação.

Algumas variações foram promovidas na temperatura do sistema, no decorrer da batelada, podendo avaliar o comportamento do sistema frente a estas variações (Figura 6.18). Como visto anteriormente, a supersaturação é muito sensível à variação da temperatura e, portanto, o sistema apresenta bastante variação na supersaturação. Esta variação é controlada convenientemente pelo controlador, não chegando a comprometer a batelada.

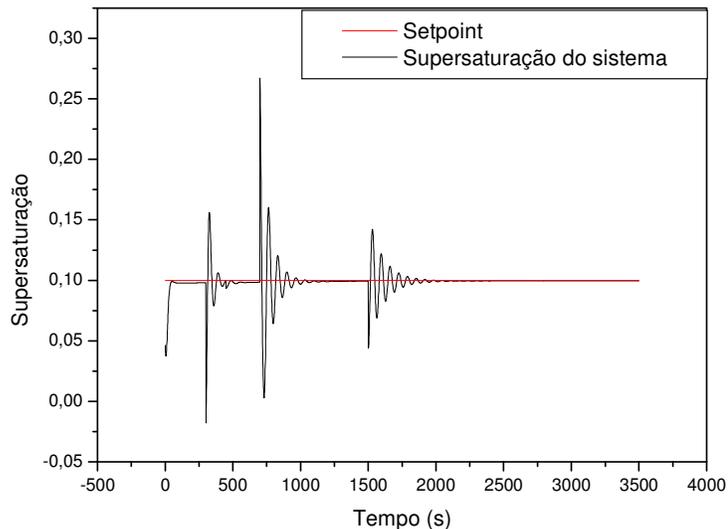


Figura 6.18 – Resposta do controlador a variações na temperatura do sistema.

6.4 – Comparação do controlador DMC com o controlador PID

Com o intuito de comparar o desempenho do controlador DMC com uma estrutura convencional de controle, foi montado um controlador PID visando realizar a mesma tarefa proposta ao controlador DMC.

Uma vez montada a estrutura PID, foram realizadas simulações com o mesmo a fim de comparar os resultados com o controlador DMC. Conforme mostrado na Figura 6.19, o controlador convencional consegue controlar o sistema. O que ocorre, porém, é a ocorrência de *overshoot* com maior intensidade que no caso do DMC. No caso da Figura 6.19, mesmo utilizando o valor do $K_c = 2$, (valor bem abaixo do proposto pela metodologia de sintonia IAE) a variável controlada apresentou sobre elevação acentuada, ao passo que a simulação realizada nas mesmas condições com o controlador DMC apresentou o valor de sobre elevação consideravelmente menor (ver Figura 6.21).

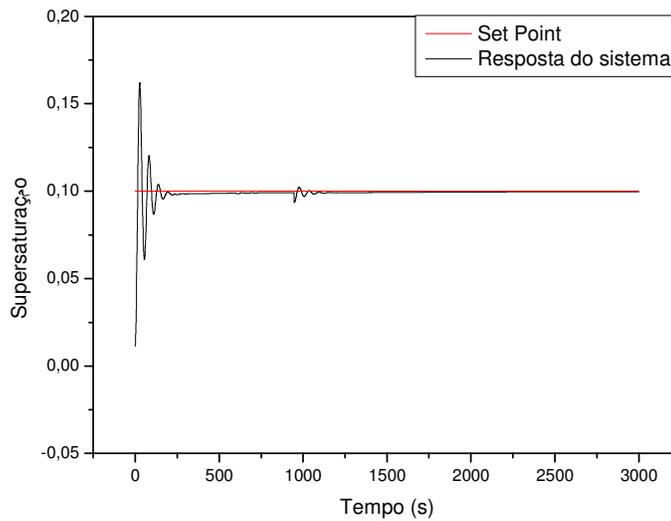


Figura 6.19 – Resposta do controlador PID.

A Figura 6.20 mostra o controlador PID com os parâmetros sintonizados através do método IAE. Observa-se que os valores obtidos através desta sintonia minimizam a somatória dos erros durante a batelada, porém, com estes valores obtidos, o sistema torna-se bastante sensível, apresentando forte oscilação. Já para o controlador DMC (ver Figura 6.21) a sintonia encontrada pelo método de sintonia IAE adequa-se perfeitamente ao sistema, apresentando pouca variação e *overshoot* reduzido.

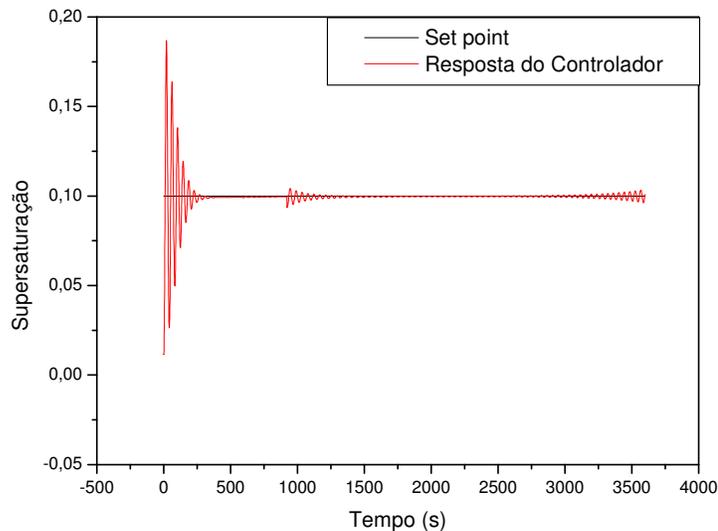


Figura 6.20 – Resposta do controlador PID utilizando os parâmetros de sintonia obtidos pelo método IAE.

A seguir é apresentado o resultado da simulação com o controlador DMC na condição de sintonia estabelecida segundo o método IAE. Com este resultado pode-se comprovar a eficiência do controlador DMC, e sua superioridade em relação à estrutura convencional PID.

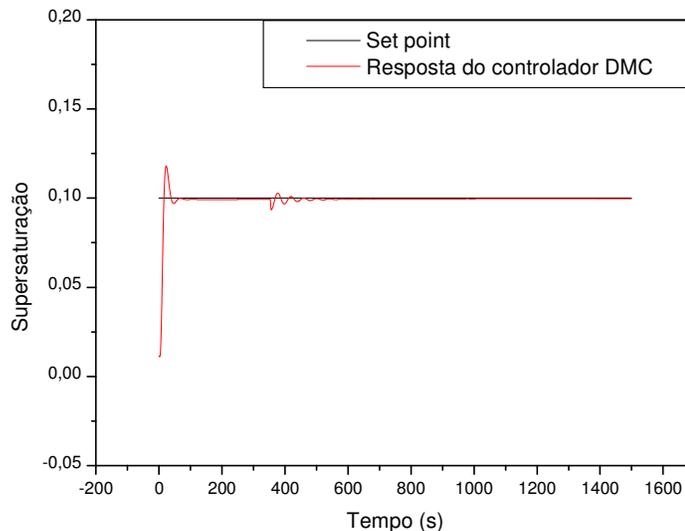


Figura 6.21 – Resposta do controlador DMC utilizando os parâmetros de sintonia obtidos pelo método IAE.

6.5 – Avaliação do Controlador DMC Perante Variações em Parâmetros do Modelo e na Curva de Convolução

É sabido que o controlador DMC é baseado em modelo, e, desta forma, está sujeito a absorver os possíveis erros que possam ocorrer na modelagem do processo ou na confecção da curva de convolução. Para avaliar o desempenho do controlador, são promovidas variações em parâmetros do modelo e na curva de convolução, simulando possíveis erros que possam acontecer no momento da determinação dos parâmetros e na construção da curva de convolução.

Inicialmente foi realizada uma variação de 50% para mais e para menos nos valores do vetor que compõe a curva de convolução. A Figura 6.22 apresenta o resultado desta simulação, mostrando que a resposta do controlador apresenta alguma

variação frente a esta situação, porém mantém o mesmo perfil e garante a estabilidade do sistema.

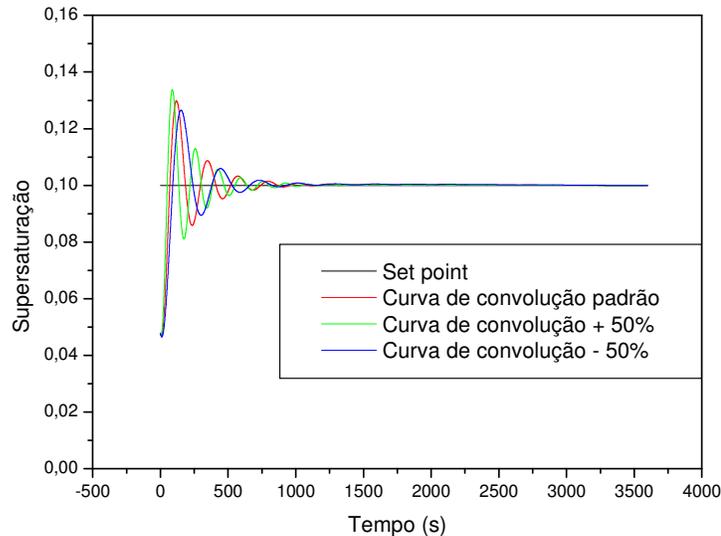


Figura 6.22 – Resposta do controlador DMC frente a variações na curva de convolução.

Foram promovidas ainda variações em parâmetros do modelo, para simular possíveis erros na determinação dos mesmos. Os parâmetros escolhidos para esta etapa foram aqueles aos quais o processo apresentou mais sensibilidade (ver Apêndice A).

Inicialmente foi realizada a simulação variando o parâmetro de taxa de crescimento dos cristais j' . Este parâmetro influencia na velocidade com que os cristais se desenvolvem, e conseqüentemente com o tempo de batelada para atingir um produto final com as mesmas especificações. Quando aumentado seu valor, o parâmetro j' promove o crescimento mais rapidamente, como pode ser visto na Figura 6.23, onde todo o soluto disponível para cristalizar foi incorporado aos cristais antes do final da batelada, daí o decréscimo da supersaturação. Do ponto de vista do controle, o mesmo conseguiu manter o sistema controlado normalmente, embora fossem necessárias taxas de resfriamento diferentes para os diferentes casos. Porém, para o caso do aumento de j' o controlador atingiu a temperatura mínima imposta, para a temperatura do fluido refrigerante, mais rapidamente e por isso a supersaturação não manteve seu perfil controlado até o fim da batelada. Se um tempo de operação maior

fosse imposto, as demais simulações apresentariam o mesmo comportamento, porém com tempos maiores.

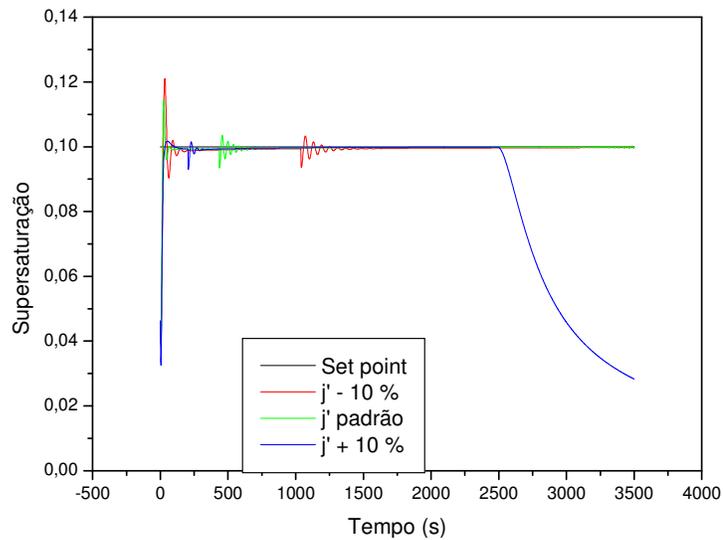


Figura 6.23 – Resposta do controlador DMC frente a variações no parâmetro da taxa de crescimento dos cristais.

A influência da variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária na ação do controlador é avaliada na Figura 6.24.

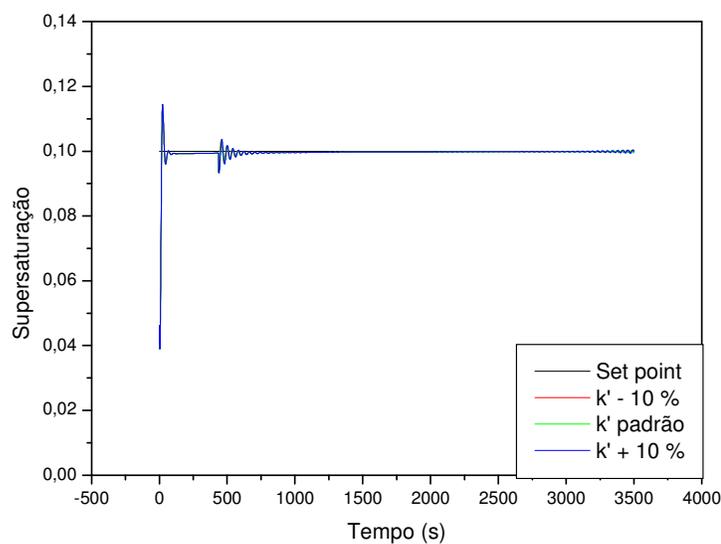


Figura 6.24 – Resposta do controlador DMC frente a variações no parâmetro da taxa de nucleação secundária.

Verifica-se que esta variação, apesar de apresentar grande influência no resultado da batelada, não compromete em nada a atuação do controlador, que consegue manter o processo sob controle para ambos os casos de variação.

6.6 – Conclusões

Para este capítulo foi utilizada outra forma de controlar o sistema, o controle direto da supersaturação. Este método necessita de mais informações em tempo real para que possa operar, visto que para este caso são lidas a temperatura e a concentração do sistema para poder determinar a supersaturação em tempo real, enquanto que para o controle de temperatura, apenas a variável temperatura precisava ser medida. Esta última forma de controlar, porém, apresenta melhores resultados, visto que o sistema garante que a supersaturação do sistema seja controlada enquanto que no controle de temperatura a supersaturação é controlada indiretamente não conseguindo tal nível de controle para a supersaturação.

Capítulo 7 – Conclusões

Após ter sido realizado um estudo com as variáveis de projeto e de operação do cristalizador, foram montadas três estruturas de controle com o objetivo de melhorar a qualidade dos cristais, produtividade e repetibilidade das bateladas.

O controle de temperatura apresenta bom resultado para melhorar a qualidade e produtividade, quando comparado com a batelada sem ação de controle, porém a repetibilidade das bateladas fica dependente da concentração de alimentação ser exatamente a mesma para todas as bateladas e não haver nenhuma interferência externa no decorrer da batelada.

O controle de supersaturação, apesar de necessitar da medição de duas variáveis para a realização do controle (temperatura e concentração) é capaz de controlar com eficiência o processo de cristalização em batelada, garantindo, além da melhora na qualidade e produtividade, também a repetibilidade das bateladas, visto que garante condições iguais para todas as bateladas.

Finalmente, foi montado um controlador convencional PID para o controle da supersaturação, o qual foi comparado com o controlador DMC com a mesma função. Para esta comparação o controlador DMC apresentou melhor desempenho, visto que para as mesmas condições de processo, apresentou menor *overshoot* e maior estabilidade.

Este tipo de controlador pode ampliar o ganho de empresas que o adotarem em processos de cristalização, visto que melhoram a qualidade dos produtos gerados e a produtividade.

7.1 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se que seja desenvolvido um sistema para otimização on-line que seja capaz de avaliar as variáveis chave do processo em tempo real e através destas determinar o perfil ótimo de supersaturação para cada função objetivo, que pode ser: maximizar tamanho médio dos cristais, minimizar número de

finos, minimizar o tempo da batelada, maximizar a produção de cristais em cada batelada, etc.

Outra sugestão é que seja montado um cristalizador batelada, operado por resfriamento em escala de laboratório ou escala piloto, com o objetivo didático, onde possam ser testadas as estruturas de controle aqui desenvolvidas e outras estratégias que venham a ser estudadas na seqüência deste trabalho.

Sugere-se ainda o desenvolvimento de métodos inferenciais para determinar a concentração da solução em tempo real, visto que os métodos de medição de concentração ainda são limitados para altas concentrações de cristais em suspensão.

Capítulo 8 – Referências Bibliográficas

CHEW, J. W.; CHOW, P. S.; TAN R. B. H. Automated In-line Technique Using FBRM to Achieve Consistent Product Quality in Cooling Crystallization. **Crystal Growth & Design**. 7, p. 1416-1422. 2007a.

CHEW, J. W.; CHOW, P. S.; TAN R. B. H. Comparison between Open-Loop Temperature Control and Closed-Loop Supersaturation Control for Cooling Crystallization of Glycine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 46, p. 830-838. 2007b.

CHOONG, K. L.; SMITH, R. Optimization of batch cooling crystallization. **Chemical Engineering Science**. 59, p. 313-327. 2004.

COSTA, C. B. B. **Modelagem e Controle Ótimo do Processo de Cristalização do Ácido Adípico**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

COSTA, C. B.B.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of optimization techniques and control variable formulations for a batch cooling crystallization process. **Chemical Engineering Science**. 60, p. 5312-5322. 2005.

COUGHANOWR, D., R. **Process Systems Analysis and Control**. 2a Ed. EUA: McGraw-Hill Inc., 1991.

CUTLER, C. R. **Dynamic Matrix Control: An optimal multivariable control algorithm with constraints**. 1983. Tese (Ph. D.) – University of Houston, Houston.

CUTLER, C. R.; RAMAKER, B. L. Dynamic Matrix Control: a computer control algorithm. **AIChE 86th National Meeting**. 51-B. Houston, 1979.

DAVID, R.; MARCHAL, P.; KLEIN, J.P.; VILLERMAUX, J. Crystallization and Precipitation Engineering – III. A Discrete Formulation of the Agglomeration Rate of Crystals in a Crystallization Process. **Chemical Engineering Science**. 46, p. 205-213. 1991

EL-FARRA, N. H.; CHRISTOFIDES, P. D. Robust optimal control and estimation of constrained nonlinear processes. **Computers and Chemical Engineering**. 24, p. 801-807. 2000.

GRÖN, H.; BORISSOVA, A.; ROBERTS, K. J. In-Process ATR-FTIR Spectroscopy for Closed-Loop Supersaturation Control of a Batch Crystallizer Producing Monosodium Glutamate Crystals of Defined Size. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 42, p. 198-206. 2003.

HOJJATI, H.; ROHANI, S. Cooling and seeding effect on supersaturation and final crystal size distribution (CSD) of ammonium sulphate in a batch crystallizer. **Chemical Engineering and Processing**. 44, p. 949-957. 2005.

HU, Q.; ROHANI, S.; WANG, D. X.; JUTAN, A. Optimal control of a batch cooling seeded crystallizer. **Powder Technology**. 156, p.170–176. 2005.

JONES, A. G.; **Crystallization Process Systems**. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002.

LIOTTA, V.; SABESAN, V. Monitoring and Feedback Control of Supersaturation Using ATR-FTIR to Produce an Active Pharmaceutical Ingredient of a Desired Crystal Size. **Organic Process Research & Development**. 8, p. 488-494. 2004.

LUYBEN, W., L. **Process modeling, simulation and control for chemical engineers**. 2a Ed. EUA: McGraw-Hill Inc, 1996.

MARCHAL, P.; DAVID, R.; KLEIN, J. P.; VILLERMAUX, J. Crystallization and Precipitation Engineering – I. An Efficient Method for Solving Population Balance in Crystallization with Agglomeration. **Chemical Engineering Science**. 43, p. 59-67. 1988.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 1995.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2a Ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2001.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4a Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.

MULLIN, J. W. Crystallization and Precipitation. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. B-2, cap. 3, p. 1-46. 1988.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1993.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2a Ed. EUA: Elsevier Science & Technology Books, 2001.

NAGY, Z. K.; CHEW, J. W.; FUJIWARA, M.; BRAATZ, R. D. Comparative performance of concentration and temperature controlled batch crystallizations. **Journal of Process Control**. 18, p. 399–407. 2008.

PAENGJUNTUEK, W.; KITTISUPAKORN, P.; ARPORNWICHANOP, A. On-line dynamic optimization integrated with generic model control of a batch crystallizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 14, p. 442-448. 2008a.

PAENGJUNTUEK, W.; KITTISUPAKORN, P.; ARPORNWICHANOP, A. Optimization and nonlinear control of a batch crystallization process. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**. 39, p. 249–256. 2008b.

PALÚ, F. **Controle preditivo de colunas de absorção com método de controle por matriz dinâmica**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PERRY, R. H. **Perry's Chemicals Engineer's Handbook**. 7a Ed. EUA: McGraw-Hill, 1999.

POSTNIKOV, V. A.; NALIVAICO, A. S. Solubility and Heat of Crystallisation of Adipic Acid. **Russian Journal of Physical Chemistry**. 45, p. 1356-1361. 1971.

PRETT, D. M., RAMAKER, B. L., CUTLER, C. R. Dynamic Matrix Control Method. **United States Patent 4349869**. 1982.

RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. H. Model Identification and Control of Solution Crystallization Processes: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 32, p. 1275-1296. 1993.

SHI, D.; EL-FARRA, N. H.; LI, M.; MHASKAR, P.; CHRISTOFIDES, P. D. Predictive control of particle size distribution in particulate processes. **Chemical Engineering Science**. 61, p. 268–281, 2006.

SHI, D.; MHASKAR, P.; EL-FARRA, N. H.; CHRISTOFIDES, P. D. Predictive control of crystal size distribution in protein crystallization. **Nanotechnology**. 16, p. S562–S574, 2005.

VEGA, A.; DIEZ, F.; ALVAREZ, J.M. Programmed cooling control of a batch crystallizer. **Computers & Chemical Engineering**. 19, p. 471-476. 1995.

ZHANG, G. P.; ROHANI, S. On-line optimal control of a seeded batch cooling crystallizer. **Chemical Engineering Science**. 58, p. 1887-1896. 2003.

Anexo – Variações nos parâmetros do modelo

A.1 – Capacidade calorífica da suspensão

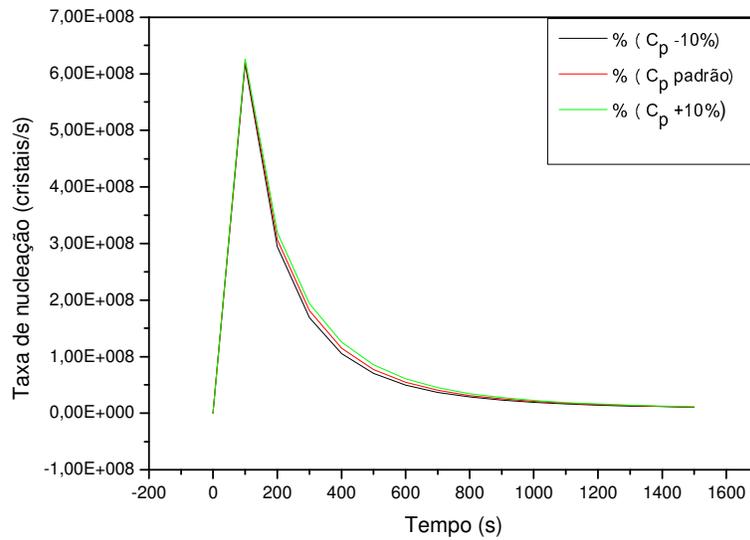


Figura A.1 – Variação na taxa de nucleação com a variação do calor específico.

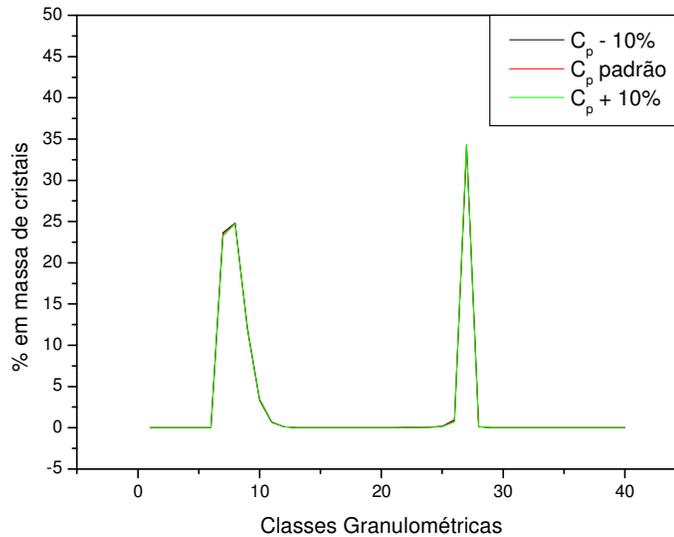


Figura A.2 – Variação da CSD mássica com a variação do calor específico.

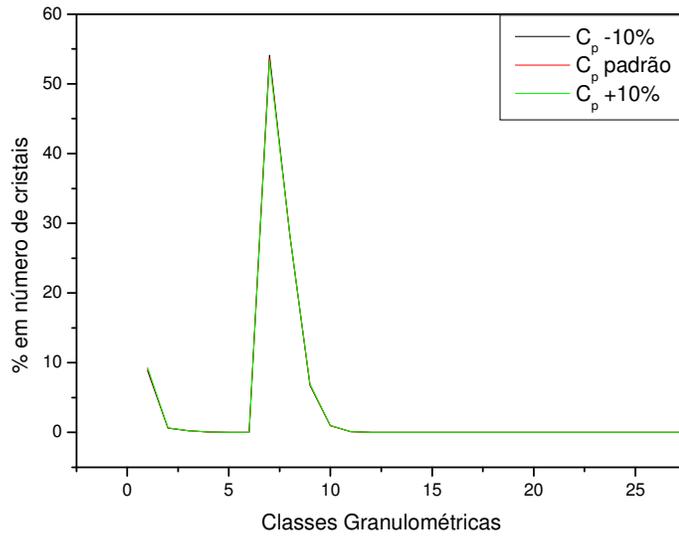


Figura A.3 – Variação da CSD em número com a variação do calor específico.

A.2 – Parâmetros da nucleação secundária

A.2.1 – Parâmetro da equação da taxa de nucleação secundária k_n'

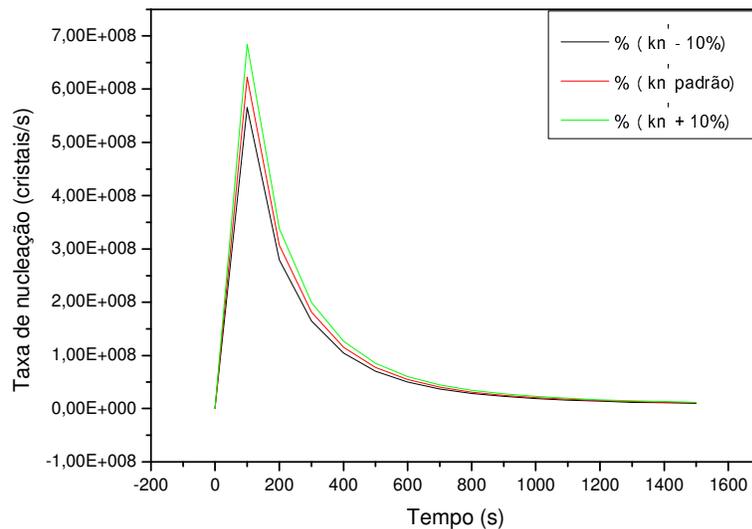


Figura A.4 – Variação na taxa de nucleação com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária k_n' .

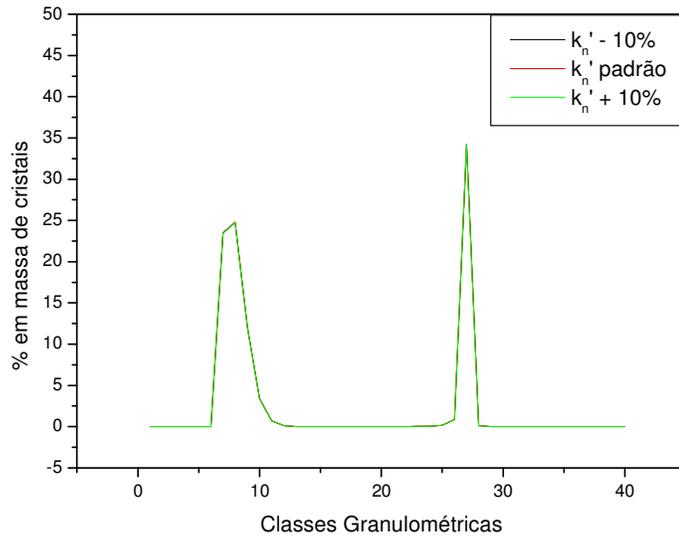


Figura A.5 – Variação da CSD mássica com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária k_n' .

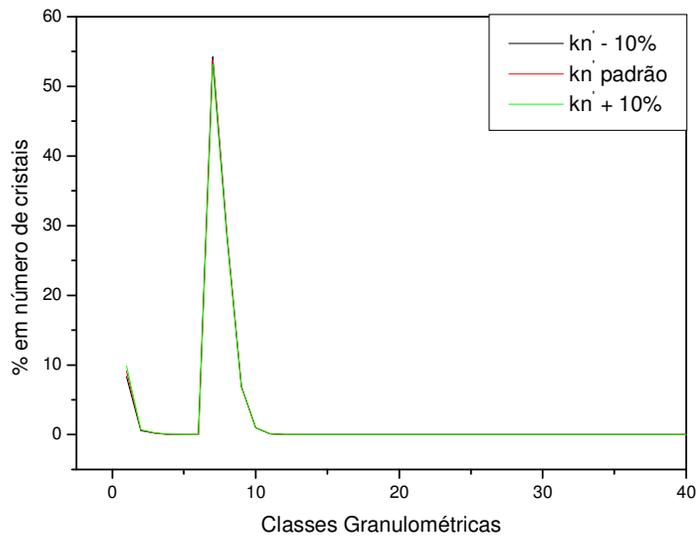


Figura A.6 – Variação CSD em número com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária k_n' .

A.2.2 – Parâmetro da equação da taxa de nucleação secundária i'

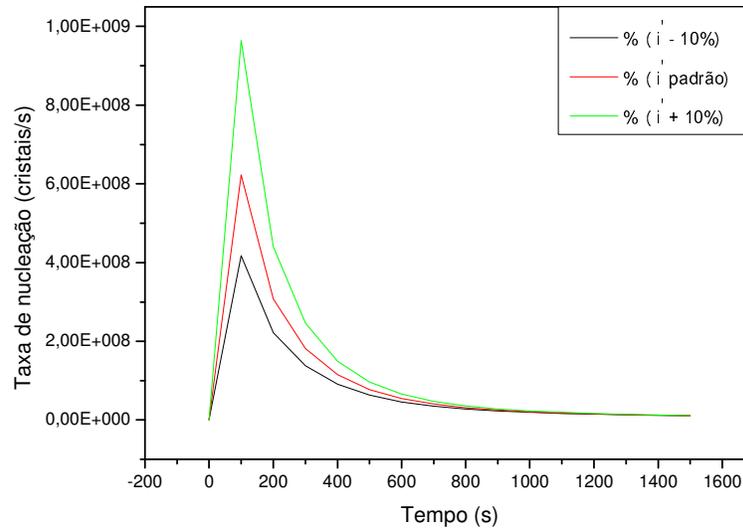


Figura A.7 – Variação na taxa de nucleação com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária i' .

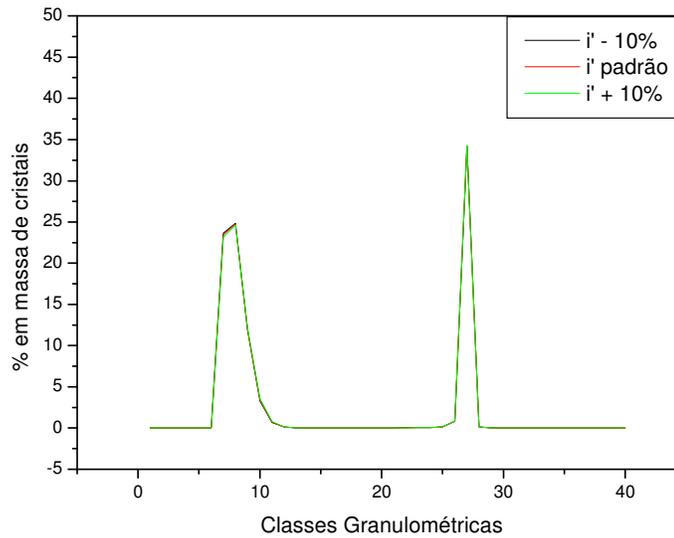


Figura A.8 – Variação da CSD mássica com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária i' .

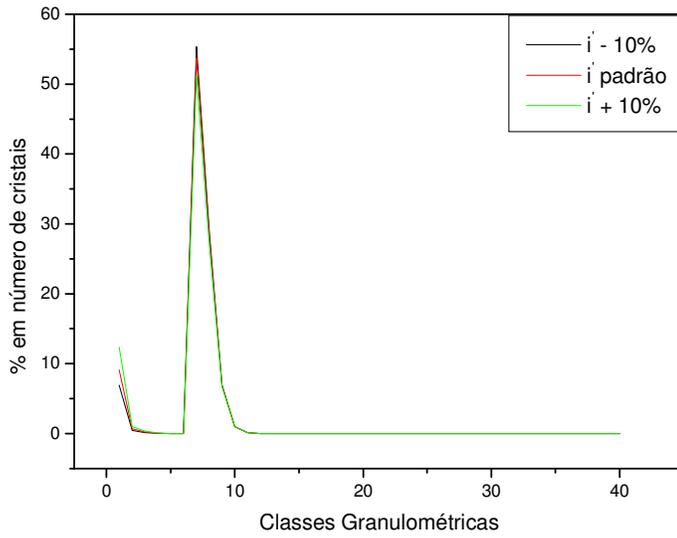


Figura A.8 – Variação da CSD em número com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária i' .

A.2.3 – Parâmetro da equação da taxa de nucleação secundária k'

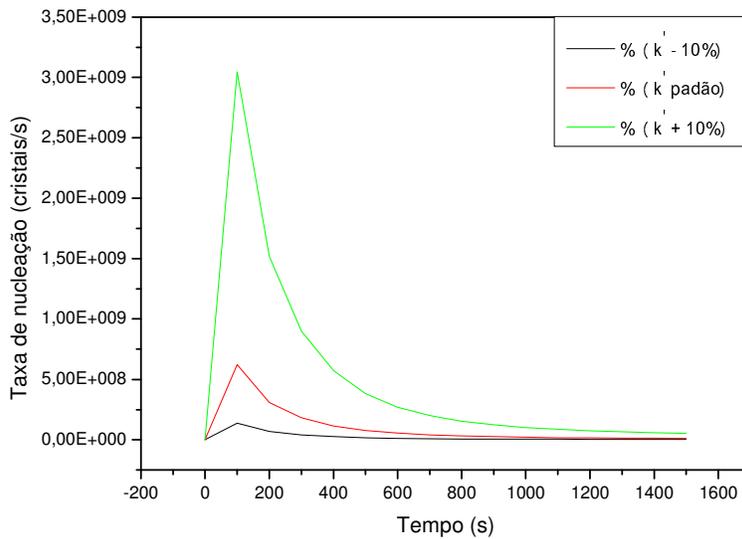


Figura A.9 – Variação na taxa de nucleação com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária k' .

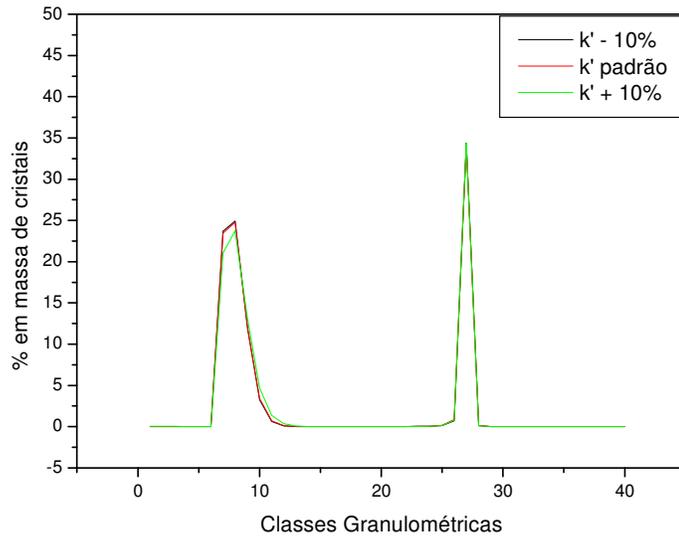


Figura A.10 – Variação da CSD mássica com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária k' .

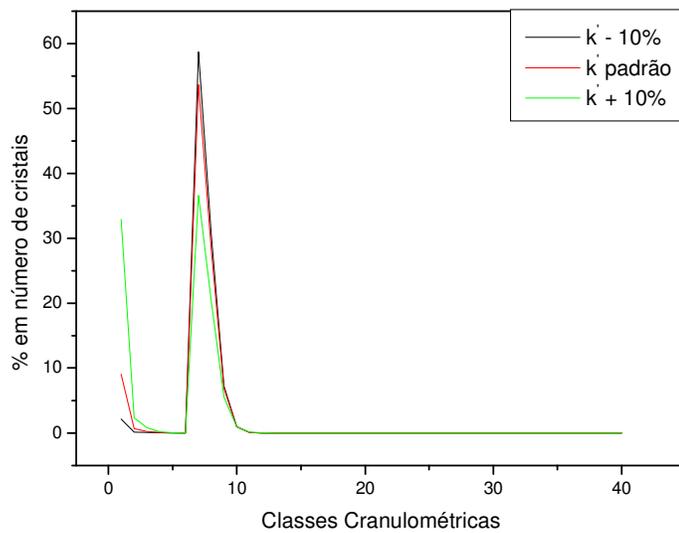


Figura A.11 – Variação da CSD em número com a variação do parâmetro da taxa de nucleação secundária k' .

A.3 – Parâmetro da equação da taxa de aglomeração k_a'

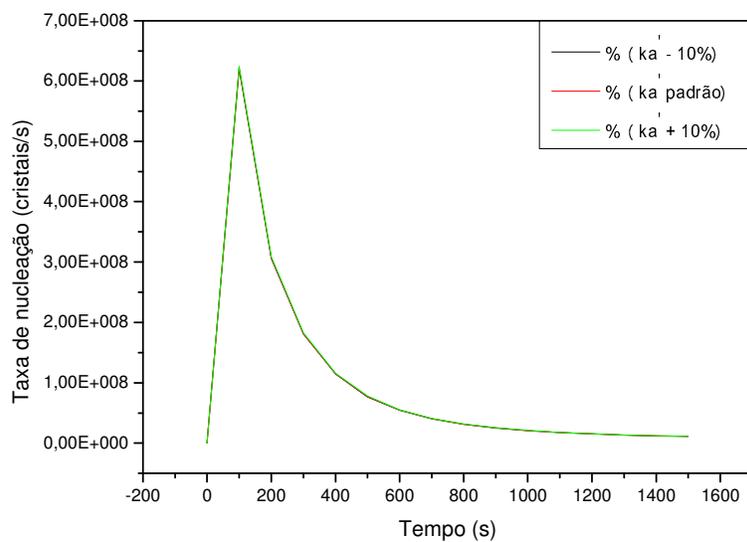


Figura A.12 – Variação na taxa de nucleação com a variação do parâmetro da taxa de aglomeração k_a' .

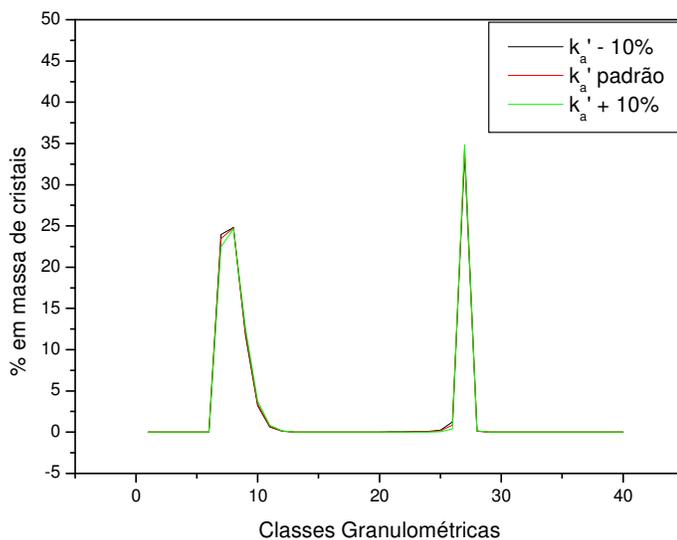


Figura A.13 – Variação da CSD mássica com a variação do parâmetro da taxa de aglomeração k_a' .

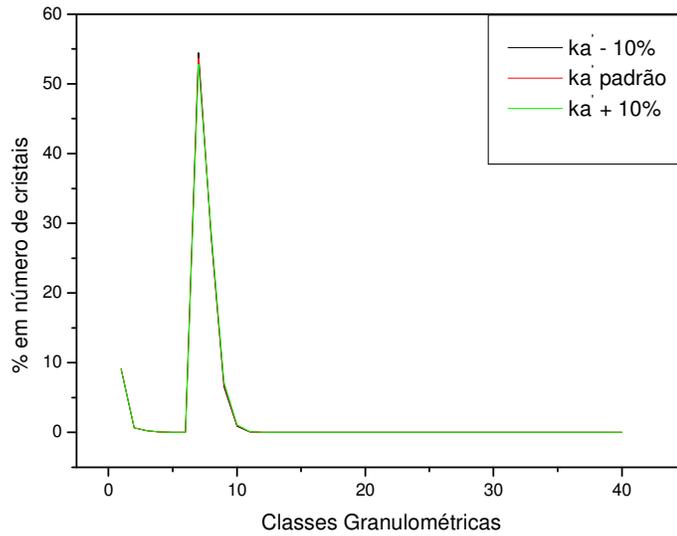


Figura A.14 – Variação na CSD em número com a variação do parâmetro da taxa de aglomeração k_a' .

A.4 – Parâmetro da equação da taxa de crescimento j'

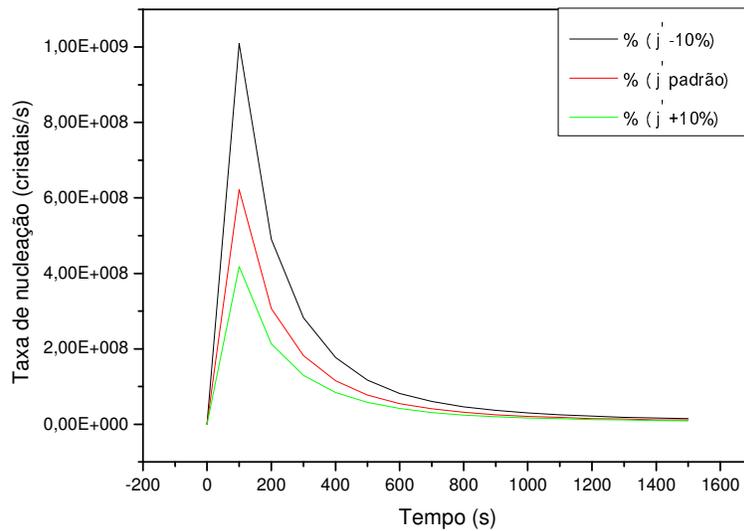


Figura A.15 – Variação na nucleação com a variação do parâmetro da taxa de crescimento j' .

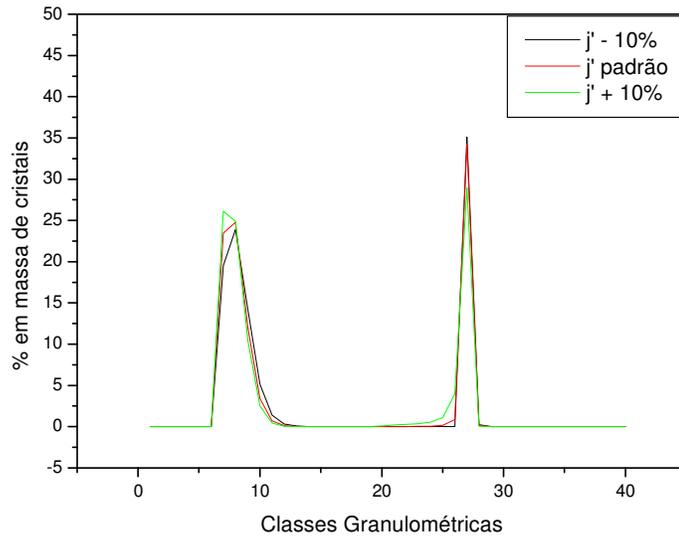


Figura A.16 – Variação da CSD mássica com a variação do parâmetro da taxa de crescimento j' .

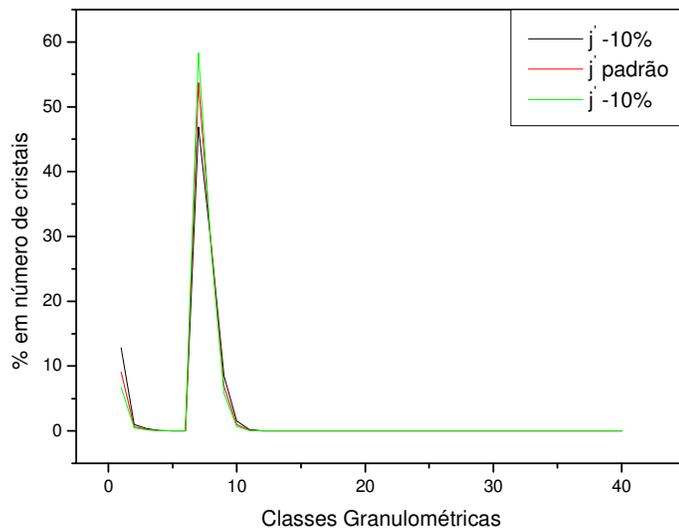


Figura A.17 – Variação da CSD em número com a variação do parâmetro da taxa de crescimento j' .

A.5 – Parâmetro da equação da taxa de crescimento K_c'

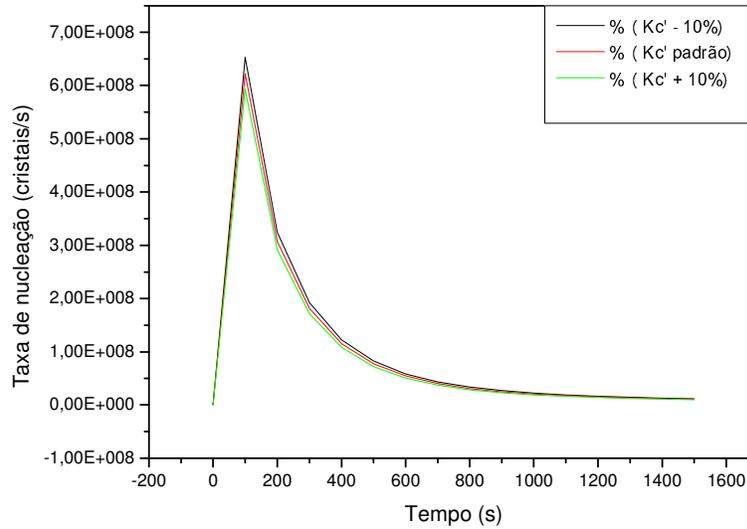


Figura A.18 – Variação na nucleação com a variação do parâmetro da taxa de crescimento k_c' .

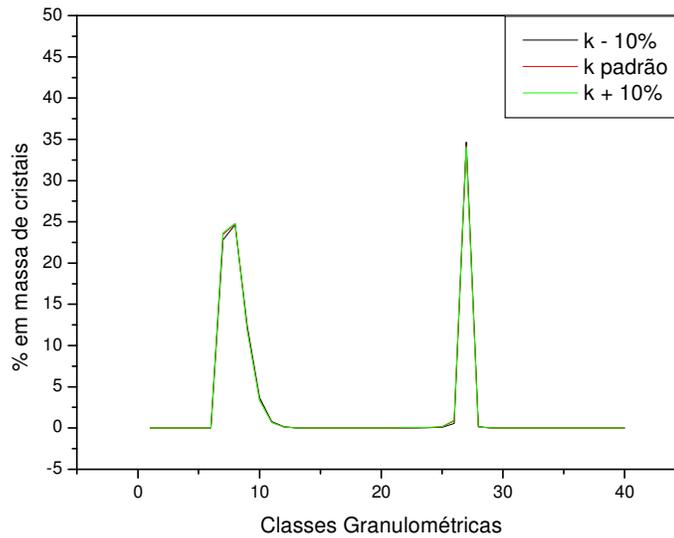


Figura A.19 – Variação da CSD mássica com a variação do parâmetro da taxa de crescimento k_c' .

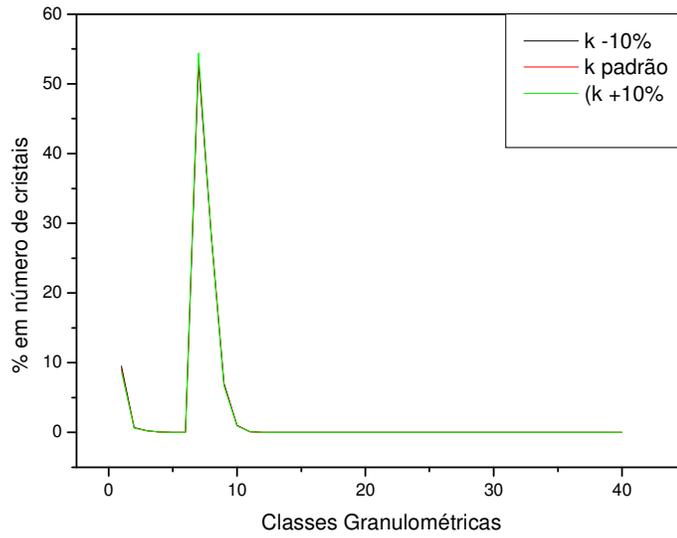


Figura A.20 – Variação da CSD em número com a variação do parâmetro da taxa de crescimento k_c' .

A.6 – Difusividade do solvente no soluto D

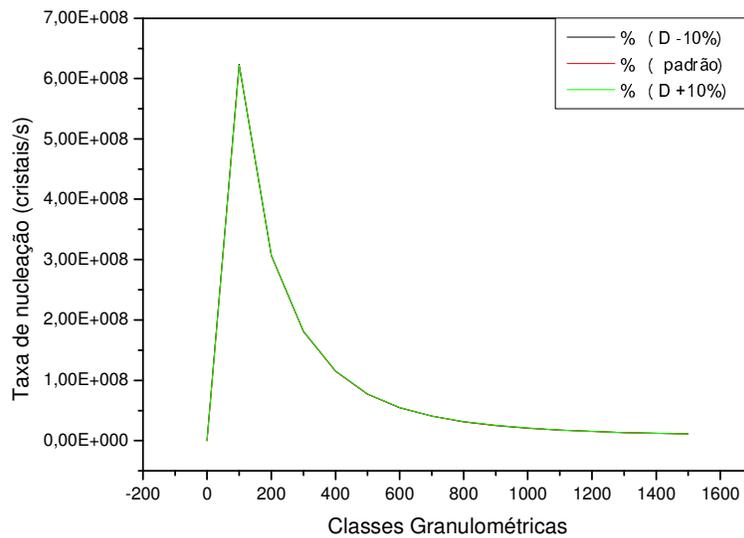


Figura A.21 – Variação na nucleação com a variação da difusividade do solvente no soluto.

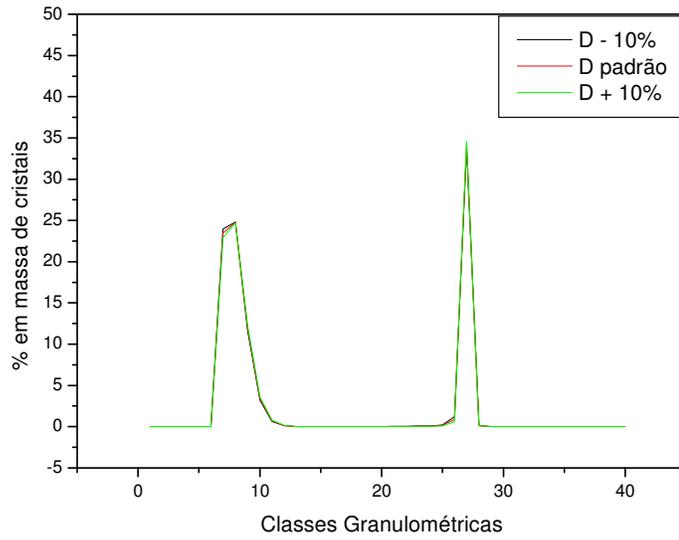


Figura A.22 – Variação da CSD mássica com a variação da difusividade do solvente no soluto.

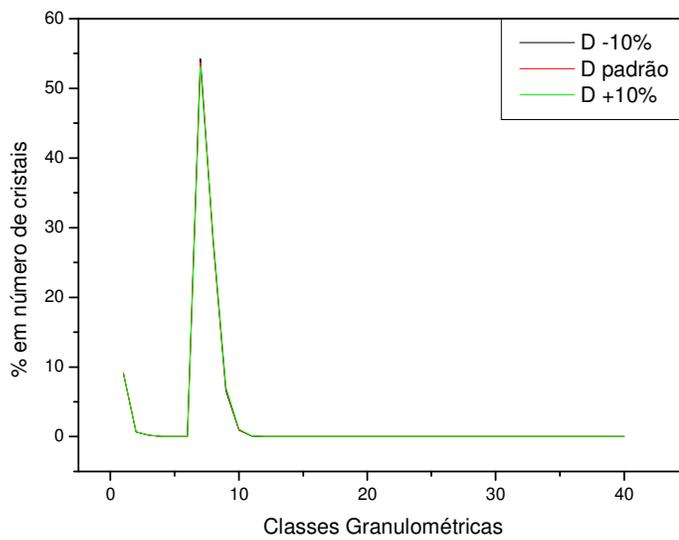


Figura A.23 – Variação da CSD em número com a variação da difusividade do solvente no soluto.