

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

*Modelagem e Controle Ótimo do Processo
de Cristalização do Ácido Adípico*

AUTORA: CALIANE BASTOS BORBA COSTA
ORIENTADOR: Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO
CO-ORIENTADORA: Dra. ALINE CARVALHO DA COSTA

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

Campinas – São Paulo
Março de 2003

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

C823m	Costa, Caliane Bastos Borba Modelagem e controle ótimo do processo de cristalização do ácido adípico / Caliane Bastos Borba Costa.--Campinas, SP: [s.n.], 2003. Orientadores: Rubens Maciel Filho e Aline Carvalho da Costa. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Cristalização. 2. Modelos matemáticos. 3. Otimização matemática. 4. Controle de processos químicos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Costa, Aline Carvalho da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.
-------	---

Dissertação de Mestrado defendida por Caliane Bastos Borba Costa e aprovada em 12 de março de 2003 pela banca examinadora constituídas pelos doutores:

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (Titular)

Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral(Titular)

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel (Suplente)

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

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)

Dedico este trabalho aos meus pais, aos quais
devo toda a minha formação pessoal.

Agradecimentos

Ao sentar para escrever esses agradecimentos, dei-me conta de como é difícil enumerar todos aqueles a quem devo agradecer. São muitas as pessoas que fazem parte das nossas vidas e que acabam nos ajudando, seja em projetos específicos, seja no crescimento enquanto pessoas. Tentei não esquecer de ninguém, muito embora saiba que fatalmente deixarei de enumerar aqui algumas pessoas que fazem parte da minha vida.

Antes de mais nada, gostaria de agradecer muitíssimo aos meus pais e irmãos, Guilherme e Júlia, pelo carinho, amor e apoio durante a realização desse projeto. Aliás, gostaria de agradecer também o seu apoio ainda anterior à realização desse projeto. A sua ajuda, com os conselhos, apoio e amor na segunda metade de 2000 e início de 2001 foi fundamental para mim. A decisão de iniciar essa nova etapa da minha vida e levá-la adiante foi calcada em muito na minha base familiar. Muitíssimo obrigada mesmo.

À minha segunda família, meus tios Lúcia e Lisandro e meus primos, Ramon e Aline, pela acolhida, há dez anos, quando decidi vir morar em Campinas e pelo amor em todo esse período. Eles sempre estiveram presentes em grande parte da minha vida e devo também a eles a realização desse projeto.

Às minhas eternas amigas-irmãs Renata, Bié, Simone e Penélope. Dizem que os amigos são a família que escolhemos e, sem dúvida, as quatro são parte dela e moram no meu coração.

Ao meu orientador, Prof^o Rubens Maciel Filho, por sua orientação, compreensão e otimismo. À Aline Carvalho da Costa, pela orientação, disposição e sugestões para solucionar os problemas encontrados no desenvolvimento desse trabalho. À Profa Maria Regina Wolf Maciel, pelo apoio, carinho e entusiasmo.

À toda a minha família, que mesmo na distante Bahia, sempre torceu por mim e tem por mim um grande amor e carinho. Tios, tias, avôs, avós, primos e primas, obrigada.

Às minhas amigas de adolescência, Andréa e Ana Paula, que até hoje fazem parte da minha vida, ainda que distantes. As nossas memórias são comuns em épocas importantes de nossas vidas.

Aos professores Reginaldo Guirardello, da FEQ, e José Mario Martinez, do IMECC, por me ajudarem no entendimento e montagem da parte relativa à otimização constante deste trabalho.

A todos os amigos dos laboratórios LOPCA/LDPS, pelo convívio e disposição de tornar o nosso local de trabalho um ambiente agradável, palco de muitas alegrias e risadas. Em especial, gostaria de citar algumas pessoas: Miria, Mylene, Rubão (grande Rubão...), Favinha, Delba, Meleiro, Aline (novamente), Luciana, Renata, Cristiano, Urso, Nagel e Dirceu. Deixo também meu agradecimento e memória ao Rodrigo, que, tão abruptamente e de forma trágica, nos deixou.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, sem o qual a realização desse trabalho seria impossível.

Aos funcionários e professores da FEQ.

“Depois de algum tempo você aprende... Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos... Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências...”

(W. Shakespeare)

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de cristalização de ácido adípico, operado por resfriamento e em modo batelada. Este estudo abrange a modelagem do processo, o ajuste dos respectivos parâmetros e uma avaliação do controle ótimo do cristalizador. O cristalizador apresenta comportamento dinâmico complexo, necessitando da análise do desempenho de um algoritmo de otimização para este caso de estudo.

O processo de cristalização é modelado através de uma abordagem determinística. O problema de validação do modelo é baseado em informações industriais e é formulado através de técnica de minimização de uma função objetivo que compara dados industriais com os dados gerados pelo modelo. A técnica de otimização utilizada é a programação quadrática sucessiva (SQP).

O perfil ótimo de resfriamento do cristalizador é buscado, sendo postulado como um problema de controle ótimo e resolvido por meio de programação quadrática sucessiva (SQP).

Os resultados obtidos apontam para a forte influência de algumas variáveis de processo na distribuição final de partículas. O problema de otimização é um problema complexo e altamente não linear. Os estudos feitos apontam para a necessidade de uma boa estimativa inicial, em face das não linearidades do sistema e da característica do método de otimização não linear. A forma como o problema é proposto e os resultados obtidos apontam para o potencial de aplicação deste trabalho na obtenção de produtos com a qualidade desejada.

Abstract

The main purpose of this work is to study the cooling adipic acid crystallization process operated in batch mode. This research includes process modeling, fitting of the model parameters and an assessment of the crystallizer optimal control. The crystallizer has a complex dynamic behavior, which makes the performance analysis of an optimization algorithm necessary to this particular case.

The crystallization process is modeled using a deterministic approach. The model validation problem is based on industrial information and is formulated as the minimization of an objective function, which compares industrial data with the data calculated using the mathematical model. The optimization technique used is the sequential quadratic programming (SQP).

The search for the optimal crystallizer cooling profile is postulated as an optimal control problem and solved using sequential quadratic programming (SQP).

The obtained results indicate the strong influence of some process variables on the final crystal distribution. The optimization of the crystallization process is a complex and extremely nonlinear problem. The studies performed show the necessity of a good initial estimate, because of the non-linearities of the system as well as of the features of the non linear optimization method. The way the problem is postulated and the obtained results suggest that this work can be applied to obtain products with the desired quality.

Sumário

Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xx
Nomenclatura	xxi
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Objetivo	1
1.2 Organização do Trabalho.....	2
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
2.1. O Ácido Adípico	4
2.2. Saturação e Supersaturação	6
2.3. Períodos de indução	9
2.4 Cristalização a partir de soluções	9
2.4.1 Cristalização por resfriamento.....	10
2.4.2 Rendimento de cristais.....	11
2.4.3 Cristalização Batelada x Contínua	11
2.4.4 Semeadura.....	12
2.4.5 Incrustação.....	13
2.5. Inclusão fluida e empedramento	13
2.6. Modificação do hábito dos cristais	14
2.7. Métodos de Medição.....	16
2.8. Modelagem Matemática.....	17
2.8.1 Balanço de Massa para um Cristalizador Batelada.....	18
2.8.2 Balanço de Energia	18
2.8.3 Distribuição do tamanho de partículas e Balanço de População (MERSMANN, 1995).....	19
2.8.4 Cinética e Mecanismos de Cristalização.....	24
2.8.4.1 Nucleação.....	25
2.8.4.1.1 Nucleação Primária Homogênea	25
2.8.4.1.2 Nucleação Primária Heterogênea	26
2.8.4.1.3 Nucleação Secundária	27
2.8.4.2 Crescimento de cristais	28
2.8.4.2.1 Reação de integração à superfície.....	29
2.8.4.2.2 Transferência de massa por difusão / convecção para a superfície	32
2.8.4.2.3 Crescimento controlado por difusão e integração à superfície.	33
2.8.4.2.4 Crescimento como função do tamanho e dispersão da taxa de crescimento.....	34
2.8.4.2.5 Crescimento do cristal e os efeitos de calor.....	35
2.8.4.3 Aglomeração.....	35
2.9. Métodos para Resolução do Modelo	37
2.10. Estimativa dos parâmetros	45
2.11. Controle e otimização - cristalização batelada por resfriamento.....	47
2.11.1 O Controle.....	49

2.11.2 Controle Ótimo em Malha Aberta	53
2.12. Conclusões	56
Capítulo 3 - Programa – Modelagem da Cristalização, Construção e Funcionamento	57
3.1 O Programa e o Modelo	57
3.2. Considerações	67
Capítulo 4 - Simulações Realizadas	70
4.1 Estudo da Influência das Variáveis de Processo	70
4.2. Avaliação do modelo - Tentativa de reprodução dos Resultados de MARCHAL et al. (1988)	104
4.3 Conclusões	111
Capítulo 5 - Ajuste dos Parâmetros do Modelo	112
5.1 Planejamento Fatorial para avaliação da influência dos parâmetros	112
5.2 Montagem do problema de ajuste dos parâmetros do modelo	117
5.2.1 Implementação do programa para utilização de DNCONF	117
5.2.2 Implementação do programa para utilização de EASY!	118
5.3 Comentários acerca das dificuldades encontradas nas tentativas de ajuste dos parâmetros	119
5.4 Conclusão	121
Capítulo 6 - Otimização	123
6.1 Introdução à Otimização em Operações Dinâmicas – Controle Ótimo	123
6.1.1 Estudos anteriores da literatura	123
6.2 Implementação do programa para resolução do problema de controle ótimo	125
6.2.1 Implementação do programa para utilização de DNCONF	125
6.2.2 Implementação do programa para utilização de EASY!	126
6.2.3 Avaliação do Funcionamento do Otimizador e da Sensibilidade do Problema	127
6.2.4 Discretização das equações do modelo	128
6.2.5 Passos de tempo: discretização e otimizador	131
6.3 Resultado das otimizações	132
6.4 Conclusões	148
Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	149
Referências Bibliográficas	152

Lista de Figuras

FIGURA 2.1: CURVA DE SOLUBILIDADE DO ÁCIDO ADÍPICO	6
FIGURA 2.2: DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE (MULLIN, 1988).....	8
FIGURA 2.3 : EFEITO DA SUPERSATURAÇÃO NA TAXA DE NUCLEAÇÃO.....	27
FIGURA 2.4: PERFIL DE CONCENTRAÇÃO PERPENDICULAR À SUPERFÍCIE DO CRISTAL DURANTE O CRESCIMENTO.....	29
FIGURA 2.5: CRESCIMENTO ESPIRAL.....	30
FIGURA 2.6: CRESCIMENTO POLINUCLEAR.	31
FIGURA 2.7: CURVAS PARA CRESCIMENTO ESPIRAL, POLINUCLEAR (B+S) E RUGOSO (BERMINGHAM, 2001).....	32
FIGURA 2.8: FLUXOGRAMA DAS INTER-RELAÇÕES DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO EM UM CRISTALIZADOR BATELADA (MYERSON, 1993).....	37
FIGURA 2.9: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO E DA SEMEADURA EM UM PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO (MULLIN, 1988)	47
FIGURA 2.10: RESFRIAMENTO NATURAL E CONTROLADO EM UMA CRISTALIZAÇÃO BATELADA (PERFIS DE TEMPERATURA E SUPERSATURAÇÃO). 48	
FIGURA 3.1: ESTRUTURA BÁSICA DO PROGRAMA DESENVOLVIDO – MODELAGEM COMPLETA DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO	58
FIGURA 3.2: DIVISÃO DAS CLASSES.....	59
FIGURA 4.1: TAXAS DE NUCLEAÇÃO COM E SEM SEMADURA	76
FIGURA 4.2: RESULTADOS DE SIMU01	86
FIGURA 4.3: RESULTADOS DE SIMU02.....	86
FIGURA 4.4: RESULTADOS DE SIMU03.....	87
FIGURA 4.5: RESULTADOS DE SIMU04.....	87
FIGURA 4.6: RESULTADOS DE SIMU05.....	88
FIGURA 4.7: RESULTADOS DE SIMU06.....	88
FIGURA 4.8: RESULTADOS DE SIMU07.....	89
FIGURA 4.9: RESULTADOS DE SIMU08.....	89
FIGURA 4.10: RESULTADOS DE SIMU09.....	90
FIGURA 4.11: RESULTADOS DE SIMU10.....	90
FIGURA 4.12: RESULTADOS DE SIMU11.....	91
FIGURA 4.13: RESULTADOS DE SIMU12.....	91
FIGURA 4.14: RESULTADOS DE SIMU13.....	92
FIGURA 4.15: RESULTADOS DE SIMU14.....	92
FIGURA 4.16: RESULTADOS DE SIMU15.....	93
FIGURA 4.17: RESULTADOS DE SIMU16.....	93
FIGURA 4.18: RESULTADOS DE SIMU17.....	94

FIGURA 4.19: RESULTADOS DE SIMU18.....	94
FIGURA 4.20: RESULTADOS DE SIMU19.....	95
FIGURA 4.21: RESULTADOS DE SIMU20.....	95
FIGURA 4.22: RESULTADOS DE SIMU21.....	96
FIGURA 4.23: RESULTADOS DE SIMU22.....	96
FIGURA 4.24: RESULTADOS DE SIMU23.....	97
FIGURA 4.25: RESULTADOS DE SIMU24.....	97
FIGURA 4.26: RESULTADOS DE SIMU25.....	98
FIGURA 4.27: RESULTADOS DE SIMU26.....	98
FIGURA 4.28: RESULTADOS DE SIMU27.....	99
FIGURA 4.29: RESULTADOS DE SIMU28.....	99
FIGURA 4.30: RESULTADOS DE SIMU29.....	100
FIGURA 4.31: RESULTADOS DE SIMU30.....	100
FIGURA 4.32: RESULTADOS DE SIMU31.....	101
FIGURA 4.33: RESULTADOS DE SIMU32.....	101
FIGURA 4.34: RESULTADOS DE SIMU33.....	102
FIGURA 4.35: RESULTADOS DE SIMU34.....	102
FIGURA 4.36: RESULTADOS DE SIMU35.....	103
FIGURA 4.37: RESULTADOS DE SIMU36.....	103
FIGURA 4.38: EVOLUÇÃO DA SUPERSATURAÇÃO – MARCHAL ET AL. (1988).	107
FIGURA 4.39: EVOLUÇÃO DA SUPERSATURAÇÃO – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.	107
FIGURA 4.40: EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS - MARCHAL ET AL. (1988).....	107
FIGURA 4.41: EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.	107
FIGURA 4.42: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM NÚMERO) - MARCHAL ET AL. (1988).	108
FIGURA 4.43: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM NÚMERO) - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.....	108
FIGURA 4.44: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM MASSA) - MARCHAL ET AL. (1988).	108
FIGURA 4.45: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM MASSA) - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.....	108
FIGURA 4.46: FATOR DE EFETIVIDADE PARA TRÊS CLASSES GRANULOMÉTRICAS ARBITRÁRIAS (SEM AGLOMERAÇÃO) - MARCHAL ET AL. (1988).	109
FIGURA 4.47: FATOR DE EFETIVIDADE PARA AS CLASSES GRANULOMÉTRICAS 1, 8, 14 e 22 (SEM AGLOMERAÇÃO) – RESULTADO DA SIMULAÇÃO.	109

FIGURA 6.1: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO PARA A PRIMEIRA CLASSE GRANULOMÉTRICA.....	129
FIGURA 6.2: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO PARA A QUINTA CLASSE GRANULOMÉTRICA.	129
FIGURA 6.3: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO PARA A DÉCIMA CLASSE GRANULOMÉTRICA.	130
FIGURA 6.4: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO PARA A DÉCIMA QUINTA CLASSE GRANULOMÉTRICA.	130
FIGURA 6.5: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO PARA A VIGÉSIMA CLASSE GRANULOMÉTRICA.....	130
FIGURA 6.6: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO PARA A VIGÉSIMA QUINTA CLASSE GRANULOMÉTRICA.	130
FIGURA 6.7: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO.	131
FIGURA 6.8: ILUSTRAÇÃO PARA OS PASSOS DE TEMPO UTILIZADOS E PARA A CARACTERÍSTICA DA VARIÁVEL DE CONTROLE (CONSTANTE POR PARTES).	133
FIGURA 6.9:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM05.....	143
FIGURA 6.10:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM06.....	143
FIGURA 6.11:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM07.....	143
FIGURA 6.12:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM08.....	143
FIGURA 6.13:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM09.....	144
FIGURA 6.14:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM10.....	144
FIGURA 6.15:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM11.....	144
FIGURA 6.16:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM12.....	144
FIGURA 6.17:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM13.....	145
FIGURA 6.18:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM14.....	145
FIGURA 6.19:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM15.....	145
FIGURA 6.20:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM16.....	145
FIGURA 6.21:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM17.....	146
FIGURA 6.22:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM18.....	146
FIGURA 6.23:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM19.....	146
FIGURA 6.24:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM20.....	146
FIGURA 6.25: RESULTADO GRÁFICO DE OTIM21.....	147

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – PROPRIEDADES DO ÁCIDO ADÍPICO.....	5
TABELA 2.2: DISTRIBUIÇÕES E TIPOS DE QUANTIDADE (MERSMANN, 1995).....	20
TABELA 3.1 - EXPRESSÕES DA LITERATURA PARA OS MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO DO ÁCIDO ADÍPICO.....	68
TABELA 4.1 - VALORES UTILIZADOS EM SIMU01	71
TABELA 4.2 - EXTREMOS DE INTERVALO E TAMANHOS CARACTERÍSTICOS DAS CLASSES - SIMU01.....	72
TABELA 4.3 - SIMULAÇÕES REALIZADAS PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO	81
TABELA 4.4 - VALORES UTILIZADOS NO ARTIGO DE MARCHAL ET AL. (1988) PARA OS EXTREMOS DE INTERVALO E PARA OS TAMANHOS CARACTERÍSTICOS EM CADA CLASSE	105
TABELA 4.5 – NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M ³ DE SUSPENSÃO AO FINAL DA BATELADA EM SIMULAÇÃO SEM E COM O MECANISMO DE AGLOMERAÇÃO – SIMULAÇÕES REALIZADAS NA TENTATIVA DE REPRODUÇÃO DOS RESULTADOS DE MARCHAL ET AL. (1988)	111
TABELA 5.1 - VALORES DOS PARÂMETROS PARA OS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO	114
TABELA 5.2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FRACIONÁRIO 2 ⁸⁻⁴ (MATRIZ DE PLANEJAMENTO)	115
TABELA 5.3 - RESPOSTAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	116
TABELA 5.4 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS	116
TABELA 6.1 – RESUMO DAS OTIMIZAÇÕES REALIZADAS COM DNCONF	141

Nomenclatura

a	constante empírica para expressão do período de indução, s^{-1}
A	área superficial do cristal, m^2 de cristal
A	fator pré-exponencial (nucleação primária), $\# m^{-3} s^{-1}$
A_c	área de transferência de calor, m^2
b	constante empírica para expressão do período de indução, adimensional
b	ordem cinética do processo de nucleação secundária, adimensional
B	taxa de aparecimento de partículas (birth rate), $\# m^{-4} s^{-1}$
$\bar{B}$	taxa média de aparecimento de partículas, $\# m^{-4} s^{-1}$
B	taxa de nucleação secundária, $\# m^{-3} s^{-1}$
B_{2D}	constante intrínseca à taxa de nucleação bidimensional, $mol m^{-3}$
B_0	taxa de aparecimento de partículas de tamanho zero (tamanho de núcleo), $\# m^{-4} s^{-1}$
C	concentração de soluto no cristalizador (eq. 2.10 e 2.11), (kg de soluto) (m^{-3} de solvente)
c	concentração da solução, $mol m^{-3}$
c^*	concentração de equilíbrio da solução, $mol m^{-3}$
c_1	concentração inicial da solução (rendimento de cristais), (kg de anidro) $solvente^{-1}$
c_2	concentração final da solução (rendimento de cristais), (kg de anidro) $solvente^{-1}$
c_b	concentração no seio da solução
C_{fo}	concentração de soluto na corrente do sistema de dissolução, (kg de soluto) (m^{-3} solvente)

C_i	classe granulométrica i , adimensional
C_p	calor específico da lama, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C_s	concentração de sólido na suspensão, $mol\ m^{-3}$ de suspensão
D	taxa de desaparecimento de partículas (death rate), $\#\ m^{-4}\ s^{-1}$
$\bar{D}$	coeficiente de difusão, $m^2\ s^{-1}$
$\bar{D}$	taxa média de desaparecimento de partículas, $\#\ m^{-4}\ s^{-1}$
$Diam$	Diâmetro do agitador, m
$Diam_T$	Diâmetro do tanque, m
f	fração de solvente perdido por evaporação, kg/kg de solvente original
g	ordem cinética da taxa de crescimento, adimensional
G	taxa linear de crescimento ($=dL/dt$), $m\ s^{-1}$
H_{ext}	remoção líquida de calor, $J\ s^{-1}$
H_k	entalpia por unidade de volume da corrente k , $J\ m^{-3}$
j	expoente da concentração da lama na taxa de nucleação secundária, adimensional
j'	ordem cinética da lei de crescimento por integração, adimensional
J	taxa de nucleação primária, $\#\ m^{-3}\ s^{-1}$
k	constante de Boltzmann
k_a	fator de forma em área, adimensional
$k_{A'}$	constante cinética da taxa de aglomeração no regime de crescimento difusional, $\#^{-1}\ s$
k_c	constante cinética da lei de integração, $m^{3j'-2}\ mol^{1-j'}\ s^{-1}$
k_d	coeficiente de transferência de massa, $m\ s^{-1}$
$k_{D'}$	constante cinética da taxa de crescimento difusional calculada para mecanismo de aglomeração das partículas m e n , $m^4\ mol^{-1}\ s^{-1}$
k_g	constante da taxa geral de crescimento, $m\ s^{-1}$

k_r	constante da taxa de crescimento controlado por integração à superfície, $m\ s^{-1}$
k_v	fator de forma em volume, adimensional
K_b	constante da taxa de nucleação secundária, $m^{3+3j+3b}\ kg^{-j}\ mol^{-b}\ s^{-1}$
K_G	coeficiente global de transferência de massa ($1/K_G=1/k_d+1/k_r$), $m\ s^{-1}$
K_n	constante da taxa de nucleação primária, $mol^{-n}\ m^{-3+3n}\ s$
l	expoente da velocidade de rotação do impelidor na taxa de nucleação secundária, adimensional
l	posição da aglomeração de número l , adimensional
L	dimensão característica do cristal, m
L_f	tamanho esperado dos cristais, m
L_s	tamanho da semente, m
m	massa de cristal, kg
m_j	momento j da densidade de distribuição de população, m^{-j}
m_s	massa de sementes, kg
M	massa de solvente no cristalizador, kg
$\dot{M}_{fo}$	fluxo mássico de solvente na corrente do sistema de dissolução, $kg\ s^{-1}$
M_i	massa de partículas com tamanho no intervalo ΔL_i , kg
MM	massa molecular do cristal, $kg\ mol^{-1}$
M_p	massa da partícula, kg
M_T	concentração da lama, $mol\ m^{-3}$
n	densidade de distribuição (população) em número por unidade de volume, $\#\ m^{-4}$
n	ordem cinética do processo de nucleação primária, adimensional
n_n	CSD dos cristais provenientes de nucleação, $\#\ m^{-4}$

n_s	CSD dos cristais provenientes de sementeira, $\# \text{ m}^{-4}$
N	número de partículas por unidade de volume da suspensão, $\# \text{ m}^{-3}$ de suspensão
N	número de classes granulométricas, $\#$
N	termo relacionado à agitação do sistema (velocidade de rotação do impelidor), s^{-1}
$\mathcal{N}$	número de partículas, $\#$
P	pressão do sistema, Pa
q_r	densidade de distribuição com característica r de dispersão (item 2.8.3)
Q_k	vazão volumétrica da corrente k , $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
Q_r	soma da densidade de distribuição (item 2.8.3)
r_N	taxa líquida de nucleação, $\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$r(l)$	taxa intrínseca da aglomeração de posição $l_{m,n}$, $\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
R	razão dos pesos moleculares dos sais hidratados em relação aos anidros
$R_{A,i}$	taxa líquida de aglomeração na classe granulométrica C_i , $\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$R_{B,i}$	taxa líquida de quebra na classe granulométrica C_i , $\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Re	número de Reynolds, adimensional
R_{lin}	taxa de crescimento do raio da esfera equivalente ($=G/2$), m s^{-1}
S	razão de supersaturação ou grau de supersaturação, adimensional
S	superfície, m^2
S_i	tamanho característico dos cristais da classe granulométrica C_i , m
Sc	número de Schimdt, adimensional
Sh	número de Sherwood, adimensional
S_o	massa inicial de solvente, kg de solvente

t	tempo, s
t_f	tempo final, s
T	temperatura absoluta, Kelvin
$\mathbf{T}$	vetor com valores da temperatura em m pontos igualmente espaçados no tempo entre $t = 0$ e $t = t_f$
T_c	temperatura do fluido refrigerante, Kelvin
u, v	volumes de partícula, m^3
U	coeficiente global de transferência de calor, $J\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}$
v	volume molar, $m^3\ mol^{-1}$
V	volume do cristal, m^3 de cristal
V_{susp}	volume total de suspensão no cristalizador, m^3
V_T	volume total dos cristais, m^3
$\dot{V}$	vazão volumétrica, $m^3\ s^{-1}$
w	fração mássica do soluto em soluções altamente concentradas
x	fração molar (de ácido adípico), adimensional
$\mathbf{x}$	vetor de variáveis de estado
y_{ij}	predição do modelo para a medida i tomada no instante da amostra j
$\hat{y}_{ij}$	medida i tomada no instante da amostra j
Y	rendimento de cristais, kg

Letras gregas

β	agglomeration kernel (centro de aglomeração)
δ	espessura da camada limite, m
ΔH_c	calor de cristalização, $J\ mol^{-1}$
Δm	massa a ser cristalizada, kg

ε	dissipação de potência, W kg^{-1}
Φ	função objetivo para estimativa dos parâmetros ou para o problema de controle ótimo
γ	tensão interfacial, J m^{-2}
η_r	fator de efetividade, adimensional
λ_e	microescala Lagrangiana, m
ν	viscosidade cinemática, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_{est}	coeficiente estequiométrico de uma reação genérica de aglomeração, adimensional
$\nu_{\text{est } l,i}$	coeficiente estequiométrico da classe i na aglomeração l, adimensional
θ	vetor de parâmetros
ρ	densidade da lama (concentração da lama), kg de lama m^{-3} de lama
ρ_c	densidade do cristal, kg de cristal m^{-3} de cristal
σ	supersaturação relativa, adimensional
τ	período de indução, s

Capítulo 1 - Introdução

Cristalização é a conversão de uma substância ou várias substâncias de um estado gasoso, líquido ou sólido amorfo em um estado cristalino (MERSMANN, 1995). Muitos processos de produção utilizam em determinado ponto do processo a cristalização como processo de separação. Grandes quantidades de substâncias cristalinas são produzidas comercialmente. Muito embora alguns desses produtos sejam produzidos em baixa tonelagem, principalmente os provenientes da indústria farmacêutica, orgânica fina e de pigmentos, eles possuem alto valor agregado (MULLIN, 1988).

A cristalização ocorre em um sistema multicomponente e multifásico, com troca simultânea de calor e massa entre as fases. As partículas sólidas têm seu tamanho e sua distribuição de tamanho variando ao longo do tempo durante o curso do processo (MULLIN, 1988). As impurezas presentes na solução têm grande influência no processo, podendo alterar o hábito (forma) dos cristais ou mesmo as características físicas, como resistência, etc. A qualidade dos cristais, produtividade e repetibilidade das operações em batelada podem ser diretamente afetadas pela operação do cristalizador.

A operação deve, portanto, satisfazer os requisitos que levam ao produto final com qualidade e especificações desejadas, além dos requisitos do processo produtivo / econômico. Daí a grande importância de se controlar o processo de cristalização dentro de uma faixa aceitável.

A escolha do tipo de cristalizador para cristalizar um determinado produto, a partir de uma solução, depende fundamentalmente da curva de solubilidade do produto (variação da solubilidade com a temperatura) e do método de operação (batelada ou contínuo). A curva de solubilidade é equacionada, usualmente, de forma aproximada ou empírica, por ajuste matemático dos dados.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar formas de se melhorar o desempenho de processos de cristalização, tendo como caso de estudo a cristalização de ácido adípico em batelada operada por resfriamento. Uma vez que a evolução da

supersaturação nos processos de cristalização é determinante do desempenho do processo e que, nos processos de cristalização por resfriamento, a magnitude da supersaturação é determinada pela taxa de resfriamento, a otimização da trajetória de resfriamento é imprescindível para a melhoria no desempenho do processo. A solução deste problema, no entanto, é fortemente dependente do modelo. Portanto, este trabalho pretende estudar a modelagem do processo de cristalização e a otimização da trajetória ótima de resfriamento. Para a etapa de otimização, é necessário estudar a melhor maneira de se postular o problema (qual o melhor critério de desempenho a ser empregado e quais restrições estão envolvidas). Neste trabalho, este é considerado como um problema de controle ótimo e é postulado como um problema de programação não-linear, sendo resolvido através de programação quadrática sucessiva (SQP).

1.2 Organização do Trabalho

O Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, apresenta os principais conceitos envolvidos no processo de cristalização, sua modelagem matemática e uma revisão dos principais trabalhos desenvolvidos, tanto na resolução do modelo quanto na área de controle ótimo desse processo.

É apresentada no Capítulo 3, “Programa – Modelagem da Cristalização, Construção e Funcionamento” toda a sistemática utilizada na construção do programa utilizado para a simulação do processo.

No Capítulo 4, “Simulações Realizadas” é apresentado um estudo da influência das diversas variáveis no processo de cristalização, além de uma comparação dos resultados apresentados pelo programa com os resultados de um trabalho da literatura.

O Capítulo 5, “Ajuste dos Parâmetros do Modelo”, tal qual sugere seu título, é responsável por apresentar o método de ajuste dos parâmetros do modelo criado para o processo em questão. No entanto, um Planejamento Fatorial é feito, *a priori*, para estudar a influência dos parâmetros na resposta do processo. As dificuldades encontradas no processo de ajuste dos parâmetros são discutidas nesse capítulo.

O estudo da trajetória ótima de resfriamento, com ponderações acerca da função objetivo apropriada, da variável de controle e da imposição de restrições, está presente no Capítulo 6, “Otimização”. Este capítulo traz, ainda, um estudo da discretização das equações do modelo.

Por fim, no Capítulo 7, “Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos”, encontra-se a conclusão do trabalho, com destaque para o aprendizado e experiência adquiridos, além de sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Visando a modelagem e controle ótimo de um processo de cristalização, este capítulo traz uma revisão sobre assuntos relevantes para o tema, desde a fundamentação dos princípios dos processos de cristalização até uma revisão dos principais trabalhos desenvolvidos nessa área.

2.1. O 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 peso molecular 146,14 e ponto de fusão $152,1^\circ\text{C}$. 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. Também estimulou o desenvolvimento de um processo comercial para produção do ácido adípico, uma vez que a síntese do nylon era baseada no uso deste produto (ADIPIC ACID In KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA, 1969).

Desde então, a produção de ácido adípico de alta qualidade cresceu constantemente. Nylon-6,6, que é o primeiro e mais importante tipo de nylon, é produzido pelo aquecimento do sal de ácido adípico e hexametilenodiamina. Devido à sua versatilidade, o ácido adípico e seus derivados vão ao encontro das demandas de uma tecnologia em expansão para novos materiais com novas propriedades e características variadas de produto. Por causa da alta qualidade e das fontes confiáveis de fornecimento, o ácido adípico é utilizado em alimentos, resinas e plásticos, revestimentos e acabamentos, espumas e elastômeros (ADIPIC ACID In KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA, 1969).

As propriedades do ácido adípico são dadas na Tabela 2.1 (ADIPIC ACID In KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA, 1969).

TABELA 2.1 – PROPRIEDADES DO ÁCIDO ADÍPICO

Peso molecular (kg/kmol)	146,143
Densidade real - sólido (g/cm ³)	1,366
Densidade aparente - cristais (g/cm ³)	0,635
Ponto de fusão (°C)	152,1
Calor de solução (água) a 10-20°C (kcal/mol)	-7,460
Calor de solução (água) a 90-100°C (kcal/mol)	-15,800

O ácido adípico é extremamente suscetível a aglomeração e é ligeiramente solúvel em água e bastante solúvel em metanol.

POSTNIKOV e NALIVAICO (1971) estudaram a curva de solubilidade do ácido adípico em água. As medidas foram feitas entre 10°C (283 K) e 60°C (333 K) e os dados obtidos foram ajustados, fornecendo as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}\log x &= -\frac{1967}{T} + 4,0785 \quad \text{se } T \leq 313,8K \\ \log x &= -\frac{2667}{T} + 6,3058 \quad \text{se } T > 313,8K\end{aligned}\tag{2.1}$$

onde x é fração molar de ácido adípico na solução saturada e T é a temperatura em Kelvin. Segundo os autores, a expressão para $T > 313,8K$ 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. A Figura 2.1 ilustra o comportamento da solubilidade do ácido adípico com a temperatura.

Segundo POSTNIKOV e NALIVAICO (1971), o calor de cristalização do ácido adípico é de 37,2 kJ/mol para temperaturas até 313,8K e 50,7 kJ/mol para temperaturas mais altas. A mudança abrupta no calor de cristalização seria explicada, segundo POSTNIKOV e NALIVAICO (1971), por mudanças na estrutura da água.

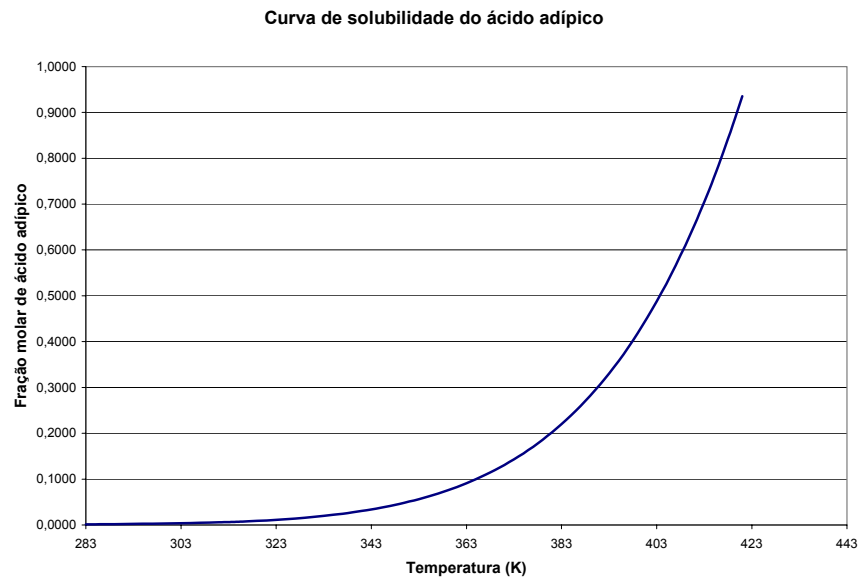


FIGURA 2.1: CURVA DE SOLUBILIDADE DO ÁCIDO ADÍPICO

2.2. Saturação e Supersaturação

Uma solução é dita saturada quando está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida de seu soluto a uma certa temperatura (MULLIN, 1988). Experimentalmente, a concentração de saturação de uma substância pode ser obtida pela determinação da máxima quantidade solúvel. A solubilidade freqüentemente aumenta com a temperatura, mas existem alguns sistemas em que a concentração de saturação permanece aproximadamente constante ou diminui com o aumento da temperatura (MERSMANN, 1995). Quando uma solução contém mais soluto dissolvido do que aquele determinado pela concentração de equilíbrio, a solução é dita supersaturada. O grau de supersaturação de uma solução pode ser expresso como uma diferença de concentração:

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.2)$$

onde c é a concentração da solução e c^* é o valor da saturação no equilíbrio.

Outras formas de expressar a supersaturação são a razão ou grau de supersaturação

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.3)$$

e a supersaturação relativa

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (2.4)$$

Há diversas formas de se expressar a supersaturação, como mostrado acima, e, se as unidades que a expressam não estiverem bastante claras, erros graves podem ser cometidos. Algumas das diversas unidades que expressam concentração são: kg/kg de solução, kg/kg de solvente, mol/litro, fração molar, etc. Para efeito de balanços de massa, quase todas as unidades são em princípio aceitáveis, mas muito tempo computacional pode ser economizado com uma escolha adequada de unidades, principalmente se o soluto apresenta formas hidratadas. Para se expressar cinética de cristalização, é melhor expressar a concentração em termos de kmol/m³. Para a termodinâmica de misturas, a fração molar é freqüentemente mais usada. No estudo de cinética em fase líquida, que tem relevância na nucleação e crescimento do cristal, não existe uma nomenclatura universalmente aceita. As composições da fase líquida podem ser expressas em termos de moles/mol de solvente ou moles/volume de solvente, e o soluto cristalizado (por exemplo, hidratado) pode ser mais vantajosamente expresso em massa de substância/massa de solvente livre (MULLIN, 1972).

O estado de supersaturação pode ser basicamente dividido em duas zonas: a zona lábil e a zona metaestável. Nessa última, nucleação espontânea (nucleação primária) não ocorre. O limite entre as zonas lábil e metaestável é que delimita a máxima supersaturação atingível no processo. Atingido esse limite, há nucleação espontânea, levando a concentração da solução a cair, de modo que a zona lábil nunca é atingida na prática. A Figura 2.2 ilustra o diagrama de solubilidade, com as zonas anteriormente citadas. Os limites de metaestabilidade definem condições de operação aceitáveis para a minimização da nucleação sem controle e incrustação nas superfícies de troca térmica (MULLIN, 1988)

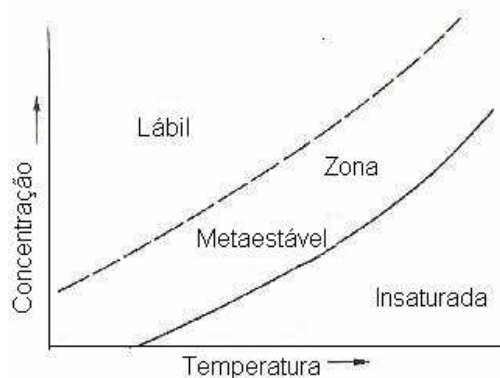


FIGURA 2.2: DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE (MULLIN, 1988)

A determinação exata de onde se inicia a zona lábil é incerta, pois sua determinação é fortemente influenciada por fatores como a taxa através da qual a supersaturação é gerada, a intensidade da agitação e a presença de impurezas. Em geral, agitação reduz a largura da zona metaestável (MULLIN, 1988). MERSMANN e BARTOSCH (1998) desenvolveram um modelo para predição da largura da zona metaestável.

Há muitos métodos de se medir concentração, assim como muitas maneiras de se medir supersaturação, mas nem todas têm aplicabilidade na indústria. A concentração da solução pode ser determinada diretamente por análise ou indiretamente através da medida de alguma propriedade do sistema que seja uma função sensível da concentração, tal como densidade, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica. Em cristalização industrial, para a qual as condições de temperatura e da alimentação não podem ser controladas com precisão, métodos robustos para medir supersaturação devem ser empregados (MULLIN, 1972).

Há um efeito do tamanho do cristal sobre a solubilidade deste: se as partículas de soluto dispersas em uma solução são suficientemente pequenas, a concentração do soluto pode exceder em muito o valor normal de saturação de equilíbrio. (MULLIN, 1988). Para a maioria dos sais inorgânicos em água, o aumento de solubilidade se torna significativo para partículas menores que 1 μm . No entanto, para um composto orgânico solúvel, como sacarose, o efeito é muito mais marcado.

2.3. Períodos de indução

O período de indução é o tempo decorrido desde o alcance da supersaturação até a detecção do primeiro novo cristal formado em solução. Esta variável é uma quantidade complexa de ser avaliada, que envolve componentes tanto de nucleação quanto de crescimento (MULLIN, 1988). O período de indução se torna menor com o aumento da supersaturação.

NALIVAICO et al. (1975) determinaram os períodos de indução na cristalização de ácido adípico através da mistura de diferentes concentrações com temperatura conhecida. O estudo mostra que, em soluções de mesma concentração, o período de indução diminui com o aumento da supersaturação em temperaturas próximas. Os dados experimentais obtidos foram ajustados à seguinte expressão, adequada tanto para altas quanto para baixas supersaturações:

$$\sigma = b \cdot e^{-a \cdot \tau} \quad (2.5)$$

onde σ é a supersaturação relativa, τ é o período de indução e a e b são constantes empíricas. A quantidade b representa a supersaturação relativa limite, na qual o período de indução se torna zero. Observou-se que a supersaturação relativa limite, b , diminui com o aumento da concentração e da temperatura da solução. A variação de b é descrita pela fórmula $b = 0,0113(95 - c)$, c expressa em g/l. A constante a foi encontrada valendo $0,017s^{-1}$.

2.4 Cristalização a partir de soluções

Os cristalizadores são classificados de acordo com o método através do qual a supersaturação é alcançada: por resfriamento, evaporação, vácuo – resfriamento adiabático -, *salting out* ou reação.

Quando a solubilidade do material diminui com a diminuição da temperatura, o resfriamento é a maneira mais utilizada para se alcançar a supersaturação. A evaporação é a segunda maneira mais utilizada e é indicada quando a solubilidade não é tão dependente da temperatura. Se um sistema é posto sob vácuo a uma dada temperatura, o solvente evapora e a solução se

resfria. A mistura de solventes pode resultar em uma grande mudança da solubilidade do soluto em solução, sendo um método para se gerar a supersaturação (*salting out*). A precipitação é uma reação química que leva à criação de um produto de baixa solubilidade. Como a solubilidade do produto é rapidamente excedida, a solução se torna supersaturada e o material cristaliza (MYERSON, 1993).

Os cristalizadores podem ser agitados ou não. A instalação de um agitador em um cristalizador geralmente resulta em cristais menores e mais uniformes e em um tempo menor de batelada (quando operado em regime batelada). O produto final também tende a ter maior pureza (MULLIN, 1988)

Como este trabalho se restringe à cristalização por resfriamento, este tópico será detalhado a seguir.

2.4.1 Cristalização por resfriamento

A cristalização por resfriamento pode ser utilizada quando a solubilidade da substância a ser cristalizada é uma forte função da temperatura. A solução insaturada é alimentada ao cristalizador e resfriada, seja por meio de uma jaqueta externa, seja por meio de uma serpentina dentro do cristalizador. O objetivo da troca térmica é obter um nível de supersaturação que possibilite a mais alta taxa de crescimento possível e mantenha a taxa de nucleação suficientemente baixa para que um produto cristalino com adequada distribuição de tamanhos seja obtido (MERSMANN, 1995). Um método simples de operação consiste em resfriar a solução a uma taxa constante de resfriamento. No entanto, esse não é o procedimento ótimo, uma vez que, no começo do processo, não há superfície de sementes ou, depois da sementeira, apenas uma pequena superfície (sementes) está disponível, criando supersaturações muito altas, seguidas de nucleação excessiva. No final do processo de resfriamento, ainda que os cristais tenham grande superfície, eles crescem muito lentamente devido às baixas supersaturações (vide item 2.11). Desta forma, obtém-se um produto com uma larga distribuição de tamanhos, o que não é desejável. Assim, é preferível manter a taxa de resfriamento de forma tal que a supersaturação permaneça praticamente constante durante o período de resfriamento (MERSMANN, 1995).

2.4.2 Rendimento de cristais

O rendimento dos cristais para cristalização simples por resfriamento ou evaporação pode ser estimado a partir das características de solubilidade da solução. A seguinte expressão geral se aplica:

$$Y = \frac{S_o R [c_1 - c_2 (1 - f)]}{1 - c_2 (R - 1)} \quad (2.6)$$

onde c_1 é a concentração inicial da solução, c_2 é a concentração final da solução, S_o é a massa inicial de solvente, f é a fração de solvente perdido por evaporação, R é a razão dos pesos moleculares dos sais hidratados em relação aos anidros e Y é o rendimento de cristais.

Vale ressaltar que o rendimento real pode diferir do calculado pela equação anterior e uma das razões está no fato de que os dados publicados de solubilidade geralmente se referem a solventes e solutos puros, e sistemas puros são raramente encontrados industrialmente (MULLIN, 1988).

2.4.3 Cristalização Batelada x Contínua

Uma grande variedade de produtos cristalinos é obtida em pequena e média escala, o que leva ao uso maior que tem sido feito de cristalizadores batelada na indústria. Operações em batelada freqüentemente oferecem vantagens consideráveis, tais como simplicidade do equipamento e minimização da incrustação nas superfícies de troca térmica, vantagem essa bastante reconhecida na indústria farmacêutica, pois a possibilidade de limpar-se inteiramente o cristalizador ao final de cada batelada previne a contaminação (semeadura) da carga seguinte. Em muitos casos, apenas um cristalizador batelada pode produzir o hábito de cristal, a distribuição de tamanho de cristais ou ainda a pureza requeridos. Por outro lado, os custos de operação de uma cristalização batelada podem ser consideravelmente maiores do que os de uma unidade operada continuamente, e problemas de variação do produto de uma batelada a outra podem ocorrer (MULLIN, 1988). A maior desvantagem do cristalizador batelada é a dificuldade em operá-lo a supersaturação constante. Em geral, na indústria, eles não são operados desse modo porque o processo de

resfriamento/evaporação programado é muito caro e não é geralmente suficientemente confiável. O problema principal é a falta de sensores robustos para a supersaturação a preços acessíveis, a qual pode ser bastante baixa para sistemas de alta solubilidade (MERSMANN, 1995).

Com relação aos cristalizadores contínuos, vale ressaltar que eles não descartam seu produto em condições de equilíbrio (o que um cristalizador batelada pode fazer, se o tempo da batelada for ajustado adequadamente), de forma que a lama que deixa o cristalizador pode ter que passar por um tanque pulmão para se aguardar que o equilíbrio seja alcançado.

2.4.4 Semeadura

A introdução de sementes no sistema é uma maneira de se reduzir a supersaturação, pois a maioria dos sistemas possui uma região da zona metaestável em que os cristais podem crescer, porém onde a supersaturação não é suficiente para que ocorra a nucleação. Assim, se o sistema puder ser mantido nessa região após a semeadura inicial, haverá apenas o crescimento das sementes introduzidas (MULLIN, 1993).

É importante, mas difícil adicionarem-se as sementes no momento exato em que a solução se torna saturada. Semear em uma solução subsaturada poderia resultar na dissolução das sementes e, se, por outro lado, o líquido já estiver muito supersaturado, pode ocorrer o aparecimento de diversos núcleos, via nucleação primária, levando a diferenças de produto final de uma batelada a outra. Uma outra questão importante é a massa de semente por unidade de volume, bem como seu tamanho e sua distribuição de tamanho. Começar com uma grande superfície de sementes e uma massa pequena de partículas pequenas é preferível em relação a uma grande massa de cristais maiores. No entanto, partículas menores se dissolvem mais facilmente que cristais maiores (MERSMANN, 1995).

A quantidade de sementes que deve ser introduzida pode ser calculada pela equação a seguir, onde L_s é o tamanho da semente, L_f o tamanho esperado dos cristais, m_s a massa de sementes e Δm é a massa a ser cristalizada (supondo que só haja crescimento, não havendo nucleação):

$$m_s = \frac{L_s^3}{L_f^3 - L_s^3} \Delta m \quad (2.7)$$

As sementes introduzidas ao sistema devem ser previamente tratadas, isto é, devem ser lavadas previamente com uma solução levemente subsaturada para que haja pré-dissolução de finos. Se esses finos não fossem retirados das superfícies das sementes com a lavagem, eles serviriam também como sementes, podendo levar a um produto final com uma larga distribuição de tamanho dos cristais (CSD – crystal size distribution).

2.4.5 Incrustação

Um dos maiores problemas operacionais na cristalização é a incrustação de cristais nas superfícies de troca térmica, devido ao fato de a supersaturação ser normalmente mais alta próxima a essas superfícies. Uma vez que os cristais se depositam sobre essas superfícies, o acúmulo desses depósitos pode ocorrer rapidamente, resultando em um sério problema para o equipamento de troca térmica. Para tentar minimizar este problema, deve-se manter agitação suficiente e um baixo gradiente de temperatura na superfície de troca térmica. A técnica de semeadura também pode ser usada para suprimir nucleação e incrustação no período inicial da batelada.

Outras técnicas utilizadas são a operação alternada de um sistema de resfriamento com dois elementos, a utilização de um equipamento de raspagem para evitar depósitos excessivos e o uso de uma técnica de resfriamento por contato direto (sem o uso de superfícies para troca de energia). Nesse último caso, o refrigerante é misturado diretamente na suspensão de cristais (MYERSON, 1993).

2.5. Inclusão fluida e empedramento

Cristais produzidos industrialmente podem conter quantidades significativas de inclusões da solução mãe, o que pode afetar significativamente a pureza do produto. Assim, inclusões líquidas devem ser evitadas. Agitação vigorosa ou fervura devem ser evitadas porque podem levar à formação de

inclusões de ar ou vapor. Crescimento rápido é provavelmente a causa mais comum de formação de inclusões, o que significa que, em geral, altas supersaturações devem ser evitadas (MULLIN, 1988).

Durante a estocagem, pode ocorrer empedramento devido à quebra dos cristais no empacotamento. Empedramento dos cristais ocorre se a umidade atmosférica exceder um dado valor a uma dada temperatura. A saturação relativa ou umidade depende do produto cristalino em discussão, além da temperatura e deve ser determinada experimentalmente. É importante observar que a umidade na atmosfera em torno da embalagem em que se encontra o produto pode ser aumentada por liberação de vapor devido à secagem insuficiente ou devido à quebra de cristais e subsequente evaporação de inclusões aquosas aprisionadas nos cristais, ou, ainda, por resfriamento dos cristais (MERSMANN, 1995). O empedramento se torna mais drástico quando há muitos pontos de contato entre os cristais. Assim pequenos cristais com uma ampla distribuição de tamanho de partículas (CSD) têm maior tendência ao empedramento que cristais maiores e isométricos, especialmente cristais esféricos (MERSMANN, 1995). A largura da CSD é ainda o maior determinante da permeabilidade da torta de cristais, e, portanto, de seu poder de filtração (filtrabilidade).

2.6. Modificação do hábito dos cristais

O hábito do cristal se refere à sua aparência externa. Uma descrição quantitativa de um cristal significa conhecer as faces presentes no cristal, suas áreas, as distâncias dos eixos nas três direções, os ângulos entre as faces e o fator de forma do cristal. Fatores de forma são uma forma matemática conveniente de se descrever a geometria de um cristal. Se o tamanho de um cristal é definido em termos de uma dimensão característica L , dois fatores de forma podem ser definidos: o fator de forma em volume (k_v) e o fator de forma em área (k_a) (MYERSON, 1993):

$$V = k_v L^3 \quad (2.8)$$

$$A = k_a L^2 \quad (2.9)$$

Os valores dos fatores de forma dependem da forma das partículas e do tipo de analisador de partícula que é utilizado.

As taxas de crescimento individuais das faces de um cristal determinam seu hábito e, juntamente com os mecanismos de crescimento, definem a estrutura de superfície e a pureza do cristal. As cinéticas individuais de crescimento das faces do cristal geralmente dependem grandemente da supersaturação, de modo que, muitas vezes, o hábito dos cristais pode ser controlado pelo ajuste das condições operacionais. No entanto, a causa mais freqüente de modificação do hábito dos cristais é a presença de impurezas. A mudança do solvente freqüentemente resulta na mudança da forma do cristal porque o solvente representa a presença maciça de impurezas no sistema de cristalização (MULLIN, 1988).

Algumas formas de modificação de hábito de cristais são empregadas em larga escala em todas as operações industriais de cristalização e precipitação para controle do tipo de cristal produzido e melhora das propriedades reológicas da lama, do seu processamento posterior, como filtração ou lavagem, e das propriedades de manuseio do produto seco e sua estabilidade na estocagem. Isso pode ser feito pelo controle da taxa de cristalização, por exemplo, pelo ajuste da taxa de resfriamento ou evaporação, controlando o grau de supersaturação ou a temperatura na qual a cristalização ocorre (MULLIN, 1988). Além do mais, como a forma do cristal é determinada pela face com crescimento mais lento, alguns aditivos têm sido recentemente utilizados como modificadores de hábito. Tais aditivos têm estrutura química semelhante à espécie cristalizante, de modo que são incorporados na estrutura do cristal. No entanto, a diferença entre o aditivo e a espécie cristalizante inibe o crescimento da face contendo o aditivo, podendo causar uma grande diferença na morfologia do cristal. Outro desenvolvimento recente que pode ter um efeito significativo na indústria é o desenvolvimento de *software* de domínio público para predição da morfologia. O uso desse *software* para predição quantitativa da morfologia do cristal para alguns cristais orgânicos ideais já está bem estabelecido e progresso tem sido alcançado para o caso de cristais iônicos mais difíceis (RAWLINGS et al., 1993).

Porém ainda é extremamente difícil prever o hábito dos cristais porque existe uma grande variedade de parâmetros. Em cristalizadores industriais, o hábito dos cristais pode ser influenciado por (MERSMANN, 1995):

- Propriedades do sólido cristalino (rede cristalina, morfologia, dureza, resistência, resistência a atrito, etc.)
- Propriedades da solução (temperatura, pressão, densidade, viscosidade, supersaturação, concentração, pH, etc.)
- Condições e modo de operação (potência específica aplicada, densidade da suspensão, tempo de residência ou da batelada, tempo de alimentação, ponto de alimentação, alimentação das sementes, etc.)
- Diferentes taxas de crescimento das faces do cristal
- Bloqueio do crescimento de certas faces devido à adsorção de impurezas ou aditivos
- Aglomeração de cristais
- Abrasão ou atrito dos cristais
- Quebra dos cristais

Na maioria dos sistemas orgânicos típicos da indústria química há uma tendência maior para formar agulhas do que nos sistemas inorgânicos, mesmo quando a solubilidade do componente é alta. Essa tendência é atribuída à presença de impurezas específicas, mecanismos de adesão por forças de covalência ou razões associadas a arranjos espaciais. Na maioria dos casos, pelo menos uma das faces dos cristais orgânicos tem seu crescimento mais lento que os inorgânicos (DERENZO, 1994).

2.7. Métodos de Medição

A medida da concentração de soluto na fase contínua é necessária para a caracterização do estado do cristalizador. A medida do índice de refração provê uma rápida e precisa determinação da concentração. Um densímetro também

pode ser utilizado para medidas de concentração. Vale ressaltar, entretanto, que as respostas, tanto do índice de refração quanto do densímetro, são dependentes da temperatura. MONNIER et al. (1996) expuseram a técnica de medida indireta da supersaturação através da utilização de um calorímetro.

A obtenção de informações *on-line* da CSD é necessária para o desenvolvimento e implementação de algoritmos de controle no cristalizador (vide item 2.11), além da determinação dos parâmetros de nucleação e crescimento do modelo (muito embora a determinação destes parâmetros possa ser feita utilizando-se medidas *off-line*). Para medidas do tamanho dos cristais, existem instrumentos que fornecem informação *on-line*. O *Coulter-Counter* fornece medidas precisas do volume de partículas fluindo através do sensor. No entanto, o *Coulter-Counter* tem uma faixa limitada de medição, de modo que apenas uma parte da CSD pode ser determinada. Além do mais, ele é sensível à presença de partículas estranhas e de bolhas. Uma outra técnica é o espalhamento de luz, que fornece respostas *on-line* rápidas e convenientes, porém a determinação da CSD envolve a inversão da matriz das medidas de energia, o que pode vir a ser uma operação difícil quando a matriz das medidas for mal condicionada. Uma das principais limitações dessa tecnologia é assumir-se que as partículas são esféricas e que a concentração de cristais é suficientemente baixa, de modo que não há espalhamento múltiplo significativo (MYERSON, 1993). Também podem-se obter informações da CSD a partir de medidas de transmitância (RAWLINGS et al., 1993).

2.8. Modelagem Matemática

Para modelar um cristalizador precisa-se de balanços de massa e energia e da descrição da distribuição de tamanho de cristais. Essa descrição é necessária porque a cristalização não produz uma massa de sólidos homogênea e sim uma massa discreta de partículas de vários tamanhos. Os modelos usados para essa descrição são chamados de modelos de balanço de população. Como o objetivo da cristalização é obter não somente um produto suficientemente puro, mas um produto que exiba uma distribuição específica de tamanho de cristais, um

tamanho médio e um hábito de cristal desejados, é necessário limitar o número de novos núcleos de cristais formados e, portanto, o número de cristais.

2.8.1 Balanço de Massa para um Cristalizador Batelada

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. O balanço de massa para o soluto sendo cristalizado e para o solvente no cristalizador 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:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\dot{M}_{fo}}{M} (C_{fo} - C) - 3\rho_c k_v \int_0^{\infty} G(L, t) n(L, t) L^2 dL \quad (2.10)$$

onde $\dot{M}_{fo}$ e C_{fo} são o fluxo mássico de solvente e a concentração de soluto, respectivamente, na corrente do sistema de dissolução e ρ_c é a densidade do cristal.

Quando não há vazão mássica de solvente no sistema (cristalizador batelada), tem-se:

$$\frac{dC}{dt} = -3\rho_c k_v \int_0^{\infty} G(L, t) n(L, t) L^2 dL \quad (2.11)$$

2.8.2 Balanço de Energia

Em cristalização por resfriamento, um fluxo de calor é removido do sistema.

Por definição, o calor de cristalização é 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 (MERSMANN, 1995). O calor de cristalização é incluído nos parâmetros de entalpia.

O balanço de energia genérico para um cristalizador deve levar em consideração as diferenças de entalpia das correntes de entrada e saída do cristalizador, o calor de cristalização e o calor removido pelo sistema de resfriamento, evaporativo, etc. (RAWLINGS et al., 1993):

$$\rho C_p V_{susp} \frac{dT}{dt} = \frac{d(PV_{susp})}{dt} - \sum_k Q_k H_k - \Delta H_c 3\rho_c k_v V \int_0^\infty nL^2 GdL - H_{ext} \quad (2.12)$$

onde T é a temperatura do cristalizador, C_p é o calor específico da lama, ρ é a densidade da lama, ΔH_c é o calor de cristalização, H_k é a entalpia por unidade de volume da corrente k e H_{ext} é a remoção líquida de calor, incorporando efeitos do sistema de resfriamento (ou evaporativo, etc.), perdas para a vizinhança e mistura física. P é a pressão do sistema, cujo efeito é geralmente desprezado na cristalização por resfriamento (RAWLINGS et al., 1993).

Em geral, desconsideram-se os efeitos de perdas para a vizinhança e mistura física, ficando apenas o efeito do sistema de resfriamento no termo H_{ext}:

$$H_{ext} = U A_c (T - T_c) \quad (2.13)$$

onde U é o coeficiente de transferência de calor da jaqueta (ou do dispositivo utilizado para a transferência de calor), A_c é a área de transferência de calor e T_c é a temperatura do fluido refrigerante.

Simplificando a equação geral do balanço de energia para o caso batelada por resfriamento, obtém-se:

$$\rho C_p V_{susp} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c 3\rho_c k_v V \int_0^\infty nL^2 GdL - U A_c (T - T_c) \quad (2.14)$$

2.8.3 Distribuição do tamanho de partículas e Balanço de População (MERSMANN, 1995)

Uma população de cristais pode ser representada por uma função que descreve a distribuição dos mesmos, seja em número, massa ou volume. Uma população que tenha um grande número de cristais pequenos e um pequeno número de cristais bastante grandes pode ter sua representação em número com

um aspecto bastante diferente da representação dessa mesma população em massa, pois grande parte da massa da população pode estar localizada na parte da população dos maiores cristais.

A distribuição relativa em número de partículas de uma população de partículas é dada pela distribuição de N_i/N ao longo dos diversos tamanhos L de partícula, onde N_i representa o número de partículas de um intervalo ΔL de tamanho L . No entanto, a distribuição relativa é menos adequada para a caracterização de sistemas particulados do que a densidade de distribuição, a qual é obtida pela divisão da distribuição relativa pela largura do intervalo. Se a densidade de distribuição é representada por q e a característica da dispersão pelos índices $r=0$ para número, $r=1$ para comprimento, $r=2$ para área, $r=3$ para volume e $r=3^*$ para massa, têm-se as densidades de distribuição representadas na Tabela 2.2

TABELA 2.2: DISTRIBUIÇÕES E TIPOS DE QUANTIDADE (MERSMANN, 1995)

Parâmetro	Dimensão	Densidade de distribuição
Número	$[L^0] r = 0$	$q_0(L_i) = \frac{N_i}{\sum N_i} \frac{1}{\Delta L_i}$
Comprimento	$[L^1] r = 1$	$q_1(L_i) = \frac{L_i N_i}{\sum L_i N_i} \frac{1}{\Delta L_i}$
Área	$[L^2] r = 2$	$q_2(L_i) = \frac{L_i^2 N_i}{\sum L_i^2 N_i} \frac{1}{\Delta L_i}$
Volume	$[L^3] r = 3$	$q_3(L_i) = \frac{L_i^3 N_i}{\sum L_i^3 N_i} \frac{1}{\Delta L_i}$
Massa	$[\rho_c L^3] r = 3^*$	$q_3^*(L_i) = \frac{\rho_c L_i^3 N_i}{\sum \rho_c L_i^3 N_i} \frac{1}{\Delta L_i}$

Se a largura do intervalo é tomada como zero, curvas contínuas são geradas. Neste caso, a soma da distribuição é definida pela integral:

$$Q_r(L) = \int_{L_{\min}}^{\infty} q_r(L) dL \quad (2.15)$$

A distribuição do tamanho dos cristais só pode ser prevista quando um balanço do número de partículas for formulado para o cristalizador. A equação do balanço de população (PBE) descreve a maneira como a distribuição de tamanho

de uma população de cristais se desenvolve no tempo como resultado de vários processos cinéticos.

A formulação do balanço em número é baseada na densidade de distribuição em número $n(L)$, que é derivada do número de partículas por unidade de volume N , como citado anteriormente:

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (2.16)$$

Na prática, a densidade em número é calculada a partir da relação:

$$n = \frac{\aleph_i}{V_{\text{susp}} \Delta L_i} = \frac{M_i}{M_p V_{\text{susp}} \Delta L_i} = \frac{M_i}{k_v \rho_c \bar{L}_i^3 V_{\text{susp}} \Delta L_i} \quad (2.17)$$

O balanço de partículas é feito em um intervalo diferencial dL de tamanho de cristais. Num período diferencial de tempo, cristais menores do que L podem crescer para dentro do intervalo $L + dL$ e cristais com tamanho entre L e $L + dL$ podem crescer para fora do intervalo. Além do mais, em cristalizadores reais, ocorrem efeitos de abrasão dos cristais, quebra, aglomeração e dissolução. Esses efeitos são conhecidos como taxa de desaparecimento (*death rate*), $D(L)$, e taxa de aparecimento (*birth rate*), $B(L)$. O número de partículas que existem em um intervalo diferencial e em um volume infinitamente pequeno dV no tempo t é dado por:

$$d\aleph = ndV \quad (2.18)$$

O número total de partículas no volume V é dado por:

$$\aleph(V) = \int_V ndV \quad (2.19)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V ndV = \int_V [B(L) - D(L)] dV \quad (2.20)$$

$$\int_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v} \cdot n) \right] dV = \int_V [B(L) - D(L)] dV \quad (2.21)$$

O vetor $\mathbf{v}$ compreende uma parte interna $\mathbf{v}_i$ e uma parte externa $\mathbf{v}_e$: $\mathbf{v} = \mathbf{v}_e + \mathbf{v}_i$. O vetor $\mathbf{v}_e$ é dado pela velocidade externa da partícula em um sistema de coordenadas externo e pode ser determinado através de um balanço de forças na

partícula individual. A velocidade interna $\mathbf{v}_i$ se orienta ao longo de um sistema interno de coordenadas.

A última equação descreve completamente a formação e a dinâmica de uma distribuição de tamanho de partículas no espaço. Ela também pode ser escrita como:

$$\int_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \mathbf{v}_e n + \nabla \mathbf{v}_i n + D(L) - B(L) \right] dV = 0 \quad (2.22)$$

Em um cristalizador bem agitado, praticamente a mesma distribuição de partículas é encontrada em cada elemento de volume. Isto significa que os termos na última expressão não se diferenciam de área para área (isto é, eles são independentes do elemento de volume considerado). Assim, os termos n , $B(L)$ e $D(L)$ são funções somente do tempo. O segundo termo pode ser considerado uma integral de superfície do sistema:

$$\int_V \nabla \mathbf{v}_e \cdot n dV = \int_S \mathbf{v}_n n dS \quad (2.23)$$

O vetor $\mathbf{v}_n$ representa a velocidade média de partícula perpendicular à superfície. O parâmetro S denota a soma de todas as superfícies móveis do sistema e é composta de três partes:

1. Entrada e Saída de um total de k fluxos de partículas $\dot{V}_i$:

$$\int_{S_m} \mathbf{v}_n \cdot n dS = \sum_k \dot{V}_i \cdot n_i \quad (2.24)$$

2. A mudança no volume livre de sólidos do sistema:

$$\int_{S_s} \mathbf{v}_n \cdot n dS = n \frac{dV_s}{dt} \quad (2.25)$$

3. A mudança no volume livre devido às partículas suspensas

$$\int_{S_e} \mathbf{v}_n \cdot n dS = -n \frac{dV_e}{dt} \quad (2.26)$$

Os termos 2 e 3 também podem ser combinados produzindo a mudança total no volume de sólidos livres:

$$\int_{S_e} \mathbf{v}_n \cdot \mathbf{n} dS + \int_{S_s} \mathbf{v}_n \cdot \mathbf{n} dS = n \frac{dV}{dt} \quad (2.27)$$

Aplicando os resultados anteriores ao balanço de densidade em número, integrando e dividindo pelo volume V, obtém-se:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_i \cdot \mathbf{n}_i}{V} = 0 \quad (2.28)$$

Se a taxa linear de crescimento G contribui apenas para a velocidade interna (isto é, se nem dissolução nem atrito ocorrem, por exemplo, em uma solução supersaturada), então:

$$\nabla \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial(Gn)}{\partial L} \quad (2.29)$$

A equação geral para o balanço de densidade em número de um cristalizador tendo volume V é:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_i \cdot \mathbf{n}_i}{V} = 0 \quad (2.30)$$

O termo $\partial n / \partial t$ fornece a mudança da densidade em número com relação ao tempo em um cristalizador batelada (regime transiente). A expressão $\partial(Gn) / \partial L$ descreve a diferença entre cristais crescendo para dentro ou para fora do intervalo dL devido à taxa de crescimento de cristal $G = dL/dt$. O termo $n(\partial V / V \partial t)$ considera mudanças no volume em relação ao tempo (por exemplo, o decréscimo de volume em cristalizadores evaporativos operados de modo batelada devido à evaporação do solvente). Os parâmetros D(L) e B(L) representam as taxas de desaparecimento e aparecimento, respectivamente. Esses eventos incluem agregação, nucleação e quebra. Finalmente, o termo

$\sum_k (\dot{V}_i \cdot \mathbf{n}_i / V)$ fornece a soma de todos os fluxos de partículas entrando e saindo do cristalizador.

No caso de cristalização batelada operada por resfriamento, o balanço populacional se reduz a:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial(Gn)}{\partial L} - D(L) + B(L) \quad (2.31)$$

Como a PBE é uma equação diferencial parcial com relação ao tempo e ao tamanho de partícula ($n(L,t)$), duas condições de contorno são necessárias para sua resolução (BERMINGHAM et al., 2001):

$$n(0,t) = \left[\frac{dN}{dL} \right]_{L=0} = \left[\frac{dN}{dt} \right] \left[\frac{dt}{dL} \right]_{L=0} = \frac{B_0(t)}{G_L(0,t)} \quad (2.32)$$

$$n(L,0) = \text{distribuição inicial} \quad (2.33)$$

Quando se trata de um cristalizador semeado, a distribuição inicial é a distribuição das sementes adicionadas ao cristalizador. No entanto, em um sistema não semeado, a nucleação inicial pode ocorrer através de muitos mecanismos e não se pode usar uma condição inicial zero para a distribuição de tamanho. Sugere-se, então, que a distribuição de tamanho de cristal no tempo da primeira aparição de cristais seja usada como condição inicial para a densidade de população.

Quando, no sistema, apenas crescimento e/ou nucleação ocorrem, é preferível usar a PBE tendo o comprimento como a variável de tamanho. No entanto, quando ocorrem agregação e quebra, mecanismos nos quais os volumes das partículas são combinados ou divididos, o volume de partícula se torna preferível para representar o tamanho. Quando se muda a variável representativa do tamanho (de comprimento para volume e vice-versa), as funções de densidade de distribuição em número, massa ou volume também precisam ser transformadas (BERMINGHAM et al., 2001).

Soluções analíticas da PBE (uma equação diferencial parcial hiperbólica) para cristalizadores em estado não estacionário raramente existem. Uma revisão dos métodos para solução da PBE é feita no item 2.9.

2.8.4 Cinética e Mecanismos de Cristalização

Crescimento e nucleação são fenômenos que competem entre si no consumo da supersaturação para a mudança de fase da solução para a fase

sólida. Muitos fatores afetam a formação e o crescimento de cristais, incluindo a hidrodinâmica do cristalizador, a temperatura e a presença de impurezas suspensas ou dissolvidas.

2.8.4.1 Nucleação

A nucleação é a formação de corpos cristalinos a partir de uma solução supersaturada. Na região de supersaturação existe um equilíbrio dinâmico de formação e desintegração de agregados quase-líquidos do soluto. Uma elevação no grau de supersaturação favorece a formação dos *clusters*. A passagem dos agregados maiores à forma de núcleos se dá tanto pelo arranjo de seus constituintes na forma de uma estrutura cristalina, como por uma interface sólido-líquido, sendo acompanhada por uma variação de energia livre global do sistema, o que, por sua vez, está relacionada com o tamanho dos cristais. Essa variação apresenta um ponto de máximo correspondente a um tamanho crítico do cristal e representa a barreira energética a ser vencida para que a nucleação ocorra (DERENZO,1994). Como a nucleação envolve tipicamente o aparecimento de cristais pequenos apenas, ela é freqüentemente descrita como o aparecimento de novos cristais de tamanho zero. A nucleação pode se dar por diferentes mecanismos: ela se divide em nucleação primária, quando ocorre em uma solução totalmente isenta de cristais do soluto, e nucleação secundária, quando já existe em solução cristais do soluto. A nucleação primária pode ainda ser classificada em nucleação primária homogênea e nucleação primária heterogênea.

2.8.4.1.1 Nucleação Primária Homogênea

A teoria clássica é baseada na sequência de colisões e interações bimoleculares em um fluido supersaturado, que resulta na formação de corpos estruturados em rede cristalina.

A termodinâmica clássica de minimização da energia livre é usada para derivar a expressão da taxa (RAWLINGS et al., 1993). A expressão para a taxa de nucleação primária homogênea J é (MULLIN, 1988):

$$J = A \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.34)$$

Esta equação mostra que três variáveis principais governam a taxa de nucleação: temperatura, T ; razão de supersaturação, S e tensão interfacial, γ . Ela prediz um grande aumento da taxa de nucleação além de um valor crítico de S , mas também indica a possibilidade de nucleação para qualquer nível de supersaturação.

Segundo RAWLINGS et al. (1993), a alta supersaturação requerida para superar a tensão interfacial entre os embriões e a solução torna a nucleação homogênea um mecanismo improvável para a formação de cristais para a maioria dos sistemas químicos sob condições industriais.

2.8.4.1.2 Nucleação Primária Heterogênea

Esta nucleação primária é iniciada por partículas suspensas de substâncias estranhas, que não o soluto. Na cristalização industrial, a nucleação primária é essencialmente heterogênea, uma vez que partículas sólidas estranhas estão invariavelmente presentes. O mecanismo da nucleação primária heterogênea ainda não é totalmente compreendido, mas provavelmente se dá por adsorção do soluto nas superfícies das partículas sólidas. Essas partículas estáveis então crescem em macrocristais.

Equações similares à equação (2.34) foram propostas para expressar a taxa de nucleação primária heterogênea, mas o resultado é simplesmente um deslocamento da curva da taxa de nucleação *versus* razão de supersaturação, como mostra a Figura 2.3, indicando que a nucleação heterogênea ocorre para supersaturações menores (MULLIN, 1988). Ainda assim, os níveis de supersaturação necessários para a ocorrência de nucleação heterogênea ainda são muito altos para um bom crescimento de cristal e produção de cristais com uma morfologia desejada (RAWLINGS et al., 1993).

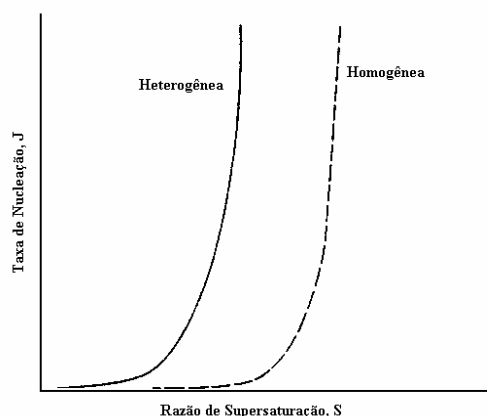


FIGURA 2.3 : EFEITO DA SUPERSATURAÇÃO NA TAXA DE NUCLEAÇÃO

A nucleação primária (homogênea e heterogênea) pode ser expressa por uma relação empírica mais genérica de maior praticidade de uso para cristalizadores industriais (MULLIN, 1988):

$$J = K_n \Delta c^n \quad (2.35)$$

A constante da taxa de nucleação primária K_n e a ordem do processo de nucleação n dependem das propriedades físicas e hidrodinâmicas do sistema.

2.8.4.1.3 Nucleação Secundária

A nucleação secundária é a que mais ocorre em cristalizadores industriais e, portanto, tem grande influência em praticamente todos os processos industriais de cristalização (MULLIN, 1988). Além da introdução acidental ou deliberada de sementes de cristal no sistema e interações entre cristais existentes e embriões quase cristalinos, uma das maiores causas de geração de novos cristais em cristalizadores industriais é a nucleação secundária de contato. O contato, neste caso, pode ser dos cristais existentes entre si, entre os cristais existentes e as paredes ou outras partes do cristalizador, ou ainda entre os cristais e o agitador mecânico.

Contrariamente ao que ocorre na nucleação primária, para a qual supersaturações relativamente altas são necessárias, a nucleação secundária já ocorre em valores de supersaturação de baixos a moderados (BERMINGHAM et al., 2001).

As taxas de nucleação secundária em cristalizadores industriais são normalmente estimadas por relações empíricas, tais como:

$$B = K_b M_T^j N^l \Delta c^b \quad (2.36)$$

onde B é a taxa de nucleação secundária, K_b é a constante da taxa de nucleação secundária, M_T é a concentração da lama (densidade do magma), N é um termo relacionado à intensidade de agitação do sistema e Δc é a supersaturação. Os expoentes j, l e b variam de acordo com as condições de operação.

O nível de supersaturação é um fator de influência na taxa de nucleação secundária porque, com o seu aumento, a microrrugosidade dos cristais e a probabilidade de quebra dos mesmos por colisão aumentam, gerando um grande número de núcleos com maior chance de sobrevivência, devido exatamente ao alto nível de supersaturação.

2.8.4.2 Crescimento de cristais

A rigor, a velocidade de crescimento de uma face do cristal é a de deslocamento na sua direção perpendicular. Porém, na prática, uma velocidade de crescimento do cristal como um todo ($G = dL/dt$) é adotada. A relação entre estas velocidades é dada a seguir:

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{\rho_c k_v}{k_a L^2} \frac{dL^3}{dt} = 3 \frac{k_v}{k_a} \rho_c G = 6 \frac{k_v}{k_a} \rho_c R_{lin} \quad [kg \, m^{-2} \, s^{-1}] \quad (2.37)$$

A nível microscópico, as moléculas do soluto, movendo-se do seio da solução, adsorvem na superfície sólida do cristal e são incorporadas na rede cristalina. O crescimento do cristal pode, então, ser considerado como um processo em duas etapas, que envolve: (1) transferência de massa, tanto por difusão quanto por convecção, do seio da solução para a superfície do cristal, e (2) reação na superfície, pela qual as unidades de crescimento são integradas à rede cristalina. Qualquer uma das duas etapas pode controlar o processo de crescimento como um todo. O perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal é mostrado na Figura 2.4 onde c_b é a concentração no seio da solução (*bulk*), c_i é a concentração na interface cristal-solução e c^* é a concentração de

equilíbrio no sítio de crescimento onde a unidade de crescimento finalmente é incorporada na superfície do cristal. Essa figura é somente para ilustração: as forças motrizes raramente vão ser da mesma magnitude e a queda de concentração ao longo do filme estagnado não é necessariamente linear.

Para compostos muito solúveis, a etapa de integração superficial em geral não é limitante, e a força motriz para difusão se torna $c_b - c^*$, já que $c_i = c^*$. Para solutos pouco solúveis, a integração superficial é o passo limitante, e a força motriz para a integração é $c_b - c^*$, já que $c_i = c_b$. Além da solubilidade, também o tamanho do cristal e o nível de supersaturação têm efeito sobre qual dos dois passos de crescimento é dominante. Para cristais muito pequenos e valores muito baixos de supersaturação a integração superficial é sempre a etapa dominante para o processo de crescimento. Para a maioria dos compostos, entretanto, ambas as etapas devem ser levadas em conta para o cálculo da taxa de crescimento (BERMINGHAM et al., 2001).

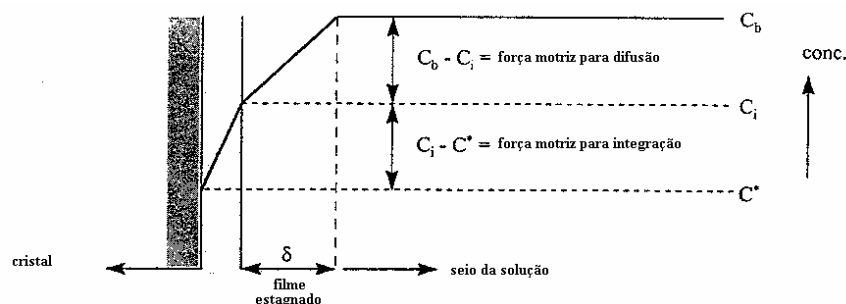


FIGURA 2.4: PERFIL DE CONCENTRAÇÃO PERPENDICULAR À SUPERFÍCIE DO CRISTAL DURANTE O CRESCIMENTO.

2.8.4.2.1 Reação de integração à superfície

A etapa de reação de superfície envolve processos individuais que podem ser diversos e complexos e, portanto, são difíceis de entender. Uma possível inibição da reação de integração à superfície é a adsorção de partículas estranhas ou impurezas na superfície do cristal. As partículas devem então ser dessorvidas ou o crescimento deve ocorrer por cima delas, processos que, às vezes, ocorrem somente a uma alta supersaturação da substância a ser cristalizada. Grandes unidades de integração de substâncias orgânicas, por exemplo, são transportadas

muito vagarosamente por difusão na superfície e devem revolver em torno do sítio de integração até que estejam em posição adequada para integração (MERSMANN, 1995).

Em experimentos para descrever teoricamente o crescimento do cristal, a topologia do cristal deve ser levada em conta, uma vez que uma superfície rugosa pode levar a um crescimento contínuo, o que não é o caso de uma superfície cristalina molecularmente lisa (MERSMANN, 1995).

A etapa de reação de superfície é dividida nos seguintes mecanismos: crescimento espiral, crescimento polinuclear (ambos considerados crescimento liso) e crescimento rugoso:

A) Crescimento espiral

Também conhecido por crescimento BCF (Burton - Cabrera - Frank), aqui o crescimento se dá a supersaturações relativamente baixas e a uma taxa proporcional ao quadrado da supersaturação (MULLIN, 1988). Neste modelo, deslocamentos espirais são responsáveis pelo crescimento. Esses defeitos são normalmente desenvolvidos em cristais durante seu processo de crescimento. Em torno da linha de defeito, o degrau se curva e se forma um monte espiral, porque degraus são sítios preferidos pelas unidades de crescimento para se integrarem à superfície. Depois que uma camada se completa, o deslocamento ainda está presente (BERMINGHAM et al., 2001). A Figura 2.5 ilustra o crescimento espiral.

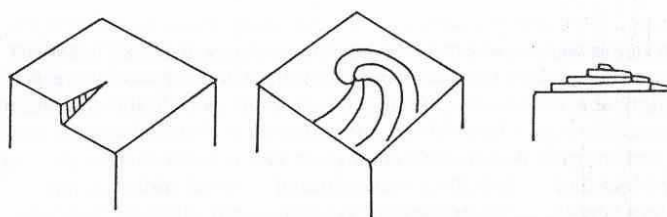


FIGURA 2.5: CRESCIMENTO ESPIRAL.

A expressão para este modelo é (BERMINGHAM et al., 2001):

$$R_{lin} = k_r \sigma^2 \quad (2.38)$$

B) Crescimento polinuclear

Também é conhecido como modelo B+S (*birth and spread*) ou ainda como crescimento "núcleo sobre núcleo" ou "modelo de nucleação bidimensional". Há a formação de núcleos bidimensionais na superfície do cristal, que crescem como ilhas, espalhando-se lateralmente pela superfície do cristal, tal como ilustra a Figura 2.6. Uma ilha pode crescer e cobrir toda a superfície antes que uma nova ilha seja formada no topo desta (modelo mononuclear) ou, o que é mais realístico, ilhas nucleiam em toda a superfície, incluindo as novas camadas ainda incompletas formadas pelas ilhas que se espalham lateralmente (BERMINGHAM et al., 2001). No caso do modelo B+S, o crescimento é relacionado à supersaturação através de uma relação exponencial complexa (MULLIN, 1988).

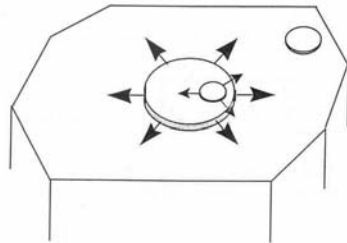


FIGURA 2.6: CRESCIMENTO POLINUCLEAR.

Segundo BERMINGHAM et al. (2001), uma expressão aproximada para o crescimento neste modelo é:

$$R_{lin} = k_r \sigma^{5/6} e^{\frac{B_2 D}{3\sigma}} \quad (2.39)$$

C) Crescimento Rugoso

Em superfícies rugosas, não existem sítios preferidos para o crescimento. As taxas de crescimento dessas faces dependem simplesmente da diferença dos fluxos das unidades de crescimento nos dois sentidos: indo em direção à posição de crescimento e deixando a superfície.

A expressão para este tipo de crescimento é (BERMINGHAM et al., 2001):

$$R_{lin} = k_r \sigma \quad (2.40)$$

A ocorrência de superfícies rugosas no cristal deve ser prevenida pela escolha cuidadosa das condições de operação, a fim de controlarem-se a

supersaturação e a temperatura. Superfícies rugosas sempre afetam negativamente a qualidade dos cristais.

A Figura 2.7 a seguir ilustra a dependência dos diversos tipos de mecanismos com a supersaturação.

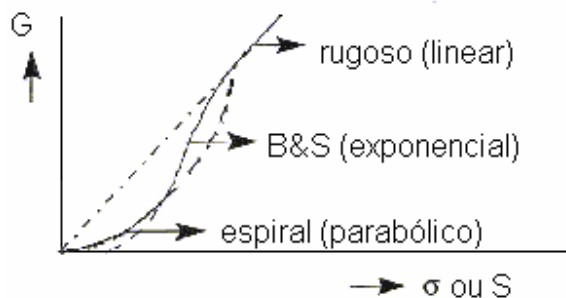


FIGURA 2.7: CURVAS PARA CRESCIMENTO ESPIRAL, POLINUCLEAR (B+S) E RUGOSO (BERMINGHAM, 2001).

Sob condições normais de operação, o mecanismo de crescimento mais encontrado é o espiral (BERMINGHAM et al., 2001).

Como a dependência do crescimento com a supersaturação é bastante diferente nos modelos, a princípio parece possível determinar experimentalmente qual o tipo de mecanismo da taxa de crescimento. No entanto, na prática isto não é possível devido aos muitos erros inerentes às medidas de taxa de crescimento (MULLIN, 1988).

2.8.4.2.2 Transferência de massa por difusão / convecção para a superfície

A força motriz para a transferência de massa é $c_b - c^*$. Outros importantes parâmetros para cálculo da transferência de massa neste regime são a largura δ da camada limite e o coeficiente de difusão D . Mesmo para soluções levemente concentradas, a Lei de Fick pode ser usada e o aumento de massa do cristal é expresso por:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c_b - c^*) \quad (2.41)$$

O coeficiente de transferência de massa $k_d = D/\delta$ é calculado pelo número de Sherwood, $Sh = k_d L/D$. Existem muitas correlações para o cálculo de Sh , tais como:

$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.42)$$

Apenas para soluções altamente concentradas, é necessária uma correção para se levar em conta o transporte convectivo:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_d}{(1-w)} A(c_b - c^*) \quad (2.43)$$

onde w é a fração mássica do soluto.

Assim, para a maioria das soluções:

$$R_{lin} = \frac{k_a k_d}{6k_v \rho_c} c^* \sigma \quad (2.44)$$

Pela Figura 2.7, percebe-se que esta é a máxima taxa de crescimento para um cristal em uma dada supersaturação (BERMINGHAM et al., 2001).

2.8.4.2.3 Crescimento controlado por difusão e integração à superfície

Quando ambos os processos são importantes, uma equação mista se aplica:

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_d (c_b - c_i) \quad \text{difusão} \quad (2.45)$$

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_r (c_i - c^*)^r \quad \text{integração} \quad (2.46)$$

Pelo princípio de conservação de massa, ambos os fluxos devem ser iguais. Para propósitos de engenharia, uma equação simplificada pode ser utilizada (BERMINGHAM et al., 2001):

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_G (c_b - c^*)^g \quad (2.47)$$

em geral $1 \leq g \leq 2$. Apenas para compostos menos solúveis $g \geq 2$.

Em termos de G :

$$G = \frac{k_a K_G}{3k_v \rho_c} (c_b - c^*)^g = \frac{k_a K_G}{3k_v \rho_c} c^* \sigma^g \quad (2.48)$$

ou $G = k_g \sigma^g$

Se a taxa de crescimento do cristal aumenta com a temperatura, é essencial verificar se esse efeito não é devido a um aumento nas constantes da taxa de reação (por exemplo, de acordo com a fórmula de Arrhenius) no sistema puro ou se é devido à dessorção de partículas estranhas no sistema real (MERSMANN, 1995).

Em medidas de taxa de crescimento, a velocidade da solução que passa sobre um cristal fixo é geralmente um parâmetro determinante da taxa de crescimento. Muitas vezes ela é responsável pelo chamado *efeito de crescimento dependente do tamanho*, que pode ser observado em cristalizadores vaso-agitados e de leito fluidizado. A taxa global de crescimento do cristal é calculada em termos de massa depositada por unidade de tempo a uma supersaturação especificada (MULLIN, 1988).

2.8.4.2.4 Crescimento como função do tamanho e dispersão da taxa de crescimento

Em 1929, McCabe mostrou que todos os cristais do mesmo soluto e geometricamente similares crescem a uma mesma taxa de crescimento. No entanto, alguns autores perceberam que algumas substâncias apresentam crescimento dependente do tamanho (MERSMANN, 1995). O crescimento dependente do tamanho dos cristais pode ser resultado da cinética de integração à superfície. Diferentes cristais do mesmo tamanho também podem apresentar diferentes taxas de crescimento por causa, por exemplo, de diferenças na estrutura de superfície ou perfeição. Além do mais, cristais pequenos (< 50 µm) de muitas substâncias crescem muito mais devagar que cristais maiores e alguns não crescem de maneira nenhuma. A habilidade em prever as taxas de crescimento de cristais pequenos é útil na avaliação do desempenho de cristalizadores (MULLIN, 1988).

A literatura contém uma série de equações empíricas e semi-empíricas para descrever o efeito do tamanho do cristal na velocidade de crescimento.

A dispersão da taxa de crescimento descreve a situação na qual nem todos os cristais crescem em taxas idênticas ou constantes, ainda que as condições do cristalizador permaneçam constantes. Uma das possíveis explicações para isso é que os cristais teriam a mesma taxa média de crescimento, porém cristais individuais experimentariam flutuações estocásticas na taxa de crescimento, causando a dispersão (RAWLINGS et al., 1993).

2.8.4.2.5 Crescimento do cristal e os efeitos de calor

O calor de cristalização gerado na interface cristal-solução cria um campo de temperatura nesta área. A supersaturação, que é decisiva para o crescimento do cristal, agora é diferente daquela que foi calculada com base na concentração de equilíbrio. Porém, segundo MERSMANN (1995), o erro nesse cálculo é bastante pequeno quando um cálculo isotérmico de crescimento do cristal é feito para substâncias que cristalizam a partir de soluções aquosas a temperatura ambiente.

2.8.4.3 Aglomeração

A aglomeração é um fenômeno muito encontrado quando se têm altas supersaturações e cristais relativamente pequenos - por exemplo, até 20 μm (BERMINGHAM et al., 2001). A aglomeração ocorre na presença de forças de coesão entre dois ou mais cristais que permanecem juntos por um tempo suficiente para crescer na forma de entidades cristalinas estáveis que os contêm, com propriedades e forma altamente irregulares. A aglomeração é uma etapa importante na cristalização industrial do ácido adípico (DERENZO, 1994).

A maioria das propostas para a cinética de aglomeração se relaciona ao balanço populacional. Ela também é descrita como uma série de pseudo-reações entre "componentes" representados por cristais de granulometria diferente. No entanto, alguns pesquisadores defendem não poder ser a aglomeração

representada por um modelo determinístico, uma vez que essa resulta de interações hidromecânicas estocásticas com partículas formadas por processos estatísticos de crescimento (DERENZO, 1994).

Como já citado, uma equação do balanço de população (PBE) baseada em volume tem a vantagem de poderem-se formular os termos de aglomeração simplesmente com a variável volume, tornando os termos integrais muito mais fáceis e facilitando as correções para assegurar a conservação no processo de aglomeração. Por outro lado, em sistemas em que há crescimento, uma PBE baseada em volume dificulta o cálculo da taxa de crescimento linear.

Na PBE, a contribuição da aglomeração para a taxa de aparecimento é a soma das contribuições de partículas de volume u que se unem a partículas de volume $v-u$ para formar partículas de tamanho entre v e $v+dv$ e é dada pela seguinte integral (BERMINGHAM et al., 2001):

$$B(v) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v-u) n(u) n(v-u) du \quad (2.49)$$

$D(v)$ é a taxa de desaparecimento devido à aglomeração de uma partícula no intervalo de tamanho entre v e $v+dv$ (BERMINGHAM et al., 2001):

$$D(v) = n(v) \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) du \quad (2.50)$$

$\beta(\varepsilon, v)$ é o centro (*kernel*) de aglomeração. Este *kernel* descreve a frequência de aglomeração entre duas partículas de tamanho v e u e inclui todos os subprocessos que levam à formação de um aglomerado estável. A formulação acima é válida apenas para sistemas particulados diluídos. Em sistemas concentrados, a expressão para B e D deve ser dividida pelo número N total de partículas no sistema.

Para expressar as equações acima em termos de comprimento, deve-se utilizar a transformação:

$$n(L) = n(v) \frac{dV}{dL} \quad (2.51)$$

O termo de aparecimento é dado por:

$$B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta[(L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda] n[(L^3 - \lambda^3)^{1/3}] n(\lambda) d\lambda}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \quad (2.52)$$

e o termo de desaparecimento por:

$$D(L) = n(L) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \quad (2.53)$$

MYERSON (1993) traz um diagrama ilustrativo do fluxo de informações que determinam uma cristalização batelada, baseado nas equações de conservação (balanços de população, massa e energia) - o diagrama não traz o mecanismo de aglomeração como um dos mecanismos cinéticos possíveis, mas este apareceria, tal como a nucleação, influenciado pela densidade da suspensão, pela supersaturação e pela intensidade de agitação. O diagrama se encontra na Figura 2.8.

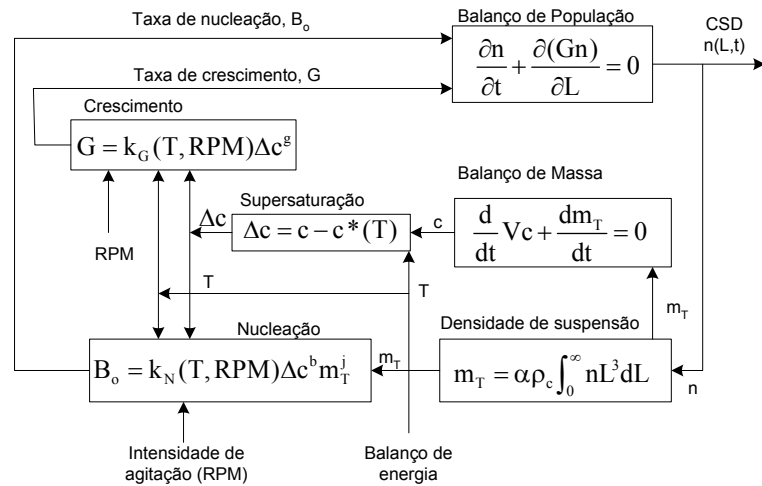


FIGURA 2.8: FLUXOGRAMA DAS INTER-RELAÇÕES DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO EM UM CRISTALIZADOR BATELADA (MYERSON, 1993).

2.9. Métodos para Resolução do Modelo

O modelo (balanços de massa, energia e população) deve ser resolvido rapidamente e de maneira precisa para alcançar os objetivos de estimativa dos parâmetros, de controle e otimização em tempo real. Um *software* padrão para a resolução dos modelos não existe. Cientistas e engenheiros aplicaram uma variedade de métodos numéricos para resolver modelos específicos num estudo caso a caso. No entanto, devem-se utilizar métodos eficientes, uma vez que

algoritmos de controle baseados em modelo devem ser resolvidos em tempo real (RAWLINGS et al., 1993).

O método dos resíduos ponderados pode ser aplicado para resolver equações integro-diferenciais. Nesse método, a função de densidade de população é aproximada por uma combinação linear de funções de base. Os pesos do método são determinados pela substituição da equação total do método no balanço de população para definir um resíduo. A maneira como o resíduo é minimizado determina o tipo de método de resíduos ponderados utilizado. A idéia dos resíduos ponderados é forçar que os resíduos sejam ortogonais a um conjunto escolhido de funções de peso. O tempo computacional para resolução do modelo com a utilização do método de resíduos ponderados é modesto, fazendo com que possa ser considerado para um esquema de controle *on-line* (RAWLINGS et al., 1993).

Um caso particular do método dos resíduos ponderados é o método de colocação, que força os resíduos a serem nulos em pontos L_i selecionados: os chamados pontos de colocação. A escolha destes pontos é de vital importância (RAWLINGS et al., 1993).

Segundo MARCHAL et al. (1988), todos os métodos de resíduos ponderados, quando desenvolvidos para um caso em particular, são muito específicos, além de gerar uma CSD contínua, enquanto os instrumentos de medição de CSD (contadores de partículas) fornecem um histograma. Segundo eles, o modelo se torna muito preciso para um ajuste computacional dos parâmetros cinéticos, isto é, traz muita informação que não é passível de ser aproveitada.

Um método de solução analítica da PBE é através dos momentos da CSD. O Método dos Momentos é equivalente ao método dos resíduos ponderados se as funções de peso escolhidas forem polinômios (RAWLINGS et al., 1993).

Por definição, o momento j é dado por:

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL \quad (2.54)$$

O momento zero (m_0) fornece o número total de cristais no sistema. O primeiro momento (m_1), o qual não tem muita aplicabilidade, fornece o comprimento total, juntando-se todos os cristais do sistema. A área superficial total do sistema é fornecida pela multiplicação do segundo momento, m_2 , pelo fator de forma em área k_a , enquanto o volume total dos cristais, V_T , é equivalente à multiplicação do terceiro momento da distribuição pelo fator de forma em volume, k_v . Por fim, a massa total de cristais nada mais é do que a multiplicação de três fatores: o terceiro momento, a densidade dos cristais e o fator de forma em volume, k_v .

Através do Método dos Momentos, a PBE é transformada em um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Para isso, multiplica-se o balanço de população por L^j e integra-se, fornecendo equações em termos dos momentos (RANDOLPH e LARSON, 1971) :

$$\int_0^{\infty} L^j \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L} (Gn) + D - B \right] \quad (2.55)$$

Ou (considerando crescimento independente do tamanho e que os termos de aparecimento e desaparecimento podem ser expressos em termos médios):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_0}{dt} = B_0 + \bar{B} - \bar{D} \\ \frac{dm_1}{dt} = m_0 G + \bar{B} - \bar{D} \\ \frac{dm_2}{dt} = 2m_1 G + \bar{B} - \bar{D} \\ \frac{dm_3}{dt} = 3m_2 G + \bar{B} - \bar{D} \end{array} \right. \quad (2.56)$$

As EDO's e as expressões para nucleação e crescimento podem ser resolvidas numericamente para fornecer os momentos da CSD como função do tempo. No entanto, para crescimento dependente do tamanho, o tratamento matemático via equações dos momentos se torna mais complicado. Um método de solução inclui o uso dos momentos e um polinômio ortogonal para simular a função de densidade de população (MYERSON, 1993). Outra desvantagem do

Método dos Momentos é a impossibilidade de se recuperar a função de densidade unicamente a partir de seus momentos (MARCHAL et al., 1988)

CHANG e EPSTEIN (1982) utilizaram o Método dos Momentos para otimizar (vide item 2.11) uma cristalização batelada de nitrato de potássio em água, através dos seguintes critérios de otimização: maximização do tamanho médio de partícula, maximização do volume de produto sólido e minimização da variância conjugada com a maximização do tamanho médio em número. Através das transformações de momento, a PBE é modificada para quatro equações diferenciais ordinárias. As taxas de nucleação e crescimento são expressas como função apenas da temperatura e do terceiro momento da CSD. Contrariamente à maioria dos trabalhos publicados, CHANG e EPSTEIN defendem que, para a obtenção do máximo tamanho médio de partícula ao final da batelada, é desejável que se crie uma alta supersaturação nos primeiros estágios da operação e que ela seja baixada no resto do tempo. Uma possível explicação para essa conclusão errônea está na confiabilidade dos valores dos parâmetros, valores estes retirados da literatura, juntamente com as correspondentes expressões cinéticas. Parâmetros mal estimados podem levar a conclusões completamente distorcidas em um cálculo de otimização (MILLER e RAWLINGS, 1994). Como o Método dos Momentos não fornece informações dinâmicas da CSD, o Método das Características (*Method of Characteristics*) é utilizado para tal fim (recuperar o comportamento obedecido pela CSD, ao longo do tempo, em cada caso otimizado). O objetivo do Método das Características, em geral, é resolver uma equação diferencial parcial, pela determinação de curvas no plano x-t que reduzem a EDP a uma equação diferencial ordinária (EDO). Segundo os autores, o Método das Características poderia ser utilizado como um estimador *on-line* da CSD para fins de instrumentação e controle.

Outro método que pode ser utilizado na resolução do modelo é o de elementos finitos. Nos métodos de elementos finitos, a solução é aproximada em subdomínios das variáveis independentes. No caso do balanço de população, a variável tamanho de partícula é subdividida em elementos e a função de densidade de população é aproximada por funções de base em cada elemento

(RAWLINGS et al., 1993). Para a solução da PBE com aglomeração, o método de discretização do eixo de tamanho é essencial.

MARCHAL et al. (1988) introduziram o chamado Método das Classes para resolução da equação do balanço de população aplicável a um caso geral: estado transiente, taxa de crescimento dependente do tamanho, aglomeração e quebra de cristais. No método, a equação do balanço de população é transformada em um sistema de equações diferenciais lineares pela simples discretização arbitrária do intervalo de variação da variável L , o que gera classes granulométricas (C_i). O tamanho dos cristais em cada classe granulométrica é considerado único e assume o valor intermediário no intervalo. O tamanho do núcleo é L_0 . O modelo assume que a função de densidade (em número) possui um valor constante em cada classe granulométrica, sendo o seu valor em L_i a média aritmética da função de densidade em C_i e em C_{i+1} . No seu artigo, MARCHAL et al. utilizam o modelo do filme para avaliar as taxas de crescimento para os diferentes tamanhos de cristal. Os processos de aglomeração são considerados como reações químicas entre as espécies nas diversas classes. A taxa de aglomeração por classe tem sua expressão final baseada em uma taxa intrínseca, $r(l)$, função do número de colisões por unidade de tempo por unidade de volume e da supersaturação. O método desenvolvido foi aplicado à cristalização semibatelada de ácido adípico. O sistema de equações diferenciais foi resolvido por Runge-Kutta de 4ª ordem. Foram considerados mecanismos de nucleação (primária e secundária), crescimento dependente do tamanho e aglomeração. A simulação evidencia o forte efeito da aglomeração. O método desenvolvido é útil para comparação com dados granulométricos experimentais, especialmente para a determinação computacional dos parâmetros cinéticos de cristalização a partir destes.

DAVID et al. (1991a) propuseram uma expressão para a taxa intrínseca de aglomeração $r(l)$ do ácido adípico durante a cristalização, baseados em considerações fenomenológicas e de mecânica dos fluidos, e que leva em conta a concentração de partículas, a supersaturação, a dissipação de potência por unidade de massa, o tamanho do cristizador e dos cristais em si. A formulação é adaptada para uso com o Método das Classes. Segundo DAVID et al. (1991a), a probabilidade de dois cristais se aglomerarem depende da probabilidade $P1$ de

encontro dos cristais e da probabilidade P_2 de aderência. Eles fazem uma distinção entre o regime de crescimento químico, para o qual apenas a supersaturação e a temperatura têm influência, e o regime de crescimento difusional, para o qual o tamanho do aglomerado também tem influência. Os resultados da simulação do modelo mostram que o tamanho do cristal tem forte influência na taxa de aglomeração: a probabilidade de aglomeração de um cristal grande com um pequeno é muito maior do que a de dois cristais do mesmo tamanho. Cristais pequenos não se aglomeram e até os cristais maiores não os capturam com facilidade. A aglomeração de partículas muito grandes é favorecida pelo baixo nível de dissipação de energia. Resultados experimentais mostraram que a aglomeração quase não sofre influência da velocidade de agitação.

Unindo os desenvolvimentos destes dois trabalhos (MARCHAL et al., 1988 e DAVID et al., 1991a), DAVID et al. (1991b) modelaram a cristalização do ácido adípico, incluindo os mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração. Diversos experimentos de cristalização foram conduzidos em um cristalizador isotérmico (isto é, uma vez atingido o limite da zona metaestável, a temperatura era mantida constante) semibatelada. A condutividade da suspensão foi monitorada e um contador de partículas foi usado para determinar a CSD. O ajuste de parâmetros foi feito sucessivamente através da minimização de uma função objetivo, que comparou os dados medidos com os obtidos via modelo. Após determinação dos parâmetros, o modelo foi validado em um cristalizador contínuo. Porém é válido ressaltar que, segundo MILLER e RAWLINGS (1994), a qualidade dos parâmetros ajustados através de uma operação isotérmica é baixa, devido à pequena faixa de variação das medidas.

A cristalização isotérmica do ácido adípico também foi utilizada por MONNIER et al. (1996 e 1997) para modelagem do processo. No entanto, o principal objetivo deste trabalho foi propor um método calorimétrico para funcionar como sensor indireto da supersaturação. Ao se assumir que o calor de cristalização é constante, a massa de sólido cristalizado pode ser encontrada através dos perfis medidos da potência instantânea de reação e, assim, a supersaturação relativa pode ser estimada. Os dados de calorimetria e de medidas da CSD foram utilizados para ajuste dos modelos cinéticos e de balanço

de população. Novamente, o Método das Classes foi utilizado para resolução do balanço de população.

A utilização do Método das Classes para tratamento de dados experimentais com o objetivo de modelagem do processo de cristalização também foi feita por DAVID et al. (1996). No entanto, desta vez o produto utilizado foi o perborato de sódio tetrahidratado e o cristalizador foi operado em modo batelada. Assumiram-se cristalização sem quebra, mistura perfeita, volume constante de suspensão e taxa de crescimento independente do tamanho do cristal. Foram considerados os fenômenos de nucleação primária, secundária, crescimento e aglomeração (tal como formulado por DAVID et al., 1991a). Os parâmetros foram ajustados por minimização de uma função objetivo apropriada.

HOUNSLOW et al. (1988) propõem uma discretização em uma progressão geométrica do eixo de tamanho (comprimento), sendo $\sqrt[3]{2}$ a razão da progressão (em termos de volume como unidade de tamanho, esta progressão corresponde a $v_{i+1}/v_i = 2$), pois permite o cálculo das integrais complicadas para a aglomeração (aparecimento e desaparecimento) com uma simples soma. Eles consideram que partículas de diferentes tamanhos existem em grupos e interagem coletivamente com partículas em outros grupos. A técnica numérica desenvolvida é testada para a simulação da formação de pedra de rim *in vitro*. O crescimento, neste caso, é considerado como independente do tamanho e a agregação tem papel importante no processo. Para sistemas com aglomeração e sem crescimento, essa aproximação dá resultados muito bons. No entanto, surgem problemas quando no sistema também existe crescimento. Uma desvantagem do método de discretização de HOUNSLOW et al. é o desvio nos momentos mais altos, quando o crescimento não pode ser negligenciado. Também, a escala geométrica permite baixas resoluções no limite mais alto da distribuição.

O método de discretização desenvolvido por HOUNSLOW et al. (1988) foi estendido por LITSTER et al. (1995) de forma a permitir uma discretização ajustável de forma $v_{i+1}/v_i = 2^{1/q}$, sendo $q \geq 1$ e inteiro. A discretização é testada para crescimento e agregação, tanto em modo batelada quanto contínuo, e mantém as vantagens do trabalho original de HOUNSLOW et al., além de prever

corretamente os momentos zero (número) e terceiro (volume) da CSD. A precisão da solução numérica aumenta com o valor de q (discretização mais estreita). No entanto, quanto mais estreita a discretização, maior o tempo computacional necessário para resolução do balanço populacional. Os autores sugerem que seja feita uma ponderação entre os fatores precisão e tempo computacional, de modo que se decida entre $q = 3$ e $q = 4$.

KUMAR e RAMKRISHNA (1996) propõem um novo método de discretização para resolução da equação do balanço de população. Nessa técnica, o tamanho de partícula é representado pelo seu volume. A técnica de discretização divide o intervalo total de tamanho de partícula em seções e um volume representativo da população (*pivot*) em cada seção é escolhido. A escala em que a variável tamanho de partícula é dividida é arbitrária, podendo ser estreita em certas regiões e mais espaçada em outras. Eventos entre partículas que levam à formação de outros tamanhos de partículas, que não tamanhos representativos, são incorporados no conjunto de equações discretizadas, de forma que as propriedades correspondendo a dois momentos de interesse são preservadas com exatidão. Em um segundo trabalho, KUMAR e RAMKRISHNA (1997) combinam a técnica de discretização por eles desenvolvida com o Método das Características para aplicação em processos onde ocorrem crescimento, nucleação e agregação de partículas. Os limites de escala se movem com a velocidade de crescimento das partículas que o intervalo correspondente representa. Assim, na ausência de nucleação e agregação, o número total de partículas em um intervalo de tamanho, cujos limites se movem conforme as partículas crescem, não se altera com o tempo. O fato de os limites de escala se moverem cria um problema quando há nucleação no sistema, pois o núcleo em dado momento se torna menor que o menor tamanho de partícula representado na escala. Esse problema é solucionado pela adição de novos intervalos, um por vez, com população zero na extremidade de menor tamanho em intervalos regulares. Isto torna a técnica pesada computacionalmente, uma vez que o número de equações que devem ser resolvidas aumenta muito rápido. A efetividade do método é então recuperada pela conversão de uma escala estreita em uma larga à medida que as classes se movem para tamanhos maiores. Vários testes são feitos, combinando os diversos

mecanismos possivelmente envolvidos, e as respostas são comparadas com a solução analítica (possível para os casos estudados), indicando concordância.

2.10. Estimativa dos parâmetros

Podem-se determinar as ordens das taxas de nucleação e crescimento com relação à supersaturação através da medida da CSD em estado estacionário com diferentes condições de operação em cristalizadores operados continuamente. As maiores fontes de erro desse método são as incertezas na determinação da CSD a partir de dados de peneira, além da extrapolação da CSD para $L=0$ (método gráfico). Além do mais, o sistema deve alcançar o estado estacionário antes que a CSD seja medida. Isto pode demandar tempo, especialmente se se obtêm dados suficientes para assegurar confiança estatística aos parâmetros, o que não é possível para produtores de finos e especialidades, devido à falta de material suficiente para se executar experimentos contínuos. Muitas vezes, também, é difícil alcançar-se o verdadeiro estado estacionário. O método de obtenção de dados no estado estacionário ainda apresenta outra desvantagem: ele não aproveita nenhuma informação dinâmica. A aplicação deste método ainda é dificultada se o processo envolve fenômenos dependentes do tamanho, como crescimento, aglomeração e quebra (DAVID et al., 1991b). A estimativa de parâmetros baseada em cristalização batelada, que é transiente por natureza, é, então, uma atraente alternativa. Nesta, uma grande variedade de variáveis operacionais pode ser estudada em um intervalo de tempo relativamente curto e um cristizador batelada pode ser operado com sucesso com mínimo investimento. A estimativa não linear de parâmetros é um problema desafiador, mas esquemas de otimização provêm um tratamento intuitivo geral e que não requerem simplificação do modelo. O limite de incerteza não é reportado na maioria dos estudos de estimativa dos parâmetros de cristalização, o que leva a dúvidas quanto à validade dos valores dos parâmetros (RAWLINGS et al., 1993).

Para a estimativa dos parâmetros através de uma batelada postulada como um problema de otimização, tem-se como variáveis operacionais o perfil transiente de resfriamento e as condições iniciais do experimento (concentração e

CSD iniciais). As medidas que devem ser tomadas são as de concentração e da CSD. Escolhe-se, então, uma função objetivo que mede o quanto, dado um conjunto de valores para os parâmetros, a solução do modelo prevê os dados experimentais. Uma escolha comum para a função objetivo é a função de mínimos quadrados ponderados, porque ela não necessita de considerações acerca da estrutura de erro dos dados experimentais. Uma outra escolha possível é a função de máxima verossimilhança. Nesse método, os parâmetros são determinados de modo a maximizar a probabilidade de um dado conjunto de dados ser obtido (RAWLINGS et al., 1993).

Sendo a função objetivo os mínimos quadrados ponderados ou a máxima verossimilhança, os valores ótimos dos parâmetros são encontrados pela resolução do problema de otimização não linear:

$$\min_{\theta} \Phi(y(t), \hat{y}(t); \theta) \quad (2.57)$$

sujeito às restrições dos balanços de massa, energia e população, à condição de contorno, à condição inicial e aos modelos cinéticos de nucleação e crescimento (RAWLINGS et al., 1993).

O terceiro momento é a única informação da fase sólida que pode ser derivada a partir de medidas de concentração: provavelmente esta medida apenas é insuficiente para determinação independente de todos os parâmetros cinéticos. Se os parâmetros são estimados apenas com medidas de concentração, estes não são nada confiáveis, uma vez que muitas CSD diferentes ao longo do tempo podem retirar o soluto da fase contínua e produzir curvas aproximadamente idênticas de concentração ao longo do tempo. A medida de transmitância, que traz informações da CSD, reduz consideravelmente a incerteza dos parâmetros (RAWLINGS et al., 1993).

DERENZO (1994) estudou a recristalização do ácido adípico em processo batelada, visando ao levantamento de parâmetros cinéticos. Para determinação desses parâmetros, este autor utilizou o chamado Método NÝVLT, o qual considera apenas as principais cinéticas envolvidas no processo de cristalização (não considera, por exemplo, a aglomeração). No Método NÝVLT, baseado na

distribuição acumulada de partículas, as cinéticas são tratadas em conjunto pela determinação da constante do sistema (B_N). Os parâmetros são posteriormente separados, determinando-se o expoente da nucleação. O Método NÝVLT fornece valores médios dos parâmetros, pois trata-se de um método integral.

2.11. Controle e otimização - cristalização batelada por resfriamento

Em um processo de cristalização por resfriamento sem controle, a nucleação e o crescimento ocorrem desgovernadamente. A CSD do produto final é dependente do perfil de supersaturação criado durante o ciclo da batelada, de modo que a taxa de resfriamento é de suma importância (MULLIN, 1993). A Figura 2.9A mostra o efeito de resfriamento rápido em uma solução não semeada (MULLIN, 1988). A solução é resfriada com concentração constante até que o limite da zona metaestável seja atingido, quando ocorre nucleação. A temperatura aumenta um pouco devido ao calor latente de cristalização, mas o resfriamento continua e mais nucleação ocorre.

Na Figura 2.9B, tem-se um resfriamento lento em uma solução semeada, que tem sua temperatura e composição controladas dentro da zona metaestável durante o ciclo de resfriamento. O crescimento dos cristais ocorre a uma taxa controlada apenas nas sementes adicionadas; nucleação espontânea é evitada porque o sistema nunca se torna lábil (MULLIN, 1988). O cálculo do perfil de temperatura ótimo é complexo (vide item 2.11.2).

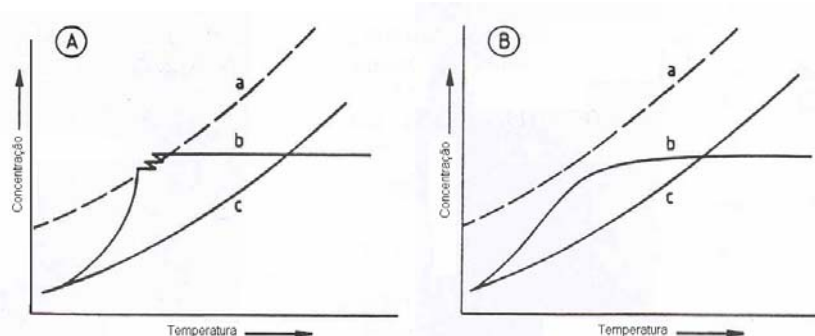


FIGURA 2.9: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO E DA SEMEADURA EM UM PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO (MULLIN, 1988)

A) RESFRIAMENTO RÁPIDO E SOLUÇÃO NÃO SEMEADA

B) RESFRIAMENTO LENTO E SOLUÇÃO SEMEADA

Se resfriamento natural é empregado, passando-se refrigerante através da jaqueta com vazão e temperatura de entrada constantes, a temperatura no cristalizador cai exponencialmente, como mostrado na Figura 2.10. Nesse caso, a supersaturação aumenta muito rápido no início e existem picos nos quais ocorre nucleação, pois se atinge o limite da zona metaestável. O resultado desse tipo de operação são cristais pequenos com uma larga CSD (MULLIN, 1993).

Uma melhora significativa no desempenho do processo pode ser conseguida se o pico de supersaturação é eliminado. Isto pode ser feito trabalhando-se em um nível de supersaturação no qual a taxa de nucleação primária seja desprezível e mantendo a supersaturação dentro do limite da zona metaestável durante todo o ciclo da batelada. Este tipo de operação, chamado de resfriamento programado (ou controlado) requer que a curva de resfriamento caia lentamente em estágios iniciais e mais rapidamente no final (MULLIN, 1993).

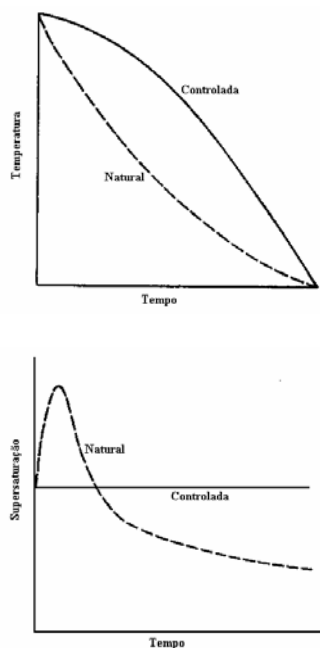


FIGURA 2.10: RESFRIAMENTO NATURAL E CONTROLADO EM UMA CRISTALIZAÇÃO BATELADA (PERFIS DE TEMPERATURA E SUPERSATURAÇÃO).

Segundo BERMINGHAM et al. (2001), pequenas variações de um ciclo de batelada a outro com supersaturações baixas (tempos de cristalização longos) resultam em pequenas variações no tamanho médio dos cristais, pois a velocidade de crescimento predomina sobre a de nucleação. Já pequenas variações na supersaturação em faixas mais elevadas podem levar à inversão da

cinética dominante, resultando numa grande variabilidade no tamanho final dos cristais. Se o cristalizador for operado com supersaturação elevada, além da possibilidade de uma grande geração de novas partículas, haverá um rápido crescimento dos cristais, podendo com isso ocorrer a formação de inclusões fluidas, comprometendo a qualidade do produto em relação a sua pureza.

A dissolução de finos não é uma prática comum na indústria para cristalizadores batelada. No entanto, tem sido usada por pesquisadores acadêmicos para melhorar a CSD do produto tanto em malha aberta quanto com configuração de controle *feedback* (MERSMANN, 1995). A dissolução de finos seria uma alternativa à sementeira: o cristalizador é resfriado até que nucleação espontânea ocorra. Neste ponto, a temperatura da solução é mantida constante, um sistema de classificação de finos é utilizado e um trocador de calor externo é usado para reduzir o número de núcleos a um nível aceitável.

2.11.1 O Controle

Qualquer tentativa de controle deve ser direcionada para gerar e manter uma supersaturação leve e homogênea no seio do magma cristalizante, tanto em nível local quanto médio. Em cristalizadores industriais, isso é conseguido pela melhora do projeto dos cristalizadores e pelo controle de algumas variáveis de processo (variáveis dinâmicas) facilmente mensuráveis. São as variáveis de projeto do equipamento que determinam muitas das interações entre as variáveis dinâmicas e amplitude dentro da qual estas variáveis podem ser manipuladas (MYERSON, 1993). Melhora na qualidade do produto pode ser assegurada se forem empregados algoritmos de controle avançado que incorporem sensores mais sofisticados para medidas *on-line* ou inferências de propriedades do produto, tal como CSD (MERSMANN, 1995).

O controle em cristalizadores batelada operados por resfriamento é conseguido de diversas maneiras, incluindo: melhora da agitação tanto em macroescala quanto em nível molecular, resfriamento ótimo para gerar supersaturação constante, sementeira com cristais com CSD estreita e dissolução de finos.

Uma boa agitação pode ser conseguida pela melhor configuração do cristizador, por exemplo, através da introdução de chicanas, melhora da taxa de agitação e uso de impelidores de alta eficiência. O conseqüente aumento da taxa de nucleação secundária devido ao alto cisalhamento é menor do que o aumento na nucleação espontânea em conseqüência da agitação insuficiente em regiões de alta supersaturação.

As principais variáveis que devem ser controladas na cristalização são a supersaturação da solução, a área superficial do cristal disponível para crescimento e a taxa de nucleação (MYERSON, 1993).

Para qualquer processo, a falta de medidas precisas do processo limita o sucesso de uma implementação de controle e identificação do modelo. Fundamentalmente são necessárias medidas de concentração e da CSD durante a dinâmica do processo para estimativa de parâmetros e problemas de controle (vide itens 2.7 e 2.10).

A maioria dos estudos de controle de processo feitos até hoje com cristizadores batelada lida com 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. Um estudo procurou encontrar a curva de resfriamento que maximize o tamanho final dos cristais originalmente usados na semeadura. O resultado mostrou que a temperatura deve decrescer lentamente nos primeiros estágios e depois rapidamente no final da batelada, exatamente o oposto do comportamento tido pelo resfriamento natural (RAWLINGS et al., 1993).

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 cristizador através de controladores de baixo nível como controle supervisorio. Isto é, as trajetórias

ótimas são enviadas como *set-points* para os controladores de vazão e temperatura para forçar o cristalizador a seguir as trajetórias ótimas.

O algoritmo de controle é a parte do sistema de controle que usa as medidas disponíveis e o nível de entendimento do processo para determinar a melhor maneira de influenciar o processo através das variáveis manipuladas disponíveis para atingir os objetivos necessários.

No controle *feedback*, a variável controlada é medida e comparada ao *set-point*, gerando um sinal de erro, que é usado pelo controlador no cálculo da ação corretiva apropriada na variável manipulada. A variável manipulada influencia a variável controlada através da dinâmica de processo. A vantagem do controle *feedback* é que a ação corretiva é tomada independentemente da origem da perturbação. Por outro lado, sua principal desvantagem é que nenhuma ação é tomada até que a variável controlada se desvie do *set-point*. O controle *feedback* pode causar oscilações em sistemas em malha fechada. Uma resposta de malha fechada instável ou excessivamente oscilatória pode usualmente ser eliminada pelo ajuste apropriado dos parâmetros do controlador.

Uma melhora na resposta dinâmica pode ser conseguida através de um controle cascata, uma vez que este esquema utiliza um controlador secundário, com uma medida secundária, para reconhecer perturbações e ajustar a variável manipulada antes que a variável controlada primária seja afetada. No ajuste de um sistema com controle em cascata, o controlador escravo é ajustado primeiro, com o controlador principal em manual (MYERSON, 1993).

No processo de cristalização, algumas técnicas de análise da CSD e medida de concentração envolvem significativos tempos de atraso. A presença de tempos de atraso em um processo limita severamente o desempenho de um sistema de controle *feedback* convencional. Para melhorar o desempenho de sistemas com tempo de atraso, foram desenvolvidos algoritmos de controle especiais que provêem uma compensação do tempo de atraso.

Se o sistema exibe uma resposta dinâmica lenta e perturbações ocorrem freqüentemente, pode ser vantajoso o uso de um controle *feedforward* com o controle *feedback*. No controle *feedforward*, a perturbação primária é medida por

um sensor e a variável manipulada é ajustada de modo que, idealmente, a variável controlada não se altere. O controle *feedforward* exige o desenvolvimento de modelos que capturem os efeitos da variável manipulada e da perturbação na variável controlada. Como modelos são sempre aproximados e nem todas as perturbações são mensuráveis, é prática comum utilizar o controle *feedforward* conjuntamente com controle *feedback* (MYERSON, 1993).

Muitos processos contêm muitas variáveis manipuladas e controladas. São os chamados processos multivariáveis (MIMO). Em muitas aplicações, pode-se tratar um processo multivariável com um conjunto de controladores de malhas simples, conjugando entradas e saídas da maneira mais favorável. No entanto, a presença de fortes interações dificulta o tratamento do sistema desta forma. Há muitas técnicas de controle multivariável, como o controle ótimo, que provê uma estrutura de como lidar com as interações entre as várias entradas e saídas. Os métodos de controle ótimo também permitem lidar diretamente com dinâmicas não lineares de sistemas (MYERSON, 1993).

Segundo SHEN et al. (1999), devido à alta não linearidade do processo de cristalização batelada e à necessidade de se seguir uma trajetória de *set-point* pré-determinada (otimização do perfil de temperatura), o controlador PI (proporcional-integral) convencional não apresenta bom desempenho. Em seu trabalho, eles fazem um estudo comparativo de algoritmos de controle baseados em modelo: GLC (controle linearizante global), GMC (controle de modelo genérico) e MMPC (controle preditivo baseado em multi-modelo). O GLC permite a linearização de um conjunto de entradas e saídas do sistema não linear e a linearização é independente do ponto de operação. No GMC, o modelo do processo aparece diretamente no algoritmo de controle, evitando a necessidade de linearização local ao longo da trajetória ótima de temperatura. O MMPC é uma variante da técnica de controle preditivo baseado em modelo e que, no estudo, apresenta desempenho muito superior comparada à dos anteriormente citados, e os três controles baseados em modelo apresentam desempenho superior ao controlador PI. O caso de estudo é a cristalização de nitrato de potássio. Os estudos de simulação para a política de resfriamento ótima (otimização **off-line**) indicam que, durante os 100 primeiros minutos da batelada, a temperatura do

cristalizador deve decair lentamente, para manter a supersaturação a um nível baixo e constante. Nos últimos 60 minutos, a temperatura do cristalizador deve cair rapidamente para garantir o rendimento necessário ao processo de cristalização. O desempenho do controlador PI é extremamente ruim nestes últimos 60 minutos, devido às altas não linearidades. Os autores simulam ainda o desempenho dos controladores no caso de perturbações, como aumento da carga inicial a ser cristalizada e variação no coeficiente global de troca térmica (o que poderia ocorrer no caso de incrustações, por exemplo).

2.11.2 Controle Ótimo em Malha Aberta

Após a identificação do modelo, a política de controle ótimo em malha aberta pode ser determinada pela resolução de um problema de otimização. A determinação do perfil de temperatura ótimo em alguma condição pode ser expressa por:

$$\min_T \Phi[\mathbf{T}, \mathbf{x}(t)] \quad (2.58)$$

sujeito às restrições das expressões das cinéticas de crescimento, nucleação, aglomeração e quebra (quando houver), à condição de contorno, às condições iniciais, ao balanço de massa, ao balanço populacional e a:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_u &\geq \begin{Bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{A}\mathbf{T} \end{Bmatrix} \geq \mathbf{b}_l \\ \mathbf{g}(\mathbf{T}) &\geq \mathbf{0} \end{aligned} \quad (2.59)$$

onde $\mathbf{x}(t)$ é um vetor dos estados do sistema, $\mathbf{A}$ é uma matriz de constantes, $\mathbf{g}(\mathbf{T})$ é um vetor de restrições não lineares suaves e $\mathbf{T}$ é um vetor de valores de temperatura em n pontos igualmente espaçados no tempo entre $t=0$ e $t=t_f$.

Uma política de controle em malha aberta só é efetiva se o modelo pode prever com precisão o comportamento da planta e se não há perturbações externas muito grandes.

Para efeitos de controle, pode-se desejar suprimir a nucleação de novos cristais e permitir o crescimento das sementes já existentes. Assim a função objetivo para minimização pode ser definida como (RAWLINGS et al., 1992):

$$\Phi = \frac{\int_0^{\infty} n_n(L) L^3 dL}{\int_0^{\infty} n_s(L) L^3 dL} \quad (2.60)$$

onde n_n é a CSD de cristal nucleado e n_s é a CSD a partir das sementes.

LANG et al. (1999), chamam a atenção para o fato de que trabalhos anteriores assumem que a taxa de variação da temperatura numa operação batelada operada por resfriamento é sempre menor ou igual a zero. No entanto, na prática industrial, a temperatura do meio refrigerante tem restrições, tanto do ponto de vista de capacidade de produção da utilidade (fluido refrigerante), quanto no sentido de evitarem-se incrustações excessivas (a temperatura do fluido refrigerante não pode ser tão baixa). Além do mais, o calor de cristalização pode provocar na verdade um aumento da temperatura, de modo que uma taxa positiva de variação da temperatura deve também ser considerada. Eles trabalharam com a otimização dinâmica de uma cristalização batelada a partir de um fundido para minimizar a nucleação com o intuito de obter cristais maiores. O problema de programação não-linear resultante foi resolvido através de programação quadrática sucessiva (SQP), uma metodologia que permite incorporações de restrições para a temperatura de resfriamento e a resolução do problema de forma eficiente.

MILLER e RAWLINGS (1994) modelaram a cristalização em batelada levemente semeada de nitrato de potássio em água através do Método dos Momentos, pois a taxa de crescimento foi considerada independente do tamanho de partícula. O controle ótimo em malha aberta foi postulado como um problema de programação não-linear, objetivando a seguinte minimização:

$$\begin{aligned} & \min_{\mathbf{T}} \Phi[\mathbf{T}, \mathbf{x}(t_f); \theta] \\ & \text{sujeita às restrições :} \\ & \text{modelo do cristalizador} \\ & \mathbf{b}_l \leq \mathbf{A}\mathbf{T} \leq \mathbf{b}_u \\ & \mathbf{h}(\mathbf{x}(t_i)) = \mathbf{0} \quad i = 1, \dots, m \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}(t_i)) \geq \mathbf{0} \quad i = 1, \dots, m \end{aligned} \quad (2.61)$$

onde t_i é um dos m pontos no tempo da batelada, A é uma matriz constante com n colunas e T é um vetor com valores de temperatura em n pontos no tempo entre $t=0$ e $t=t_f$. A programação quadrática sucessiva foi utilizada para resolução do problema. A imposição de restrições no tempo final da batelada, tal como rendimento, é muitas vezes necessária para não se obterem soluções triviais e desnecessárias. Outro tipo de restrição se refere às entradas, devido a limitações de equipamento, por exemplo. Por último, existem as restrições de caminho, isto é, de estados do cristalizador durante o decorrer de uma batelada. No entanto, lidar com este tipo de restrição não é usual. A função objetivo utilizada nesse trabalho para a minimização foi a razão entre a massa final de cristal nucleado e a massa final de cristal semeado (m_n/m_s), com o objetivo de melhorar a permeabilidade e eficiência de filtração em processamento posterior. A restrição utilizada foi de rendimento mínimo. A política de resfriamento ótima demandou uma diminuição bastante rápida da temperatura no final da batelada. No entanto, por restrições físicas e de incrustação, esta taxa de resfriamento não seria possível de praticar. Nova restrição foi imposta para limitar a taxa de resfriamento em $0,1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, além de limitar a supersaturação.

No trabalho de MATTHEWS et al. (1996), os resultados teóricos (modelados computacionalmente) obtidos para o perfil ótimo foram testados na prática. Como usualmente é impossível se medir m_n/m_s experimentalmente, o efeito dos perfis de temperatura no produto (nitrato de potássio) é demonstrado pela comparação dos tamanhos médio em peso dos cristais obtidos por cristalização a partir de resfriamento natural, linear e de trajetória ótima (resultados de peneira). Os resultados mostram um tamanho consideravelmente maior para o caso do perfil ótimo de resfriamento, principalmente se comparado ao tamanho médio obtido a partir de resfriamento natural. Neste trabalho, MATTHEWS et al. ainda modelam e otimizam a cristalização batelada por resfriamento de um fotoquímico orgânico em heptano. A função objetivo utilizada foi a mesma, também com a restrição de taxa de resfriamento limitar-se a $0,1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. No entanto, não foi exposta nenhuma restrição à supersaturação, devido à característica do sistema fotoquímico - heptano, que exige altas forças motrizes para que ocorra a cristalização.

Num trabalho posterior, MATTHEWS e RAWLINGS (1998) verificaram experimentalmente a melhora nas propriedades de filtração do fotoquímico obtido através da cristalização via resfriamento com perfil otimizado de temperatura. Os experimentos de filtração suportam a real melhora desta operação unitária através de medidas da resistência específica média ao fluxo na torta.

2.12. Conclusões

Neste capítulo, os fundamentos teóricos da cristalização foram abordados. Os trabalhos publicados na literatura apontam para um ainda vasto campo de pesquisa na área de cristalização, com sua modelagem e controle de processo.

No próximo capítulo será apresentada a modelagem desenvolvida para o processo de cristalização do ácido adípico, bem como o programa computacional desenvolvido, juntamente com seu algoritmo (estrutura básica).

Capítulo 3 - Programa – Modelagem da Cristalização, Construção e Funcionamento

Neste capítulo é apresentado o programa computacional desenvolvido para modelagem, simulação e posterior otimização da operação de cristalização. A linguagem utilizada na construção do programa é o Fortran 90.

3.1 O Programa e o Modelo

Para resolução do modelo, escolheu-se utilizar o chamado Método das Classes (vide item 2.9), desenvolvido por MARCHAL et al. (1988) por ser um método bastante utilizado na literatura e de comprovada eficácia. 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 é modelado seguindo DAVID et al. (1991a).

O funcionamento do programa pode ser resumido em linhas gerais da seguinte forma:

- Leitura dos dados de inicialização do programa – dados de dimensionamento do cristalizador (diâmetro do tanque, do impelidor, velocidade de rotação do impelidor, volume inicial de solução, área de troca térmica); dados referentes ao analisador de partículas (fatores de forma em área e em volume); dados do ácido adípico e da solução (tais como peso molecular, densidade, etc.); dados necessários para execução do programa (como tempo da batelada, nº total de classes granulométricas, o tamanho do passo de tempo utilizado, etc.); os parâmetros cinéticos do modelo; os extremos dos intervalos das classes granulométricas e a semente;
- Contagem do tempo de batelada até o tempo máximo com resolução, a cada tempo, dos balanços de massa, população (com cômputo das taxas dos mecanismos de nucleação, crescimento por classe e aglomeração por classe) e energia;

- Geração, findo o tempo da batelada, de arquivos de saída contendo: as densidades populacionais no tempo final (em valores absolutos e em percentuais – em massa e em número – para cada classe); os perfis de supersaturação, concentração de sólidos e das taxas de nucleação ao longo do tempo da batelada, além de arquivo registrando o caminho percorrido pela operação da batelada (concentrações de ácido adípico e temperatura da solução ao longo do tempo da batelada).

A figura a seguir expressa a estrutura básica do programa delineada acima.

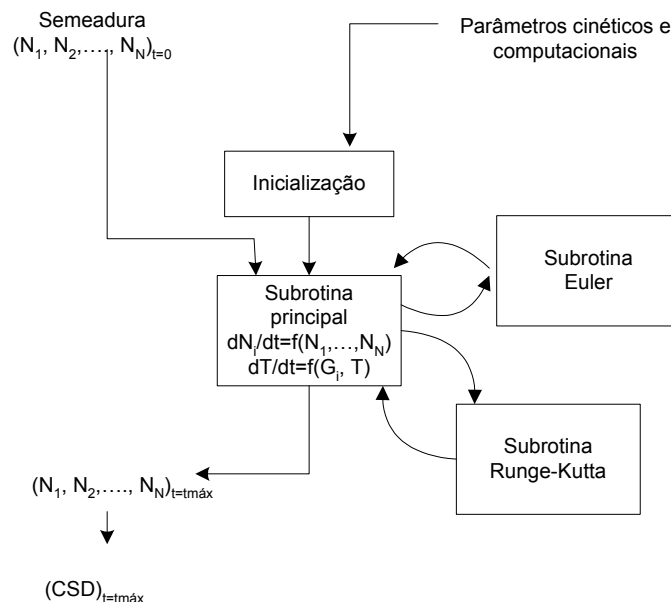


FIGURA 3.1: ESTRUTURA BÁSICA DO PROGRAMA DESENVOLVIDO – MODELAGEM COMPLETA DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

Em tela, o programa fornece, ao final dos cálculos, as seguintes informações:

- massa de ácido adípico inicialmente presente no volume inicial de solução;
- massa cristalizada de ácido adípico obtida ao final da batelada;
- número de moles obtidos com a cristalização;

- massa de sementes de ácido adípico adicionadas;
- tamanho médio ($\bar{L}_{num}$), desvio padrão da distribuição e coeficiente de variação (CV) desta distribuição ao final da batelada, para distribuição granulométrica em número de partículas por classe;
- tamanho médio ($\bar{L}_{mass}$), desvio padrão da distribuição e coeficiente de variação (CV) desta distribuição ao final da batelada, para distribuição granulométrica em massa de partículas por classe.

Uma breve descrição das principais características do Método das Classes e das expressões para os diversos mecanismos de cristalização é feita a seguir.

No Método das Classes, os tamanhos de partícula são definidos como sendo $L_0, L_1, \dots, L_N$, sendo L_0 o tamanho do núcleo e L_N o tamanho dos maiores cristais. Esses tamanhos de partícula determinam a existência de N classes C_i , cujas larguras são determinadas por $\Delta C_i = L_i - L_{i-1}$, sendo $S_i = (L_{i-1} + L_i)/2$ o tamanho característico da classe C_i . A Figura 3.2 ilustra as divisões das classes.

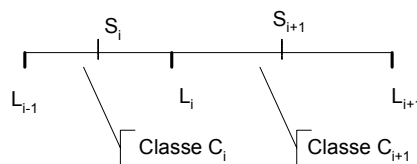


FIGURA 3.2: DIVISÃO DAS CLASSES
NO MÉTODO DAS CLASSES

O número de classes granulométricas e o tamanho característico em cada classe é arbitrário. Porém, o usual é que eles sejam definidos de acordo com o método de medição da granulometria utilizado no processo de cristalização.

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:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_1}{dt} + \frac{1}{V_{susp}} \frac{dV_T}{dt} N_1 + \frac{Q_s N_1 - Q_e N_{1e}}{V_T} + \frac{G(L_1)}{2\Delta C_2} N_2 + \frac{G(L_1)}{2\Delta C_1} N_1 = r_N + R_{A,1} - R_{B,1} \\ \frac{dN_i}{dt} + \frac{1}{V_{susp}} \frac{dV_T}{dt} N_i + \frac{Q_s N_i - Q_e N_{ie}}{V_T} + \frac{G(L_i)}{2\Delta C_{i+1}} N_{i+1} + \frac{G(L_i) - G(L_{i-1})}{2\Delta C_i} N_i \\ \quad - \frac{G(L_{i-1})}{2\Delta C_{i-1}} N_{i-1} = R_{A,i} - R_{B,i} \\ \frac{dN_N}{dt} + \frac{1}{V_{susp}} \frac{dV_T}{dt} N_N + \frac{Q_s N_N - Q_e N_{Ne}}{V_T} + \frac{-G(L_{N-1})}{2\Delta C_N} N_N \\ \quad - \frac{G(L_{N-1})}{2\Delta C_{N-1}} N_{N-1} = R_{A,N} - R_{B,N} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

A resolução das equações diferenciais para o balanço de população (sistema de equações 3.1) é feita no programa por Runge-Kutta.

Fez-se um levantamento das expressões utilizadas na literatura para as taxas de nucleação (primária e secundária), crescimento e aglomeração nos processos de cristalização para o ácido adípico. As expressões utilizadas, bem como os valores utilizados/ajustados (expressos em unidades do SI, à exceção da temperatura, que está expressa em Kelvin) para os parâmetros presentes nas expressões se encontram na Tabela 3.1.

Na construção do programa, optou-se por utilizar as expressões de MARCHAL et al. (1988) para as taxas de nucleação primária e secundária, bem como para a taxa de crescimento. A expressão utilizada para se expressar a taxa de aglomeração foi a desenvolvida por DAVID et al. (1991a). Assim, as expressões utilizadas foram as apresentadas a seguir.

A taxa de crescimento para cada classe granulométrica é modelada seguindo o modelo do filme:

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{k_a MM k_c}{3\rho_c k_v} \eta_r (c - c^*)^{j'} \quad (3.2)$$

O fator de efetividade, η_r , é encontrado solucionando-se a seguinte expressão:

$$\left[\frac{k_c}{k_d} (c - c^*)^{j'-1} \right] \eta_r + \eta_r^{1/j'} - 1 = 0 \quad (3.3)$$

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

$$Sh = \frac{k_d L}{D} = 2,0 + 0,47 \left[\frac{L^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu} \right]^{0,62} \left[\frac{Diam}{Diam_T} \right]^{0,17} \left[\frac{\nu}{D} \right]^{0,36} \quad (3.4)$$

O balanço de massa para o ácido adípico é feito, tal como no artigo original de MARCHAL et al. (1988), utilizando-se a constante de equilíbrio da reação de dissociação do ácido (considerado como um monoácido), conectando a concentração do sólido na suspensão com a concentração de prótons na solução.

A taxa de nucleação primária e secundária, J e B respectivamente, são expressas pelas equações (3.5) e (3.6):

$$J = A \exp \left[- \frac{B}{\ln^2 \left[\frac{(HR)}{(HR)^*} \right]} \right] \quad (3.5)$$

$$B = k_N [(HR) - (HR)^*]^i C_s^{k_s} \quad (3.6)$$

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

A resolução numérica da equação diferencial para o balanço de energia (equação 2.14) foi inicialmente feita por discretização por Euler, sendo o passo utilizado na discretização o mesmo utilizado na resolução do balanço de população (resolvido por Runge-Kutta).

Posteriormente, num estudo sobre a montagem do problema de otimização (vide item nº 6.2), a discretização da equação do balanço de energia passou a ser feita por Runge-Kutta, muito embora tal estudo tenha mostrado não se incorrer em erros significativos na resolução do balanço de energia por Euler.

A expressão utilizada para o calor específico da lama foi retirada de Himmelblau (1982):

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.7)$$

Admitiu-se que o calor específico da lama não diferisse muito do da água, uma vez que se trata de uma cristalização a partir de solução, não sendo altas as concentrações de sólido obtidas no processo. Assim, os valores utilizados para os parâmetros da expressão anterior foram (C_p expresso em $J\text{ gmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ e a temperatura em K):

Parâmetro	Valor
a	75,4
b	0
c	0
d	0

A aglomeração entre dois cristais de classes m e n, respectivamente, é considerada como uma reação química levando à formação de um cristal na classe q. Como o volume total de massa cristalina é preservado no mecanismo de aglomeração, a classe q é determinada pela condição $S_{q-1} < (S_m^3 + S_n^3)^{1/3} \leq S_q$. A pseudo-reação química que descreve a aglomeração é expressa por:



sendo $c = (aS_m^3 + bS_n^3)/S_q^3$ o número de partículas de classe q. O “coeficiente estequiométrico” da reação genérica (3.9) pode, então, ser dado por $v_{est} = (S_m^3 + S_n^3)/S_q^3$.



Para N classes, $N(N+1)/2$ aglomerações binárias podem ser distinguidas, assumindo-se $n \geq m$ (são computadas apenas as aglomerações de duas espécies). Chamando de (m, n) o par correspondente à aglomeração de uma partícula da classe C_m com uma da classe C_n ($n \geq m$), todas as possíveis aglomerações podem ser ordenadas de (1,1), (1,2) ... (1,N), (2,2), (2,3) ... (m,n) até (N,N), com a posição nesta série variando de $I_{1,1} = 1$ até $I_{N,N} = N(N+1)/2$. Assim, a posição da aglomeração de um cristal da classe m com um cristal da classe n é dada por:

$$l_{m,n} = N(m-1) - \frac{m(m-1)}{2} + n \quad (3.10)$$

Pode-se construir uma matriz de ordenamento de todas estas possíveis aglomerações. Por exemplo, com $N=4$, tem-se a seguinte matriz de ordenamento, onde $l_{m,n}$ representa a posição (*ranking*) na matriz:

$$\begin{bmatrix} \begin{matrix} (1,1) & (1,2) & (1,3) & (1,4) \\ l_{1,1}=1 & l_{1,2}=2 & l_{1,3}=3 & l_{1,4}=4 \end{matrix} \\ \begin{matrix} (2,2) & (2,3) & (2,4) \\ & l_{2,2}=5 & l_{2,3}=6 & l_{2,4}=7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} (3,3) & (3,4) \\ & & l_{3,3}=8 & l_{3,4}=9 \end{matrix} \\ \begin{matrix} (4,4) \\ & & & l_{4,4}=10 \end{matrix} \end{bmatrix} \quad l_{\max} = \frac{N(N+1)}{2} \quad (3.11)$$

Considerando-se uma classe particular i , a aglomeração de posição $l_{m,n}$ só afetará esta classe se $i = m$, $i = n$ ou $i = q$. Portanto, o coeficiente estequiométrico global da classe i com relação à aglomeração de posição l é:

$$\nu_{est\ l,i} = \left(\frac{S_m^3 + S_n^3}{S_q^3} \right) \delta_{i,q} - (\delta_{i,m} + \delta_{i,n}) \quad (3.12)$$

onde $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$.

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

$$R_{A,i} = \sum_{l=1}^{\frac{N(N+1)}{2}} \nu_{est\ l,i} r(l) \quad (3.13)$$

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

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

$$r = k_A S_m \left(1 + \frac{S_n}{S_m}\right)^2 N \text{ Diam } f\left(\frac{S_n}{S_m}\right) \left[1 - \frac{(S_n + S_m)^2}{\lambda_e^2}\right] k_D (c - c^*) N_n N_m \times H(S_m - \delta) H(\lambda_e - S_n - S_m) \quad (3.14)$$

onde $H(x) = 1$ se $x \geq 0$ e $H(x) = 0$ para $x < 0$. A função f presente na equação (3.14) depende da forma considerada dos cristais. As partículas são consideradas como esféricas no presente trabalho, sendo, portanto, a expressão para a função f presente na taxa intrínseca de aglomeração a mesma apresentada na nota 2 da Tabela 3.1. λ_e é definido como a microescala Lagrangiana e é assumido como sendo:

$$\lambda_e = 0,3 \pi N \text{ Diam} \left(\frac{60\nu}{10\varepsilon}\right)^{1/2} \quad (3.15)$$

Acredita-se ser válido fazer algumas ponderações acerca desta representação proposta para o mecanismo de aglomeração.

A expressão das taxas de aglomeração no Método das Classes para um cristalizador batelada deve entrar nos cálculos das densidades populacionais por classe, conforme as EDO's do balanço de população (equações 3.1, N classes granulométricas)

Acredita-se que um ponto fraco da modelagem proposta por MARCHAL et al. (1988) esteja no cálculo de “c” presente na reação (3.8). A classe C_q é tal que $S_{q-1} < (S_m^3 + S_n^3)^{1/3} \leq S_q$, onde S_i representa o tamanho característico da partícula na classe i . Uma vez que a reação (3.8) preserva massa (a reação aqui está expressa tal qual no artigo original, isto é, “a” partículas m se aglomeram com “b” partículas n , gerando “c” partículas q):

$$a \cdot S_m^3 + b \cdot S_n^3 = c \cdot S_q^3$$

$$\text{Marchal et al. admitem que } a = b = 1 \rightarrow c = \frac{S_m^3 + S_n^3}{S_q^3} \quad (3.16)$$

Segundo a modelagem, a aglomeração (m , n) produz uma partícula na classe i somente se $q = i$ e a “quantidade de partículas” na classe i é $c = \frac{S_m^3 + S_n^3}{S_q^3}$

Além do mais, se a classe m ou n é igual a i , a classe C_i perde uma partícula.

Assim, um coeficiente estequiométrico global da classe i com relação à aglomeração da posição l é dado pela equação (3.12)

Ao se assumir $a=b=1$ e computar c em função desta suposição, acredita-se que poderá haver problemas na real representação do fenômeno, porque se assume que se tem $N_m = N_n$, computando-se uma “quantidade de cristais” na classe q tal como calculado na equação (3.16).

É certo que as expressões presentes na literatura para a taxa intrínseca de aglomeração têm presentes tanto N_m quanto N_n . Porém, elas estão presentes geralmente como fatores de um produto de variáveis (vide, por exemplo, a expressão dada por DAVID et al. (1991a), equação (3.14)). Isso só leva a taxa intrínseca de aglomeração a ser tanto maior quanto maiores os valores de N_m ou N_n .

Percebe-se que não se avalia a razão entre as densidades populacionais das classes a que pertencem as partículas que se aglomeram. Assim, da maneira como o fenômeno é modelado, dependendo do ajuste feito no parâmetro da taxa de aglomeração (k'_A na expressão 3.14), pode ocorrer uma “geração de massa” no sistema devido ao fenômeno da aglomeração. Esta “geração” surgiria pelo cômputo de cristais na classe q que não foram gerados pela aglomeração (m, n) devido ao excesso de cristais em alguma destas classes (C_m ou C_n) em relação à outra.

Pensando em evitar tal problema, cogitou-se de se avaliar a razão N_m/N_n (ou o inverso) para ver se era igual à unidade (para cada aglomeração (m, n)). Como proceder a essa avaliação? Se se avaliarem primeiro todas as possíveis aglomerações da classe 1 e se computar tudo para essas aglomerações dos cristais pertencentes a esta classe, em seguida para a classe 2 e assim sucessivamente, há o problema de se privilegiar, por exemplo, a aglomeração de cristais da classe 1 com cristais da classe 3 (e já retirar da classe 3 os cristais que se envolveriam nesta aglomeração) em detrimento da aglomeração de cristais da classe 3 com cristais da classe 4, pois, por já terem sido computadas as

aglomerações da classe 1 (classes inferiores), existe a possibilidade de não mais existirem cristais remanescentes na classe 3, ainda passíveis de sofrerem aglomeração. Fica então a questão: qual fenômeno de aglomeração aconteceria. Um cristal da classe 1 com um cristal da classe 3 ou cristais da classe 3 se aglomerarem com cristais da classe 4. Poderia também ocorrer de alguns cristais da classe 3 se aglomerarem com cristais da classe 1 enquanto outros se aglomerariam com cristais da classe 4. Não é trivial determinar qual destas combinações é possível. Pensa-se que este é um fenômeno bastante estocástico, o que dificulta grandemente a modelagem. Assim, a modelagem feita é vista com certa ressalva, visto que se pode considerar a possibilidade de a mesma não ser representativa da realidade.

Acredita-se que o ajuste do parâmetro da taxa de aglomeração deva ser muito bem feito e, ainda assim, acredita-se que esta modelagem só serve para fenômenos de aglomeração não tão intensos. Suspeita-se de que, se a aglomeração for muito forte (expressa por um alto valor para seu coeficiente), a modelagem acabe por causar problemas de “geração de massa”, conforme descrito anteriormente.

DAVID et al. (1991a), no estudo sobre a aglomeração obtiveram aos seguintes resultados:

- A probabilidade de aglomeração entre um cristal pequeno e um cristal grande é muito maior que aquela de dois cristais do mesmo tamanho.
- Cristais pequenos de alguns micrômetros não devem aglomerar e mesmo cristais muito grandes são incapazes de capturar os menores ($S_m < 2\mu\text{m}$)
- A aglomeração de partículas muito grandes é favorecida por um baixo nível de dissipação de energia
- Qualquer que seja o tamanho, os tanques maiores favorecem aglomeração, sendo as diferenças mais importantes para os cristais maiores

- A concentração inicial total de ácido na alimentação (semibatelada) influencia fortemente o grau de aglomeração
- A aglomeração é praticamente insensível à velocidade de agitação

3.2. Considerações

Construído o programa, é possível realizar simulações para avaliar a influência das diversas variáveis de processo, que será tratada no próximo capítulo.

TABELA 3.1 - EXPRESSÕES DA LITERATURA PARA OS MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO DO ÁCIDO ADÍPICO

Autor(es)	Nucleação Primária	Nucleação Secundária	Crescimento	Aglomerção
MARCHAL et al. (1988) ¹	$J = A \cdot \exp\left[\frac{-B(T)}{\ln^2 S}\right]$ $A = 2 \times 10^{15}$ $B = 40$	$B = k'_N \cdot [\Delta c]^i C_s^{k'}$ $k'_N = 1, i = 1, k' = 2$	$G = \frac{k_a \cdot MM \cdot k_c}{3 \rho_c k_v} \eta_r (\Delta c)^j$ $k_c = 1 \times 10^{-7}, j = 2$	$R_{A,i} = \sum_{l=1}^{l_{\max}} v_{l,i} p(l) r(l)$ $r(l) = k_a \cdot S_n^\alpha H[\Delta c]^\beta N_m N_n$ $k_a = 5 \times 10^{-15}, \alpha = 0, \beta = 1$ $p(l) = 0 \text{ se } S_q > S_N \text{ e } p(l) = 1 \text{ se } S_q \leq S_N$
DAVID et al. (1991a) ²	não há referência para a expressão da taxa de nucleação primária nesse trabalho.	não há referência para a expressão da taxa de nucleação secundária nesse trabalho.	$G = k_D (\Delta c)$ $k_D = \frac{D \cdot MM}{(L_i) \rho_c} \cdot \{2, 0 + 0, 47 \cdot \left[\frac{(L_i)^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{v}\right]^{0,62} \left[\frac{\text{Diam}}{\text{Diam}_T}\right]^{0,17} \cdot \left[\frac{v}{D}\right]^{0,36}\}$	$R_{A,i} = \sum_{l=1}^{l_{\max}} v_{l,i} r(l)$ $r = k_A S_m \left(1 + \frac{S_n}{S_m}\right)^2 N \text{ Diam } f\left(\frac{S_n}{S_m}\right) \left[1 - \frac{(S_n + S_m)^2}{\lambda_e^2}\right]$ $k_D (\Delta c) N_n N_m H(S_m - \delta) \cdot H(\lambda_e - S_n - S_m)$ $k'_D = \frac{D \cdot MM}{(S_m + S_n) \rho_c} \cdot \{2, 0 + 0, 47 \cdot \left[\frac{(S_m + S_n)^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{v}\right]^{0,62} \left[\frac{\text{Diam}}{\text{Diam}_T}\right]^{0,17} \left[\frac{v}{D}\right]^{0,36}\}$ No trabalho não há referência para o valor de k_A
DAVID et al. (1991b)	$J = A \cdot \exp\left[\frac{-B(T)}{\ln^2 S}\right]$ $A = 1,81 \times 10^{30} T^{0,5} \cdot \exp\left(\frac{-13300}{T}\right)$ $B = 4,21 \times 10^{69} T^{-28,1}$	$B = k_N \cdot [\Delta c]^m C_s^k$ $k_N = 3,69 \times 10^{15} \cdot \varepsilon^{0,68} \cdot \exp\left(\frac{-8330}{T}\right)$ $m = 2$ $k = 1$	$G = k_c \eta_r (c - c^*)^j$ η_r é encontrado da mesma forma que em Marchal et al. (1988) $k_c = 5,26 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-11500}{T}\right)$ $j = 2$	$R_{A,i} = \sum_{l=1}^{l_{\max}} v_{l,i} r(l)$ $r(l) = k_A S_m \left(1 + \frac{S_n}{S_m}\right)^2 N \text{ Diam } f\left(\frac{S_n}{S_m}\right) \cdot \left[1 - \frac{(S_n + S_m)^2}{\lambda_e^2}\right] \Delta c^j \cdot N_n N_m \cdot H(S_m - \delta) \cdot H(\lambda_e - S_n - S_m)$ $k_A = 7,43 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{15700}{T}\right)$

Autor(es)	Nucleação Primária	Nucleação Secundária	Crescimento	Aglomeração
MONNIER et al. (1996 e 1997) (dois trabalhos)	$J = A \cdot \exp\left[\frac{-B(T)}{\ln^2 S}\right]$ $A = 1,8 \times 10^{10}$ $B = 3,57 \times 10^3 T^{-12,7}$	$B = A_{\text{sec}} S_p \exp\left[\frac{-B_{\text{sec}}}{\ln^2 S}\right]$ $A_{\text{sec}} = 1,37 \times 10^{15}$ $B_{\text{sec}} = 4,25 \times 10^{59} T^{-24,8}$	$G = \frac{k_a \cdot MM \cdot k_c}{3\rho_c k_v} \eta_r (\Delta c)^{j'}$ η_r é encontrado da mesma forma que em Marchal et al. (1988) $k_c = 1 \times 10^{-7}$, $j = 2$	não há modelagem para a aglomeração nesses trabalhos
DERENZO (1994)	$J = k_N \cdot \Delta c^n$ $n = 3,286$	$B = k_N \cdot C_s^c \Delta c^n$ $c = 0$	$G = \frac{k_G \cdot k_a}{3 \cdot k_v \cdot \rho_c} \Delta c^g$ $g = 1,571$	não há modelagem para a aglomeração nesse trabalho

¹ O fator de efetividade η_r é encontrado pela solução de:

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

e k_d é encontrado pela resolução da correlação para o número de Sherwood a seguir:

$$Sh = \frac{k_d L}{D} = 2,0 + 0,47 \left[\frac{L^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu} \right]^{0,62} \left[\frac{Diam}{Diam_r} \right]^{0,17} \left[\frac{\nu}{D} \right]^{0,36}$$

² O objetivo desse trabalho era propor uma expressão para $r(l)$ baseada em considerações fenomenológicas e de mecânica dos fluidos. Na construção desta tabela, foi considerado apenas o estudo que expressa aglomeração como dependente do tamanho dos cristais, uma vez que os resultados desse trabalho sinalizam nesta direção.

A função f presente na expressão para taxa intrínseca de aglomeração representa uma função relativa ao tamanho de ambos os cristais. Para esferas:

$$f\left(\frac{S_n}{S_m}\right) = \frac{4 \left(1 + \frac{S_n}{S_m} - \sqrt{\left(\frac{S_n}{S_m}\right)^2 - 1} \right)}{\frac{1}{3} + \frac{S_n}{S_m} - \sqrt{\left(\frac{S_n}{S_m}\right)^2 - 1} - \left(\frac{S_n}{S_m} - \sqrt{\left(\frac{S_n}{S_m}\right)^2 - 1} \right)^2 \left(\frac{2 \frac{S_n}{S_m}}{3} + \frac{\sqrt{\left(\frac{S_n}{S_m}\right)^2 - 1}}{3} \right)}$$

Capítulo 4 - Simulações Realizadas

Neste capítulo analisa-se a influência das variáveis no processo de cristalização do ácido adípico. É feita também uma comparação dos resultados de um trabalho da literatura com os apresentados pelo programa.

4.1 Estudo da Influência das Variáveis de Processo

Foram realizadas algumas simulações com o objetivo de se estudar a influência das variáveis de processo. Não havia fluxo de entrada nem de saída de solução nestas simulações (cristalizador batelada). A supersaturação ao longo do tempo da batelada era gerada pelo resfriamento da suspensão dentro do cristalizador, resfriamento este provocado pela passagem de um fluido refrigerante (não especificado) através de jaqueta.

A primeira simulação feita (nomeada Simu01) foi tomada como padrão para comparação com as simulações subseqüentes, para as quais algumas variáveis foram alteradas, no intuito de se avaliar a influência das mesmas no processo de cristalização e no produto final obtido. Na primeira simulação (Simu01), os valores utilizados no dimensionamento do problema foram, de modo geral, baseados em MARCHAL et al. (1988) e foram os apresentados na Tabela 4.1.

Pelos valores dos fatores de forma e área utilizados, percebe-se que se considerou o tamanho característico da partícula como o diâmetro da mesma, assumida como esférica. Os valores utilizados para os extremos de intervalo das classes (L_i) e os conseqüentes valores para os tamanhos característicos em cada classe (S_i) foram os listados na Tabela 4.2.

TABELA 4.1 - VALORES UTILIZADOS EM SIMU01

Dado	Nomenclatura	Valor	Unidade
Volume inicial de suspensão	V_{susp}^0	$0,3 \times 10^{-3}$	m^3
Diâmetro do tanque	Diam_T	0,05	m
Diâmetro do impelidor	Diam	0,02	m
Velocidade de agitação do impelidor	N	13,6	s^{-1}
Dissipação de potência	ε	$2,107 \times 10^{-2}$	W kg^{-1}
Coeficiente global de transferência de calor	U	600	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
Área de transferência de calor	A_c	$236,0 \times 10^{-4}$	m^2
Fator de forma em volume	k_v	$\pi/6$	-
Fator de forma em área	k_a	π	-
Densidade do cristal	ρ_c	$1,366 \times 10^3$	kg m^{-3}
Massa molecular do cristal	MM	$146,14 \times 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Coeficiente de difusão	D	$1,0 \times 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Densidade da lama	ρ	$1,0 \times 10^3$	kg m^{-3}
Massa molecular da solução	MM_{sol}	$18,0 \times 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Concentração inicial de ácido adípico na solução	c_o	1500	mol m^{-3}
Tempo final da batelada	t_f	1500	s
Nº total de classes granulométricas consideradas	N	25	-
Passo no tempo	-	0,5	s
Constante de equilíbrio para dissociação do ácido	K	4,4	-
Fator pré-exponencial (nucleação primária)	A	$2,0 \times 10^{15}$	$\# \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Parâmetro cinético da taxa de nucleação primária	B	40	-
Constante cinética da taxa de nucleação secundária	k_N'	1	$\# \text{m}^6 \text{mol}^{-3} \text{s}^{-1}$
Ordem cinética da taxa de nucleação secundária	i'	1	-
Expoente da concentração de sólido na taxa de nucleação secundária	k'	2	-
Constante cinética da lei de integração - crescimento	k_c	1×10^{-7}	$\text{m}^4 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Ordem cinética da lei de integração - crescimento	j'	2	-
Parâmetro da expressão para taxa de aglomeração	k_a'	1×10^{-6}	$\text{m}^4 \text{mol}^{-1}$
Temperatura inicial da suspensão	T^0	340	K
Temperatura de fluido refrigerante	T_{refr}	300	K

TABELA 4.2 - EXTREMOS DE INTERVALO E TAMANHOS CARACTERÍSTICOS DAS CLASSES - SIMU01

i	L_i (μm)	S_i (μm)
0	0,01	-
1	7,81	3,91
2	9,84	8,83
3	12,4	11,12
4	15,63	14,02
5	19,69	17,66
6	24,80	22,25
7	31,25	28,03
8	39,37	35,31
9	49,61	44,49
10	62,50	56,06
11	78,75	70,63
12	99,21	88,98
13	125,00	112,11
14	157,49	141,25
15	198,42	177,95
16	249,99	224,21
17	314,97	282,48
18	396,84	355,91
19	499,99	448,42
20	629,95	564,97
21	793,93	711,94
22	1000,24	897,09
23	1255,83	1128,04
24	1562,13	1408,98
25	1735,25	1648,69

A semeadura utilizada foi feita apenas na classe 21, sendo $N(21) = 338,0 \text{ # m}^{-3}$ de suspensão. Não foram adicionadas sementes em qualquer outra classe granulométrica.

Antes de apresentar os resultados das simulações feitas, é válido discutir o valor para ε , a dissipação de potência. Sabe-se que o valor para ε é função da velocidade de agitação do impelidor. No entanto a expressão depende também do tipo de impelidor, do regime de agitação (laminar / turbulento), das dimensões do tanque e do próprio impelidor, além de depender também da posição do mesmo (altura em relação ao fundo).

Em LEVINS E GLASTONBURY (1972), apresenta-se uma expressão de proporcionalidade para ε , para vasos com chicanas na região turbulenta:

$$\varepsilon \propto \frac{N^3 \cdot Diam^5}{Diam_T^2 \cdot \frac{V_{susp}}{\pi \left(\frac{Diam_T}{2} \right)^2}} \quad (4.1)$$

No entanto, o fator de proporcionalidade não é mencionado. Em nenhum dos artigos pesquisados, existe uma referência completa do tipo de impelidor utilizado conjuntamente com a expressão correspondente para ε . Além do mais, em nenhum artigo há explicitamente os valores utilizados nas simulações para a velocidade de agitação do impelidor e da dissipação de potência. Quando se cita a velocidade de agitação, não se cita a dissipação de potência e vice-versa. Além do mais, os valores citados para as duas variáveis não se encaixam em ordem de grandeza na equação anterior, se utilizarmos um fator de proporcionalidade igual à unidade.

Na falta de maiores informações, a expressão anterior, com fator de proporcionalidade igual à unidade, foi utilizada para cálculo do valor de ε utilizado em Simu01. É válido frisar que, nos estudos da influência das variáveis na cristalização, ε foi avaliada e se mostrou uma variável de grande influência, alterando bastante a distribuição final de partículas.

Outro ponto importante de ser comentado é a escolha do passo no tempo utilizado para as simulações. Inicialmente, utilizou-se um passo de 5s, na batelada de 1500s. Em várias das simulações feitas, fundamentalmente naquelas em que a semente utilizada era baixa (Simu01 a Simu19), em dado momento dos cálculos havia perda de confiança no cálculo do erro global pela sub-rotina de resolução do balanço de população (Runge-Kutta). Resolveu-se, então, diminuir o tamanho do passo utilizado em todas as simulações para 0,5s. Com esse tamanho de passo, em nenhum momento havia perda de confiança no cálculo do erro global. Assim, acredita-se ser válido ressaltar que, devido às altas não-linearidades apresentadas pelo modelo da cristalização (em particular, o balanço de população nas classes inferiores), deve-se ser bastante cuidadoso na escolha do método de integração das equações diferenciais, bem como do passo utilizado nesta integração.

Na tabela 4.3 se encontra um resumo tanto dos dados de entrada quanto das respostas ao final da batelada para cada uma das simulações realizadas (Simu01 a Simu36). As respostas graficadas para cada uma destas simulações se encontram nas Figuras 4.2 a 4.37. Estas respostas são:

- a evolução da concentração de sólidos na suspensão ao longo da batelada;
- a distribuição granulométrica ao final da batelada (em massa e em número);
- a curva de operação e a curva de equilíbrio contra temperatura. Por curva de operação entende-se a evolução (o par: concentração de ácido adípico em solução e temperatura da mesma) seguida durante o curso do processo (curva comparável à Figura 2.9);
- a evolução da supersaturação ao longo da batelada;
- a evolução da temperatura de solução ao longo do tempo.

Nas simulações em que se testou a influência do coeficiente global de transferência de calor, U , foram testados tanto um valor constante ao longo do tempo da batelada quanto valores constantes por partes (Simu17, por exemplo). A variação do valor de U representaria uma variação na vazão de fluido refrigerante.

Nas tentativas de se entender o impacto do perfil de temperatura na CSD final obtida, simulou-se a cristalização com cinco perfis da temperatura do fluido refrigerante:

- temperatura constante ao longo do tempo;
- queda linear com o tempo;
- queda parabólica com concavidade positiva – queda de temperatura mais acentuada nos primeiros estágios da cristalização;

- queda parabólica com concavidade negativa – queda de temperatura mais acentuada em estágios mais avançados da cristalização;
- temperatura com valores constantes por partes.

Todos os perfis terminam com temperatura próxima à ambiente, pois é nessa temperatura que se dá o processamento posterior dos cristais numa planta de escala industrial.

Pode-se separar as simulações feitas em dois grandes grupos. No primeiro, Simu01 a Simu19, a semente é insignificante e no segundo, Simu20 a Simu34, a massa de sementes adicionada é considerável (aproximadamente 6,4g). O efeito da semente pode ser observado, de maneira geral, ao se comparar os gráficos da curva de operação do primeiro grupo em relação ao segundo. No primeiro grupo, a solução é resfriada com concentração constante da solução até que, provavelmente, se atinge o limite da zona metaestável. Muitos cristais são gerados, levando, inclusive a um pequeno aumento da temperatura da solução (liberação do calor de cristalização). Com a adição de uma massa considerável de sementes (segundo grupo), o resfriamento da solução se dá gradualmente, à medida que a concentração de ácido adípico em solução cai, mantendo, provavelmente, a operação longe do limite da zona metaestável.

A massa de sementes utilizada no segundo grupo foi estimada a partir dos experimentos de DERENZO (1994). Proporcionalmente, a mesma quantidade de sementes foi utilizada (o tamanho do equipamento de cristalização é tomado como fator de proporcionalidade).

Uma outra observação que se pode fazer ao se comparar as simulações Simu01 a Simu19 com Simu20 a Simu34 é a presença de um grande pico de supersaturação no primeiro grupo. Este pico é praticamente inexistente nas simulações do segundo grupo.

Ainda para se avaliar o efeito da semente, pode-se avaliar as taxas de nucleação primária (R_{n1}) e secundária (R_{n2}) em uma simulação do primeiro grupo

com uma do segundo. Escolheu-se fazer esta avaliação com as simulações Simu18 e Simu23, que diferem entre si apenas pela sementeadura. A Figura 4.1 ilustra esta comparação.

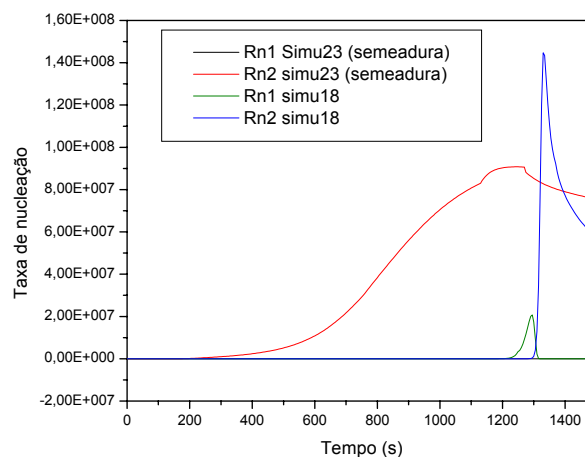


FIGURA 4.1: TAXAS DE NUCLEAÇÃO COM E SEM SEMADURA

Com sementeadura (Simu23), não há nucleação primária e a taxa de nucleação secundária é bem menor do que sem sementeadura (Simu18).

As duas últimas simulações, Simu35 e Simu36, foram realizadas para se avaliar a influência do mecanismo de aglomeração e serão comentadas oportunamente.

Analisando-se o impacto do perfil da temperatura de fluido refrigerante no resultado final obtido, tem-se que, ao se empregar resfriamento natural (Simu01, Simu26), obtém-se um número muito grande de finos. Nessas simulações, há um grande pico de supersaturação nos primeiros estágios da cristalização, o que provoca o surgimento de milhares de núcleos. A concentração de sólidos na suspensão dá um salto vertiginoso logo nos primeiros momentos do processo. Ainda que a solução esteja semeada (Simu26), a curva de operação avança bastante na região metaestável. Excluindo-se a desvantagem do grande número de finos, este tipo de resfriamento, extrai uma grande quantidade (massa) de soluto da solução, transformando-os em cristais. Experimentando uma política de resfriamento improvável (Simu16 e Simu24), composta de uma temperatura

constante por partes, que decresce no tempo da batelada e que se inicia em um valor (330K) não tão baixo quanto o utilizado na simulação por resfriamento natural (300K), a quantidade de finos obtida é bastante reduzida, apesar de ainda ser alta. Como reflexo de uma evolução menos abrupta da supersaturação, a concentração de sólidos na suspensão evolui de maneira menos acentuada. Ao se experimentar uma queda parabólica da temperatura de fluido refrigerante, com concavidade positiva (Simu05, Simu21), obtém-se menor número de finos (comparado ao resfriamento natural), tendo, inclusive, como reflexo, um maior tamanho médio de partícula na distribuição em massa ($\bar{L}_{mass}$), apesar de se ter uma distribuição em massa de partícula mais larga (maior coeficiente de variação). Com uma queda parabólica, com concavidade negativa, da temperatura de fluido refrigerante (Simu04 e Simu20), tem-se a grande vantagem da obtenção do menor número de finos. Na solução semeada (Simu20), a curva de operação se mantém bem próxima da curva de equilíbrio, não avançando muito dentro da zona metaestável, a concentração de sólidos evolui mais suavemente, com crescimento de sementes e sem tanta geração de finos. Porém, a evolução mais lenta da cristalização acaba justamente por levar a uma menor extração de soluto da solução (obtenção de menor massa).

Tentando-se avaliar se a cristalização avançaria mais com um tempo maior de batelada, em Simu10, o resfriamento natural foi empregado com 2000s de batelada. Não se nota avanço significativo da cristalização nos 500s adicionais. A quantidade (massa) de soluto extra extraído é ínfima (comparado a Simu01), indicando que não seria possível avançar no processo. Experimentou-se, então, em Simu11, uma batelada de 2000s com uma queda quadrática da temperatura de fluido refrigerante com concavidade negativa – já que o perfil quadrático com concavidade negativa parece ter sido o melhor dentre os testados. O novo perfil para 2000s foi calculado de modo que a temperatura de fluido refrigerante chegasse a 298 K ao final da batelada. O avanço na cristalização (em relação a Simu04) foi maior (quase 3g). No entanto, a quantidade de finos obtida foi um pouco maior. Testou-se também a mesma queda com solução semeada (Simu30). Aqui, a vantagem em massa obtida não foi tão significativa.

Com um menor coeficiente global de transferência de calor, U , mas de valor fixo (Simu02), a cristalização apenas avança menos, extraíndo menor massa de soluto da solução (comparado a Simu01). Similarmente, se se mantiver a temperatura de fluido refrigerante constante e se aumentar o coeficiente ao longo da batelada (Simu17), o que equivaleria a se aumentar a vazão do refrigerante, a cristalização avança um pouco mais, mas em uma quantidade insignificante, indicando que Simu01 já está quase no limite de extração à temperatura constante de fluido refrigerante. Avanço insignificante também se consegue ao se reduzir U com um perfil parabólico com concavidade positiva (Simu19 em relação a Simu05), pois, como já exposto, a queda acentuada da temperatura nos primeiros estágios do processo leva a cristalização a avançar bastante e rapidamente, sendo que uma alteração de U em estágios posteriores não tem grande efeito. Isto pode ser comprovado pela curva de supersaturação: em estágios avançados, quase não há supersaturação a ser consumida. O que, na prática, equivaleria a passar fluido refrigerante com temperatura mais baixa e com maior vazão com o passar do tempo da batelada é simulado em Simu18. Consegue-se uma quantidade de massa um pouco maior do que em Simu04, já que ainda existia supersaturação a ser consumida. Estas mesmas observações podem ser extraídas com a solução semeada (Simu26 *versus* Simu32 e Simu20 *versus* Simu23).

Ao se analisar a influência de ε , a dissipação de potência (Simu05 *versus* Simu07 e Simu21 *versus* Simu29) conclui-se que esta variável é importante na distribuição de partículas nas classes (observe-se a CSD em massa da solução semeada), mas não muito importante na massa de cristais obtidos. A influência da dissipação de potência na distribuição granulométrica é esperada, uma vez que esta variável entra no cálculo do coeficiente de transferência de massa, k_d , que acaba por influir na taxa de crescimento para cada classe granulométrica.

Esperaria-se que a influência da velocidade de rotação (Simu05 *versus* Simu06 e Simu21 *versus* Simu28) fosse tal qual a da dissipação de potência, uma vez que a velocidade de rotação, N , aparece apenas na expressão de ε (elevado ao cubo). No entanto, não se observou variação significativa. Cogita-se, talvez,

que a alteração que se provocou em N em Simu06 e Simu28 não tenha sido suficiente para se observar a influência desta variável.

O efeito do diâmetro do impelidor não é tão fácil de ser analisado apenas pela observação das expressões cinéticas. Pode-se extrair, no entanto, que quanto maior seu valor, maior é o valor do coeficiente de transferência de massa e da dissipação de potência. Realmente, pode-se perceber a sua influência na distribuição do tamanho de partículas (Simu26 *versus* Simu27).

Influência inversa nas expressões cinéticas tem o diâmetro do tanque. No entanto, não se observa variação no processo com a variação feita nesta variável (Simu01 *versus* Simu09).

Tentou-se avaliar a influência da concentração inicial de solução no processo de cristalização. Estipulou-se uma concentração inicial de 1800mol/m^3 , apesar de, na prática, ser improvável o início do processo em tal concentração, pois a 340K (temperatura inicial), a solução já se encontra supersaturada (o ponto inicial se localiza na zona metaestável). Foram feitas 3 simulações no primeiro grupo de simulações (solução não semeada) – Simu12, Simu13 e Simu14 – e apenas uma no segundo grupo – Simu22. Como era de se esperar, a massa de cristais obtida ao final da batelada é maior com uma concentração inicial de solução também maior (Simu01 *versus* Simu12, Simu04 *versus* Simu14, Simu05 *versus* Simu13 e Simu20 *versus* Simu22). O surgimento de novos cristais (ou crescimento das sementes) também ocorre antes, o que pode ser observado nas curvas de concentração de sólido na suspensão. Isso é reflexo da evolução da supersaturação, cujas curvas nas simulações com maior concentração inicial de solução também se encontram “adiantadas” em relação às respectivas simulações com menor concentração inicial.

Para avaliação do mecanismo de aglomeração, as simulações Simu18 e Simu23 foram repetidas, porém sem cálculo de taxas de aglomeração. Estas duas novas simulações foram denominadas, respectivamente, Simu35 e Simu36. Comparando-se Simu18 com Simu35 e Simu23 com Simu36, conclui-se que as diferenças no resultado final da cristalização são muito pequenas quando não se

considera o mecanismo de aglomeração. Apenas na solução semeada (Simu23 e Simu36), nota-se uma pequena diferença na CSD em massa, mas ainda é uma diferença discreta. Provavelmente, o valor utilizado para o parâmetro de aglomeração não é um valor adequado, tornando a presença do fenômeno praticamente sem influência no processo.

TABELA 4.3 - SIMULAÇÕES REALIZADAS PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Nome da Simulação	Alteração em relação a Simu01	Massa inicial em solução (g)	Massa cristalizada (g)	Massa de sementes (g)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)	$\bar{L}_{mass}$ (μm)	Desvio padrão (em massa) (μm)	CV em massa (%)
Simu01	-----	65,763	49,558	$2,617 \times 10^{-5}$	59,583	105,493	177,053	409,780	153,353	37,423
Simu02	U = 400	65,763	49,493	$2,617 \times 10^{-5}$	50,784	96,357	189,741	493,380	207,377	42,032
Simu03	$T_{refr} = 340 - 0,028t$	65,763	47,556	$2,617 \times 10^{-5}$	66,735	98,806	148,056	656,335	372,951	56,823
Simu04	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$	65,763	43,122	$2,617 \times 10^{-5}$	89,310	116,925	130,920	597,101	287,301	48,116
Simu05	$T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$	65,763	49,459	$2,617 \times 10^{-5}$	54,776	90,434	165,098	654,910	366,058	55,894
Simu06	$T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ N = 5,0 $\varepsilon = \text{fixo} = 2,107 \times 10^{-2}$	65,763	49,468	$2,617 \times 10^{-5}$	55,140	90,834	164,733	624,822	330,192	52,846
Simu07	$T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ $\varepsilon = 1,0$	65,763	49,434	$2,617 \times 10^{-5}$	50,632	88,137	174,076	736,499	399,765	54,279
Simu08	Diam = 0,03	65,763	49,537	$2,617 \times 10^{-5}$	50,782	101,970	200,802	502,469	211,886	42,169
Simu09	Diam _T = 0,06	65,763	49,559	$2,617 \times 10^{-5}$	60,268	105,530	175,101	404,644	151,692	37,488
Simu10	$t_f = 2000$	65,763	49,606	$2,617 \times 10^{-5}$	57,124	103,788	181,688	410,872	154,494	37,601
Simu11	$t_f = 2000$ $T_{refr} = -0,0000105 t^2 + 340$	65,763	45,948	$2,617 \times 10^{-5}$	76,333	106,132	139,039	637,308	344,191	54,007
Simu12	$C_o = 1800$	78,916	59,470	$2,617 \times 10^{-5}$	54,992	99,951	181,755	406,186	153,300	37,741
Simu13	$C_o = 1800$ $T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$	78,916	59,470	$2,617 \times 10^{-5}$	49,934	83,306	166,832	667,086	402,948	60,404
Simu14	$C_o = 1800$ $T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$	78,916	55,155	$2,617 \times 10^{-5}$	72,581	100,700	138,742	627,985	359,701	57,279
Simu15	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ N(24) = 338 - única classe semeada	65,763	43,090	$2,029 \times 10^{-4}$	89,499	116,861	130,572	599,205	291,661	48,675

Nome da Simulação	Alteração em relação a Simu01	Massa inicial em solução (g)	Massa cristalizada (g)	Massa de sementes (g)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)	$\bar{L}_{mass}$ (μm)	Desvio padrão (em massa) (μm)	CV em massa (%)
Simu16	$T_{refr} = 330 \quad 0 \leq t \leq 375$ $T_{refr} = 320 \quad 375 < t \leq 750$ $T_{refr} = 310 \quad 750 < t \leq 1125$ $T_{refr} = 300 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	48,685	$2,617 \times 10^{-5}$	59,443	92,724	155,987	640,080	341,704	53,385
Simu17	$U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	49,560	$2,617 \times 10^{-5}$	59,670	105,550	176,889	409,751	153,323	37,419
Simu18	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	44,663	$2,617 \times 10^{-5}$	85,153	114,085	133,976	594,499	287,440	48,350
Simu19	$T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	49,551	$2,617 \times 10^{-5}$	54,696	90,492	165,444	654,500	365,728	55,879
Simu20	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada	65,763	51,408	6,366	68,166	85,895	126,009	661,556	420,400	63,547
Simu21	$T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ $N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada	65,763	54,433	6,366	53,061	78,797	148,503	707,829	455,422	64,341
Simu22	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $C_0 = 1800$	78,916	61,510	6,366	63,937	79,169	123,823	662,640	473,664	71,481

Nome da Simulação	Alteração em relação a Simu01	Massa inicial em solução (g)	Massa cristalizada (g)	Massa de sementes (g)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)	$\bar{L}_{mass}$ (μm)	Desvio padrão (em massa) (μm)	CV em massa (%)
Simu23	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	51,958	6,366	67,515	85,601	126,789	661,812	422,183	63,792
Simu24	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $T_{refr} = 330 \quad 0 \leq t \leq 375$ $T_{refr} = 320 \quad 375 < t \leq 750$ $T_{refr} = 310 \quad 750 < t \leq 1125$ $T_{refr} = 300 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	53,798	6,366	57,294	78,257	136,589	706,983	465,207	65,802
Simu25	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $T_{refr} = 340 - 0,028t$	65,763	53,000	6,366	58,796	79,665	135,494	695,598	452,638	65,072
Simu26	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada	65,763	54,404	6,366	50,792	86,074	169,463	697,708	412,504	59,115
Simu27	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $Diam = 0,03$	65,763	54,388	6,366	46,691	83,532	178,905	819,181	469,235	57,281
Simu28	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ $N = 5,0$ $\varepsilon = \text{fixo} = 2,107 \times 10^{-2}$	65,763	54,447	6,366	53,470	79,505	148,691	639,904	378,351	59,126
Simu29	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ $\varepsilon = 1,0$	65,763	54,428	6,366	50,912	79,231	155,626	680,488	366,385	53,842

Nome da Simulação	Alteração em relação a Simu01	Massa inicial em solução (g)	Massa cristalizada (g)	Massa de sementes (g)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)	$\bar{L}_{mass}$ (μm)	Desvio padrão (em massa) (μm)	CV em massa (%)
Simu30	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $t_f = 2000$ $T_{refr} = -0,0000105 t^2 + 340$	65,763	52,296	6,366	63,581	81,252	127,794	672,119	445,150	66,231
Simu31	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $N(23) = 2,068 \times 10^7$ - única classe semeada	65,763	51,500	6,470	69,115	88,094	127,459	694,812	550,788	79,272
Simu32	$N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	54,406	6,366	50,846	86,108	169,349	697,610	412,373	59,112
Simu33	$T_{refr} = 0,000018666 t^2 - 0,056 t + 340$ $N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$	65,763	54,509	6,366	52,948	78,892	148,999	707,238	454,948	64,327
Simu34	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $N(20) = 2,2 \times 10^8$ - única classe semeada	65,763	53,240	8,693	66,872	83,637	125,070	664,651	412,298	62,032
Simu35	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$ sem aglomeração	65,763	44,683	$2,617 \times 10^{-5}$	85,299	114,151	133,824	584,898	275,518	47,105

Nome da Simulação	Alteração em relação a Simu01	Massa inicial em solução (g)	Massa cristalizada (g)	Massa de sementes (g)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)	$\bar{L}_{mass}$ (μm)	Desvio padrão (em massa) (μm)	CV em massa (%)
Simu36	$T_{refr} = -0,000018666 t^2 + 340$ $N(20) = 1,62 \times 10^8$ - única classe semeada $U = 600 \quad 0 \leq t \leq 375$ $U = 650 \quad 375 < t \leq 750$ $U = 700 \quad 750 < t \leq 1125$ $U = 800 \quad 1125 < t \leq 1500$ sem aglomeração	65,763	51,989	6,366	67,728	86,079	127,096	606,275	354,685	58,502

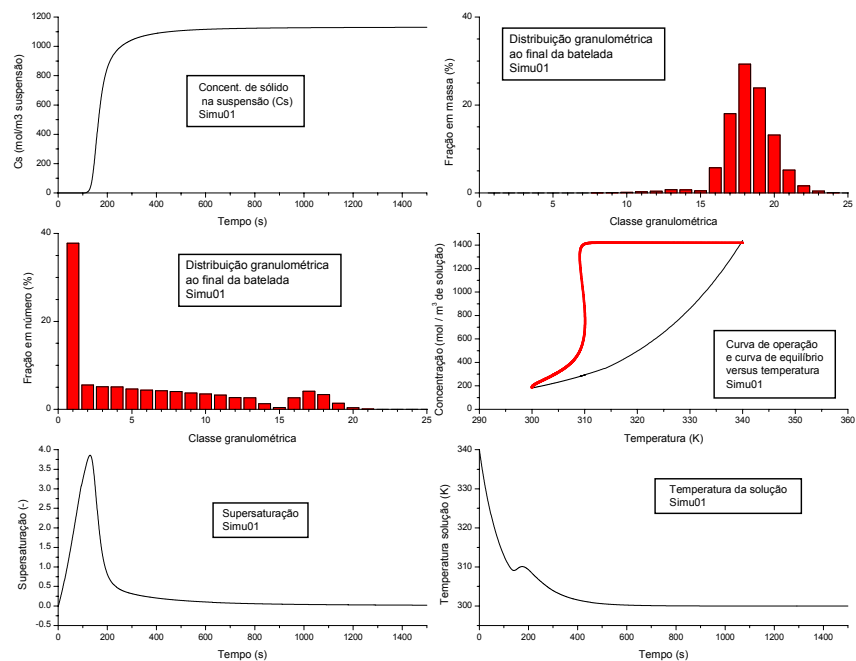


FIGURA 4.2: RESULTADOS DE SIMU01

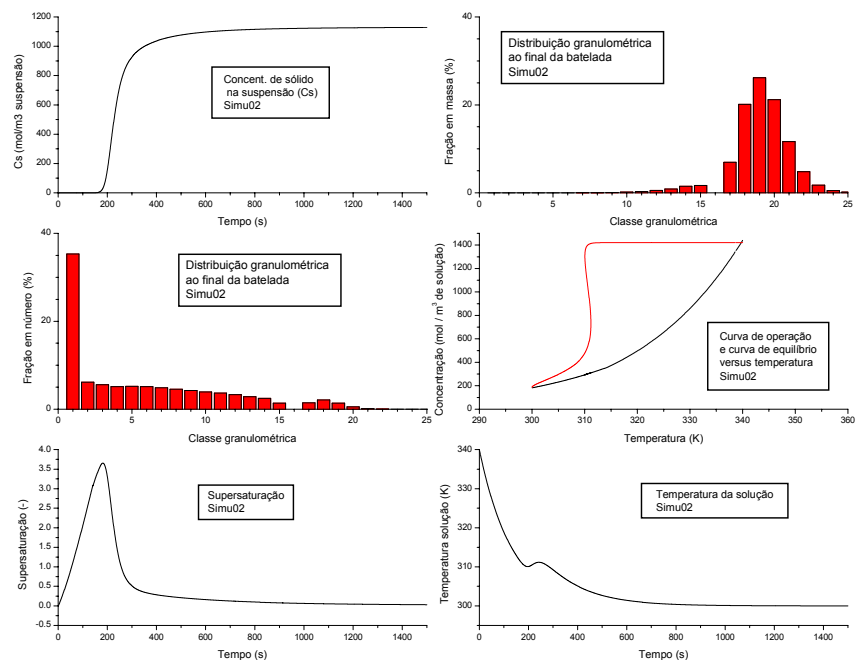


FIGURA 4.3: RESULTADOS DE SIMU02

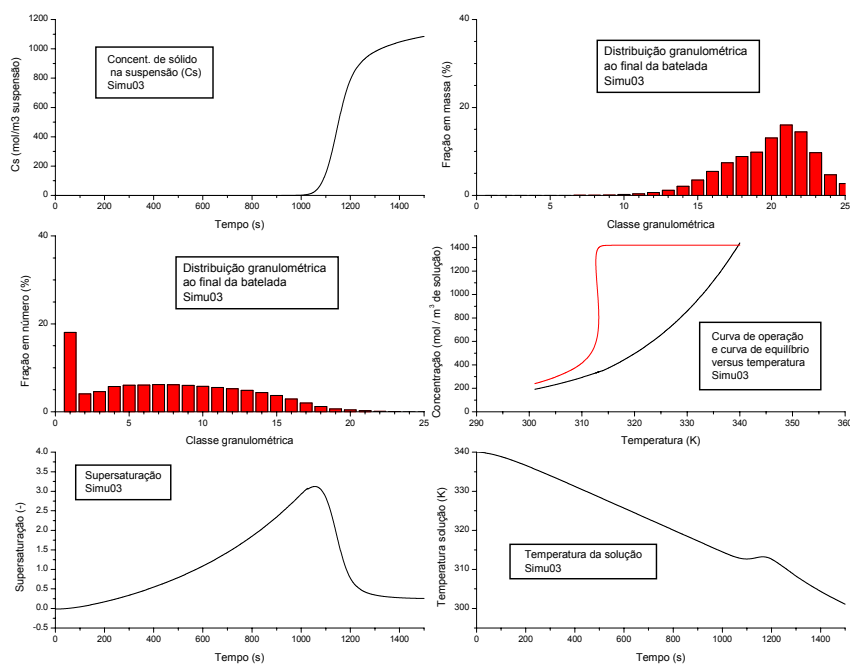


FIGURA 4.4: RESULTADOS DE SIMU03

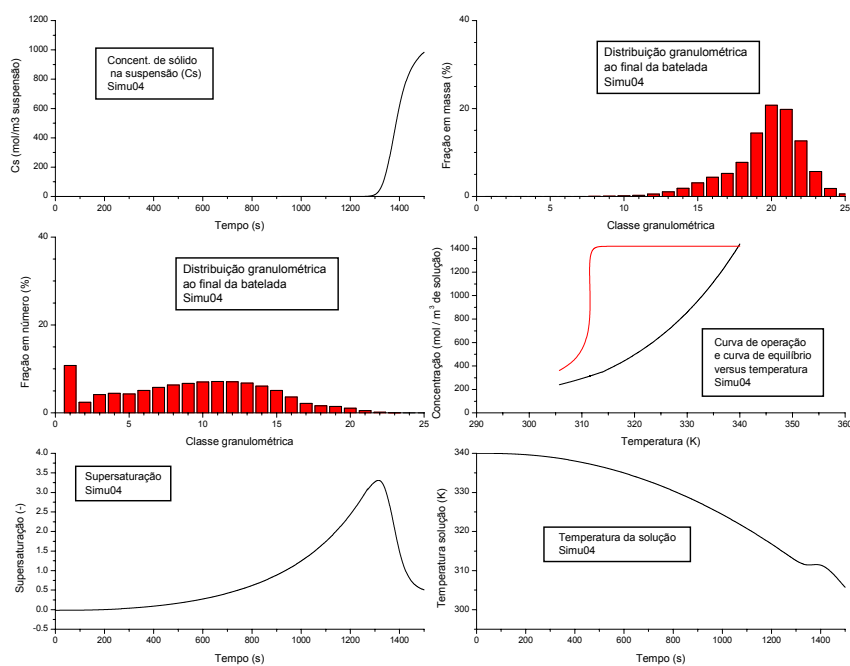


FIGURA 4.5: RESULTADOS DE SIMU04

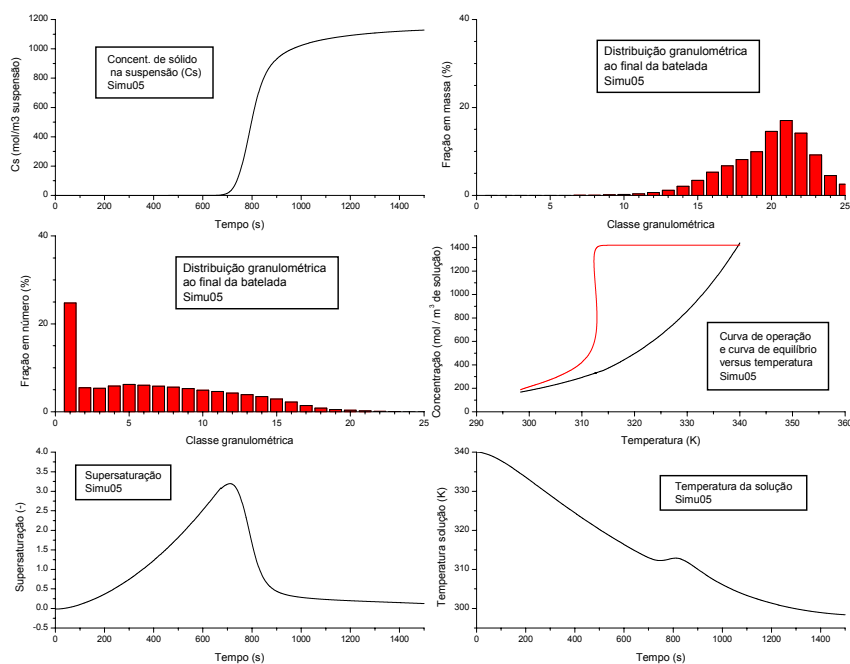


FIGURA 4.6: RESULTADOS DE SIMU05

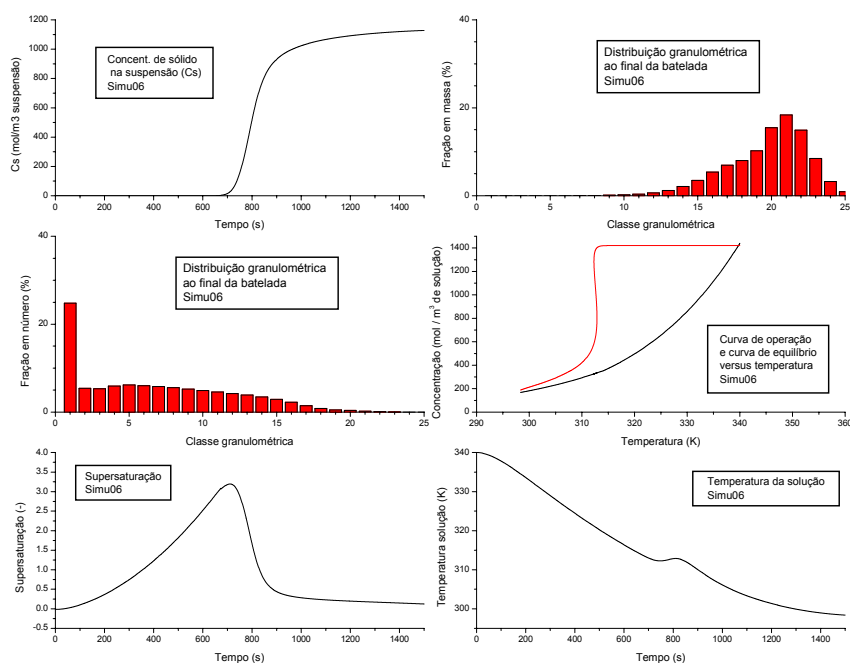


FIGURA 4.7: RESULTADOS DE SIMU06

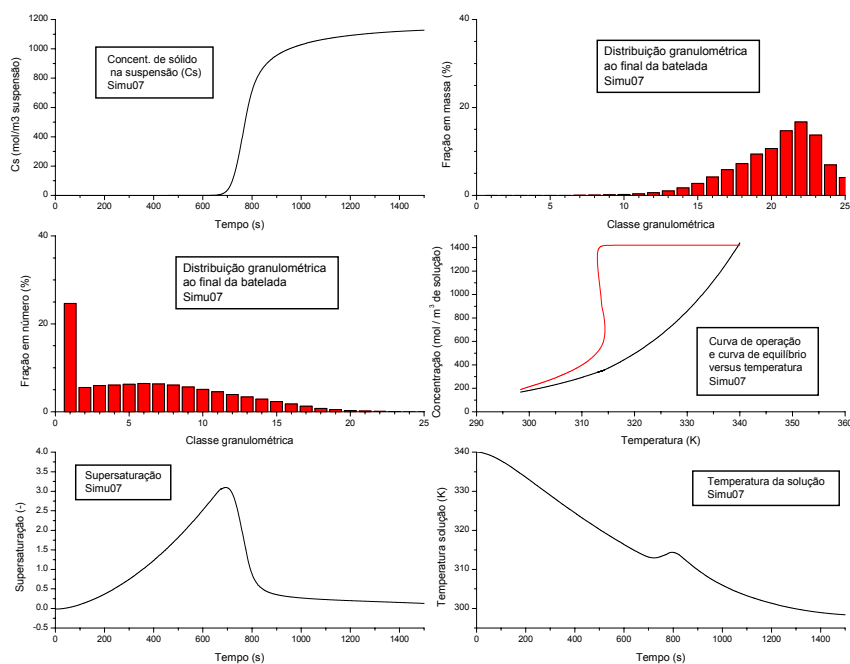


FIGURA 4.8: RESULTADOS DE SIMU07

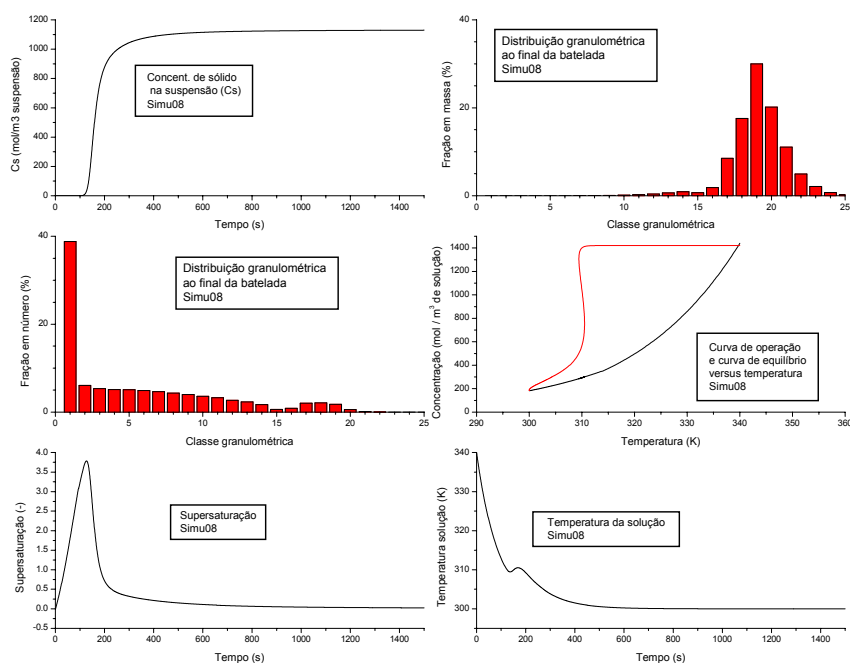


FIGURA 4.9: RESULTADOS DE SIMU08

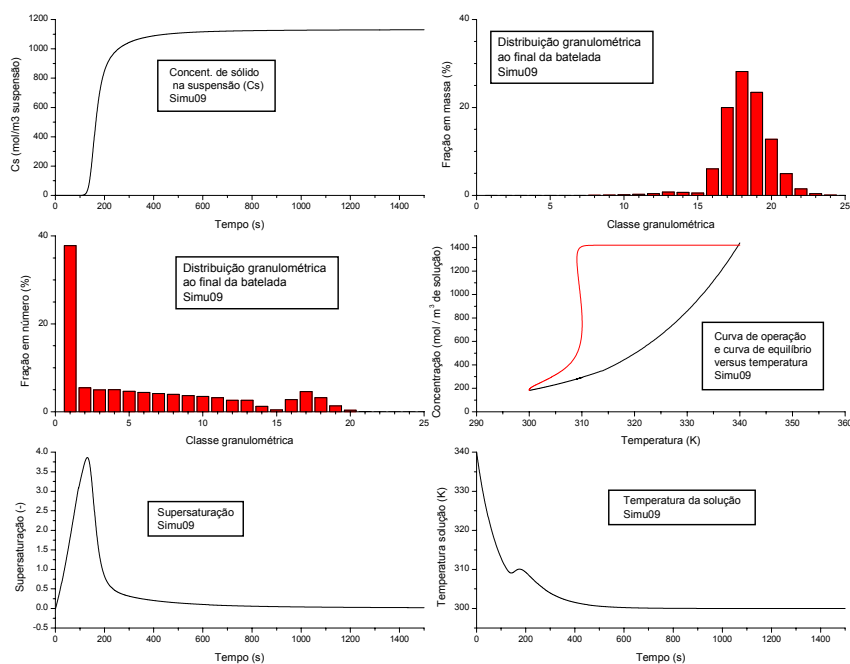


FIGURA 4.10: RESULTADOS DE SIMU09

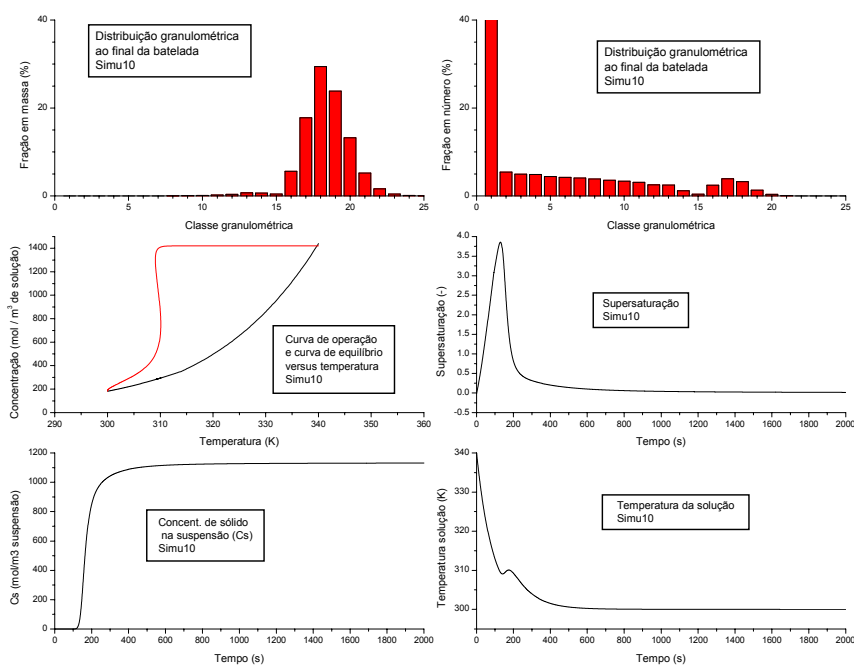


FIGURA 4.11: RESULTADOS DE SIMU10

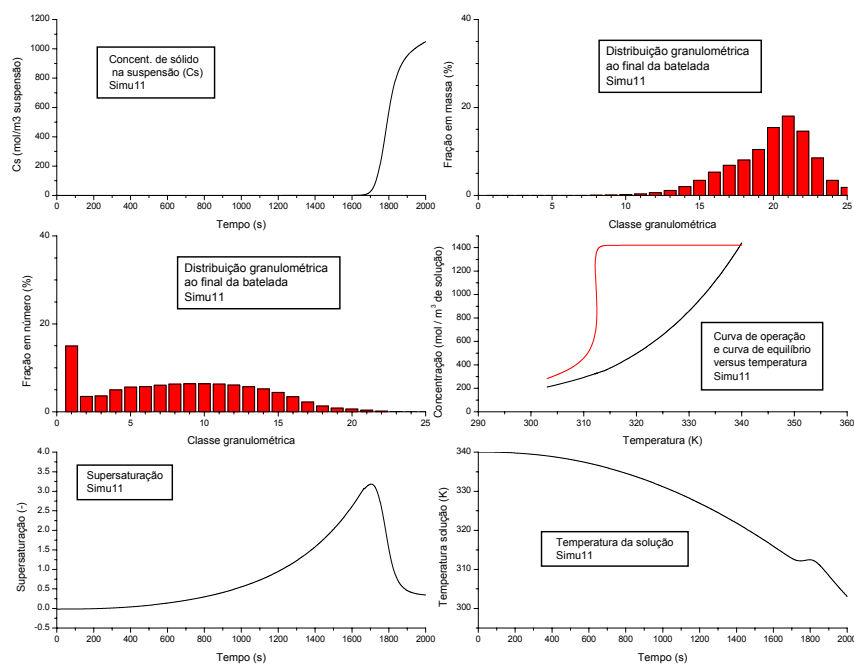


FIGURA 4.12: RESULTADOS DE SIMU11

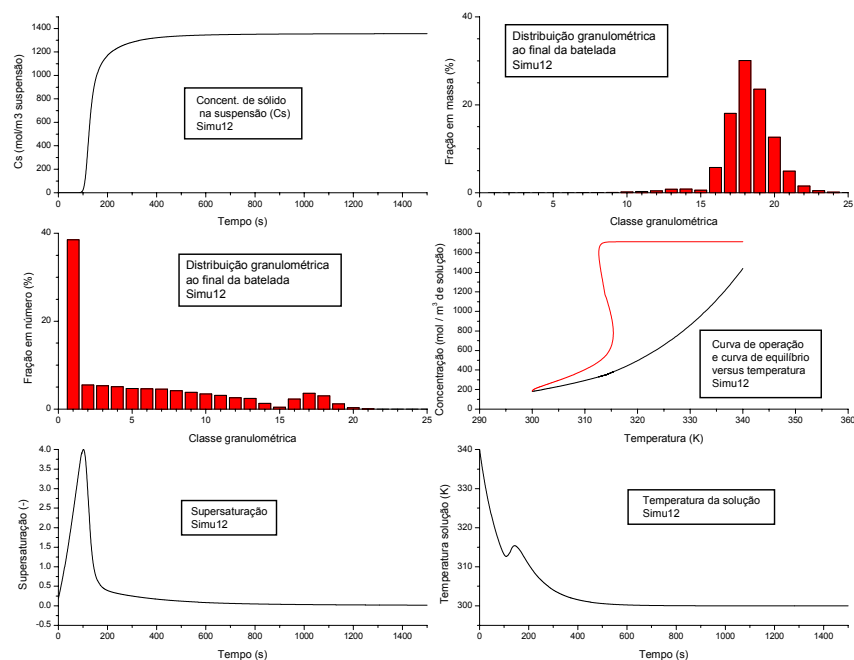


FIGURA 4.13: RESULTADOS DE SIMU12

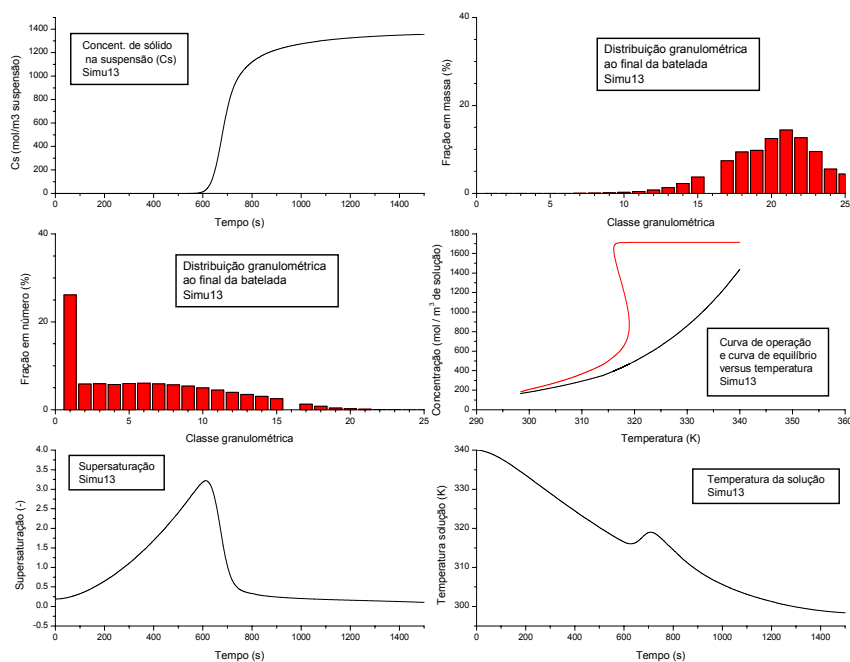


FIGURA 4.14: RESULTADOS DE SIMU13

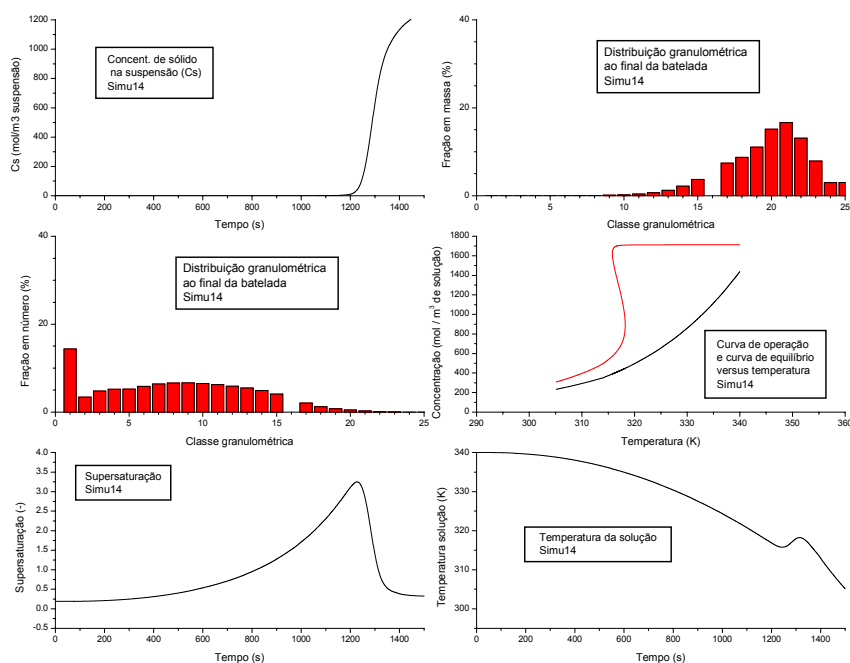


FIGURA 4.15: RESULTADOS DE SIMU14

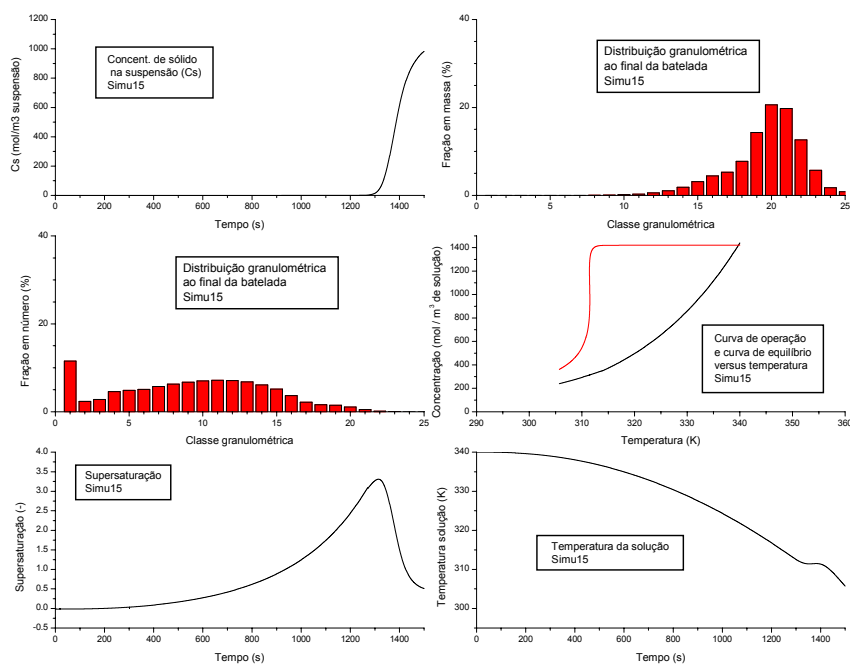


FIGURA 4.16: RESULTADOS DE SIMU15

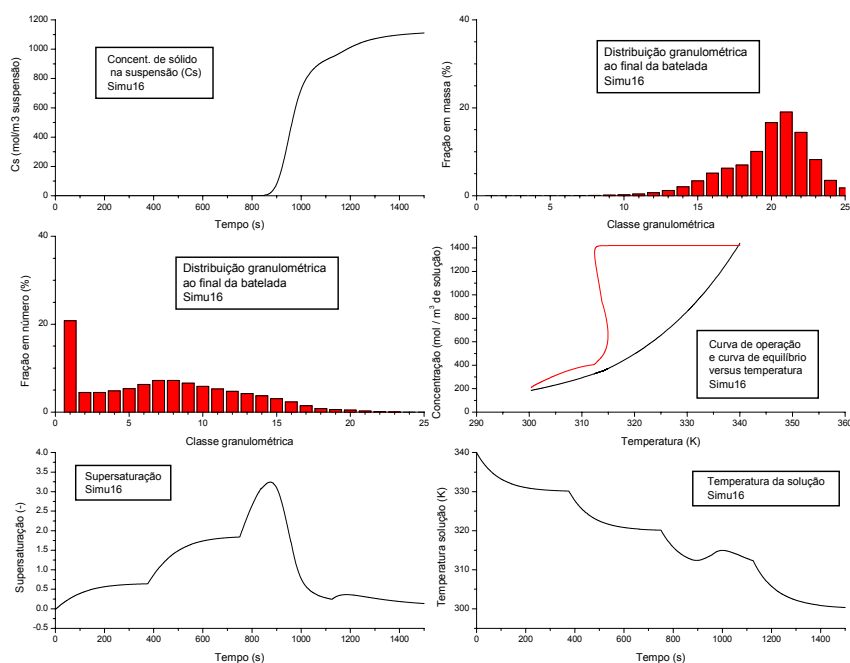


FIGURA 4.17: RESULTADOS DE SIMU16

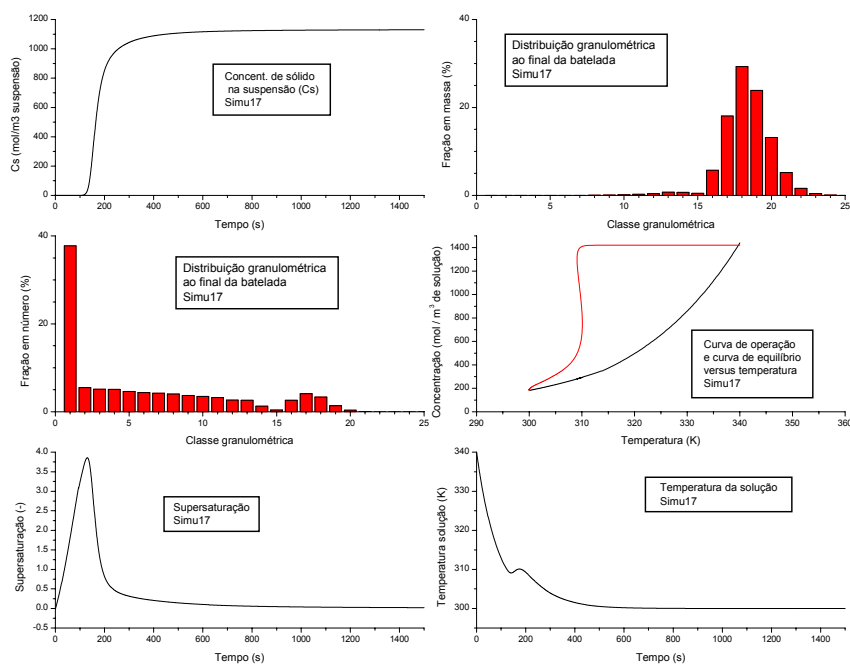


FIGURA 4.18: RESULTADOS DE SIMU17

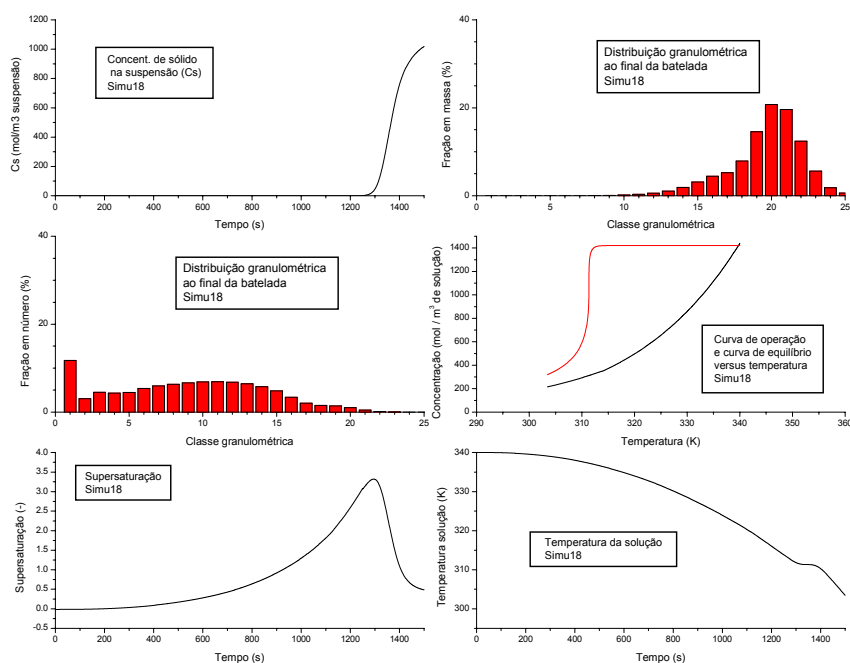


FIGURA 4.19: RESULTADOS DE SIMU18

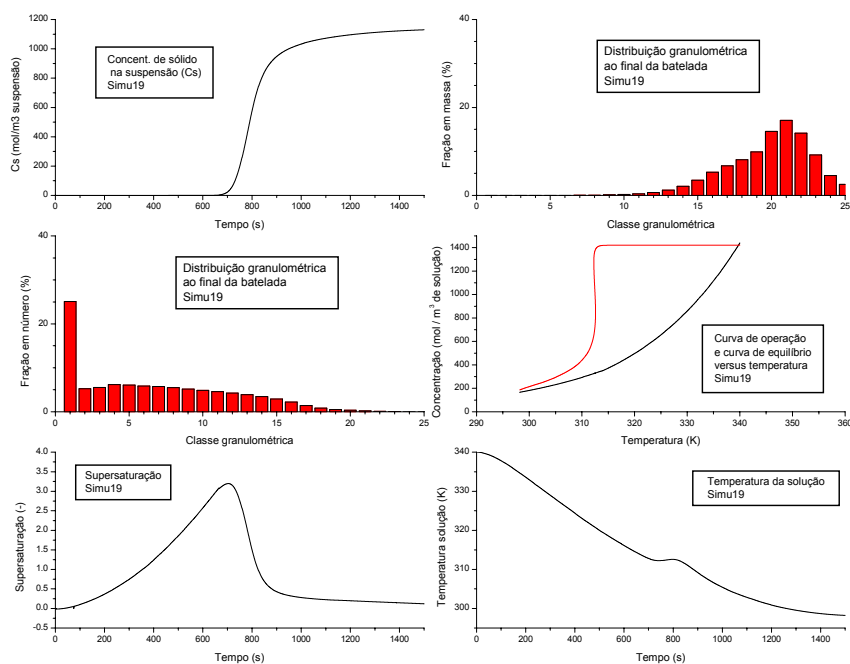


FIGURA 4.20: RESULTADOS DE SIMU19

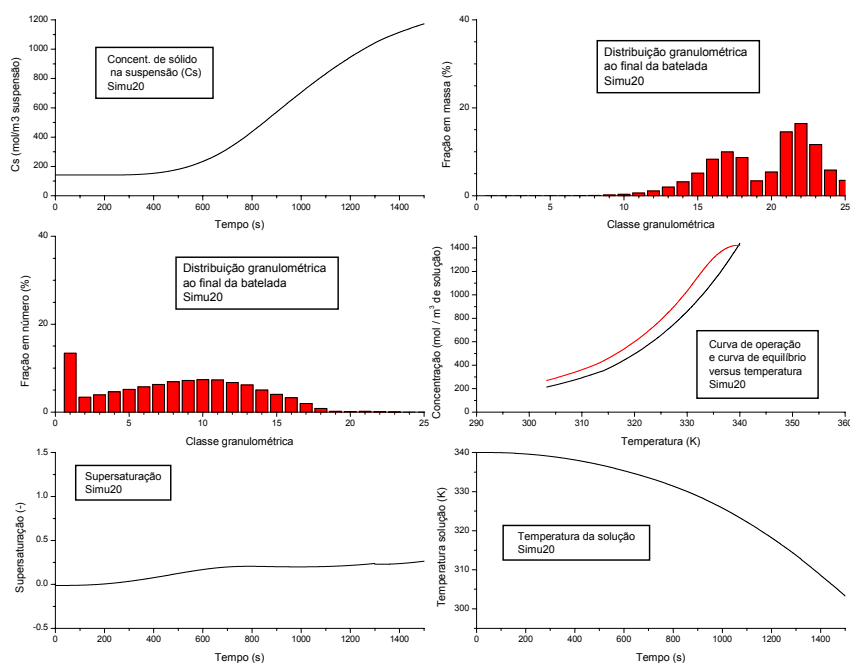


FIGURA 4.21: RESULTADOS DE SIMU20

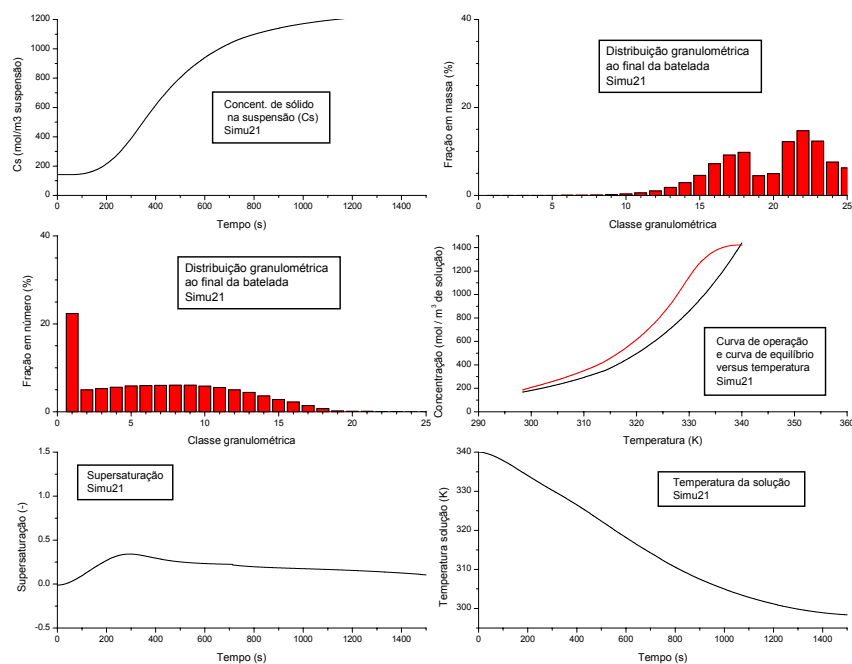


FIGURA 4.22: RESULTADOS DE SIMU21

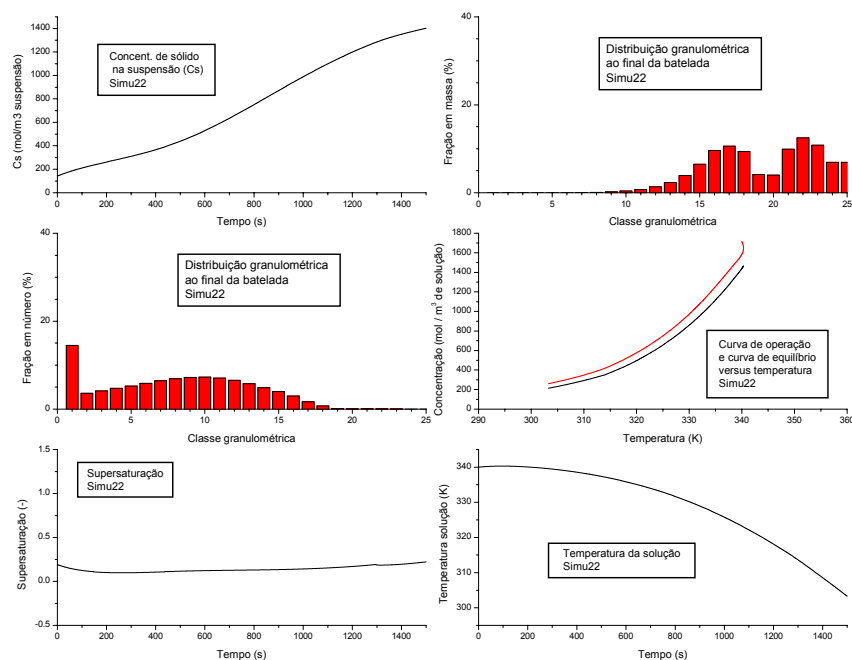


FIGURA 4.23: RESULTADOS DE SIMU22

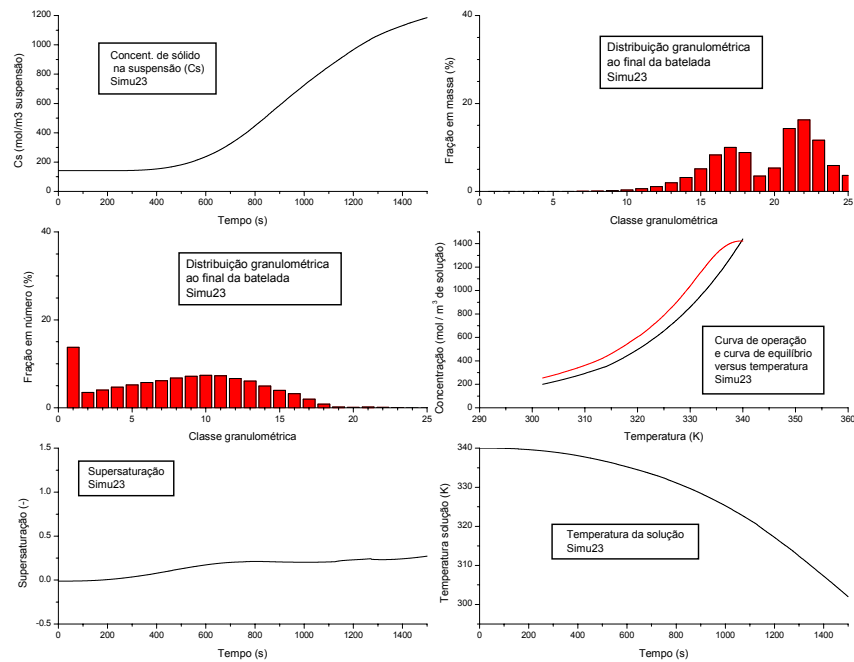


FIGURA 4.24: RESULTADOS DE SIMU23

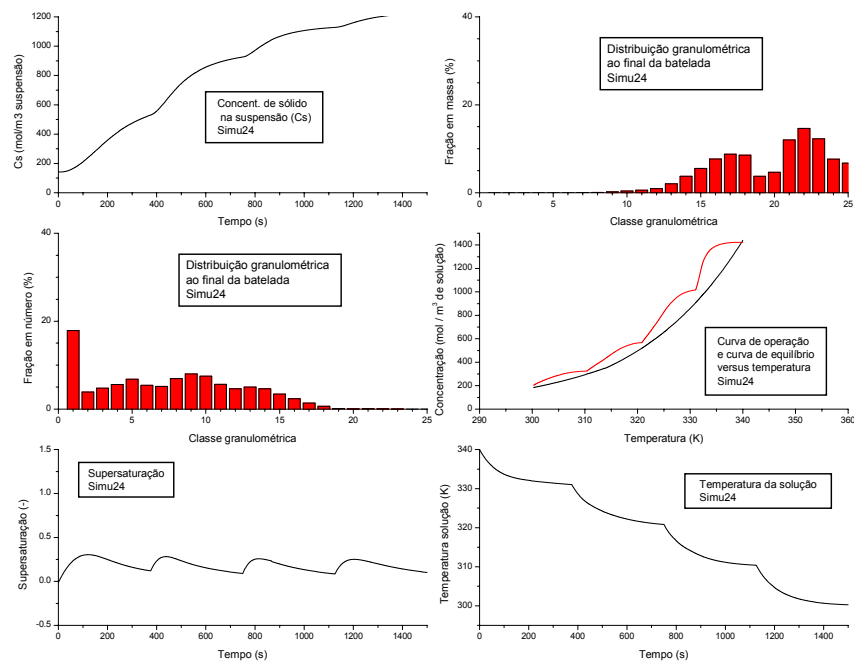


FIGURA 4.25: RESULTADOS DE SIMU24

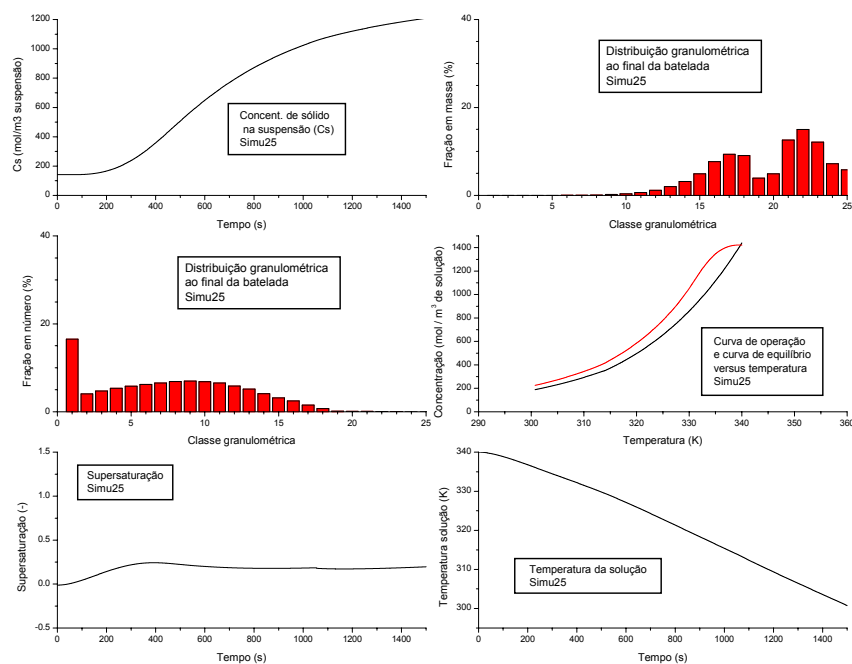


FIGURA 4.26: RESULTADOS DE SIMU25

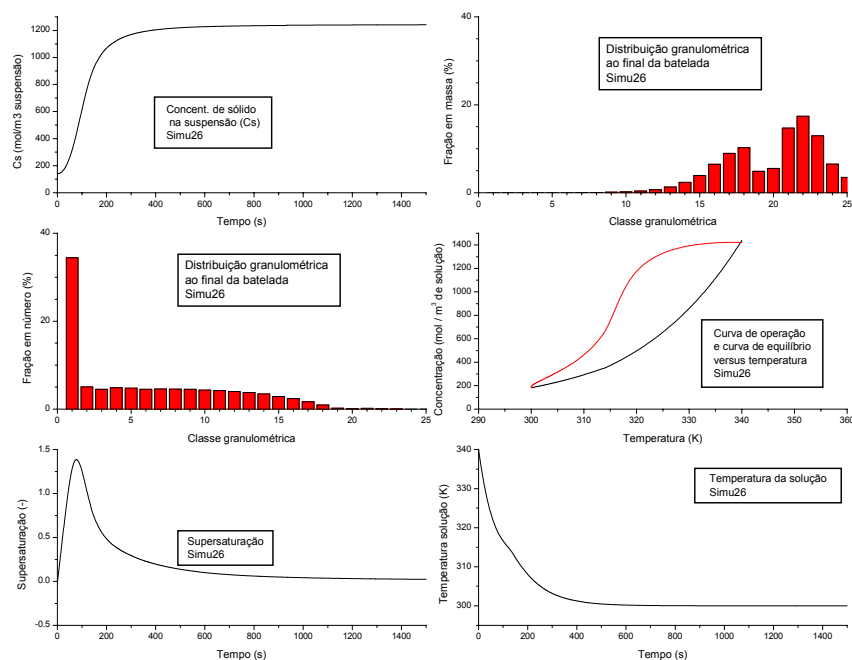


FIGURA 4.27: RESULTADOS DE SIMU26

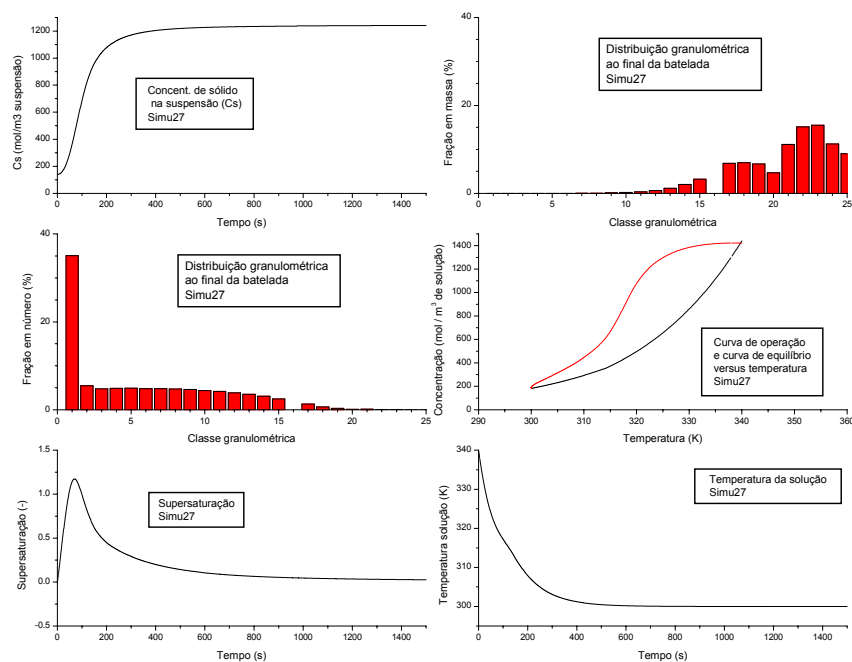


FIGURA 4.28: RESULTADOS DE SIMU27

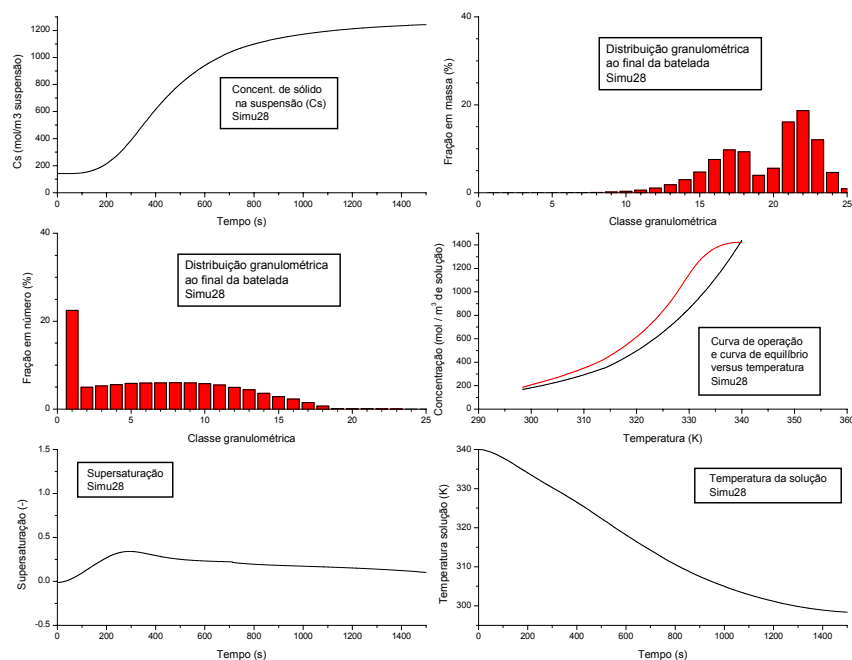


FIGURA 4.29: RESULTADOS DE SIMU28

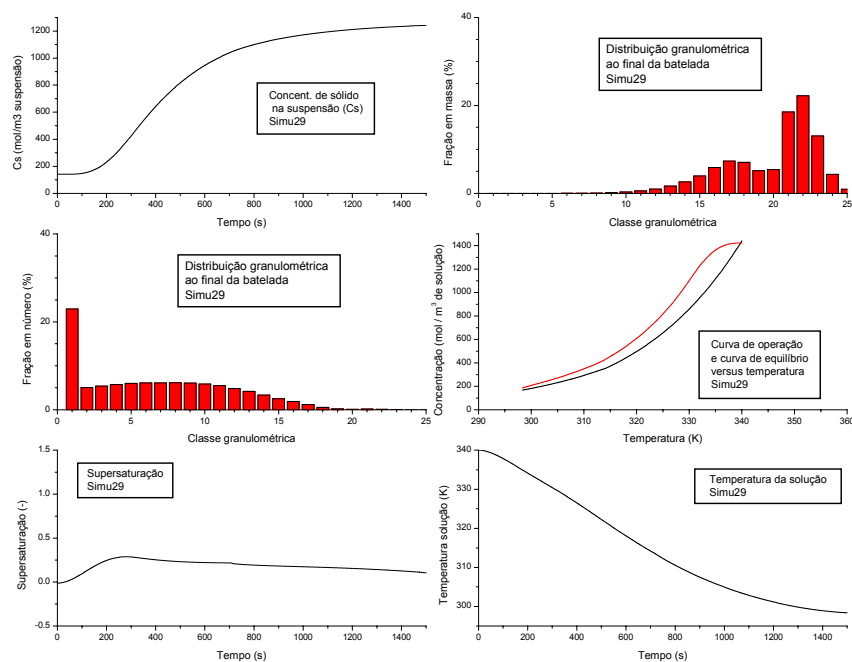


FIGURA 4.30: RESULTADOS DE SIMU29

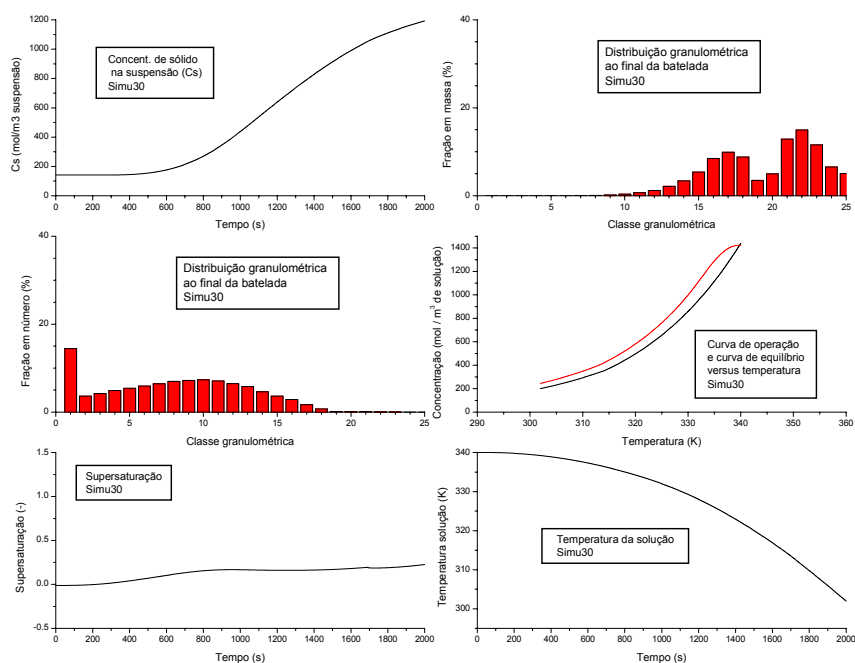


FIGURA 4.31: RESULTADOS DE SIMU30

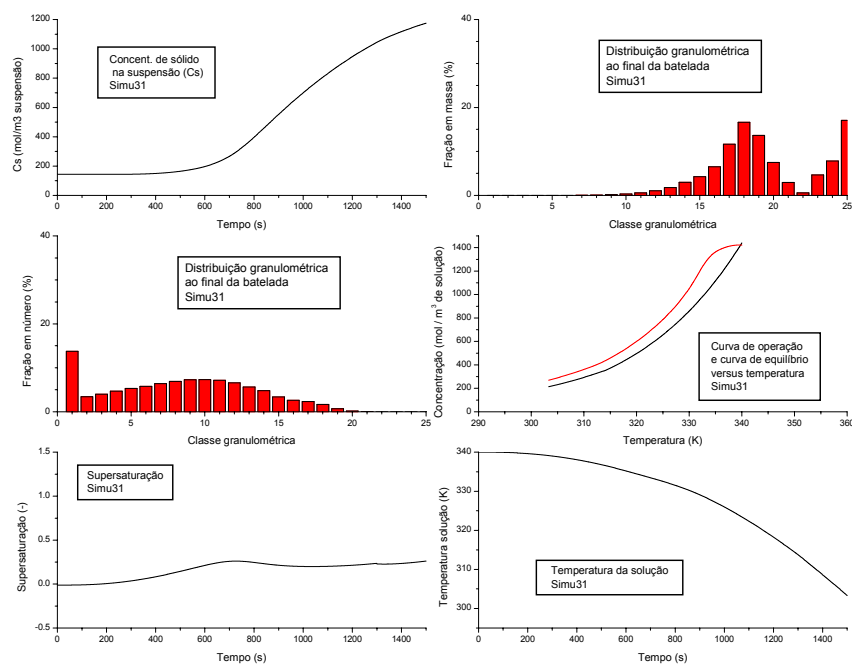


FIGURA 4.32: RESULTADOS DE SIMU31

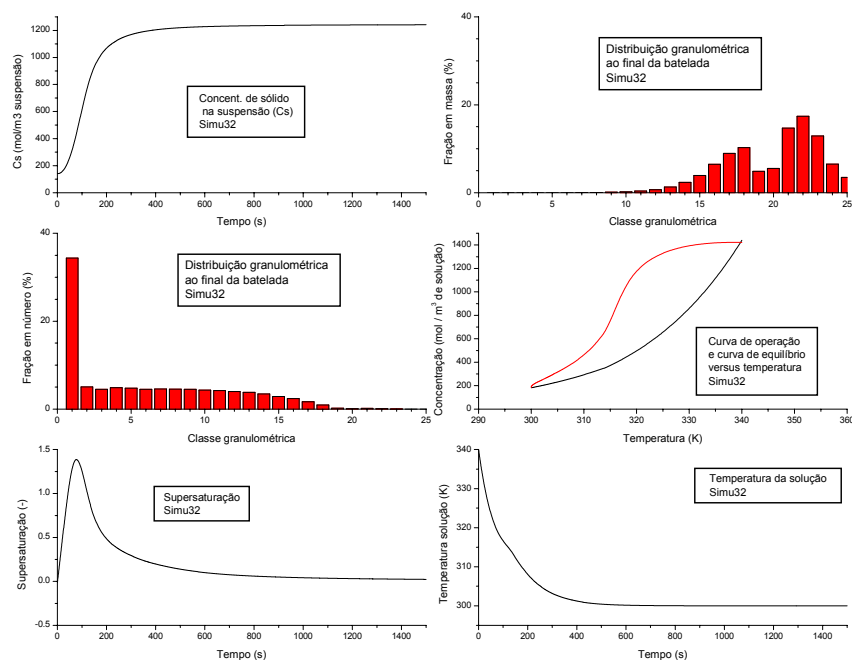


FIGURA 4.33: RESULTADOS DE SIMU32

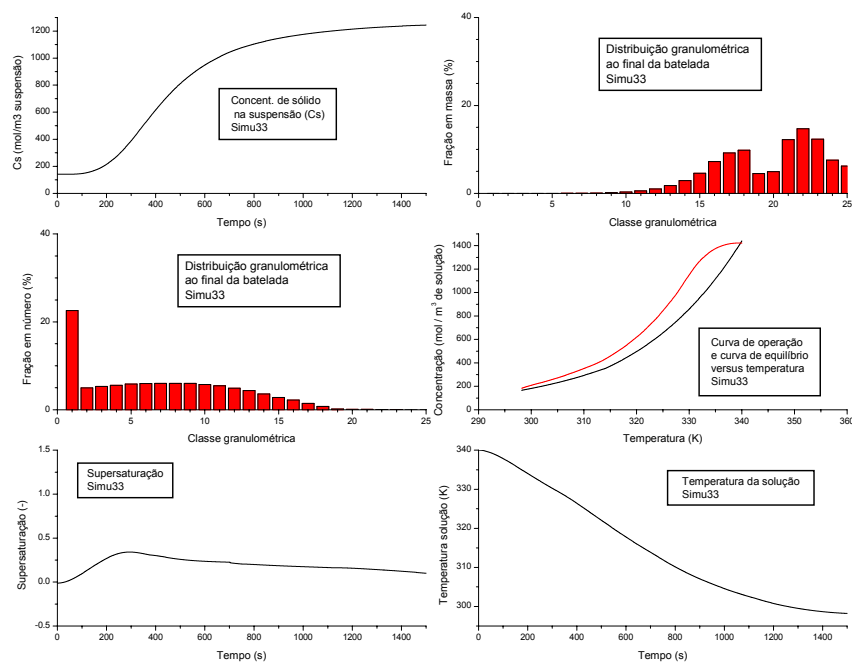


FIGURA 4.34: RESULTADOS DE SIMU33

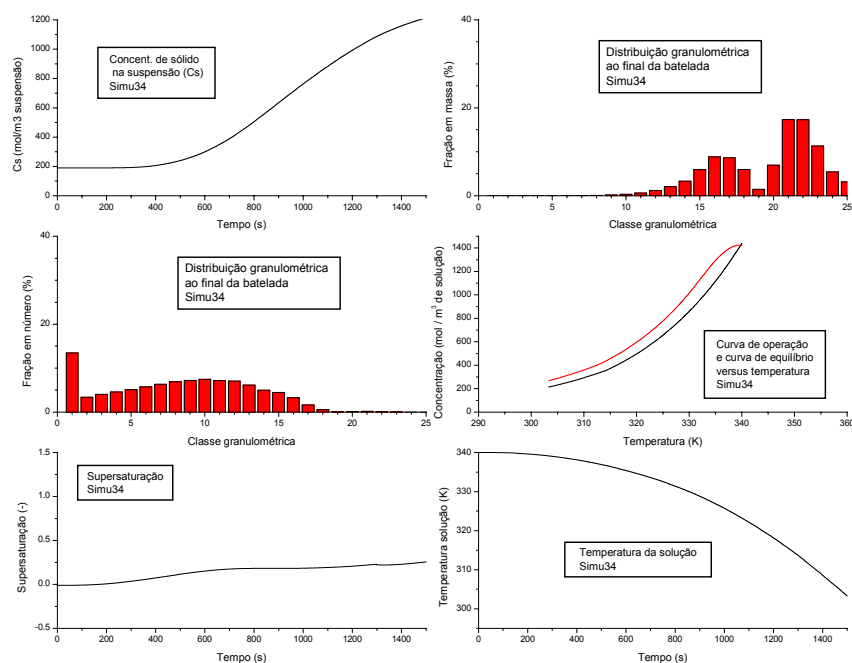


FIGURA 4.35: RESULTADOS DE SIMU34

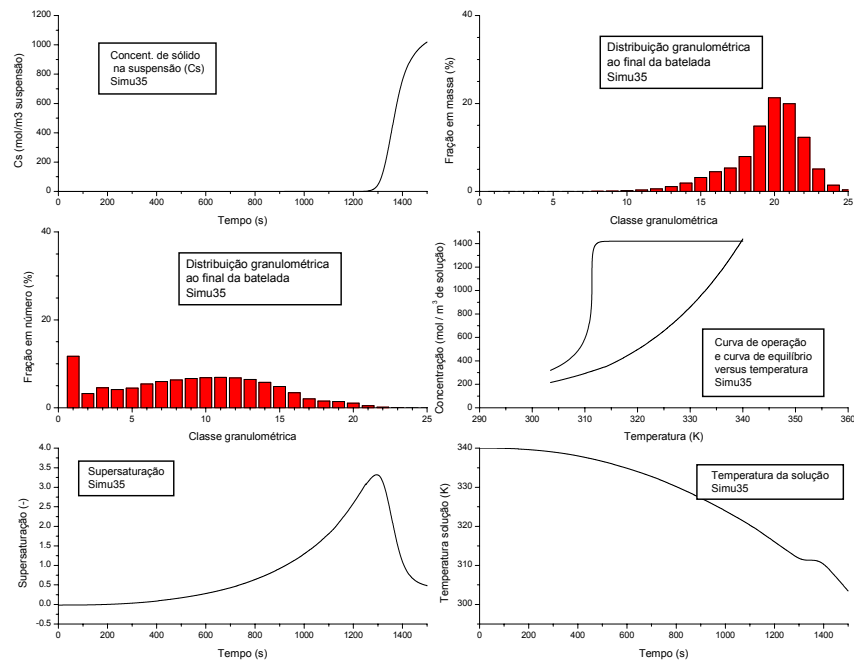


FIGURA 4.36: RESULTADOS DE SIMU35

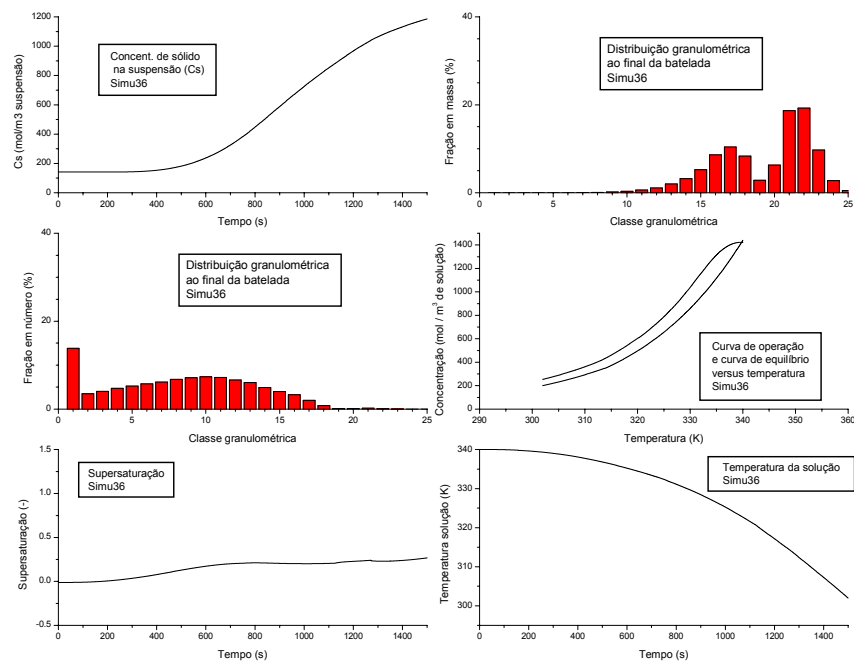


FIGURA 4.37: RESULTADOS DE SIMU36

4.2. Avaliação do modelo - Tentativa de reprodução dos Resultados de MARCHAL et al. (1988)

Para avaliação do modelo e do programa construído, tentou-se reproduzir os resultados obtidos por MARCHAL et al. (1988).

Nesse trabalho, simula-se um cristalizador semibatelada de ácido adípico. O cristalizador é perfeitamente agitado e mantido a uma temperatura fixa de T_c . A supersaturação é gerada no sistema pela adição de uma solução de ácido adípico a uma concentração C_1 e a uma vazão Q . Inicialmente, o cristalizador contém uma solução de ácido adípico (volume inicial V_0) em uma concentração C_0 .

Conforme explicado no Capítulo 3, o balanço de massa para o ácido adípico é feito utilizando-se a constante de equilíbrio da reação de dissociação do ácido (considerado como um monoácido), conectando-se a concentração do sólido na suspensão com a concentração de prótons na solução.

As expressões e os valores dos parâmetros utilizados na modelagem das taxas de nucleação primária e secundária, crescimento e aglomeração são os mesmos utilizados no item 4.1.

O artigo trabalha com 22 classes granulométricas, sendo os valores utilizados para os extremos de intervalo das classes (L_i) e os conseqüentes valores para os tamanhos característicos em cada classe (S_i) os que são apresentados na Tabela 4.4.

O artigo não faz referência a adição de sementes, de modo que não foi considerada semeadura nesta tentativa de reprodução dos resultados.

Os valores citados no artigo para os parâmetros da cristalização são: $Q = 2 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; $C_1 = 1500 \text{ mol m}^{-3}$; $T_c = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0 = 300 \text{ cm}^3$; $C_0 = 0$; $N = 16,7 \text{ s}^{-1}$.

Não há referência no artigo aos seguintes parâmetros do cristalizador:

- Diâmetro do tanque;
- Diâmetro do impelidor;
- Fator de forma em área;
- Fator de forma em volume.

- Tipo de impelidor e posição do mesmo ou valor da dissipação de potência (ε).

TABELA 4.4 - VALORES UTILIZADOS NO ARTIGO DE MARCHAL ET AL. (1988) PARA OS EXTREMOS DE INTERVALO E PARA OS TAMANHOS CARACTERÍSTICOS EM CADA CLASSE

i	L_i (μm)	S_i (μm)
0	0,01	-
1	7,81	3,91
2	9,84	8,83
3	12,4	11,12
4	15,63	14,02
5	19,69	17,66
6	24,80	22,25
7	31,25	28,03
8	39,37	35,31
9	49,61	44,49
10	62,50	56,06
11	78,75	70,63
12	99,21	88,98
13	125,00	112,11
14	157,49	141,25
15	198,42	177,95
16	249,99	224,21
17	314,97	282,48
18	396,84	355,91
19	499,99	448,42
20	629,95	564,97
21	793,93	711,94
22	1000,24	897,09

Na falta de informações, os seguintes valores foram arbitrados:

- $\text{Diam}_T = 0,05$;
- $\text{Diam} = 0,02$;
- $k_a = 4\pi$ (partícula considerada esférica; tamanho característico sendo raio da esfera);
- $k_v = 4\pi/3$ (partícula considerada esférica; tamanho característico sendo raio da esfera);

- $$\varepsilon = \frac{N^3 \cdot \text{Diam}^5}{\text{Diam}_T^2 \cdot \frac{V_{\text{susp}}}{\pi \left(\frac{\text{Diam}_T}{2} \right)^2}} .$$

O artigo avalia a influência da aglomeração, fazendo duas simulações (uma com e outra sem aglomeração). Assim, também foram feitas duas simulações a fim de compará-las entre si e com os resultados apresentados nos artigos.

Os gráficos apresentados no artigo são: evolução da supersaturação relativa durante a cristalização, evolução da concentração de sólido durante a cristalização, CSD ao final da batelada (fração em número e fração em massa) e fator de efetividade para três classes granulométricas (arbitrárias e não especificadas) em simulação sem aglomeração.

Os gráficos apresentados pelo artigo são dados nas figuras a seguir, juntamente com os gráficos elaborados a partir das saídas do programa elaborado no presente trabalho (tentativa de se reproduzirem os resultados do artigo) – Figuras 4.38 a 4.47.

Ao se compararem os resultados de MARCHAL et al. (1988) e os gerados pelo programa, percebe-se que há coerência em três dos resultados:

- Evolução da supersaturação relativa;
- Evolução da concentração de sólidos;
- Fator de efetividade para classes granulométricas arbitrárias (característica da curva, pois não se sabe quais as três classes escolhidas no artigo original).

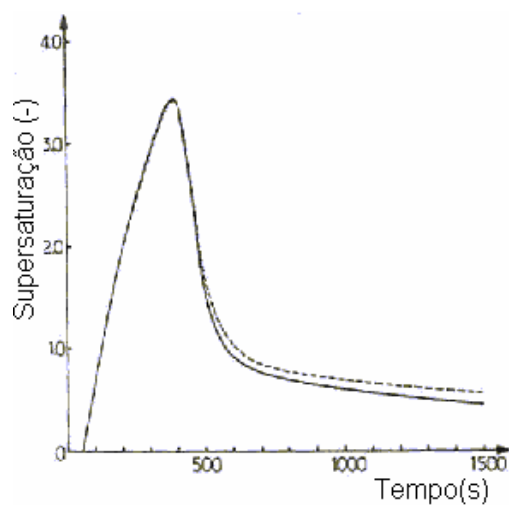


FIGURA 4.38: EVOLUÇÃO DA SUPERSATURAÇÃO – MARCHAL ET AL. (1988).

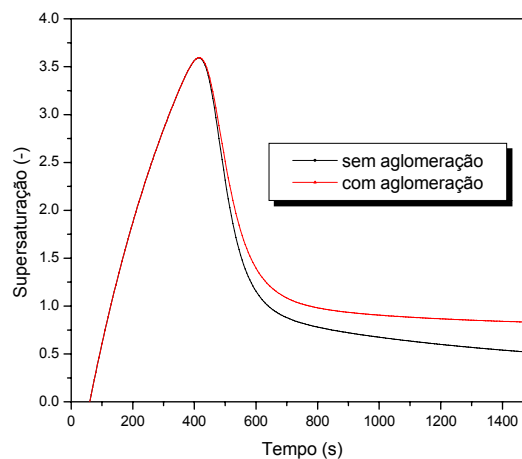


FIGURA 4.39: EVOLUÇÃO DA SUPERSATURAÇÃO – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.

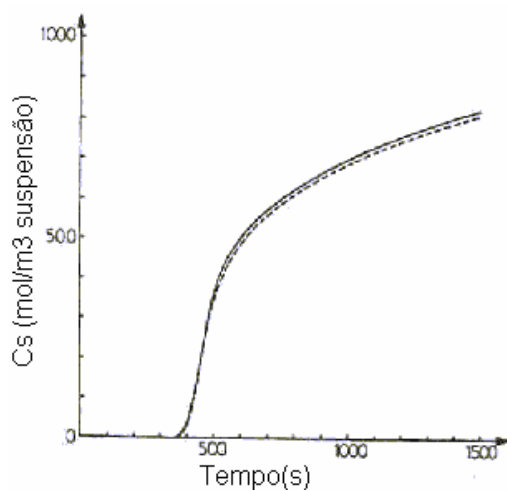


FIGURA 4.40: EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS - MARCHAL ET AL. (1988).

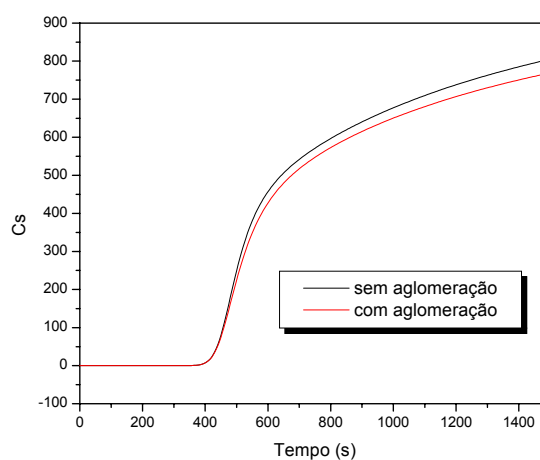


FIGURA 4.41: EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.

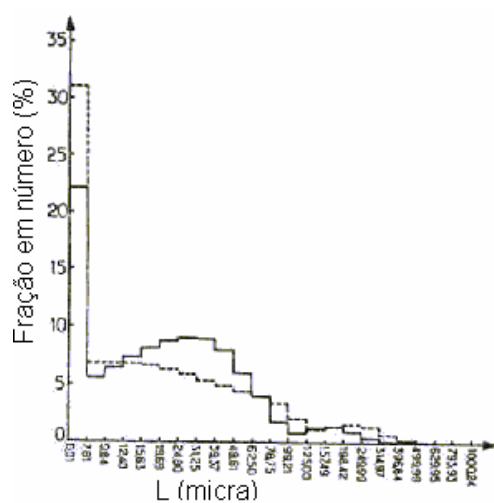


FIGURA 4.42: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM NÚMERO) - MARCHAL ET AL. (1988).

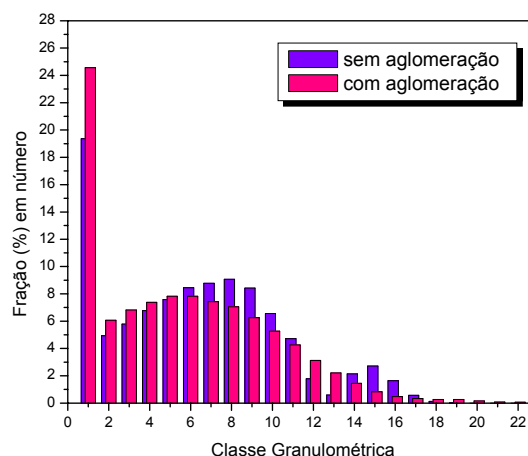


FIGURA 4.43: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM NÚMERO) - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.

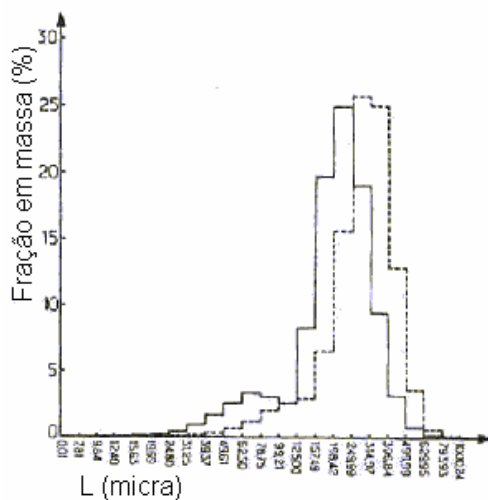


FIGURA 4.44: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM MASSA) - MARCHAL ET AL. (1988).

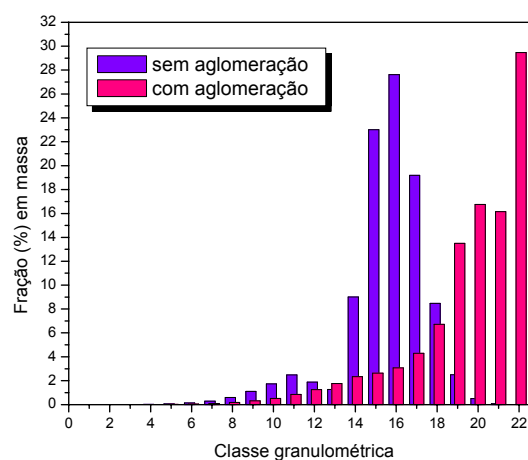


FIGURA 4.45: CSD AO FINAL DA BATELADA (FRAÇÃO EM MASSA) - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS.

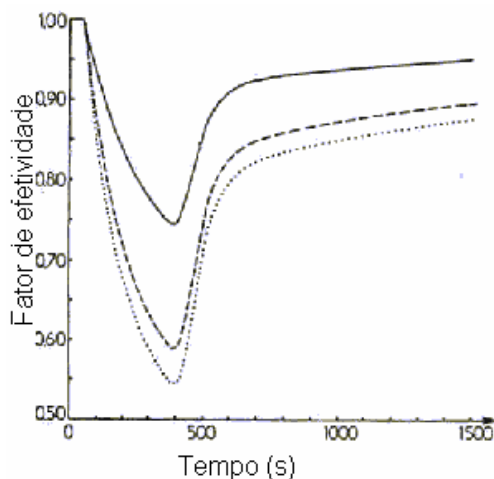


FIGURA 4.46: FATOR DE EFETIVIDADE PARA TRÊS CLASSES GRANULOMÉTRICAS ARBITRÁRIAS (SEM AGLOMERAÇÃO) - MARCHAL ET AL. (1988).

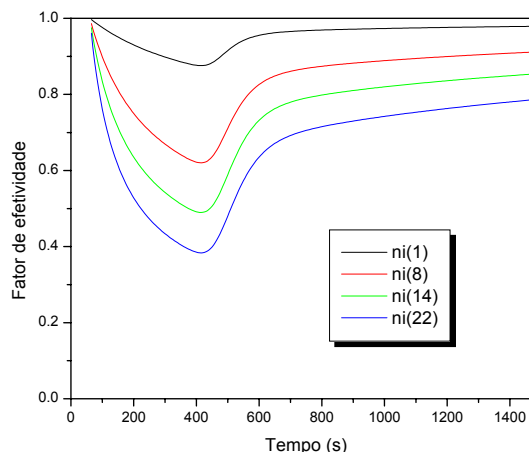


FIGURA 4.47: FATOR DE EFETIVIDADE PARA AS CLASSES GRANULOMÉTRICAS 1, 8, 14 E 22 (SEM AGLOMERAÇÃO) – RESULTADO DA SIMULAÇÃO.

Nos primeiros momentos do processo, a supersaturação é negativa, devido à quantidade inicial de água pura no cristalizador. A supersaturação, então, aumenta muito rapidamente até o início da cristalização. Neste momento, a concentração de sólidos aumenta e a supersaturação diminui.

A evolução, durante o decorrer do tempo da batelada, do fator de efetividade nas classes granulométricas escolhidas ilustra as limitações difusionais no crescimento do cristal. Essas limitações é que governam a distribuição das taxas de crescimento entre as classes. Os resultados mostram que cristais menores apresentam maiores valores para o fator de efetividade.

Já a CSD obtida ao final da cristalização, tanto a fração em número quanto a fração em massa, não está coerente com a obtida por MARCHAL et al. (1988) – a característica geral das curvas é a mesma, tanto nos resultados de MARCHAL et al. (1988) quanto nos obtidos a partir do programa desenvolvido; porém os valores percentuais em cada classe estão discordantes. No entanto, vale lembrar que o artigo original não fazia referência a todos os dados necessários para caracterizar o sistema, como citado anteriormente. As simulações realizadas no item 4.1 indicam que o diâmetro do tanque e o diâmetro

do impelidor afetam um pouco o resultado da CSD no tempo final da batelada. Porém o valor da dissipação de potência afeta bastante a CSD. Uma avaliação com valores diferentes para os fatores de forma em área e em volume também mostram serem estes fatores de grande influência na característica da CSD final obtida.

É fato que a aglomeração tem efeito marcante na CSD obtida: a sua presença leva a se obter mais massa de cristais de tamanhos maiores do que se obteria se os cristais não se aglomerassem (Figuras 4.44 e 4.45). Tal resultado é lógico, pois a aglomeração de um cristal m com um cristal n leva à formação de um cristal q, de tamanho maior do que m ou n.

Os resultados indicam que, percentualmente, se obtém maior número de cristais menores na presença de mecanismos de aglomeração do que na ausência destes. Vale ressaltar, no entanto, que estes resultados são apenas em números relativos. Se forem comparados os resultados absolutos do número de partículas por classe granulométrica nos casos de ausência e presença de aglomeração têm-se os valores apresentados na Tabela 4.5. Percebe-se que o número total de partículas obtidas na presença de aglomeração é muitíssimo menor do que o número total quando as partículas do soluto não se aglomeram.

TABELA 4.5 – NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M³ DE SUSPENSÃO AO FINAL DA BATELADA EM SIMULAÇÃO SEM E COM O MECANISMO DE AGLOMERAÇÃO – SIMULAÇÕES REALIZADAS NA TENTATIVA DE REPRODUÇÃO DOS RESULTADOS DE MARCHAL ET AL. (1988)

Classe granulométrica	Sem aglomeração	Com aglomeração
1	$0,597 \times 10^{10}$	$0,275 \times 10^{10}$
2	$0,152 \times 10^{10}$	$0,679 \times 10^9$
3	$0,179 \times 10^{10}$	$0,763 \times 10^9$
4	$0,209 \times 10^{10}$	$0,827 \times 10^9$
5	$0,234 \times 10^{10}$	$0,876 \times 10^9$
6	$0,261 \times 10^{10}$	$0,876 \times 10^9$
7	$0,271 \times 10^{10}$	$0,830 \times 10^9$
8	$0,280 \times 10^{10}$	$0,789 \times 10^9$
9	$0,260 \times 10^{10}$	$0,700 \times 10^9$
10	$0,203 \times 10^{10}$	$0,589 \times 10^9$
11	$0,145 \times 10^{10}$	$0,478 \times 10^9$
12	$0,550 \times 10^9$	$0,349 \times 10^9$
13	$0,185 \times 10^9$	$0,247 \times 10^9$
14	$0,659 \times 10^9$	$0,163 \times 10^9$
15	$0,840 \times 10^9$	$0,919 \times 10^8$
16	$0,505 \times 10^9$	$0,538 \times 10^8$
17	$0,175 \times 10^9$	$0,374 \times 10^8$
18	$0,387 \times 10^8$	$0,293 \times 10^8$
19	$0,570 \times 10^7$	$0,294 \times 10^8$
20	$0,579 \times 10^6$	$0,183 \times 10^8$
21	$0,413 \times 10^5$	$0,880 \times 10^7$
22	$0,218 \times 10^4$	$0,803 \times 10^7$
TOTAL	$3,087 \times 10^{10}$	$1,119 \times 10^{10}$

4.3 Conclusões

O programa desenvolvido, que retrata o modelo adotado, se mostrou bom, fornecendo resultados representativos do processo. As predições permitem analisar o impacto das variáveis de processo no comportamento do sistema.

Os resultados de um trabalho da literatura são reproduzidos de maneira satisfatória a partir das informações disponíveis.

No entanto, para que o modelo desenvolvido retrate bem o processo real, é necessário que se faça o ajuste dos seus parâmetros. Este tópico é tratado no Capítulo 5.

Capítulo 5 - Ajuste dos Parâmetros do Modelo

Este capítulo trata o problema de ajuste dos parâmetros do modelo utilizado para o processo de cristalização do ácido adípico. O Planejamento Fatorial é utilizado para reduzir o número de parâmetros a serem ajustados. O problema de ajuste é um problema de otimização e é aqui formulado através de técnica de minimização de uma função objetivo. As dificuldades surgidas e a experiência adquirida são discutidas no presente capítulo.

5.1 Planejamento Fatorial para avaliação da influência dos parâmetros

O modelo completo utilizado para a cristalização (Capítulo 3) possui oito parâmetros:

- Taxa de nucleação primária: **A** e **B**
- Taxa de nucleação secundária: k_n' , i' e k'
- Taxa de crescimento: k_c e j'
- Taxa de aglomeração: k_a'

Antes de se fazer o ajuste destes parâmetros, fez-se um estudo através de Planejamento Fatorial para determinar quais parâmetros têm mais influência no processo. Assim, os esforços para se ajustarem os parâmetros podem ser concentrados nos de maior influência.

Através do Planejamento Fatorial, as variáveis de interesse no processo (neste caso, os parâmetros do modelo) que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. As variáveis estudadas são denominadas fatores e os diferentes valores escolhidos para estudar os fatores são chamados de níveis (BARROS NETO et al., 2001).

Em um Planejamento Fatorial completo, todas as possíveis combinações dos níveis selecionados dos fatores são feitas. De modo geral, o Planejamento Fatorial pode ser representado por x^y , onde x é o número de níveis escolhidos e y é o número de fatores. Os Planejamentos Fatoriais mais comuns e de maior utilidade em investigações preliminares são os de dois níveis, 2^y . É certo que um número reduzido de níveis não torna possível a exploração completa de uma

grande região do espaço de variáveis. Porém, tendências importantes podem ser observadas, que podem ser investigadas mais a fundo *a posteriori*.

Os dois níveis avaliados em um Planejamento Fatorial de dois níveis são usualmente codificados pelos sinais (+) e (-), representando os níveis superiores e inferiores, pois essa representação permite esquematizar o planejamento facilmente na forma de matrizes de planejamento, as quais nada mais são do que uma listagem das combinações de fatores.

Os efeitos dos fatores, definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível inferior (-) para o nível superior (+), podem ser divididos em: efeitos principais e efeitos de interação. O efeito principal permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis.

Quando um número relativamente grande de fatores é avaliado, o número de combinações total (número de “experimentos” / simulações) pode ser muito grande. Além do mais, de maneira geral, as interações de ordem alta (terceira, quarta ou superiores) são pequenas e podem ser confundidas com o desvio padrão dos efeitos. Neste caso, um planejamento completo pode ser um desperdício. É aconselhável, primeiro, fazer-se uma triagem para decidir quais fatores merecem um estudo mais aprofundado. Utiliza-se, então, o Planejamento Fatorial Fracionário, sem que seja necessária a determinação de todos os parâmetros de interação. O número de “experimentos” (simulações) realizados diminui e determinam-se os efeitos mais importantes. Por exemplo, em um Planejamento Fatorial completo a dois níveis com quatro fatores, 16 “experimentos” / simulações estão envolvidos. Uma meia fração desse planejamento, a qual contém 8 “experimentos” (simulações), é representada por 2^{4-1} . A presença do valor -1 no expoente significa que o fatorial completo foi dividido por dois. Numa divisão por quatro partes, a representação seria 2^{4-2} .

A vantagem de se reduzir o número de “experimentos” (simulações) ao se fazer um Planejamento Fatorial Fracionário (redução do número de graus de liberdade) traz consigo a desvantagem de confundir os efeitos principais com as interações entre fatores (BARROS NETO et al., 2001).

Na interpretação dos resultados gerados por um Planejamento Fatorial, seja ele completo ou fracionário, é necessário decidir quais dos efeitos calculados são significativamente diferentes de zero e, portanto, merecedores de interpretação. A prática usual é utilizar o conceito de significância estatística (geralmente 95% de confiança). Maiores informações a respeito da técnica de Planejamento Fatorial podem ser encontradas em BARROS NETO et al. (2001).

No estudo da influência dos parâmetros (8) do modelo de cristalização no presente trabalho utilizou-se um Planejamento Fatorial Fracionário 2^{8-4} . Foi feita ainda a simulação denominada “branco”, na qual todos os parâmetros foram assumidos com valores iguais ao do ponto central, totalizando 17 simulações.

Todos os dados que caracterizam o sistema (dimensionamento do cristizador, dados referentes ao analisador de partículas, dados do ácido adípico e da lama, etc) foram os mesmos utilizados na simulação Simu01 (vide Capítulo 4). Os valores utilizados para os parâmetros na simulação denominada “branco” foram também os mesmos utilizados na Simu01.

No estudo da influência dos parâmetros, os limites inferiores e superiores utilizados para cada parâmetro (nível -1 e +1) foram os referentes a uma variação de $\pm 15\%$ nos valores dos parâmetros, tal qual ilustra a Tabela 5.1.

TABELA 5.1 - VALORES DOS PARÂMETROS PARA OS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO

Parâmetros (Fatores no Planejamento)	Nível -1	Nível 0	Nível +1
A (A)	$1,7 \times 10^{15}$	$2,0 \times 10^{15}$	$2,3 \times 10^{15}$
B (B)	34	40	46
k_n (C)	0,85	1,00	1,15
i (D)	0,85	1,00	1,15
k (E)	1,7	2,00	2,30
k_c (F)	$0,85 \times 10^{-7}$	$1,00 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-7}$
j (G)	1,7	2,00	2,30
k_a (H)	$0,85 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-6}$

O planejamento experimental fracionário para as dezessete simulações (os níveis de cada parâmetro em cada simulação), bem como o nome dado para cada uma no estudo da influência dos parâmetros, é dado na Tabela 5.2.

Em cada uma das simulações realizadas, cinco respostas foram avaliadas:

- massa de cristais obtidos ao final da batelada
- tamanho médio de partícula em número ($\bar{L}_{num}$)
- desvio padrão da distribuição em número de partículas por classe granulométrica
- tamanho médio de partícula em massa ($\bar{L}_{mass}$)
- desvio padrão da distribuição em massa de partículas por classe granulométrica

TABELA 5.2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FRACIONÁRIO 2^{8-4} (MATRIZ DE PLANEJAMENTO)

Simulação	A	B	C	D	E	F	G	H
Plan01	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Plan02	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1
Plan03	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1
Plan04	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
Plan05	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
Plan06	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
Plan07	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
Plan08	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1
Plan09	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1
Plan10	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
Plan11	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1
Plan12	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1
Plan13	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1
Plan14	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1
Plan15	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1
Plan16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Plan17	0	0	0	0	0	0	0	0

As respostas para cada simulação se encontram na Tabela 5.3.

Utilizando-se o *software* Statistica, as estimativas dos efeitos principais dos fatores (parâmetros) foram avaliados. Os valores dessas estimativas, para cada resposta analisada, são apresentados na Tabela 5.4. Os efeitos significativos (95% de confiança estatística) são apresentados em destaque (negrito) na tabela.

TABELA 5.3 - RESPOSTAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Simulação	Massa (g)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	$\bar{L}_{mass}$ (μm)	Desvio padrão (em massa) (μm)
Plan01	52,615	36,051	45,123	507,284	493,164
Plan02	51,447	174,627	215,163	894,498	324,519
Plan03	47,036	88,366	104,058	749,097	447,022
Plan04	50,148	39,089	51,775	695,463	589,229
Plan05	48,747	84,967	100,157	705,089	426,168
Plan06	49,520	34,447	45,786	749,137	661,928
Plan07	52,481	37,542	47,374	498,703	458,437
Plan08	51,578	201,056	241,797	920,974	311,023
Plan09	50,646	23,050	29,437	631,538	653,181
Plan10	46,352	130,128	169,854	871,209	351,102
Plan11	51,938	138,487	158,815	780,513	349,507
Plan12	52,279	50,325	65,749	597,099	432,022
Plan13	51,845	121,507	141,053	746,453	360,936
Plan14	52,459	47,780	62,005	549,601	404,882
Plan15	50,968	26,435	33,768	660,255	658,606
Plan16	43,955	139,944	183,938	877,731	330,771
Plan17	51,408	68,022	85,929	662,313	420,243

TABELA 5.4 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS

Parâmetro (Fator)	Estimativa dos efeitos principais para cada variável de resposta analisada				
	Massa (g)	$\bar{L}_{num}$ (m)	Desvio padrão (em número) (m)	$\bar{L}_{mass}$ (m)	Desvio padrão (em massa) (m)
A (A)	0,39097	0,000002	0,000001	0,000001	0,000021
B (B)	0,11346	-0,000002	-0,000002	0,000002	0,000003
k_n (C)	0,40607	-0,000009	-0,000010	-0,000016	0,000012
i (D)	1,06738	-0,000033	-0,000047	-0,000110	0,000056
k (E)	2,27717	-0,000098	-0,000117	-0,000207	0,000182
k_c (F)	0,69983	0,000004	0,000004	-0,000007	-0,000010
j (G)	3,65871	0,000030	0,000032	-0,000056	-0,000123
k_a (H)	0,04642	0,000000	-0,000000	0,000021	0,000023

Após este estudo, decidiu-se, então, por concentrarem-se mais esforços no ajuste dos **parâmetros i , k e j** , que foram os que se mostraram de influência significativa nos resultados (respostas) analisados (Tabela 5.4).

É válido salientar que um estudo através de um planejamento fracionário fornece um indicativo de quais fatores (parâmetros) são os mais importantes. No entanto, muitos dos efeitos principais se misturam com os efeitos secundários.

5.2 Montagem do problema de ajuste dos parâmetros do modelo

Para o problema de ajuste dos parâmetros foram utilizadas informações industriais da *Rhodia Brasil – planta produtiva de Paulínia*. As informações utilizadas não são aqui publicadas por questões de segredo industrial.

A montagem do problema é feita como um problema de otimização não linear. A técnica de otimização utilizada neste problema foi a programação quadrática sucessiva (SQP). A função objetivo a ser minimizada foi a de mínimos quadrados nos valores percentuais da distribuição, em massa, de tamanho de partículas em cada classe granulométrica considerada ao final da batelada, comparando os dados de valores percentuais industriais com os gerados a partir do modelo. A restrição utilizada foi a de rendimento em massa da batelada, isto é, a quantidade de ácido adípico inicial em solução que devia ser cristalizada na batelada. Os valores ótimos dos parâmetros (i' , k' e j') deveriam ser encontrados, portanto, pela resolução do problema de otimização não linear, cujas variáveis de busca eram os próprios valores dos parâmetros.

Duas sub-rotinas que utilizam a técnica SQP de otimização foram utilizadas nas tentativas de se ajustarem os parâmetros do modelo: a sub-rotina DNCONF, pertencente à biblioteca eletrônica IMSL do Fortran, e a sub-rotina EASY!, desenvolvida pela equipe de otimização do IME/UNICAMP (José Mario Martínez, 2003). Maiores referências sobre o funcionamento da sub-rotina EASY! podem ser encontradas em KREJIC et al. (2000) e FRIEDLANDER et al. (1994). A segunda sub-rotina foi utilizada como uma alternativa, uma vez que a sub-rotina DNCONF é fechada, em que os parâmetros internos não podem ser alterados. Em algumas tentativas de ajuste, há saída do otimizador por erros terminais internos à sub-rotina, como mais do que 5 chamadas de função na busca em linha.

A implementação do programa existente para ajuste dos parâmetros através das duas sub-rotinas é delineada nos tópicos a seguir.

5.2.1 Implementação do programa para utilização de DNCONF

O programa precisou ser implementado para ajuste dos parâmetros através da utilização da sub-rotina DNCONF, passando a funcionar da seguinte forma: inicialmente, são lidos os dados de dimensionamento do cristalizador, os

dados referentes ao analisador de partículas (fatores de forma volumétrico e em área), os dados do ácido adípico e da solução (tais como peso molecular, densidade, etc.), os dados necessários para execução do programa (como tempo da batelada, número total de classes granulométricas, o tamanho do passo, etc.), os extremos dos intervalos das classes granulométricas e a sementeira. Em seguida, são fornecidas ao programa as estimativas iniciais para os valores dos parâmetros, bem como seus limites inferiores e superiores de busca. O programa chama, então, o otimizador (DNCONF). O otimizador se utiliza de uma sub-rotina desenvolvida neste projeto (FUNC), responsável por:

- chamar uma outra sub-rotina (BATCH_PERIOD), que executa todos os cálculos para a cristalização em todo o período da batelada;
- determinar a função objetivo (no caso, mínimos quadrados);
- estipular a restrição do problema (no caso, quantidade de ácido adípico a ser cristalizada).

O otimizador (DNCONF) chama, então, FUNC diversas vezes, inicialmente passando para os parâmetros as estimativas iniciais fornecidas e calcula, a cada vez, novos valores para os parâmetros, valores estes calculados através de programação quadrática sucessiva, objetivando minimizar a função de mínimos quadrados, obedecendo à restrição imposta.

5.2.2 Implementação do programa para utilização de EASY!

A implementação do programa para utilização da sub-rotina EASY! foi similar à feita para utilização de DNCONF. As diferenças estão nos seguintes pontos:

- as estimativas iniciais para os parâmetros e os limites inferiores e superiores são fornecidos em um arquivo de entrada à parte (EASY.DAT)
- No ponto onde o programa chama o otimizador, a sub-rotina EASY! é chamada

Da maneira como a sub-rotina EASY! é montada, a chamada para a execução de todos os cálculos para a cristalização em todo o período da batelada (sub-rotina BATCH_PERIOD) é feita em dois pontos: quando se define a função objetivo e quando se define a restrição.

5.3 Comentários acerca das dificuldades encontradas nas tentativas de ajuste dos parâmetros

Todas as tentativas de se ajustarem os parâmetros do modelo não foram bem sucedidas. O motivo dos insucessos destas tentativas reside no modo como funciona o programa de simulação da batelada de cristalização. A sub-rotina principal (Figura 3.1) é a sub-rotina do programa responsável por, a cada tempo, computar as cinéticas de cristalização (nucleação, crescimento e aglomeração) para o instante de tempo correspondente e, a partir de uma sub-rotina de Runge-Kutta, computar o número de partículas por unidade de volume em cada classe granulométrica, que são consequência desses processos cinéticos (resolução do sistema de equações (3.1)). As etapas de cálculo na sub-rotina principal, a cada iteração no tempo, são:

- Cálculo da concentração de sólidos por unidade de volume da suspensão: calculada a partir do número de partículas por unidade de volume em cada classe granulométrica. Os valores do número de partículas por unidade de volume são calculados no final da iteração anterior, como resultado dos diversos processos cinéticos do instante de tempo anterior. A partir dos valores do número de partículas por unidade de volume da suspensão, calcula-se o volume total de partículas por volume de suspensão e, através dos valores da densidade e do peso molecular do ácido adípico, chega-se ao valor da concentração de sólidos por unidade de volume da suspensão.
- Cálculo do novo volume total de suspensão.
- Resolução do balanço de massa para cálculo da concentração de prótons em solução. Este balanço de massa é feito, tal qual explicado no Capítulo 3, a partir da relação de equilíbrio da reação

de dissociação do ácido adípico, considerado como monoácido. O balanço de massa conecta a concentração do sólido em suspensão com a concentração de prótons em solução. Através da constante de dissociação, é possível se obter, então, o valor da concentração de ácido em solução, tendo o valor da concentração de prótons.

- Cálculo da concentração de equilíbrio de ácido na temperatura em que se encontra a solução no instante de tempo em questão. A temperatura da solução ao longo do tempo é fornecida ao programa, nesta parte de ajuste de parâmetros, como dado de entrada (informações industriais).
- Cálculo, caso a solução esteja supersaturada, de:
 - ✓ taxas de nucleação primária e secundária
 - ✓ coeficiente de transferência de massa em cada classe granulométrica, seguido do cálculo da taxa de crescimento para cada classe
 - ✓ taxas intrínsecas de aglomeração, seguido do cálculo da taxa de aglomeração para cada classe granulométrica
- Cálculo, através de Runge-Kutta, dos novos valores do número de partículas por unidade de volume, como resultados dos processos cinéticos.

Esta maneira como a sub-rotina principal está montada gera problemas quando os valores dos parâmetros dos diversos processos cinéticos assumem valores muito altos. Nestes casos, de uma “cinética muito acelerada” (irreal, na verdade), em dado momento, os novos valores do número de partículas por unidade de volume (calculados por Runge-Kutta) assumem grandezas muito altas (irreais). Assim, na iteração seguinte, o valor da concentração de sólidos por unidade de volume da suspensão se torna muito grande. Esse valor já é, na verdade, um valor errado, pois é proveniente de um resultado errado do volume total de partículas por volume de suspensão. O volume total de partículas por unidade de volume de suspensão deve ser, naturalmente, menor do que a

unidade. Mas, quando se tem uma cinética irreal (muito acelerada), em dado momento, este valor se torna maior do que a unidade. Os erros são então propagados: o novo volume calculado para a suspensão se torna negativo, o que acaba por levar os cálculos subseqüentes a se tornarem errados, causando um erro terminal na sub-rotina de resolução do sistema de equações (3.1), ocasionando o término da execução do programa.

Na etapa de ajuste dos parâmetros, buscam-se os valores dos parâmetros que tornam o modelo o mais representativo possível do processo real. Estes valores, a priori, não são conhecidos e é por isso que se faz o ajuste. No entanto, não se sabem ao certo os limites máximos para estes parâmetros. Por limites máximos, quer-se dizer os valores máximos que os parâmetros podem assumir, sem tornar a cinética do processo acelerada a tal ponto de causar erros de cálculo, como explicado anteriormente.

Os insucessos nas tentativas de se ajustarem os parâmetros se devem, portanto, a um fornecimento inadequado dos limites inferiores e superiores de busca dos valores dos parâmetros. Na sua busca pelos valores ótimos dos parâmetros, o otimizador acaba por testar a região de valores que levam a uma cinética muito acelerada, causando erro terminal na execução do programa.

Para sanar esse problema, é necessário fazer uma nova implementação no programa desenvolvido de modo que, ao serem calculados valores negativos para o volume de suspensão, a simulação da batelada seja interrompida e o intervalo de busca dos parâmetros seja reajustado automaticamente. Esta nova implementação não foi realizada no desenvolvimento do presente projeto, sendo proposta como trabalho futuro.

5.4 Conclusão

Neste capítulo, determinaram-se os parâmetros mais importantes no modelo do processo de cristalização do ácido adípico. No entanto, não foi possível determinar valores ótimos dos parâmetros, sendo necessário, para tal, a implementação do programa para sanar automaticamente possíveis erros gerados nos cálculos do decorrer da batelada de cristalização, o que será realizado em um trabalho posterior.

O próximo capítulo trata do controle ótimo do processo de cristalização em batelada do ácido adípico, operado por resfriamento, isto é, da determinação do perfil ótimo de resfriamento do cristalizador.

Capítulo 6 - Otimização

Este capítulo apresenta o estudo do controle ótimo do processo de cristalização em batelada e operado por resfriamento. Neste estudo, pretende-se determinar o perfil de resfriamento que deve ser seguido no curso do processo a fim de que se obtenha um produto final com características desejadas. Para tal, devem-se fazer ponderações acerca da função objetivo apropriada, da variável de controle e da imposição de restrições.

6.1 Introdução à Otimização em Operações Dinâmicas – Controle Ótimo

6.1.1 Estudos anteriores da literatura

Para se fazer um estudo de controle ótimo no processo proposto, é necessário estipular qual (quais) variável(-veis) deve(m) ser manipulada(s), o que se espera através deste controle, isto é, a função objetivo do problema e quais as restrições do problema que devem ser obedecidas. A variável denominada de variável de controle é a variável cujo perfil se calcula através do problema de otimização.

Para determinação de uma função objetivo para este trabalho, bem como da(s) variável(-veis) de controle, fez-se um levantamento das funções objetivo consideradas em trabalhos anteriores da literatura.

CHANG e EPSTEIN (1982) fizeram um estudo de otimização de uma cristalização batelada de nitrato de potássio com três funções objetivo:

- maximizar o tamanho médio (tamanho médio em número) dos cristais obtidos;
- maximizar o volume total de cristais;
- minimizar a variância da distribuição de tamanhos e maximizar o tamanho médio (em número) dos cristais.

Na modelagem da cristalização por CHANG e EPSTEIN (1982), não é considerada a aglomeração. A variável de controle neste trabalho era a temperatura do cristalizador.

RAWLINGS et al. (1992) propõem que a nucleação de novos cristais seja suprimida, enquanto se permite o crescimento das sementes existentes. Neste caso, a função objetivo a ser minimizada é:

$$\Phi = \frac{\int_0^{\infty} n_n(L) L^3 dL}{\int_0^{\infty} n_s(L) L^3 dL} \quad (2.60)$$

onde n_n é a distribuição de tamanhos de cristais (CSD) originados de nucleação e n_s é a CSD de cristais originados de sementes. A mesma função objetivo é encontrada em outros trabalhos da literatura, como MILLER e RAWLINGS (1994), MATTHEWS et al. (1996) e MATTHEWS e RAWLINGS (1998). A variável de controle utilizada nestes trabalhos foi a temperatura do cristalizador, sendo linear em partes ao longo do tempo (função não necessariamente contínua; para maiores detalhes, vide item 6.2.2 e Figura 6.8). Para resolução do problema de otimização, foi utilizada programação quadrática sucessiva (SQP). É importante observar que não há modelagem de aglomeração no desenvolvimento desses trabalhos, de modo que é possível a implementação de tal função objetivo. Quando não há aglomeração, é possível “indexar” cada partícula e “acompanhá-la” durante todo o processo de cristalização, sabendo o seu histórico, inclusive se ela se origina de uma semente, ou se surgiu no sistema a partir da nucleação. Por outro lado, quando se considera o mecanismo de aglomeração, é impossível a consideração de tal função objetivo, pois muitas partículas se aglomeram, perdendo sua identidade original.

LANG et al. (1999) trabalharam com o objetivo de maximizar o tamanho final do cristal. Neste referido trabalho, diferentemente dos demais encontrados na literatura, LANG et al. se preocuparam em manipular a temperatura de fluido refrigerante e não a da solução. Portanto, nesse trabalho é também considerado o balanço de energia que contabiliza a troca de calor.

MA et al. (2002) fizeram um estudo do controle ótimo de um cristalizador de $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. As variáveis de controle foram a massa de sementes e o perfil de temperatura do cristalizador. Segundo MA et al. (2002), estudos passados indicam que o efeito da largura da CSD das sementes na CSD final não é tão importante

quanto o efeito da massa de sementes utilizada. O problema de controle ótimo é resolvido através de programação quadrática sucessiva. Uma característica diferente desse trabalho é que a modelagem compartimentada (multidimensional) do cristalizador é feita, considerando-se os efeitos de supersaturações locais. Duas funções objetivo são investigadas: maximização do tamanho médio dos cristais em número e maximização do tamanho médio dos cristais em massa.

6.2 Implementação do programa para resolução do problema de controle ótimo

A implementação do programa para resolução do problema de controle ótimo é similar à que foi feita para o ajuste dos parâmetros (Capítulo 5). O modelo matemático desenvolvido foi usado para cálculo do controle ótimo. Para tal, as equações diferenciais do modelo (balanço de população e balanço de energia) precisaram ser discretizadas no tempo. Assim, diversas variáveis do programa, que eram únicas, tiveram que ser redimensionadas, tomando a dimensão do número de pontos de discretização. Portanto, no problema de otimização dinâmica, que requer discretização das equações do modelo, a dimensão do problema aumenta significativamente.

O programa para otimização do processo funciona da seguinte forma: inicialmente, lê os dados de dimensionamento do cristalizador, os dados referentes ao analisador de partículas (fatores de forma volumétrico e em área), os dados do ácido adípico e da solução (tais como peso molecular, densidade, etc.), os dados necessários para execução do programa (como tempo da batelada, número total de classes granulométricas, o tamanho do passo, etc.), os parâmetros cinéticos do modelo, os extremos dos intervalos das classes granulométricas e a sementeadura. Tal como na etapa de ajuste dos parâmetros (Capítulo 5), nessa etapa de controle ótimo foram utilizadas duas sub-rotinas que utilizam a técnica SQP na busca pelo ótimo: a sub-rotina DNCONF, pertencente à biblioteca eletrônica IMSL do Fortran, e a sub-rotina EASY!.

6.2.1 Implementação do programa para utilização de DNCONF

São fornecidas ao programa as estimativas iniciais para os diversos valores da variável de controle nos tempos de discretização, bem como seus

limites inferiores e superiores de busca. O programa chama então o otimizador (DNCONF). O otimizador se utiliza de uma sub-rotina desenvolvida neste projeto (FUNC) responsável por:

- chamar uma outra sub-rotina (BATCH_PERIOD) que executa todos os cálculos para a cristalização em todo o período da batelada
- determinar a função objetivo
- estipular as restrições do problema

O otimizador (DNCONF) então chama FUNC diversas vezes, inicialmente passando para a variável de controle as estimativas iniciais fornecidas (os diversos valores nos tempos de discretização) e calcula, a cada vez, novos valores para a variável de controle nos tempos, valores estes calculados através de programação quadrática sucessiva, objetivando minimizar a função objetivo, obedecendo às restrições impostas.

6.2.2 Implementação do programa para utilização de EASY!

Para utilização da sub-rotina EASY!, a implementação do programa foi similar, diferenciando-se da implementação para utilização de DNCONF nos seguintes pontos:

- as estimativas iniciais para as variáveis de controle e os limites inferiores e superiores são fornecidos em um arquivo de entrada à parte (EASY.DAT)
- No ponto onde o programa chama o otimizador, a sub-rotina EASY! é chamada

Novamente, vale ressaltar que, da maneira como a sub-rotina EASY! é montada, a chamada para a execução de todos os cálculos para a cristalização em todo o período da batelada (sub-rotina BATCH_PERIOD) é feita em dois pontos: quando se define a função objetivo e quando se definem as restrições.

6.2.3 Avaliação do Funcionamento do Otimizador e da Sensibilidade do Problema

Foram feitos diversos testes para avaliação do funcionamento do otimizador e da sensibilidade do problema: testes de variável de controle, de função objetivo e de restrições.

Como variável de controle, foram testadas a temperatura de fluido refrigerante (x valores para esta, sendo x o número de pontos de discretização) e a temperatura da própria solução dentro do cristalizador (também x valores para esta). É válido salientar que, quando a temperatura do próprio cristalizador foi testada como variável de controle, não foi necessário fazer-se o balanço de energia, pois estudar o perfil da temperatura do cristalizador implica em ignorar o calor gerado pela cristalização e o calor trocado com a jaqueta. Neste caso, o otimizador calcula o perfil da temperatura da solução no cristalizador, ficando a cargo de uma outra investigação averiguar como deveria ser o perfil da temperatura (ou vazão) de fluido refrigerante que levaria a temperatura da solução a ter o perfil ditado pelo otimizador (considerando, então, o calor gerado pela cristalização e a troca térmica na jaqueta).

Foram testadas as seguintes funções objetivo:

- Minimização do somatório das taxas de nucleação em todos os tempos de discretização ao longo da batelada;
- Minimização do desvio padrão da distribuição do número de partículas por classe granulométrica ao final da batelada;
- Minimização do coeficiente de variação da distribuição do número de partículas por classe granulométrica ao final da batelada.

Quanto às restrições, testou-se impor algumas:

- Restrição de que a variável de controle deveria diminuir ao longo do tempo (afinal, deve-se resfriar o cristalizador);
- Restrição de rendimento mássico acima de determinado valor ao final da batelada;
- Restrição de valor máximo para a supersaturação;

- Restrição de taxa máxima de resfriamento.

A discretização das equações do modelo foi feita conforme detalhado no item a seguir.

6.2.4 Discretização das equações do modelo

Inicialmente foi feita uma discretização do balanço de população e do balanço de energia através de Euler (diferenças finitas de primeira ordem), com um passo de 5 segundos (tempo total da batelada de 1500 segundos). Portanto todas as variáveis redimensionadas passaram a ter 301 valores ($1500/5 + 1$, correspondendo ao ponto inicial).

No entanto, muitas simulações apresentavam problemas no balanço de massa ao longo do tempo, levando a cálculos que tornavam o sistema novamente insaturado no meio da batelada. Isto levou à desconfiança quanto à validade da discretização feita. Foi feito então um estudo rigoroso da discretização.

Para avaliação da validade da discretização por Euler, foi feita a discretização das equações tanto do balanço de população quanto do balanço de energia pelo Método de Runge-Kutta, através da utilização da sub-rotina DIVMRK da biblioteca eletrônica IMSL do Fortran, a qual utiliza pares de Runge-Kutta de várias ordens (estão disponíveis ordens 3, 5 e 8). O passo utilizado nesta discretização foi de 0,5 s. Rodou-se então o programa para todo o período da batelada, sendo os dados fornecidos na inicialização os mesmos fornecidos para Simu01 (vide item 4.1), à exceção da sementeira, que foi feita exclusivamente na vigésima classe granulométrica, com $1,62 \times 10^8$ cristais.

O programa gerou arquivos de saídas com os valores do número de cristais por unidade de volume da suspensão (N) ao longo do tempo, para as classe 1, 5, 10, 15, 20 e 25, bem como os valores da temperatura da solução dentro do cristalizador ao longo do tempo. Estes valores são os considerados exatos e serviram para comparação com valores gerados a partir da solução das equações diferenciais do modelo ao longo do tempo da batelada através de Euler (diversos passos de tempo).

Feita a solução por Runge-Kutta, foram rodadas 5 simulações da cristalização com as equações diferenciais (tanto o balanço de população quanto

o balanço de energia) sendo resolvidas por Euler. Estas simulações diferiram no tamanho do passo utilizado, sendo eles: 20s, 10s, 5s, 1s e 0,5s.

Com todos estes dados gerados, foram construídos gráficos para comparação da exatidão da solução das equações diferenciais. Estes gráficos se encontram a seguir.

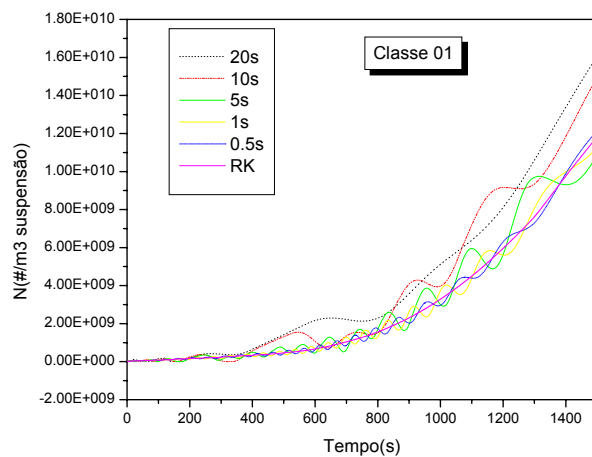


FIGURA 6.1: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M³ DE SUSPENSÃO PARA A PRIMEIRA CLASSE GRANULOMÉTRICA.

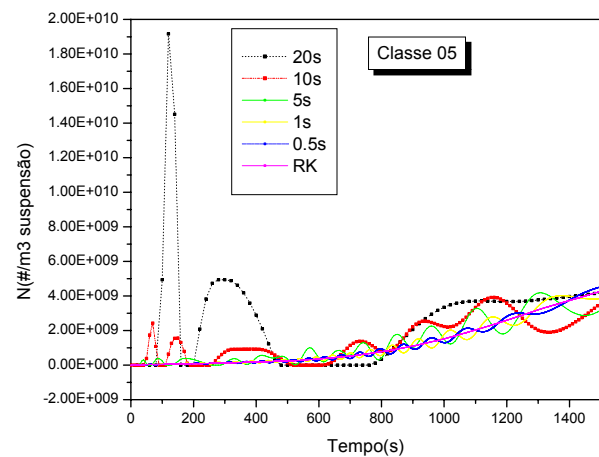


FIGURA 6.2: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M³ DE SUSPENSÃO PARA A QUINTA CLASSE GRANULOMÉTRICA.

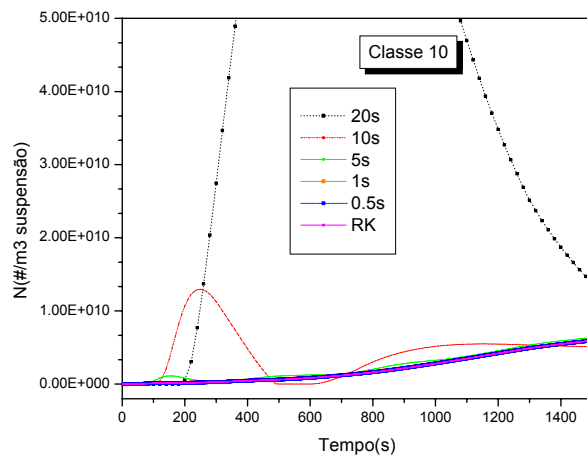


FIGURA 6.3: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M^3 DE SUSPENSÃO PARA A DÉCIMA CLASSE GRANULOMÉTRICA.

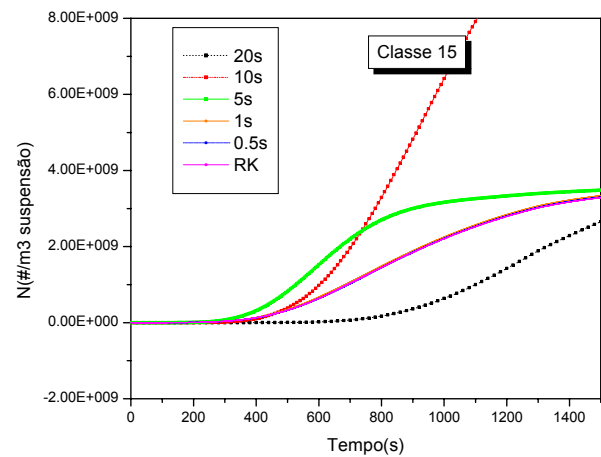


FIGURA 6.4: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M^3 DE SUSPENSÃO PARA A DÉCIMA QUINTA CLASSE GRANULOMÉTRICA.

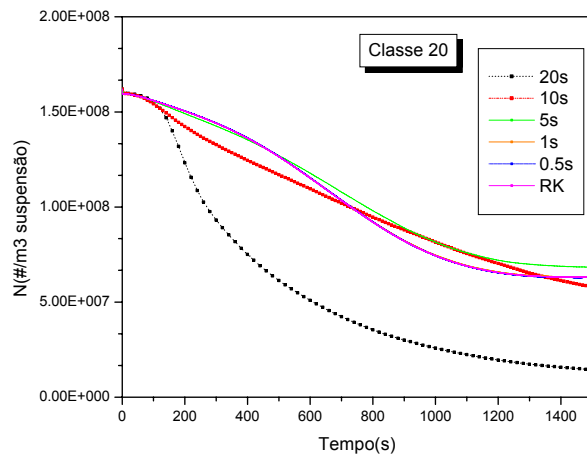


FIGURA 6.5: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M^3 DE SUSPENSÃO PARA A VIGÉSIMA CLASSE GRANULOMÉTRICA.

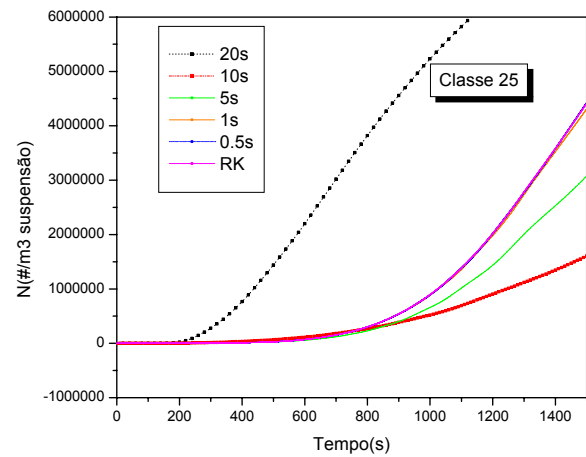


FIGURA 6.6: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS POR M^3 DE SUSPENSÃO PARA A VIGÉSIMA QUINTA CLASSE GRANULOMÉTRICA.

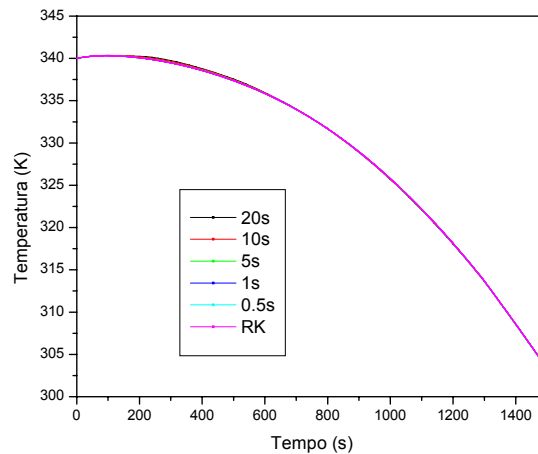


FIGURA 6.7: EVOLUÇÃO DURANTE A BATELADA DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO.

Pelos gráficos, percebe-se claramente que o Método de Euler é impreciso na solução da EDO's do balanço de população, principalmente para passos maiores e nas classes granulométricas mais baixas. As discrepâncias na solução do balanço de energia (Figura 6.7) não são tão acentuadas, indicando que o Método de Euler poderia até ser utilizado para solução deste, mas de forma alguma poderia ser utilizado na solução das EDO's do balanço de população, como estava sendo utilizado nas primeiras tentativas de otimização do problema.

Feito este estudo, decidiu-se por discretizar as EDO's, tanto do balanço de população, quanto do balanço de energia, utilizando Runge-Kutta com um passo de 0,5s.

6.2.5 Passos de tempo: discretização e otimizador

Numa batelada de 1500 s, discretizada por Runge-Kutta com um passo de 0,5s, têm-se 3001 (contando-se também os valores iniciais) valores para cada uma das variáveis do problema. Na verdade, cada um destes valores é visto como uma nova variável, pois as variáveis são redimensionadas para assumir os 3001 valores. Isto torna a dimensão do problema bastante grande. Por exemplo: considerando 25 classes granulométricas, têm-se 25 EDO's para o balanço de população e uma EDO para o balanço de energia. Ou seja, têm-se 26 EDO's, governando a variação dos valores de 26 variáveis (as 25 densidades de população e a temperatura da solução dentro do cristalizador). Ao se

discretizarem as EDO's, estas variáveis são multiplicadas por 3001 (3001×26). Portanto, para a simulação da batelada de cristalização, 3001×26 variáveis são calculadas somente nas soluções dos balanços de população e de energia. Isto sem contar todos os cálculos das taxas de crescimento nas classes, em cada tempo discretizado; das taxas de nucleação; da solução do balanço de massa, etc.

No problema de otimização, toda a batelada é simulada para cada estimativa que o otimizador (DNCONF ou EASY!) fornece para a sub-rotina BATCH_PERIOD. E esta estimativa, na verdade, constitui a busca que o otimizador faz para a variável de controle (no caso de se levar em conta o balanço de energia, a variável de controle considerada foi a temperatura de fluido refrigerante). Se o "passo de tempo" utilizado pelo otimizador fosse o mesmo do utilizado pelo Runge-Kutta, teríamos também 3001 variáveis de busca (os valores da temperatura de fluido refrigerante nos diversos tempos). Isto tornaria o problema muito pesado e dificilmente o SQP chegaria a um ótimo.

Portanto, na solução do problema de otimização, o número de variáveis de busca foi reduzido. O "passo de tempo" utilizado pelo otimizador foi estipulado em 100s, levando a uma busca de 16 variáveis nos 1500 s de batelada (o valor inicial também está sendo buscado). Para solução da simulação da cristalização, a variável de controle foi considerada constante em partes (*piecewise constant*, EDGAR e HIMMELBLAU, 1989), como ilustra a Figura 6.8.

6.3 Resultado das otimizações

A etapa de otimização desta dissertação tem como objetivo obter resultados de prospecção e de avaliações iniciais. Não é objetivo obter resultados finais de como realmente deve ser o perfil de resfriamento do cristalizador. No entanto, esta etapa de prospecção é fundamental para a criação da sensibilidade para a montagem e solução do problema, bem como para aquisição de experiência da sensibilidade do algoritmo de otimização (DNCONF e EASY!).

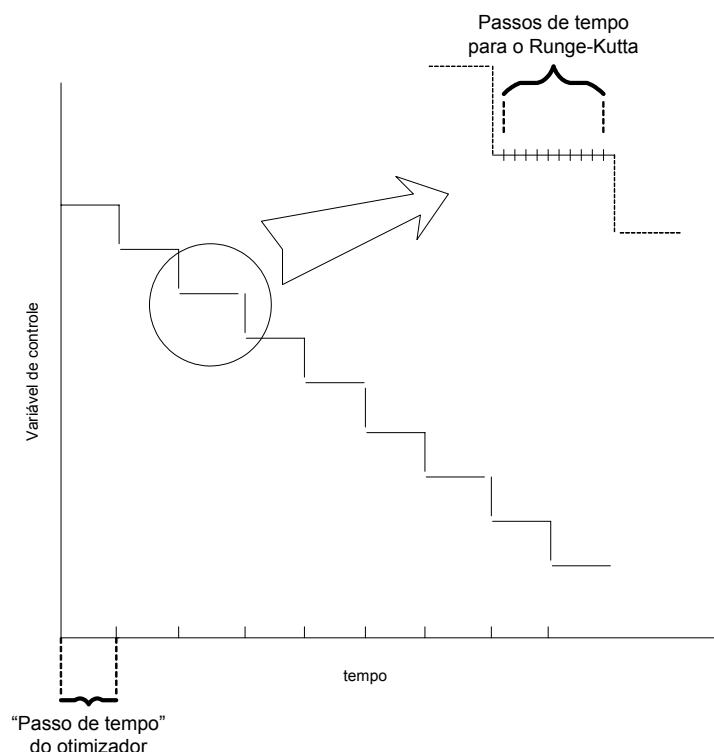


FIGURA 6.8: ILUSTRAÇÃO PARA OS PASSOS DE TEMPO UTILIZADOS E PARA A CARACTERÍSTICA DA VARIÁVEL DE CONTROLE (CONSTANTE POR PARTES).

Muitas dificuldades foram encontradas nas tentativas de otimização feitas, como será detalhado neste item. Os estudos feitos apontam para a necessidade de se formular bem o problema. A estimativa inicial se mostrou muito importante para que o algoritmo de otimização forneça uma resposta final próxima do ótimo global.

A experiência adquirida também indica que os algoritmos de otimização utilizados (DNCONF e EASY!, que se utilizam da técnica SQP) talvez não sejam adequados para o problema, devido à sua complexidade e alta não linearidade. Acredita-se que a superfície da função objetivo seja uma superfície muito complexa, com muitos vales (mínimos locais) e planos. Como o SQP é um método de otimização local, altamente dependente da estimativa inicial fornecida, ele não é capaz de “varrer” toda essa superfície na busca pelo ótimo. Além do mais, há dois grandes problemas nas sub-rotinas utilizadas: a sub-rotina DNCONF realiza cálculos também na região não-factível (*infeasible points*), o que não é recomendável neste problema de otimização (por exemplo, não é recomendável que seja testado um aumento de temperatura ao longo do tempo, mesmo porque

isso tornaria o sistema novamente insaturado). Por outro lado, a sub-rotina EASY!, da maneira como é montada, torna a solução do problema de otimização muito lenta, se não impossível, pois a chamada para a simulação de toda a batelada (BATCH_PERIOD) é feita em diversos pontos da sub-rotina, dentro de uma mesma iteração de otimização.

Todas as tentativas de otimização foram realizadas em microcomputador da linha IBM PC, Pentium III, 1.0 GHz com 256 Mb de memória RAM e operando com sistema Windows Millenium. Optou-se por expor os resultados obtidos em ordem cronológica, apontando-se as dificuldades e progressos constatados ao longo das otimizações, o que é interessante para que o leitor acompanhe os passos seguidos nesta etapa.

Inicialmente, a sub-rotina de SQP utilizada foi a DNCONF e foram realizadas 21 tentativas de otimização. Estas tentativas serão expostas a seguir e posteriormente será exposta a tentativa de otimização com a sub-rotina EASY!. A Tabela 6.1 traz um resumo destas otimizações feitas com DNCONF e auxilia a leitura e entendimento dos passos seguidos. Os itens “Função objetivo”, “Restrições” e “Variável de Controle” presentes na tabela obedecem às diversas tentativas para cada, tal como explicado no item 6.2.3. Quando, no item “Estimativa inicial” da tabela, aparece “parabólico”, isso corresponde a uma estimativa inicial para a variável de controle com valores, nos tempos de discretização, obedecendo à seguinte equação (X = variável de controle, t = tempo): $X = - 0,000018666 \cdot t^2 + 340$. Esta queda parabólica de temperatura é a mesma utilizada em algumas simulações do item 4.1, quando se testou a influência dos diversos fatores no produto final da cristalização. Optou-se por esta estimativa inicial como sendo uma próxima ao ótimo, pois representa um perfil em que a queda na variável de controle é menos acentuada nos estágios iniciais e mais acentuada nos estágios mais avançados da cristalização.

Os dados de entrada utilizados (dimensionamento do cristizador, parâmetros do modelo, extremos de intervalos, etc) foram os mesmos de Simu01 (vide item 4.1), a menos que explicitamente indicados no decorrer do texto. Quando o número de classes granulométricas utilizado foi menor do que 25, os extremos de intervalo eram os mesmos que os utilizados em Simu01 até o número

da classe correspondente. Por exemplo, quando foram utilizadas 5 classes granulométricas na otimização, os mesmos valores utilizados para as cinco primeiras classes granulométricas de Simu01 foram colocados como extremos dos cinco intervalos.

Foram enfrentados diversos problemas nas tentativas de otimização, principalmente nas primeiras, quando ainda não se tinha experiência em problemas desse tipo. Por problemas, quer-se dizer aqui erro na execução do programa, com término inesperado, sem que o otimizador (DNCONF) fosse capaz de fornecer uma resposta ou apenas uma chamada da função FUNC por DNCONF (ou seja, o otimizador não alterava a estimativa inicial fornecida para a variável de controle). Inicialmente, os problemas eram fundamentalmente porque a discretização não estava sendo feita de maneira adequada (vide item 6.2.4). Porém, antes de se investigar a discretização a fundo, pensou-se que o problema poderia estar no fato de, nas primeiras tentativas, não terem sido impostas restrições ao problema. Então, a restrição de que a variável de controle deveria ter seu valor decrescendo (ou mantendo-se constante) nos tempos de discretização foi imposta. Feito isso, o otimizador levava a variável de controle (temperatura da solução no cristalizador) para o limite superior (400K), o que, a rigor, pode-se compreender, pois, nessa temperatura, não ocorre cristalização e o desvio padrão (função objetivo) se torna nulo (mínimo). A restrição de rendimento em massa (rendimento mínimo de 50g) foi, então, imposta para forçar o otimizador a simular a cristalização. Ocorria, então, erro na resolução do balanço de massa (que mais tarde veio a se descobrir ser devido à discretização feita de maneira inadequada – item 6.2.4). Cogitou-se a possibilidade de o problema estar no fato de a variável de controle não estar normalizada para variar apenas de 0 a 1, pois se pensou que o otimizador provocava pequenas perturbações na variável de controle que não seriam significativas na ordem de grandeza do seu valor real. Mais tarde descobriu-se não ser esse o problema, até porque a sub-rotina DNCONF é informada do intervalo de busca para a variável de controle (limites inferior e superior). A variável de controle foi, então, normalizada. Diminuiu-se, também, o número de classes granulométricas, que até então eram 25.

Na primeira otimização realizada com bom desempenho – Otim01 –, trabalhou-se apenas com 5 classes granulométricas (para simplificar e obter-se uma resposta mais rapidamente – 2 minutos de execução) e com semeadura na terceira classe granulométrica ($1,62 \times 10^8$ cristais). O otimizador fez 5 chamadas de função e chegou a um ótimo que pouco diferiu da estimativa inicial (diferenças apenas nas casas decimais entre os valores dados como estimativa e os valores otimizados). Não é apresentado aqui o perfil da variável de controle ao longo do tempo dado pelo otimizador, pois pareceu dispensável, visto ser praticamente o mesmo da estimativa inicial.

Na otimização seguinte (Otim02), tentou-se limitar o valor da supersaturação. Mais uma vez, a otimização foi feita, alterando pouco a variável de controle (perfil ótimo não apresentado).

Em Otim03, resolveu-se otimizar com 25 classes granulométricas (com semeadura de $1,62 \times 10^8$ cristais na vigésima classe granulométrica). Não se obteve sucesso, havendo término inesperado na execução do programa.

Tirou-se a restrição de valor máximo para a supersaturação (Otim04) e mais uma vez a otimização foi infrutífera (término inesperado).

Partiu-se, então, para um estudo rigoroso do método de discretização (item 6.2.4). Uma vez decidido que a discretização seria feita por Runge-Kutta com passo 0,5s e que o "passo do otimizador" seria de 100s (item 6.2.4), foram feitos novos estudos de otimização. Em nenhum desses estudos houve problemas de incoerência no balanço de massa (as discretizações estavam sendo feitas corretamente). Porém, em algumas delas houve problemas na otimização, como detalhado a seguir.

As Figuras 6.9 a 6.25 trazem, para cada uma das otimizações (a partir de Otim05), na forma gráfica, os perfis da variável de controle, tanto na estimativa inicial quanto no ótimo encontrado pelo programa.

Otim05 foi a primeira tentativa de otimização depois de se corrigir o método de discretização das equações diferenciais. Nessa tentativa, voltou-se a trabalhar com 5 classes granulométricas e ainda se tinha a variável de controle normalizada. A execução durou 2 minutos, teve 4 chamadas de função e gerou

um perfil ótimo muito próximo à estimativa inicial. Apenas nos 100s finais nota-se uma queda na temperatura ótima. Possivelmente, esta queda se faz necessária para se obedecer à restrição de massa mínima de cristais.

A única diferença dos dados de entrada entre Otim05 e **Otim06** foi a estimativa inicial. Percebe-se, no entanto, que o perfil ótimo calculado (após 2 minutos e 3 chamadas de função) é bastante diferente do encontrado em Otim05, evidenciando a alta dependência da estimativa inicial na busca pelo ótimo. Não é possível afirmar se o perfil ótimo encontrado em Otim05 é realmente o ótimo (global), mas certamente não o é o perfil de Otim06. Afinal o valor da função objetivo (desvio padrão da distribuição em número) é menor em Otim05 do que em Otim06.

A alta dependência da estimativa inicial é novamente evidenciada em **Otim07**. Ao se fornecer uma estimativa inicial em que o sistema estaria sempre insaturado, o otimizador não converge e não consegue encontrar um perfil ótimo. Durante a execução, a sub-rotina do otimizador é deixada com “inconsistência nas restrições”. No entanto, como evidencia a Figura 6.11, o otimizador chegou na sua busca a um perfil que não obedecia às restrições e isto o levou a não obter convergência na otimização.

Em **Otim08**, resolveu-se alterar o valor do limite superior da variável de controle (tentar evitar que o otimizador viesse a não convergir) para 340K e colocar o limite superior como estimativa inicial. O otimizador, então, caminhou para um terceiro ótimo, como mostrado no gráfico da Figura 6.12.

A real necessidade de normalização da variável de controle foi então testada em **Otim09**, que teve os mesmos dados de entrada que Otim06 (à exceção da normalização da variável de controle). O ponto ótimo encontrado foi o mesmo de Otim06 (valores de tamanho médio, desvio padrão e perfil de variável de controle), indicando que a normalização é dispensável.

Tentando entender o que teria acontecido em Otim08, resolveu-se avaliar melhor a estimativa inicial. Para a concentração inicial de ácido adípico utilizada no problema, a temperatura de equilíbrio (saturação) calculada é 339,727K. Resolveu-se, então, em **Otim10**, fornecer uma estimativa inicial que tornasse a

solução supersaturada durante toda a batelada. Optou-se por fornecer uma estimativa inicial constante e igual a 339K para a variável de controle. Com 7 chamadas de função, o otimizador apresentou como ponto ótimo um ponto mais próximo do ótimo global do que o de Otim08, evidenciado pelo menor valor do desvio padrão daquele em relação a este.

Com o bom desempenho de Otim10, resolveu-se estender a otimização para 25 classes granulométricas (**Otim11**). Após 5 chamadas de função e 30 minutos de execução, o otimizador forneceu um perfil ótimo para a variável de controle bem próximo ao perfil de Otim10 (característica da curva).

Em **Otim12**, partiu-se para otimizar o perfil da temperatura de fluido refrigerante, mantendo-se as 25 classes granulométricas. O otimizador chegou ao ótimo após 27 minutos e com 5 chamadas de função.

Para testar a influência da estimativa inicial, em **Otim13** repetiu-se Otim12, alterando-se apenas a estimativa inicial. Chegou-se a um ótimo diferente do de Otim12 após 5 chamadas de função e 23 minutos de execução. Chama-se a atenção para a semelhança na característica das curvas dos perfis de Otim13 e Otim06 (e Otim09 conseqüentemente).

Analisando-se as repostas obtidas nas últimas otimizações, ponderou-se que, talvez, o desvio padrão da distribuição de partículas em número não fosse a melhor função objetivo a ser minimizada. Se o tamanho de partículas for pequeno e se, ainda assim, a distribuição apresentar uma grande dispersão, o desvio padrão será pequeno (em valor absoluto). Pensou-se, então, em avaliar a minimização do coeficiente de variação (CV) da distribuição, pois esse relaciona o desvio padrão da distribuição com o tamanho médio de partícula, sendo um valor relativo.

Assim, em **Otim14** tentou-se colocar CV como função objetivo. O otimizador não conseguiu chegar em um ponto ótimo. A execução durou cerca de 4 horas e 45 minutos, fez 69 chamadas de função, mas apresentou erro na busca pelo ótimo. No entanto, a saída gerada (última manipulação, pelo otimizador, da variável de controle) indica, ao que parece, que o otimizador estava caminhado em uma boa direção (Figura 6.18).

Resolveu-se, então, reduzir novamente o número de classes granulométricas para 5 e testar o coeficiente de variação (CV) como função objetivo (**Otim15**). Houve 91 chamadas de função e a execução durou 31 minutos. A resposta final foi boa (o perfil ótimo se assemelha, inclusive, ao que o otimizador parecia buscar em Otim14). A qualidade da resposta final pode ser avaliada pelo valor bastante baixo do CV obtido no resultado final.

Tentou-se aumentar um pouco o número de classes granulométricas em **Otim16**. Utilizaram-se 10 classes (com sementeira na sétima classe – $1,62 \times 10^8$ cristais). Tal qual Otim14, o otimizador não convergiu (após 61 chamadas de função e 50 minutos), mas a saída parece indicar que ele estava caminhando na direção correta.

Na única tentativa de, explicitamente, minimizar a nucleação em todo o processo de cristalização, **Otim17**, não houve sucesso. Não se chegou a uma conclusão do motivo da falha, mas suspeita-se de que esta função objetivo seja uma função muito complexa das diversas variáveis do problema.

Nas otimizações seguintes, resolveu-se alterar a sementeira. Nas simulações do item 4.1, se a sementeira utilizada fosse significativa (Simu20 em diante), a curva de operação ficava bastante próxima da curva de equilíbrio, favorecendo o crescimento das sementes e minimizando a nucleação (baixas supersaturações). Calculou-se, então, semear, na sétima classe granulométrica, aproximadamente 6,3g de ácido adípico. Isso equivale a $1,32 \times 10^{12}$ cristais. Dessa forma, em **Otim18**, foram colocados os mesmos dados que em Otim16 (coeficiente de variação, CV, como função objetivo), à exceção da sementeira. O otimizador continuou não convergindo, tornando essa tentativa infrutífera.

Em **Otim19**, resolveu-se repetir Otim18, no entanto com a imposição de mais uma restrição: a de uma taxa de resfriamento máxima de 1K/min (1,67K/100s). O otimizador avançou na busca pelo ótimo, obedecendo às restrições impostas, mas novamente não convergiu.

Otim12 e Otim13 foram otimizações que chegaram a uma resposta final, mas respostas diferentes por possuírem diferentes estimativa iniciais. Em **Otim20**

resolveu-se testar também a estimativa inicial parabólica para esse caso (a função objetivo voltou a ser o desvio padrão).

Novamente a estimativa inicial parabólica foi tentada na otimização seguinte. Em **Otim21** (comparável, em dados, a Otim18 e Otim19) também não houve sucesso. O otimizador, assim como em Otim18 e Otim19, parece caminhar pelo caminho correto, mas não atinge um valor final dentro dos critérios de convergência.

TABELA 6.1 – RESUMO DAS OTIMIZAÇÕES REALIZADAS COM DNCONF

Nome da otimização	Nº classes granulométricas	Função objetivo	Nº de variáveis de busca	Restrições	Variável de Controle	Estimativa inicial	Normalizado?	Discretizações	Limites inferior e superior (K)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)
Otim01	5	desvio padrão	301	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	parabólico	Sim	Euler	298-400	17,658	0,1301	0,7367
Otim02	5	desvio padrão	301	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$ $\text{concHR}(i) - \text{concHRequi}(i) + 1 \times 10^{-4} \geq 0$	T crist.	parabólico	Sim	Euler	298-400	17,658	0,1301	0,7367
Otim03	25	desvio padrão	301	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$ $\text{concHR}(i) - \text{concHRequi}(i) + 1 \times 10^{-4} \geq 0$	T crist.	parabólico	Sim	Euler	298-400	Fatal error 2 ¹		
Otim04	25	desvio padrão	301	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	parabólico	Sim	Euler	298-400	Fatal error 2 ¹		
Otim05	5	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	parabólico	Sim	RK	298-400	17,644	0,3379	1,9154
Otim06	5	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	310 K	Sim	RK	298-400	17,420	1,3912	7,9862
Otim07	5	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	400 K	Sim	RK	298-400	Fatal error 5 ¹		
Otim08	5	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	340 K	Sim	RK	298-340	17,018	2,3802	13,9869
Otim09	5	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	310 K	Não	RK	298-340	17,419	1,3936	8,0004
Otim10	5	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	339 K	Não	RK	298-340	17,641	0,3690	2,0914
Otim11	25	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T crist.	339 K	Não	RK	298-340	54,219	74,9600	138,2539
Otim12	25	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	339 K	Não	RK	298-340	53,670	77,5180	144,4344

Nome da otimização	Nº classes granulométricas	Função objetivo	Nº de variáveis de busca	Restrições	Variável de Controle	Estimativa inicial	Normalizado?	Discretizações	Limites inferior e superior (K)	$\bar{L}_{num}$ (μm)	Desvio padrão (em número) (μm)	CV em número (%)
Otim13	25	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	54,469	76,0020	139,5328
Otim14	25	CV	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	69,399 (Fatal	81,4310 error	117,383 2)
Otim15	5	CV	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	17,657	0,1662	0,9412
Otim16	10	CV	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	55,554 (Fatal	4,8326 error	8,6990 2 ¹)
Otim17	10	taxas de nucleação	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	55,182 (Fatal	5,7067 error	10,3406 2)
Otim18	10	CV	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	48,428 (Fatal	8,7709 error	18,1113 2 ¹)
Otim19	10	CV	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$ $X(i+1) - X(i)+1,67 \geq 0$	T refr.	325 K	Não	RK	298-340	47,199 (Fatal	9,1514 error	19,3890 2 ¹)
Otim20	25	desvio padrão	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	parabólico	Não	RK	298-340	69,918	87,1800	124,6900
Otim21	10	CV	16	$X(i) - X(i+1) \geq 0$ $\text{massa} \geq 50$	T refr.	parabólico	Não	RK	298-340	48,340 (Fatal	8,7311 error	18,0616 2 ¹)

¹ A sub-rotina DNCONF pode apresentar os seguintes erros:

Fatal error 1: Direção de busca ascendente (*Search direction uphill*)

Fatal error 2: Busca em linha realizou mais do que 5 chamadas de função (*Line search took more than 5 function calls*)

Fatal error 3: Excedido o número máximo de iterações (*Maximum number of iterations exceeded*)

Fatal error 4: Direção de busca próxima a zero (*Search direction is close to zero*)

Fatal error 5: As restrições para o subproblema QP são inconsistentes (*The constraints for the QP subproblem are inconsistent*)

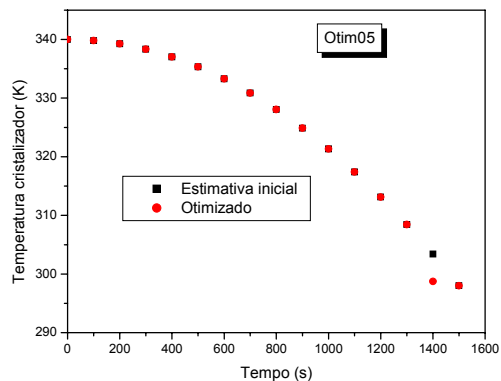


FIGURA 6.9:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM05.

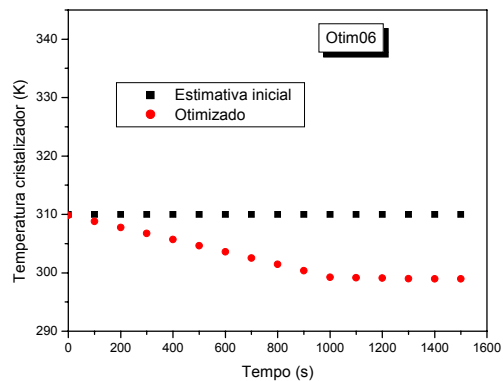


FIGURA 6.10:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM06.

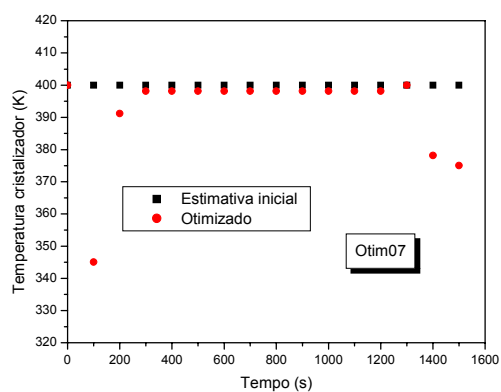


FIGURA 6.11:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM07.

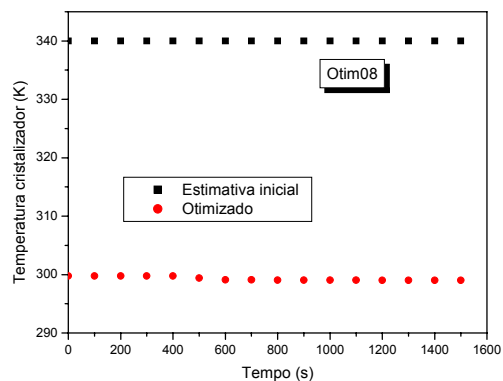


FIGURA 6.12:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM08.

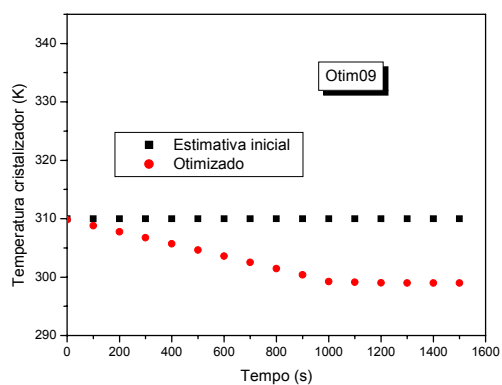


FIGURA 6.13:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM09.

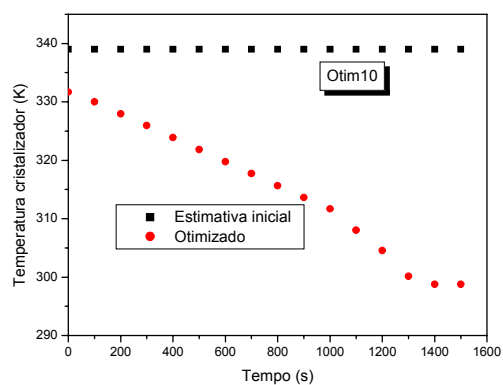


FIGURA 6.14:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM10.

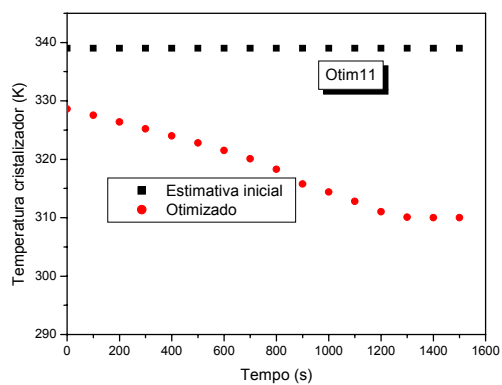


FIGURA 6.15:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM11.

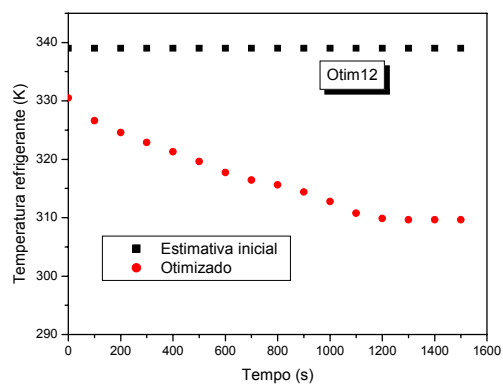


FIGURA 6.16:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM12.

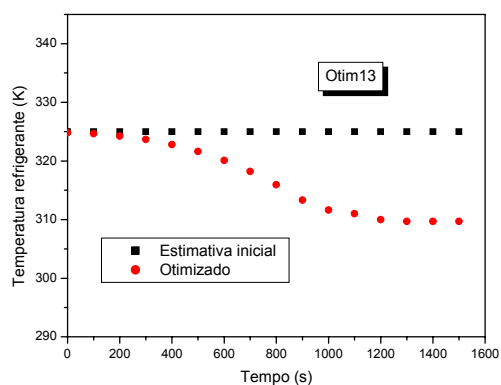


FIGURA 6.17:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM13.

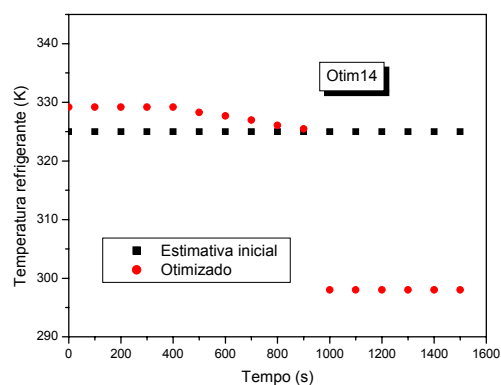


FIGURA 6.18:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM14.

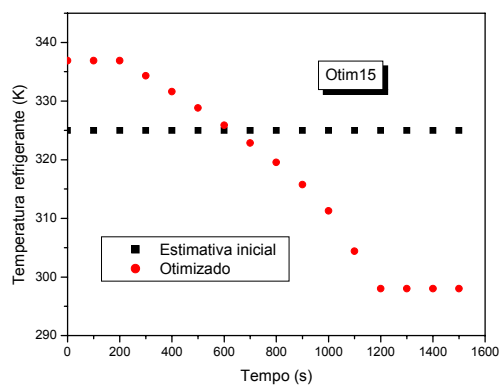


FIGURA 6.19:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM15.

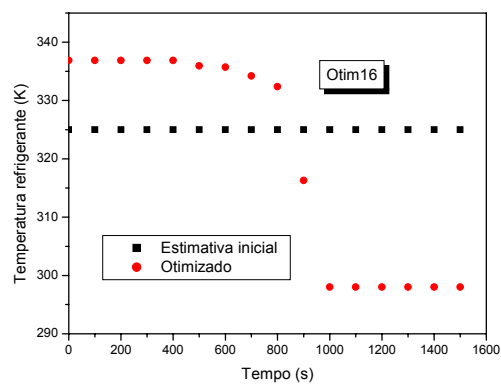


FIGURA 6.20:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM16.

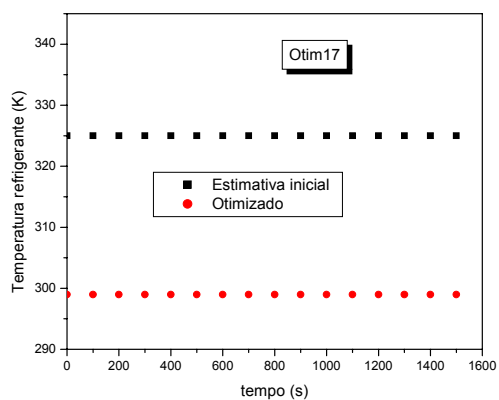


FIGURA 6.21:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM17.

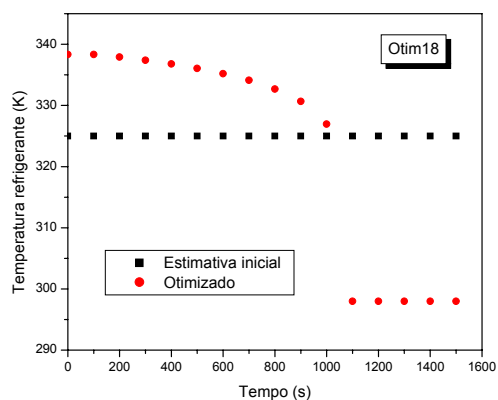


FIGURA 6.22:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM18.

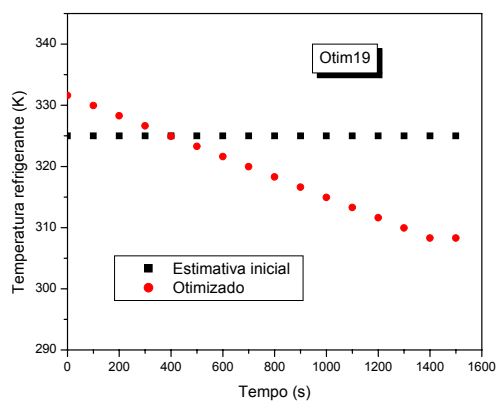


FIGURA 6.23:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM19.

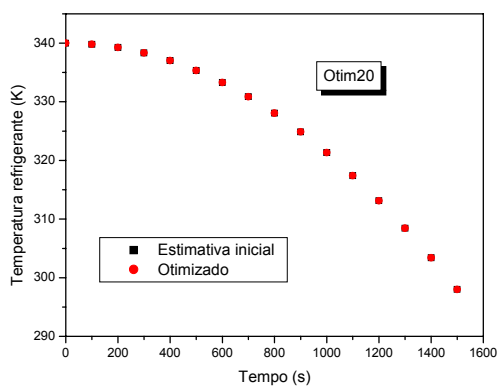


FIGURA 6.24:RESULTADO GRÁFICO DE OTIM20.

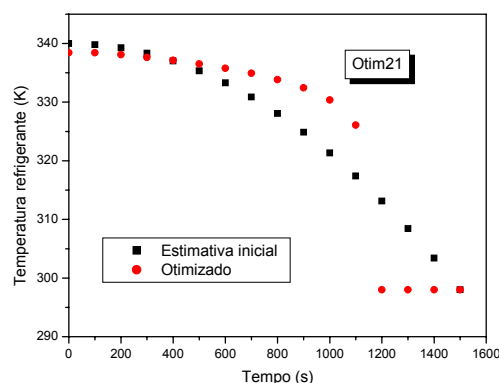


FIGURA 6.25: RESULTADO GRÁFICO DE OTIM21.

Após se tentar calcular o perfil ótimo de resfriamento através da utilização da sub-rotina DNCONF, tentou-se calcular o perfil ótimo de resfriamento através da utilização da sub-rotina EASY!. A utilização desta última foi tentada devido às diversas tentativas infrutíferas de otimização com DNCONF (não convergência pelo otimizador). Essa nova tentativa de otimização foi nomeada de **Otim22**. Os dados para essa otimização (número de classes granulométricas, função objetivo, restrições, variável de controle, estimativas iniciais e limites inferiores e superiores de busca) foram os mesmos utilizados em Otim21. No entanto, como a sub-rotina EASY! só permite a utilização de restrições de igualdade, foi necessária a utilização de 16 *slack variables* (EDGARD e HIMMELBLAU, 1989) para transformar as 16 restrições de desigualdade (15 restrições relacionando as temperaturas e 1 restrição de massa mínima a ser obtida) em restrições de igualdade. Assim, ao invés de 16 variáveis de busca, passaram-se a buscar 32 variáveis (as *slack variables* são variáveis a serem otimizadas).

A sub-rotina EASY! não se mostrou uma sub-rotina adequada para realização dos cálculos de otimização propostos, pois sua execução é muito lenta. Deixou-se que o programa executasse Otim22 por 46 horas e meia aproximadamente e nesse tempo EASY! não foi capaz de alcançar nem o final da primeira iteração. A execução do programa foi, então, abortada. A demora na execução do programa com a utilização da sub-rotina EASY! deve-se à maneira como ela é montada, pois BATCH_PERIOD, que roda todos os cálculos da batelada de cristalização, é chamada um número muito grande de vezes, tornando

a utilização de EASY! impraticável para cálculos em que haja chamada para um modelo detalhado de processo.

6.4 Conclusões

A experiência adquirida com essas otimizações demonstra que a estimativa inicial é fundamental para a correta convergência do otimizador.

Acredita-se que o coeficiente de variação (CV) seja, do ponto de vista do que se quer buscar (uma distribuição estreita e de maior tamanho de partícula), a melhor função objetivo. No entanto, não se conseguiu lidar com muitas classes granulométricas tendo CV como função objetivo. Parece que o otimizador não consegue “coordenar” todas as classes, não obtendo convergência na busca pelo ótimo.

As sub-rotinas de otimização utilizadas não parecem ser as mais adequadas para a solução do problema, devido à sua alta não linearidade. Na solução do problema de otimização, quando há convergência, o otimizador conduz a ótimos locais.

Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Nesta Dissertação de Mestrado, levantaram-se os fundamentos teóricos da cristalização e as principais pesquisas realizadas na área de modelagem e controle ótimo de diversos processos de cristalização. O levantamento dos trabalhos realizados indica que há, ainda, um vasto campo para a pesquisa na área de cristalização.

O processo de cristalização, por resfriamento, em batelada, do ácido adípico foi modelado, abrangendo os processos cinéticos de nucleação, crescimento e aglomeração. Um programa computacional em Fortran 90 foi desenvolvido, permitindo a modelagem, simulação e otimização da operação de cristalização.

Foram realizadas, no presente trabalho, diversas simulações para análise da influência das variáveis no processo de cristalização do ácido adípico. Os resultados obtidos foram representativos do processo.

Os resultados de um trabalho da literatura foram reproduzidos, utilizando-se o programa desenvolvido. A concordância entre os resultados obtidos pelo programa desenvolvido e pelo trabalho da literatura é satisfatória, tendo em vista a quantidade de informações disponíveis.

O número de parâmetros do modelo a serem ajustados foi reduzido através de um estudo com a técnica de Planejamento Fatorial. Não foi possível a determinação dos valores ótimos destes parâmetros, devido à maneira como a simulação da batelada de cristalização é montada, sendo necessário, para que seja possível o ajuste dos parâmetros, que se faça uma modificação no programa desenvolvido.

Foi, finalmente, realizado um estudo do controle ótimo do processo de cristalização de ácido adípico por resfriamento e em batelada. O objetivo desse controle é determinar o perfil ótimo de resfriamento. A técnica de programação quadrática sucessiva (SQP) foi a utilizada na busca pelo ótimo. Não houve sucesso na determinação desse perfil. No entanto, não era esse o objetivo do

estudo de controle ótimo e, sim a aquisição de experiência com o problema de otimização e com a complexidade do problema. Em última instância, o principal ganho deste estudo foi a familiarização com as metodologias que tornam possível o enfrentamento das dificuldades encontradas.

Em futuros trabalhos, sugere-se o desenvolvimento e aprofundamento do aprendizado desenvolvido com esta Dissertação de Mestrado, explicitados nos parágrafos a seguir:

Sugere-se que se faça uma modificação no programa, de modo a não permitir que erros terminais sejam gerados, os quais levam ao término da execução do mesmo;

Na etapa de controle ótimo do processo de cristalização, para que o problema seja resolvido, sugere-se a redução da sua dimensão, de forma a viabilizar o uso do algoritmo SQP ou, ainda, a utilização de outro método de otimização;

Outras sugestões, que se acredita serem interessantes de serem testadas no estudo do controle ótimo, são feitas:

- imposição de restrição de tamanho médio mínimo em número ao final da batelada;
- estudo de duas variáveis de controle: a temperatura de fluido refrigerante e a sua vazão. Esse estudo será bastante útil se se puder expressar o coeficiente global de transferência de calor, U , como função da vazão de fluido refrigerante;
- consideração de que o perfil ótimo de temperatura é descrito por uma parábola e cálculo dos valores ótimos dos coeficientes da equação da parábola, usando o algoritmo de otimização (é razoável a consideração de que o perfil ótimo é o de uma parábola com concavidade negativa, pois a temperatura, neste perfil, cai mais lentamente nos estágios iniciais da operação e mais aceleradamente em estágios avançados do processo). Nesta sugestão, os valores de temperatura nos pontos de discretização são

otimizados indiretamente, através da otimização dos coeficientes e tem-se a vantagem de se ter menor número de variáveis de busca;

- estudo da sementeira como uma variável de otimização;
- estudo da otimização apenas do próximo valor da temperatura, conhecendo-se o valor do tempo atual (otimização feita por partes).

Por fim, sugere-se que se implemente, em tempo real, a otimização do processo de cristalização por resfriamento do ácido adípico.

Referências Bibliográficas

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

AOUN, M.; PLASARI, E.; DAVID, R.; VILLERMAUX, J. A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. *Chem. Engng. Sci.*, v.54 p.1161-1180, 1999

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da Unicamp, 2001, 401p

BAZARAA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming – Theory and Algorithms*. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1993, 638 p

BELTER, P.A.; CUSSLER, E.L.; HU, W-S *Bioseparations - Downstream Processing for Biotechnology*. USA: John Wiley & Sons, 1988, 368p.

BERMINGHAM, S.; BRUINSMA, D.; KRAMER, H.; VON ROSMALEN, G.; WITKAMP, G-J.; DERENZO, S.; GIULIETTI, M.; SECKLER, M.M.; RÉ, M. I.; CEKINSKI, E.; *Industrial Crystallization and Precipitation*, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT)-TU Delft, Apostila, 2001.

CHANG, C. T.; EPSTEIN, M. A. Identification of Batch Crystallization Control Strategies using Characteristic Curves., *AIChE Symp. Ser.*, v.215, p. 68-75, 1982

COSTA, A.C.; ALVES, T.L.M.; HENRIQUES, A.W.S.; MACIEL FILHO, R.; LIMA, E.L. An Adaptive Optimal Control Scheme Based on Hybrid Neural Modeling. *Comput. Chem. Engng*, v.22, p. S859-S862, 1998

CUTHRELL, J.E.; BIEGLER, L.T. Simultaneous Optimization and Solution Methods for Batch Reactor Control Profiles. *Comp. Chem. Engng.*, v.13, p. 49-62, 1989

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. *Chem. Engng. Sci.*, v.46, p. 205-213, 1991a

DAVID, R.; VILLERMAUX, J.; MARCHAL, P.; KLEIN, J.P. Crystallization and Precipitation Engineering – IV. Kinetic Model of Adipic Acid Crystallization. *Chem. Engng. Sci.*, v.46, p. 1129-1136, 1991b

DAVID, R.; BOSSOUTROT, J. M. Crystallization and Precipitation Engineering – VII. The Modelling of Sodium Perborate Tetrahydrate Crystallization from Solution. *Chem. Engng. Sci.*, v.51, p. 4939-4947, 1996

DERENZO, S. *Estudo da Cristalização de Ácido Adípico em Batelada, por resfriamento e em escala de laboratório*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São paulo, 1994. 162p. Tese (Mestrado)

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M. *Optimization of Chemical Processes*. Singapura: McGraw-Hill Book Company, 1989, 652 p

EEK, R. A.; HOOGENBOEZEM, A. J.; BOSGRA, O. H. Design Issues Related to the Control of Continuous Crystallizers. *Comput. Chem. Engng.*, v.20, p. 427-435, 1996

FÉVOTTE, G.; KLEIN, J.P. Application of On-line Calorimetry to the Advanced Control of Batch Crystallizers. *Chem. Engng. Sci.*, v.49, p. 1323-1336, 1994

FRANCK, R.; DAVID, R.; VILLERMAUX, J.; KLEIN, J.P. Crystallization and Precipitation Engineering – II. A Chemical Reaction Engineering Approach to Salicylic Acid Precipitation: Modelling of Batch Kinetics and Application to Continuous Operation. *Chem. Engng. Sci.*, v.43, p. 69-77, 1988

FRIEDLANDER, A.; MARTINEZ, J. M.; SANTOS, S. A. A new trust region algorithm for bound constrained minimization. *Applied Mathematics and Optimization*, v.30, p. 235-266, 1994

HIMMELBLAU, D. M. *Engenharia Química - Princípios e Cálculos*. Rio de Janeiro: Prentice Hall do Brasil, 1982, 506 p

HOUNSLOW, M. J.; RYALL, R. L. ; MARSHALL, V. R. A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth and Aggregation. *AIChE Journal*, v.34, p. 1821-1832, 1988

JOSÉ MARIO MARTÍNEZ. Disponível em <<http://www.ime.unicamp.br/~martinez/>> Acesso em: 01 mar. 2003

KREJIC, N.; MARTINEZ, J. M.; MELLO, M. P.; PILOTTA, E. A. Validation of an augmented lagrangian algorithm with a Gauss-Newton Hessian approximation using a set of hard-spheres problems. *Computational Optimization and Application*, v.16, p. 247-263, 2000

KUBOTA, N.; YOKOTA, M.; MULLIN, J. W. Supersaturation dependence of crystal growth in solutions in the presence of impurity. *Crystal Growth*, v.182, p. 86-94, 1997

KÜHBERGER, M.; MERSMANN, A. Improved Product Quality at a Cooling Crystallization Process by Measurement and Control of Supersaturation. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v.75, p.213-218, 1997

KUMAR, S.; RAMKRISHNA, D. On the Solution of Population Balance Equations by Discretization-I. A Fixed Pivot Technique. *Chem. Engng. Sci.*, v.51, p. 1311-1332, 1996

KUMAR, S.; RAMKRISHNA, D. On the Solution of Population Balance Equations by Discretization-III. Nucleation, Growth and Aggregation of Particles. *Chem. Engng. Sci.*, v.52, p. 4659-4679, 1997

LANG, Y.D.; CERVANTES, A.M.; BIEGLER, L.T. Dynamic Optimization of a Batch Cooling Crystallization Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.38, p.1469-1477, 1999

LEVINS, D. M.; GLASTONBURY, J. R. Particle-liquid Hydrodynamics and Mass Transfer in a Stirred Vessel, Part I - Particle-liquid Motion. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v.50, p. 32-41, 1972

LITSTER, J. D.; SMIT, D. J.; HOUNSLOW, M. J. Adjustable Discretized Population Balance for Growth and Aggregation. *AIChE Journal*, v.41, p.591-603, 1995

LUENBERGER, D. G. *Introduction to Linear and Nonlinear Programming*. California: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1973, 356p

MA, D. L.; TAFTI, D. K.; BRAATZ, R. D. Optimal Control and simulation of multidimensional crystallization processes. *Comput. Chem. Engng.*, v.26, p.1103-1116, 2002

MANJUNATH, S.; GANDHI, K. S.; KUMAR, R., RAMKRISHNA, D. Precipitation in Small Systems – II. Mean Field Equations More Effective than Population Balance. *Chem. Engng. Sci.*, v.51, p.4423-4436, 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. *Chem. Engng. Sci.*, v.43, p.59-67, 1988

MATTHEWS, H.B.; MILLER, S.M.; RAWLINGS, J.B. Model Identification for Crystallization: Theory and Experimental Verification. *Powder Technology*, v.88, p.227-235, 1996

MATTHEWS, H.B.; RAWLINGS, J.B. Batch Crystallization of a Photochemical: Modeling, Control and Filtration. *AIChE J.*, v.44, p.1119- 1127 , 1998

MERSMANN, A. *Crystallization Technology Handbook*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, 691p

MERSMANN, A.; BARTOSCH, K. How to Predict the Metastable Zone Width. *J. Crystal Growth*, v.183, p.240-250, 1998

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. Singapore: McGraw-Hill Int. Book Co, 1993, 1130 p

MILLER, S.M.; RAWLINGS, J.B. Model Identification and Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers. *AIChE J.*, v.40, p.1312-1327, 1994

MONNIER, O.; FÉVOTTE, G.; HOFF, C.; KLEIN, J.P. An Advanced Calorimetric Approach for Population Balance Modelling in Batch Crystallization Processes. *Thermochimica Acta*, v.289, p.327-341, 1996

MONNIER, O.; FÉVOTTE, G.; HOFF, C.; KLEIN, J.P. Model Identification of Batch Cooling Crystallizations Through Calorimetry and Image Analysis. *Chem. Engng. Sci.*, v.52, p.1125-1139, 1997

MOSCOSA-SANTILLÁN, M.; BALS, O.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Study of Batch Crystallization and Determination of an Alternative Temperature-time Profile by On-line Turbidity Analysis – Application to Glycine Crystallization. *Chem. Engng. Sci.*, v.55, p.3759-3770, 2000

MULLIN, J.W. The Measurement of Supersaturation. *The Chemical Engineer*, p.186-193, may 1972

MULLIN, J.W. Crystallization and Precipitation. *in: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*, vol. B-2, Weinheim: W. Gerhartz, 1988. Cap. 3, p.1-46.

MULLIN, J.W.; *Crystallization*. 3° ed. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 1993, 527 p

MYERSON, A. S. *Handbook of Industrial Crystallization*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1993, 242 p

NALIVAICO, A. S.; POSTNIKOV, V. A.; EREMENKO, A. G. Induction Periods in Crystallization on the Mixing of Solutions of Adipic Acid. *Rus. J. Phys. Chem.*, v.49, p.698-704, 1975

POSTNIKOV, V.A.; NALIVAICO, A.S. Solubility and Heat of Crystallisation of Adipic Acid. *Rus. J. Phys. Chem.*, v.45, p.1356, 1971

RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A. *Theory of Particulate Processes*. 1st. ed. New York: Academic Press, Inc., 1971, 251p

RAWLINGS, J.B.; WITKOWSKI, W.R.; EATON, J.W. Modelling and Control of Crystallizers. *Powder Technology*, v.69, p.3-9, 1992

RAWLINGS, J.B.; MILLER, S.M.; WITKOWSKI, W.H. Model Identification and Control of Solution Crystallization Processes: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.1275-1296, 1993

REDMAN, T.; ROHANI, S.; STRATHDEE, G. On-line Control of Supersaturation in a Continuous Cooling KCl Crystallizer. *Can. J. Chem. Eng.*, v.73, p.725-732, 1995

ROHANI, S.; HAERI, M.; WOOD, H.C. Modeling and Control of a Continuous Crystallization Process. Part 1. Linear and Non-linear Modeling. *Comput. Chem. Engng.*, v.23, p.263-277, 1999a

ROHANI, S.; HAERI, M.; WOOD, H.C. Modeling and Control of a Continuous Crystallization Process. Part 2. Model Predictive Control. *Comput. Chem. Engng.*, v.23, p.279-286, 1999b

SEYSSIECQ, I.; VEESLER, S.; BOISTELLE, R. A Non-immersed Induction Conductivity System for Controlling Supersaturation in Corrosive Media: The Case of Gibbsite Crystals Agglomeration in Bayer Liquors. *J. Crystal Growth*, v.169, p.124-128, 1996

SEMINO, D.; HARMON RAY, W. Control of Systems Described by Population Balance Equations – I. Controllability Analysis. *Chem. Engng. Sci.*, v.50, p.1805-1824, 1995

SHEN, J.X.; CHIU, M.S.; WANG, Q.G. A Comparative Study of Model-Based Control Techniques for Batch Crystallization Process. *J. Chem. Engng. Japan*, v.32, p.456-464, 1999

WYNN, E. J. W.; HOUNSLOW, M. J. Integral Population Balance Equations for Growth. *Chem. Engng. Sci.*, v.52, p.733-746, 1997