



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



INVESTIGAÇÃO DA ANÁLISE DE IMAGENS COMO FERRAMENTA PARA CRISTALIZAÇÃO DE K_2SO_4 EM BATELADA COM SEMEADURA

P. M. C. ABREU¹; M. G. F. de MORAES²; A.G. BARRETO JR.¹; A. R. SECCHI²; M. B. de SOUZA JR.^{1,2}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química - COPPE
E-mail para contato: pedro.magno166@gmail.com

RESUMO – No processo de cristalização, as distribuições de tamanho e forma dos cristais se tornam o maior interesse a fim de se adquirir melhores rendimentos e pureza. O presente trabalho visa investigar a utilização da análise de imagens em tempo real para um processo de cristalização em batelada com semeadura. Foi utilizado sulfato de potássio como objeto de estudo, e a razão de aspecto – razão entre o maior e o menor comprimento da partícula – como variável representativa para a forma dos cristais. O analisador de imagens de alta velocidade *QICPIC-LIXELL*, capaz de capturar múltiplas imagens, foi empregado para monitorar as partículas em tempo real. No intuito de promover o controle da tendência do tamanho dos cristais, foi adotado um perfil linear de resfriamento ao longo do tempo. A adequação de variáveis de processo, como a velocidade de agitação e disposição da entrada e saída do sistema de amostragem, se mostrou decisiva para a confiabilidade dos resultados. A escolha das sementes, adição de co-solvente e a investigação do fenômeno da aglomeração dos cristais foram abordadas, se mostrando como fatores cruciais no comportamento da nucleação e crescimento dos cristais. Os resultados obtidos são decisivos para uma modelagem matemática mais representativa do processo, ressaltando a análise de imagens como boa técnica para monitoramento e desenvolvimento de estratégias de controle do processo em questão.

1. INTRODUÇÃO

No âmbito dos estudos de cristalização, método utilizado há décadas para obtenção de sólidos de graus de pureza elevados e de alto valor agregado, a investigação de meios preferíveis de monitorar o processo e controlá-lo é importante para as indústrias que são beneficiadas por esse fenômeno, como a farmacêutica e de produção de sais.

Mesmo com processos específicos da cristalização, como a nucleação, crescimento e aglomeração dos cristais sendo conhecidos, suas complexidades justificam a grande e crescente pesquisa nessa área de conhecimento (Eisenschmidt *et al.*, 2016). Nesse intuito, a utilização do sulfato de potássio (K_2SO_4) como objeto de estudo para a cristalização se torna



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



uma solução simples, efetiva e de baixo custo, contando-se com cinética de nucleação e crescimento bem estabelecidas e discutidas na literatura desde Jones *et al.* (1987).

A utilização da análise de imagem para processos de cristalização de sais inorgânicos se mostra como uma técnica de crescente relevância na literatura para o monitoramento desse processo (Eisenschmidt *et al.*, 2016). Para a cristalização de sais inorgânicos, estudos se voltam mais nesse aspecto com a utilização do sal dihidrogenofosfato de potássio, destacando-se o trabalho de Eisenschmidt *et al.* (2016). Com relação ao sulfato de potássio, por sua vez, essa técnica se mostra adequada visto que o mesmo apresenta um hábito cristalino ortorrômbico, em formato de hastes, o que favorece a exploração de sua forma por ter dois comprimentos característicos bem definidos. Dessa maneira, a utilização da razão de aspecto é uma boa escolha como variável representativa da forma dos cristais (Yang *et al.*, 2006).

Assim, o presente trabalho apresenta resultados obtidos através da técnica de análise de imagens para a cristalização em batelada com semeadura. O objetivo principal deste trabalho se dá pela investigação, baseada nas distribuições de tamanho e forma das partículas ao longo do tempo, da análise das imagens obtidas como ferramenta para obtenção de medições adequadas para a cristalização de sulfato de potássio. Utiliza-se para tal, a sensibilidade a variáveis de processo determinantes na cinética de nucleação e crescimento, como a temperatura, vazão de amostragem, agitação do meio e adição de co-solvente.

2. METODOLOGIA

2.1. Aparato de cristalização

Os experimentos foram realizados em vaso encamisado *Orb* da *Syrris*, com capacidade de 500 mL. Uma bomba peristáltica *Masterflex L/S* é acoplada ao vaso, de modo a propiciar devida amostragem e condução da suspensão ao equipamento analisador de imagens (*QICPIC-LIXELL*). A vazão de amostragem utilizada foi de 160 mL/min. A amostragem em linha é devidamente realizada pelo retorno da suspensão ao vaso após passagem pelo analisador de imagens. A aquisição de imagens foi realizada a cada minuto. Para o controle de temperatura um termorregulador *Huber Petite Fleur* é conectado à camisa do vaso. Além disso, em todos os experimentos conduziu-se 0,25g para a massa de semente a ser introduzida ao meio no instante inicial. O sistema é ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Aparato em série completo do experimento.





2.2. Condições de Investigação

Tamanho das Sementes: Investigou-se o efeito do tamanho das sementes introduzidas. Por peneiração, as faixas de tamanho menores ou iguais a 0,075, 0,090 e 0,125mm (utilizando peneiras de 200, 170 e 120 *Mesh Tyler*, respectivamente) foram empregadas.

Resfriamento Linear: Foi realizada a aplicação de um perfil de temperatura linear ao longo do tempo, baseado no estudo preliminar de Jones e Mullin (1974). A taxa de resfriamento utilizada foi de 0,03 °C/min, partindo-se de 40°C até 25°C.

Múltiplos Degraus na Temperatura: Diferentemente do caso acima, utilizando a função de degrau do termorregulador, um único *set-point* de temperatura é observado por vez. Sendo assim, após atingir o valor desejado nesse patamar, o vaso reacional é mantido a temperatura constante por longos intervalos de tempo. O experimento também é iniciado aos 40°C e foram realizados 4 degraus de 0,3°C, de modo a se atingir a temperatura final de 38,8°C.

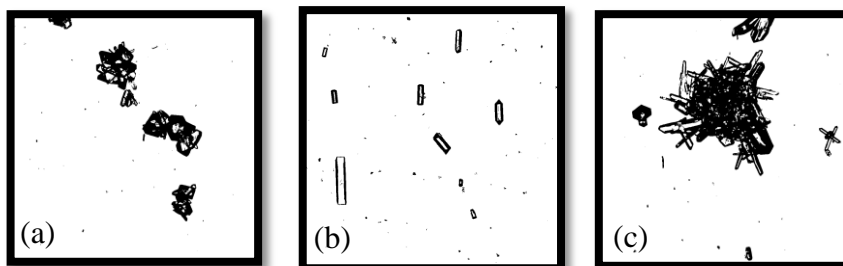
Drowning-out com Etanol: Com a contribuição de uma bomba secundária *FMI "Q" Pump QG20*, etanol é introduzido no cristalizador por uma segunda entrada superior do vaso, de modo que a proporção etanol/água seja gradativamente aumentada. Nesse experimento a temperatura foi mantida constante em 30°C e inicialmente a solução se encontrava saturada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Adequação do Sistema

Primeiramente, é ressaltada a importância de uma significativa frequência de agitação no meio e uma maior vazão da bomba peristáltica. Na Figura 2, é exemplificada uma comparação entre um experimento realizado com agitação e vazão moderadas, 300 rpm e 100 mL/min (Figura 2.a) e outro com valores maiores (500 rpm e 160 mL/min), esses adotados nos experimentos deste trabalho (Figura 2.b).

Figura 2 - Imagens dos cristais de K_2SO_4 capturadas em três situações distintas de agitação e vazão da bomba: (a) intermediárias; (b) fortes; (c) com tubos posicionados em montagem diferente.



Percebe-se na condição (a) o fenômeno da aglomeração, que permite com que ligações estáveis sejam formadas entre dois ou mais cristais, cujo aumento do tamanho característico causado pode gerar complicações para medições mais confiáveis na análise de imagens. Outro

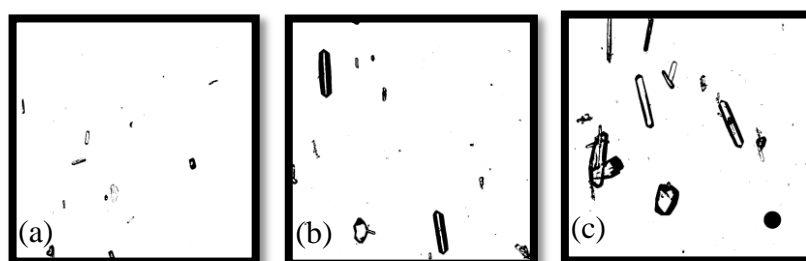
caso em que se observou a formação de aglomerado é apresentado na Figura 2.c, para uma má configuração do sistema de amostragem. Nessa má configuração, a retirada da suspensão que entra no analisador é realizada próximo ao fundo do vaso, o que favorece zonas de estagnação e acúmulo indevido dos cristais.

3.2. Análise das Diferentes Condições de Operação

Tamanho das Sementes: A cristalização com semeadura se mostra vantajosa no sentido de se ter ao início da batelada tamanhos pré-definidos dos cristais, favorecendo o crescimento em relação à nucleação. Dentre os tamanhos de cristais investigados, nos experimentos com sementes de tamanho menor que 750 μm foi possível monitorar a batelada sem que a análise de imagem fosse afetada pela saturação da lente de focalização do equipamento. Vale ressaltar que as sementes utilizadas foram geradas por recristalização em experimentos prévios, obtendo elevada pureza, importante à semeadura.

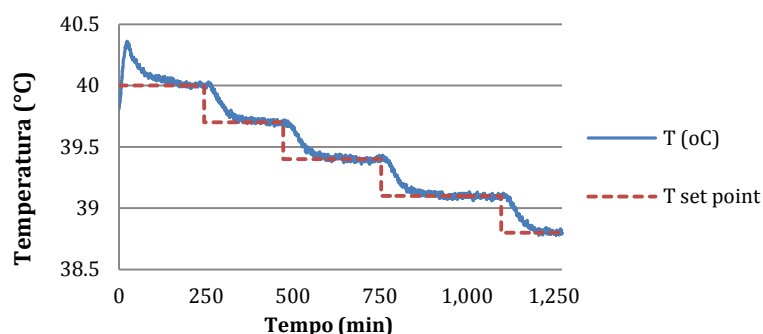
Resfriamento Linear: Com o perfil de resfriamento linear empregado, foi possível observar o crescimento das partículas ao longo da batelada. Na Figura 3, apresentam-se as imagens para três instantes do experimento.

Figura 3 - Imagens dos cristais de K_2SO_4 obtidas em diferentes instantes: (a) Início; (b) 30 minutos; (c) 1 hora.



Múltiplos Degraus na Temperatura: A cristalização é exposta por períodos de tempo mais elevados do que uma hora, de acordo com o perfil de temperatura da Figura 4.

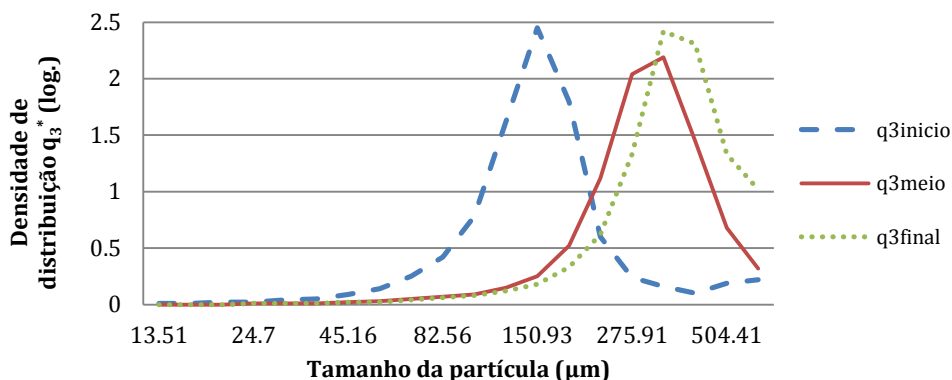
Figura 4 - Perfil de Temperatura para Múltiplos Degraus.





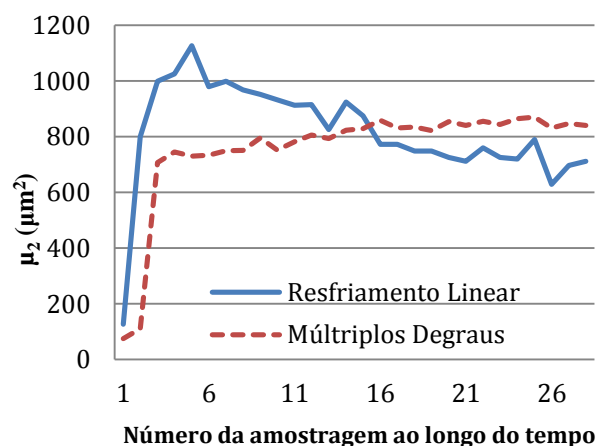
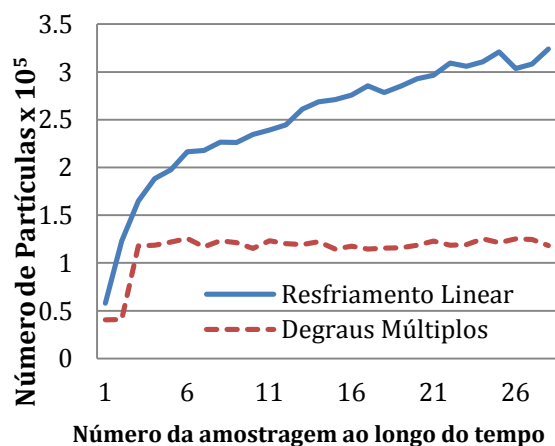
Na Figura 5 é apresentada a distribuição do tamanho dos cristais (CSD) para três instantes (início, meio e fim da batelada), evidenciando o deslocamento da CSD pela observação do crescimento dos cristais. Vale ressaltar que medidas de partículas acima de 500 μm estão fora do limite superior permitido pela lente utilizada do analisador de imagens.

Figura 5 – CSD para o início, meio e fim do experimento.



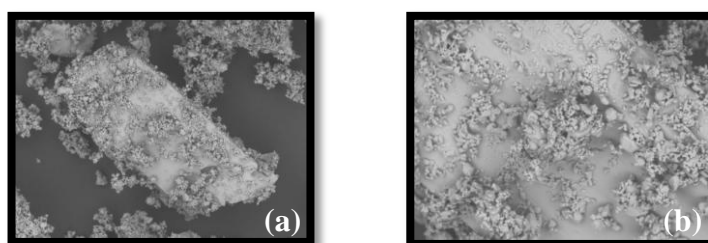
A Figura 6 apresenta uma comparação entre os dois casos anteriores. A Figura 6.a mostra o número de partículas ao longo do tempo, sendo uma boa maneira de se avaliar a ocorrência da nucleação. Para o resfriamento linear, a formação de novos núcleos aumenta até o fim do experimento; para o caso de múltiplos degraus, esse perfil encontra-se praticamente estagnado, indicando que a nucleação não é crescente para esse caso. Na Figura 6.b são apresentados os momentos de ordem 2 (μ_2) da distribuição, que é relacionado com a área superficial total dos cristais. Para o resfriamento linear, como a nucleação é predominante, esse valor apresenta queda durante o avanço da batelada, indicando que o fenômeno do crescimento é menos expressivo. Já para o caso de múltiplos degraus, visto o aumento do momento de ordem 2 ao longo do tempo, observa-se que as partículas (em número aproximadamente constante) predominantemente crescem para esse caso.

Figura 6 – Número de partículas (a) e seu momento de 2ª ordem (b).



Drowning-out com Etanol: Inicialmente, o sulfato de potássio encontra-se saturado em água. Esse comportamento se manteve até o aumento na proporção de etanol no valor de 8%, quando a solução tornou-se turva e esbranquiçada. Os cristais obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aumento de 500 vezes (Figura 7.a) e 1500 vezes (Figura 7.b). O efeito de *drowning-out* com adição do etanol para esse caso propiciou um aumento considerável da taxa de nucleação frente à de crescimento, indicando com a turbidez do meio que a nucleação havia sido iniciada de maneira abrupta, com a formação nesse instante de elevado número de núcleos que vêm a originar partículas menores.

Figura 7 – Imagens por MEV após a adição de etanol em 8%: (a) 500 vezes; (b) 1500 vezes.



4. CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou investigar a técnica de análise de imagens para cristalização do sulfato de potássio, salientando a importância da adequação das condições operacionais do sistema, como a frequência de agitação no vaso, vazão da bomba e escolha das sementes utilizadas. A análise de imagens em tempo real se mostrou como boa técnica de monitoramento do processo de cristalização, sendo uma análise em linha capaz de fornecer dados importantes acerca da fase sólida, auxiliando na condução dos experimentos visando obter maiores rendimentos em razão do crescimento dos cristais, bem como da constatação da formação de aglomerados. Foi possível observar e diferenciar a predominância dos fenômenos de nucleação ou crescimento, importantes para avaliação do produto obtido em processos de cristalização.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EISENSCHMIDT, H.; BAJCINCA, N.; SUNDMACHER, K. Optimal Control of Crystal Shapes in Batch Crystallization Experiments by Growth-Dissolution Cycles. *Cryst. Growth Des.*, v. 16, p. 3297-3306, 2016.
- JONES, A. G.; BUDZ, J.; MULLIN, J.W. Batch Crystallization and Solid-Liquid separation of potassium sulphate. *Chem. Eng. Science*, v. 42, p. 619-629, 1987.
- JONES A. G.; MULLIN J. W. Programmed Cooling Crystallization of Potassium Sulphate Solutions. *Chem. Eng. Science*, v. 29, p. 105-118, 1974.
- YANG, G.; KUBOTA, N.; SHA, ZUOLIANG; Louhi-Kultanen, M.; Wang, J. Crystal Shape Control by Manipulating Supersaturation in Batch Cooling Crystallization. *Cryst. Growth Des.*, v. 6, p. 2799-2803, 2006.