

E Q U I L I B R I U M

# Cristalização em bateladas

Marcelo Seckler

BY  
INGA NIELSEN

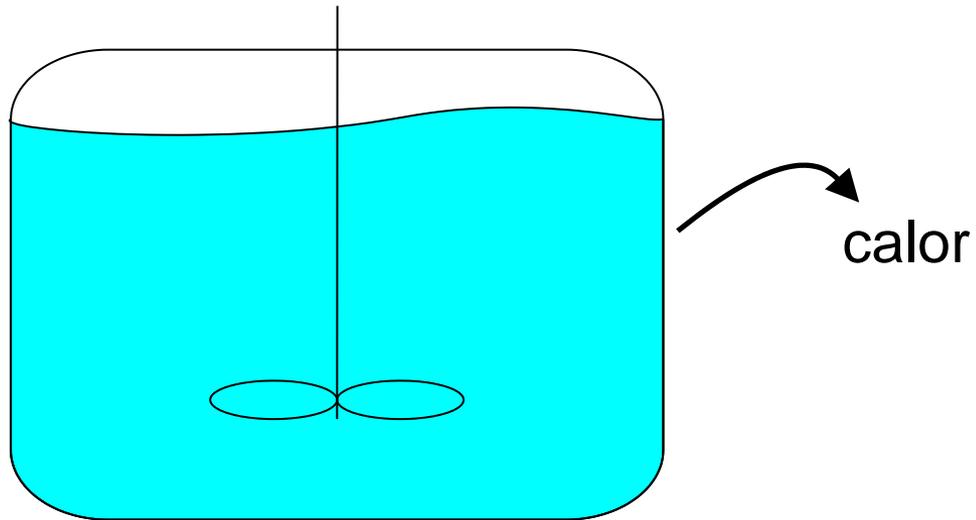
---

# **CRISTALIZAÇÃO EM BATELADAS**

**2021**

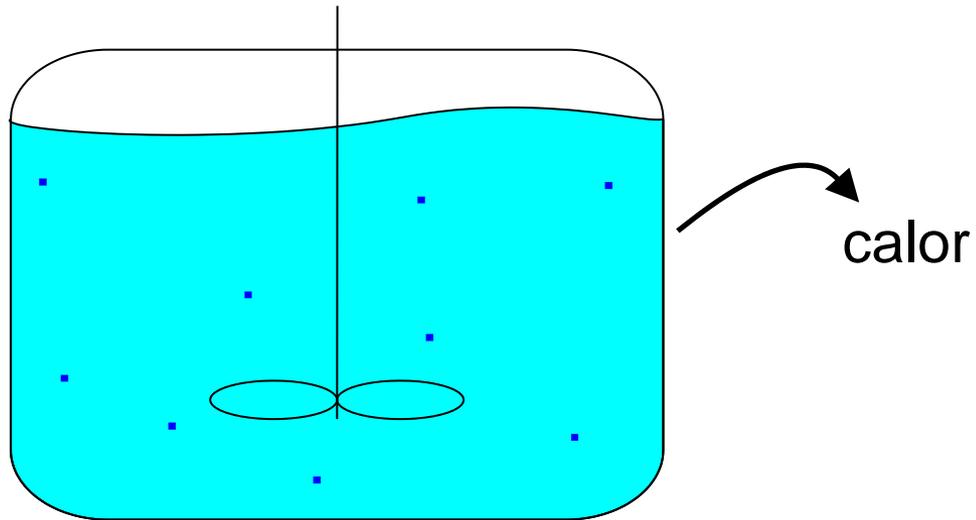
# Processos principais

---



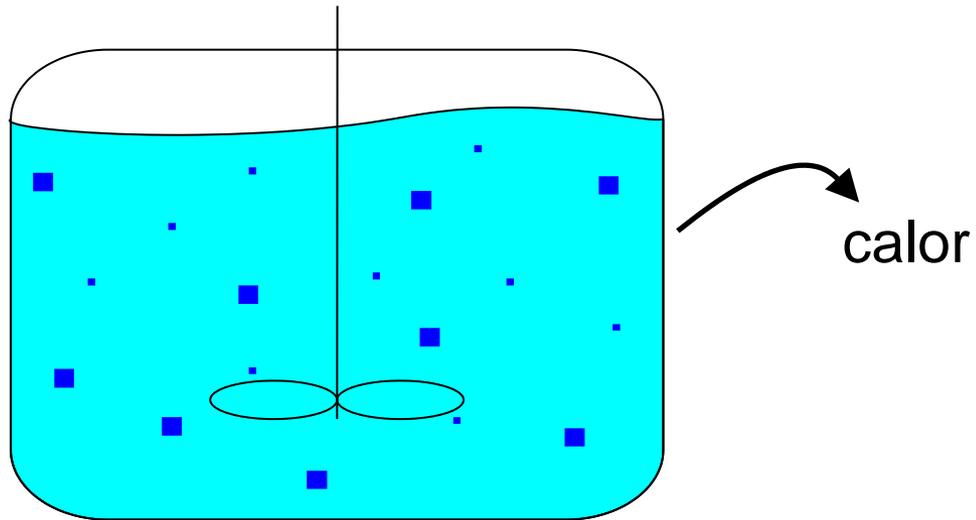
# Nucleação primária ou semeadura

---



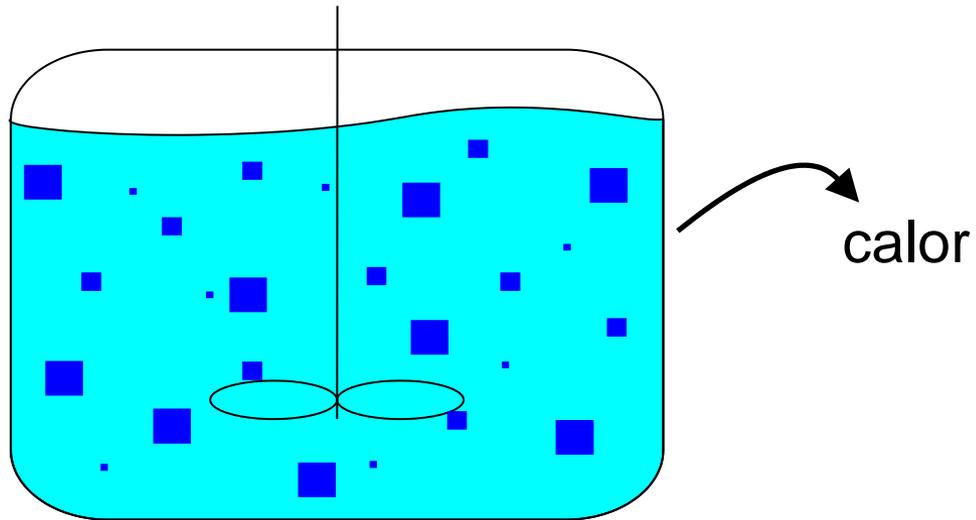
# Nucleação secundária e crescimento

---



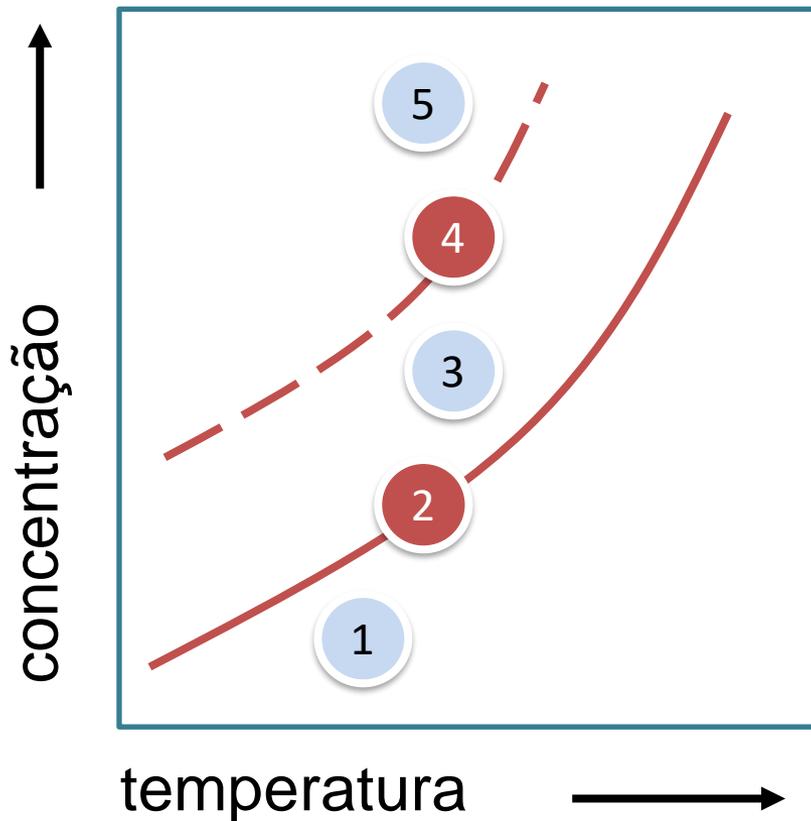
# Nucleação secundária e crescimento

---



# Análise do diagrama de fases

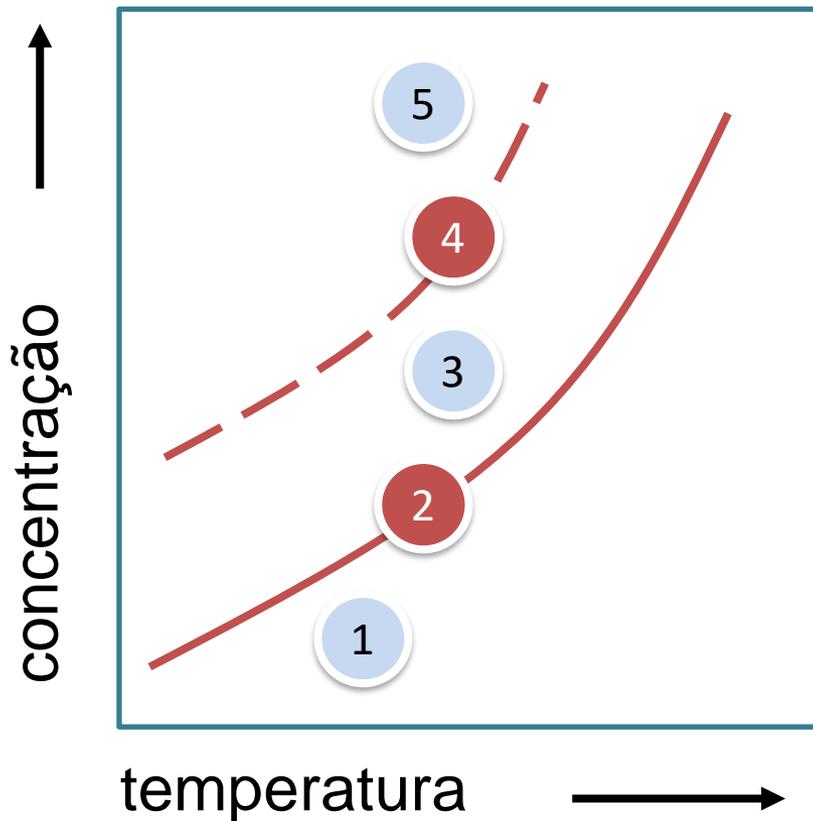
- Associe as regiões 1 a 5 ao estado da solução:



- Subsaturada: \_\_\_\_\_
- Saturada: \_\_\_\_\_
- Supersaturada: \_\_\_\_\_
- Região metaestável: \_\_\_\_\_
- Região lábil: \_\_\_\_\_

# Análise do diagrama de fases

- Associe as regiões 1 a 5 aos processos elementares

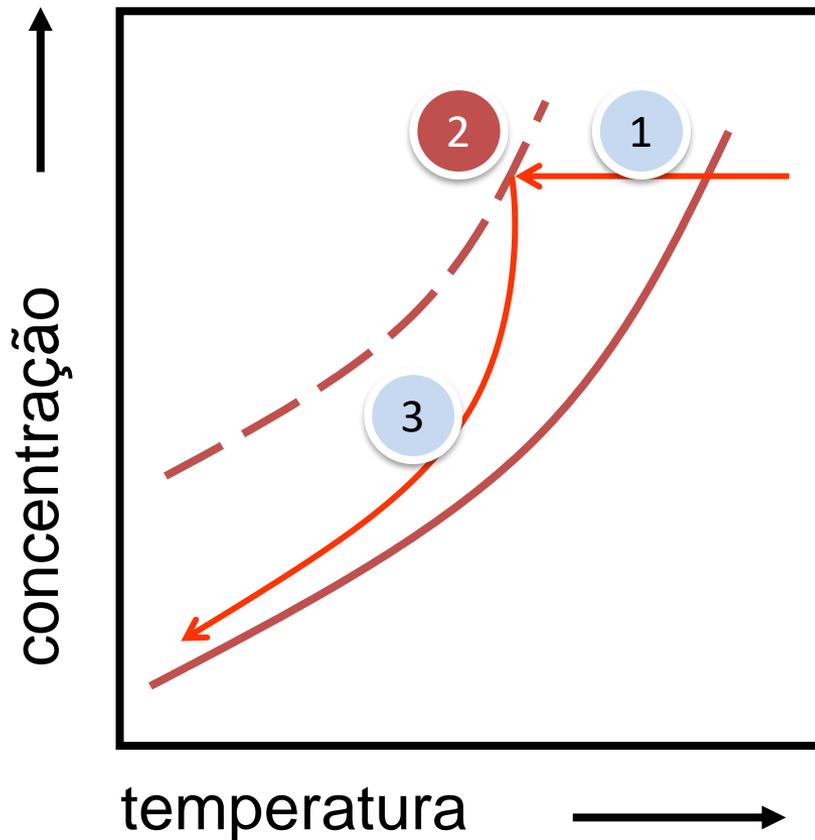


- Processos elementares

- Nucleação primária (J)
- Nucleação secundária (B)
- Crescimento molecular (G)
- Dissolução (D)
- Nenhum (N)

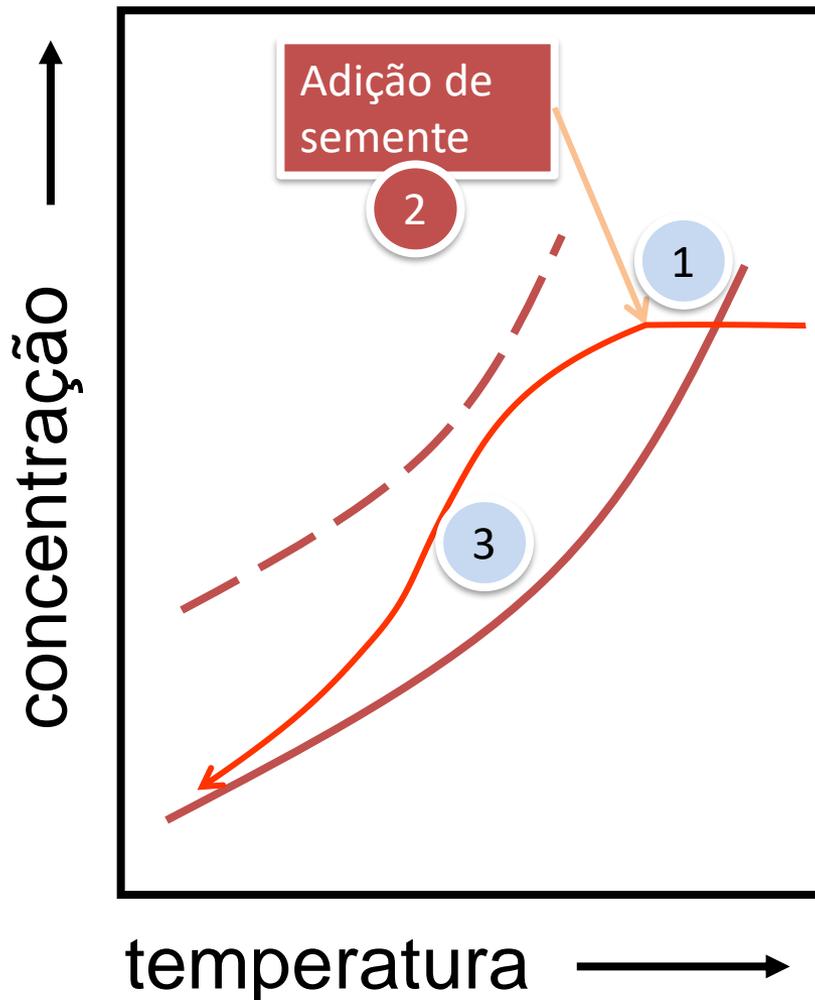
- 1: \_\_\_\_\_
- 2: \_\_\_\_\_
- 3: \_\_\_\_\_
- 4: \_\_\_\_\_
- 5: \_\_\_\_\_

# Resfriamento sem sementeira



- Processos elementares dominantes:
  - 1.
  - 2.
  - 3.
- Qualidade das partículas
  - Tamanho:
  - Largura da distribuição:
  - Pureza:
  - Reprodutibilidade:

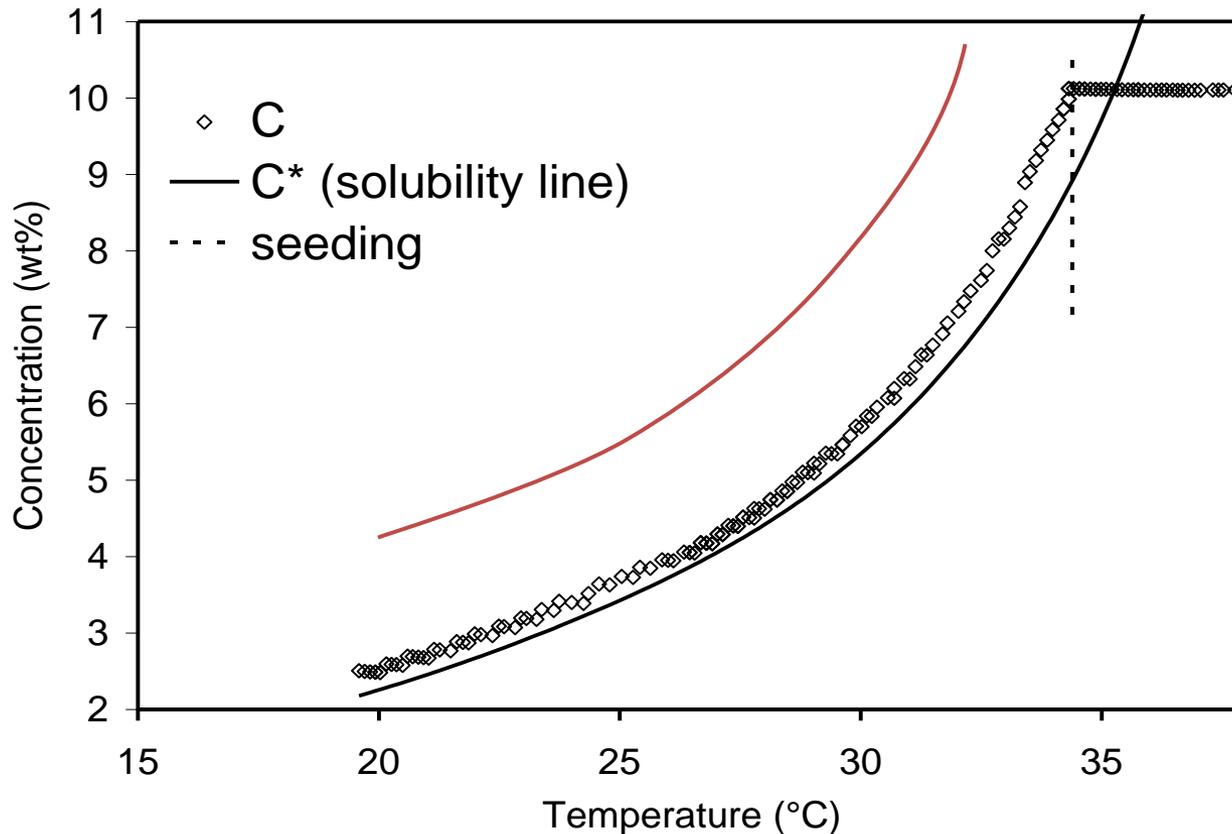
# Resfriamento com sementeadura



- Processos elementares dominantes:
  - 1.
  - 2.
  - 3.
- Qualidade das partículas
  - Tamanho:
  - Largura da distribuição:
  - Pureza:
  - Reprodutibilidade:

# Caso real – aromatizante

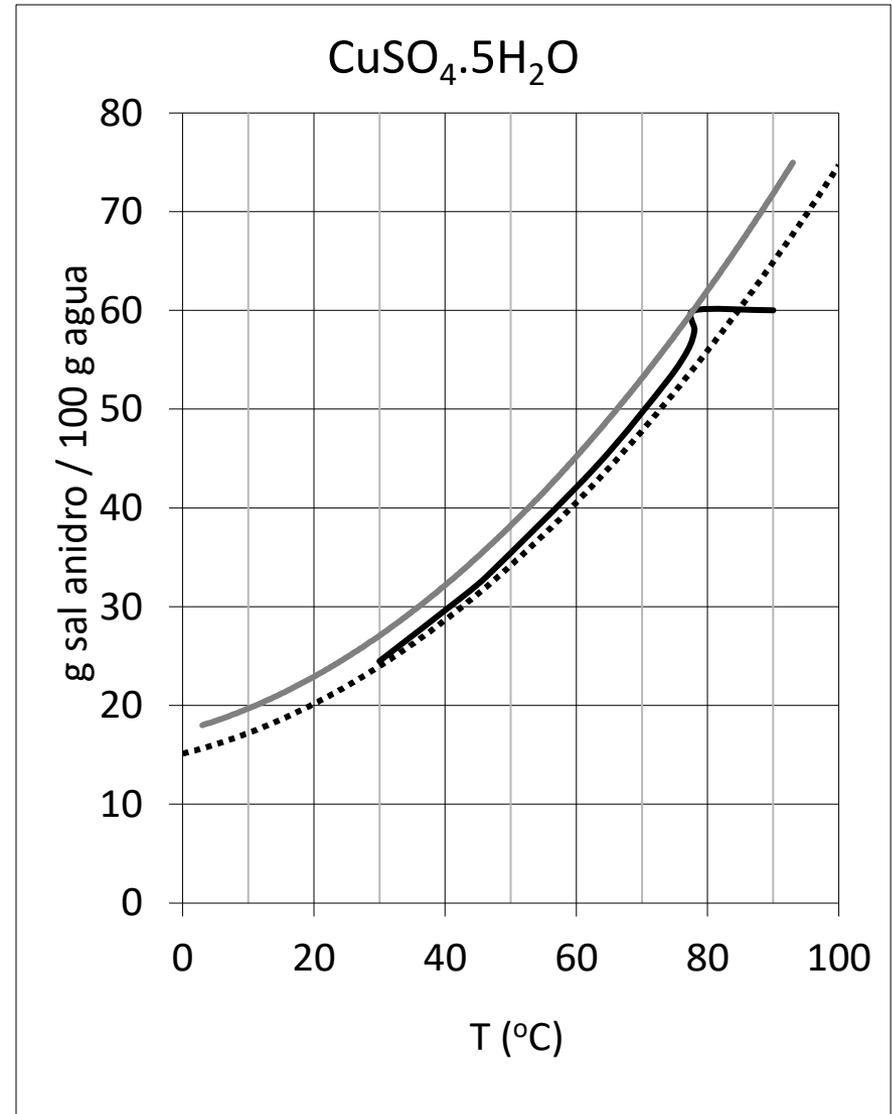
- Determinação experimental da solubilidade
- Medição online da supersaturação e do limite metaestável



# Exercício - Métodos

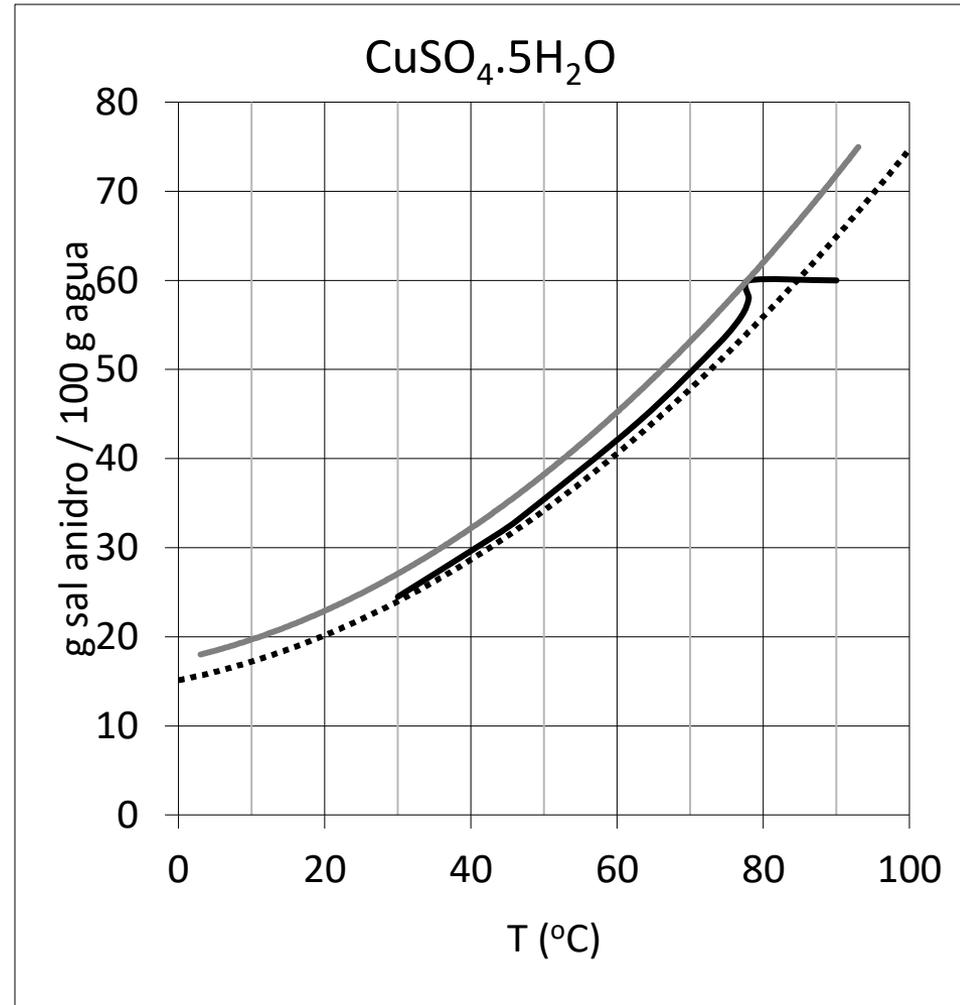
• Uma solução de sulfato de cobre quente é obtida pelo ataque ácido de sucata de cobre metálico. O sal particulado puro é obtido por cristalização em bateladas por resfriamento num tanque agitado. Deseja-se obter cristais pequenos e de tamanho uniforme. O “caminho” da solução é mostrado no gráfico.

1. Por quê cristalização em bateladas?
2. Por quê sem sementeira?
3. Qual a supersaturação máxima na batelada?
4. Qual a recuperação?



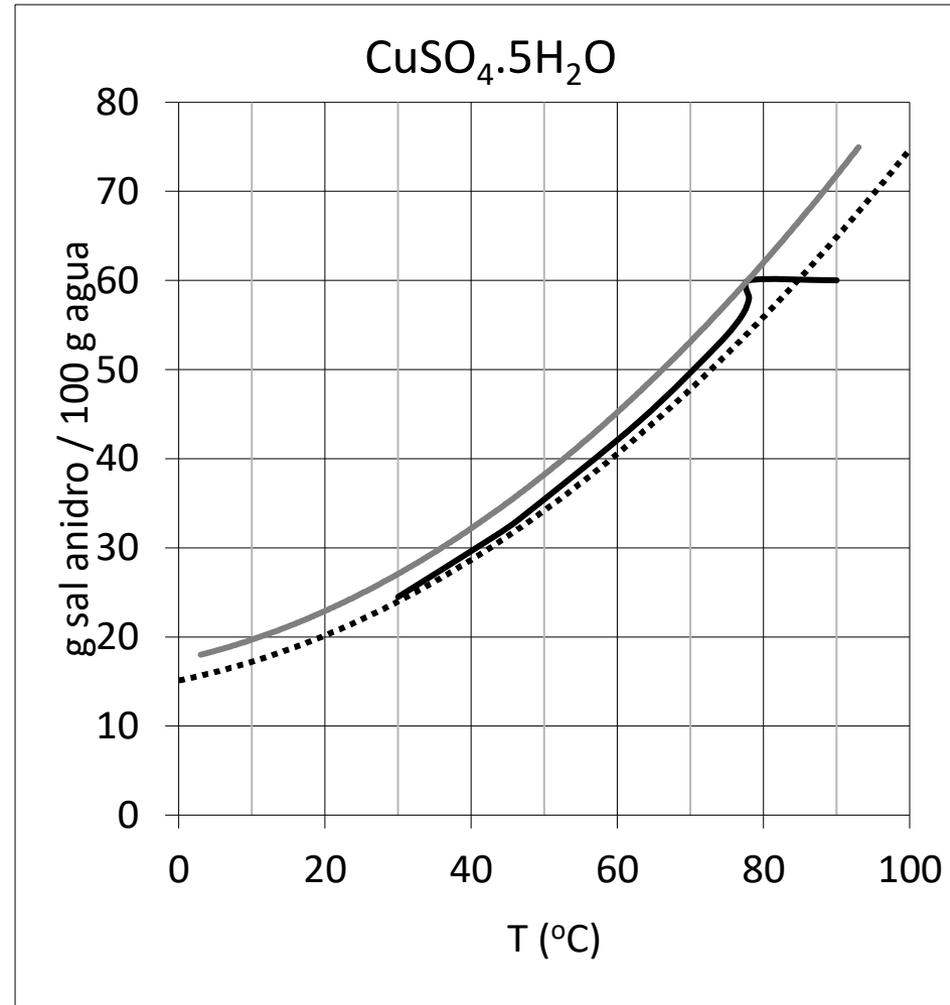
# Exercício - nucleação

1. Quais os mecanismos de nucleação (a) no início da batelada; (b) tardiamente
2. Você deseja obter partículas grandes agindo sobre a taxa de nucleação. Você tomaria medidas para aumentar ou para diminuir a nucleação?
3. Que medidas você tomaria para alterar a taxa nucleação no sentido desejado? Explique.



# Exercício - crescimento

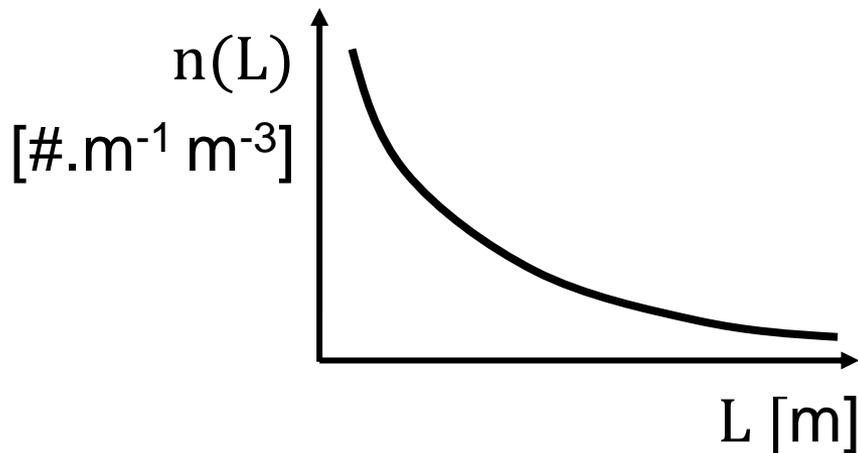
1. Você deseja obter partículas maiores atuando sobre a taxa de crescimento.
2. Você gostaria que a taxa de crescimento aumentasse ou diminuísse?
3. Que medidas você tomaria para atingir as mudanças desejadas na taxa de crescimento?
4. As medidas propostas para atuar sobre a taxa de crescimento são compatíveis com as medidas para atuar na taxa de nucleação?



# Balanço populacional

- Uma população de partículas tem seus tamanhos definidos pela função densidade populacional  $n(L)$ .  $n(L)$  é número de partículas com tamanho na faixa  $L$  a  $L+\Delta L$  por unidade de volume de cristalizador

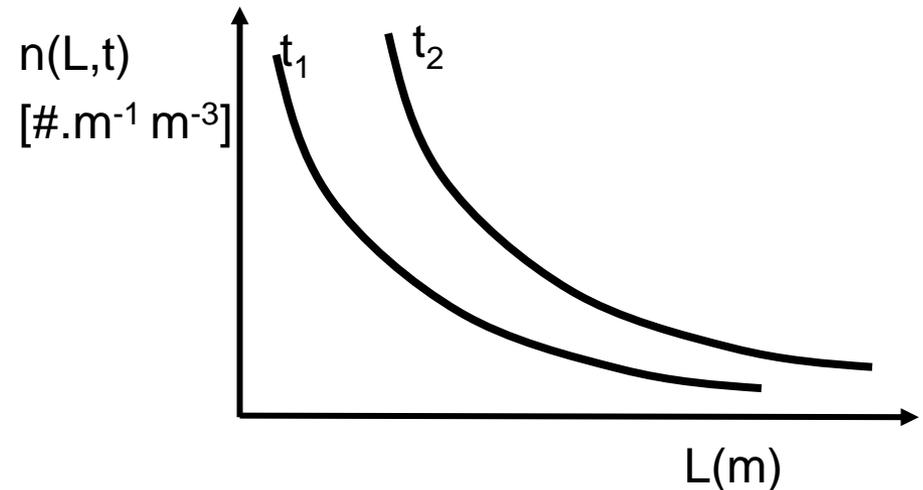
$$n(L) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dL}$$



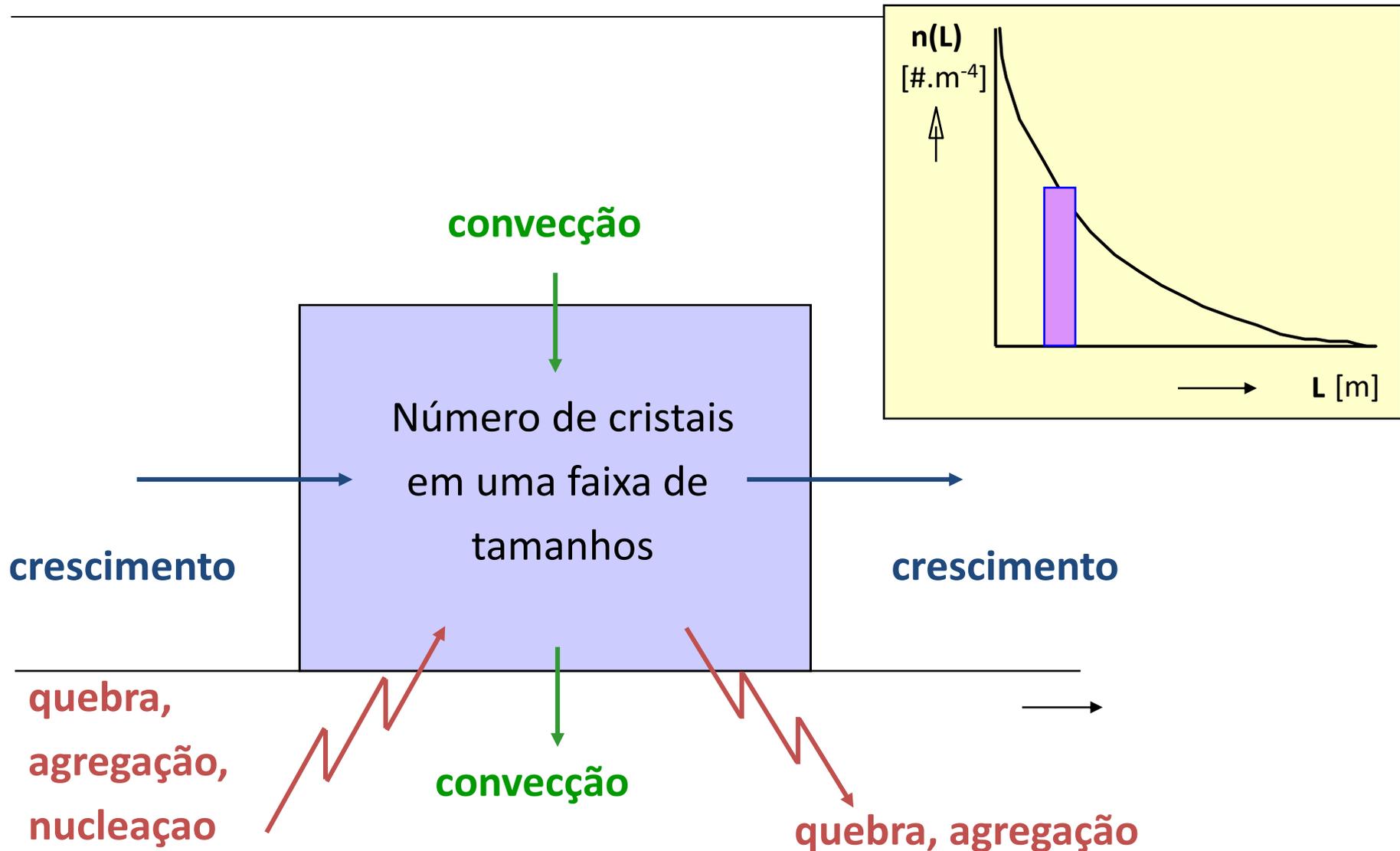
- Num cristalizador, as partículas mudam em número e tamanho ao longo do tempo,

$$n = n(L, t)$$

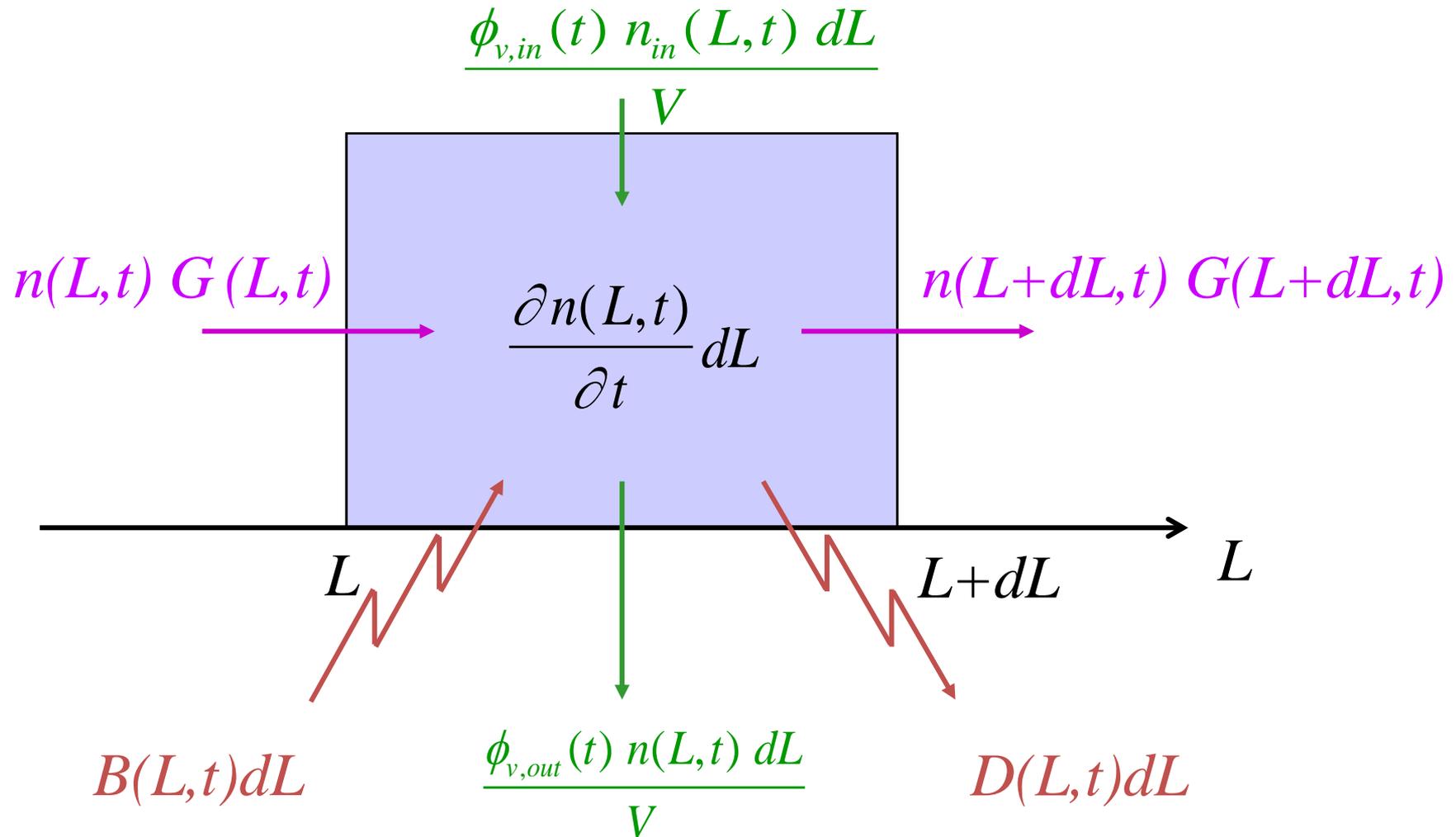
- O balanço populacional relaciona  $n(L,t)$  com os processos elementares da cristalização



# Termos do balanço populacional



# Termos do balanço populacional



# A equação geral de balanço populacional

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(n(L, t)V(t))}{\partial t} \\ &= -V \frac{\partial(G_L(L, t)n(L, t))}{\partial L} + B(L, t)V - D(L, t)V \\ &+ \sum_{j=1}^m \varphi_{v,in,j}(t)n_{in,j}(L, t) - \sum_{k=1}^n \varphi_{v,out,k}(t)h_{out,k}(L, t)n(L, t) \end{aligned}$$

$V =$	crystallizer volume [ $m^3$ ]
$\varphi_v =$	volumetric flow rates [ $m^3 n^{-1}$ ]
$G_L(L, t) =$	the linear size-dependent growth rate [ $m s^{-1}$ ]
$D(L, t) =$	death rate due to agglomeration and breakage [ $\#m^{-3} m^{-1} s^{-1}$ ]
$B(L, t) =$	birth rate as above [ $\#m^{-3} m^{-1} s^{-1}$ ]
$h =$	classification function for product removal [-]

# Condições iniciais e de contorno

---

- Initial condition, the crystallizer is fed with seeds of size distribution  $n_{in}(L)$ :

$$n(L, 0) = n_{in}(L) \quad [ \# \cdot m^{-3} m^{-1} ]$$

- Boundary condition, particles of size 0 nucleate by secondary nucleation and grow:

$$n(0, t) = \frac{B_0(t)}{G_L(0, t)} \quad [ \# \cdot m^{-3} s^{-1} ] / [ m \cdot s^{-1} ]$$

$J$  taxa de nucleação primária  $\# / m^3 / s$

$B_0$  taxa de nucleação secundária  $\# / m^3 / s$

# Balanço populacional para cristalizador em bateladas

$$\frac{\partial(n(L, t)V(t))}{\partial t} = -V \frac{\partial(G_L(L, t)n(L, t))}{\partial L} + B(L, t)V - D(L, t)V + \sum_{j=1}^m \varphi_{v,in,j}(t)n_{in,j}(L, t) - \sum_{k=1}^n \varphi_{v,out,k}(t)h_{out,k}(L, t)n(L, t)$$

Sem aglomeração ou quebra

Não há correntes de alimentação ou retirada

$$\frac{\partial(n(L, t) \cdot V(t))}{\partial t} = -G_L(t) \frac{\partial(n(L, t) \cdot V(t))}{\partial L}$$

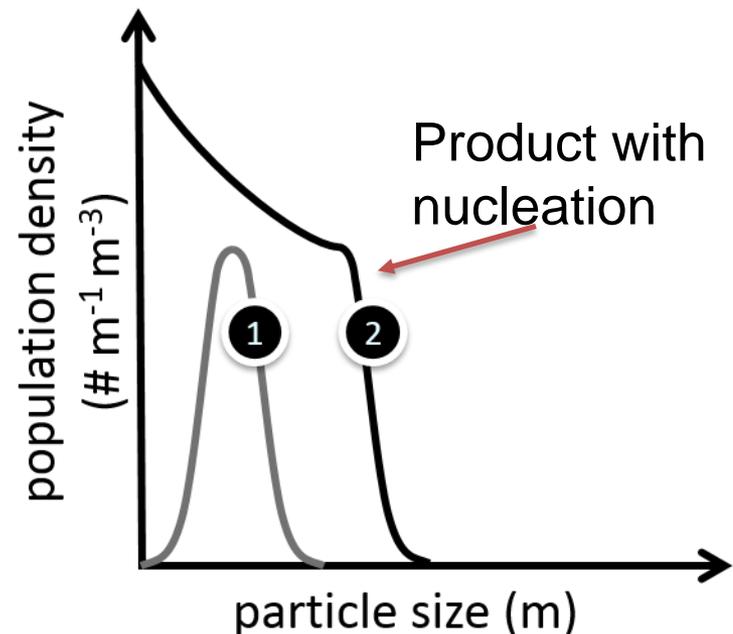
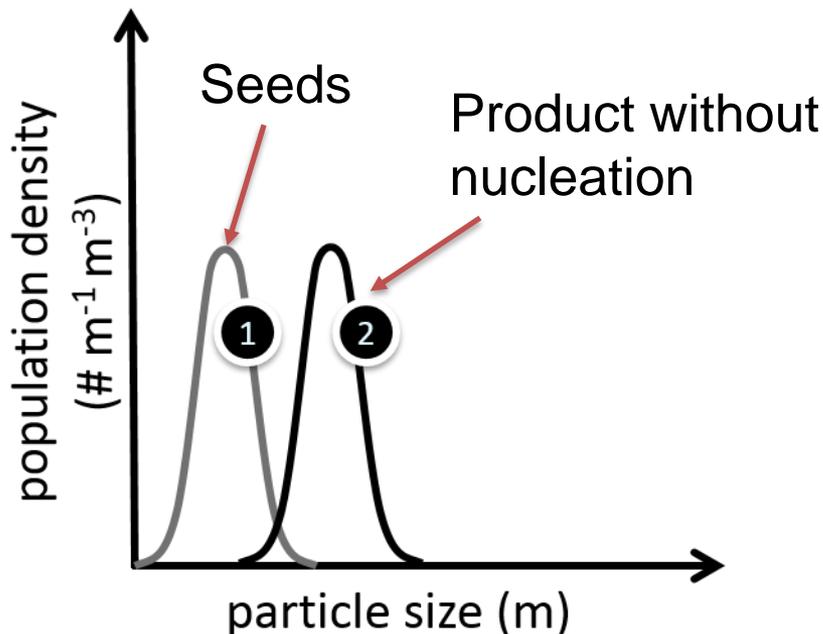
# Balances populacional e de massa

- Sequência de cálculos

$c_{\text{início}}, n_{\text{início}} \rightarrow S=c\text{-ceq} \rightarrow G(S), J(S), Bo(S) \rightarrow$

$\Delta n \{\text{BP}\} \rightarrow \Delta A = \Delta n * A_{\text{partíc}} \rightarrow \Delta c \{\text{BM}\} \rightarrow c_{\text{novo}} \rightarrow n_{\text{novo}}$

- Logo: BP e BM acoplados fornecem, ao longo do tempo: supersaturação (S), taxas de crescimento (G) e nucleação (J e Bo), e distribuição de tamanhos de partículas (n(L)).



# Conclusões

---

- Foram identificadas as regiões do diagrama de fase onde os seguintes processos elementares são dominantes: nucleação primária, nucleação secundária, crescimento molecular
- Bateladas sem semente levam a nucleação primária. Resulta um produto fino, uniforme, e impuro, com baixa reprodutibilidade
- Em bateladas com semente bem conduzidas (baixa supersaturação), nucleação primária é evitada. Há apenas crescimento e possivelmente nucleação secundária. Há boa reprodutibilidade e o produto particulado é grosseiro, puro.
- A distribuição de tamanhos de partículas do produto pode ser descrita com balanço populacional, balanços de massa acoplados às cinéticas de nucleação e crescimento (note que equilíbrio está embutido nas expressões cinéticas)