



**Universidade Federal de Campina Grande – UFCG**  
**Centro de Ciências e Tecnologia – CCT**  
**Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UA EQ**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ**

**Dissertação de Mestrado**

**MODELAGEM ENTRÓPICA APLICADA A PROCESSOS DE  
CRISTALIZAÇÃO**

**Mestrando:** Marcílio Máximo da Silva

**Orientadores:** Dr. José Nilton Silva

Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior

Campina Grande, Abril de 2018

**MARCÍLIO MÁXIMO DA SILVA**

**MODELAGEM ENTRÓPICA APLICADA A PROCESSOS DE  
CRISTALIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como um dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Mestrando:** Marcílio Máximo da Silva

**Orientadores:** Dr. José Nilton Silva

Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior

Campina Grande, Abril de 2018



**Universidade Federal de Campina Grande – UFCG**  
**Centro de Ciências e Tecnologia – CCT**  
**Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UAEQ**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ**

**MODELAGEM ENTRÓPICA APLICADA A PROCESSOS DE  
CRISTALIZAÇÃO**

**Aprovado em: 16/04/2018**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. José Nilton Silva  
Orientador (UAEQ/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior  
Orientador (UAEQ/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto  
Examinador Interno (UAEQ/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Thássio Nóbrega Gomes  
Examinador Externo (UEPB – Professor Substituto)

Campina Grande, Abril de 2018

*Dedico esta Dissertação de Mestrado a toda minha família,  
em especial ao meu filho Gael Máximo  
que veio para iluminar minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Manoel Máximo e Josefa Maria, minhas referências de vida, pela orientação, incentivo e amor incondicional, em todas as fases da minha vida.

Ao meu irmão, Marlon, pelo apoio e amizade acima de tudo.

À Mariana, pelo apoio, companheirismo, paciência e amor. Que mesmo nos momentos de dificuldades sempre esteve ao meu lado com palavras de incentivo e coragem para continuar na caminhada sem perder o equilíbrio.

Aos meus amigos Willy, Ângela, Ezequiel e Fábio pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos todos os meus amigos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFCG e do Laboratório Integrado de Engenharia e Processo – LIEP.

Ao Professor Dr. José Nilton, pelo conhecimento transferido, pela sua atenção, acompanhamento, compreensão, dedicação e paciência, prestados em cada fase deste trabalho.

Aos Professores Dr. Antônio Tavernard e Dr. Heleno Bispo, pelas discussões construtivas, pelo conhecimento compartilhado, além de toda contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

A cada pessoa que, a sua maneira, contribuiu com esta pesquisa.

*A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original. (Albert Einstein)*

## RESUMO

A análise de processos de cristalização utilizando uma abordagem entrópica é o objetivo principal deste trabalho. Embora a modelagem de processos de cristalização esteja bem estabelecida na literatura, a representação entrópica desses processos ainda precisa ser estudada. Diante disso, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um modelo de processos de cristalização utilizando uma abordagem entrópica e avaliar os efeitos de variáveis do processo na taxa de produção de entropia do sistema. A modelagem considerando a segunda lei da termodinâmica resultou em um modelo que representa a taxa de geração de entropia de processos de cristalização. O modelo foi aplicado para um processo de cristalização em batelada por resfriamento de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ). A avaliação da taxa de geração de entropia em função da temperatura foi analisada para diferentes perfis de temperatura. Os resultados indicam que o modelo entrópico do processo de cristalização em batelada possui conclusões interessantes, e o menor perfil de taxa de geração de entropia cumulativa corrobora com o maior tamanho médio dos cristais. Em conclusão, a relação entre a distribuição de tamanho de cristais e a taxa de geração de entropia pode ser aplicada em técnicas de otimização, em que a taxa de mínima geração de entropia é utilizada como um critério para melhorar a qualidade da distribuição de tamanho de cristal do produto final.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cristalização, Modelagem, Entropia.

## ABSTRACT

The analysis of crystallization processes considering an entropic perspective is the primary purpose of this paper. Although the modeling of crystallization processes is well established in the literature, the entropic representation of these processes still needs to be studied. The main goal of this paper was the development of a model of crystallization processes using an entropic perspective and the evaluation of the effect of the process variables in the production rate of entropy of the system. The modeling considering the second law of thermodynamics was investigated, which resulted in a model that represents the entropy generation rate of the crystallization process. The model was applied for a cooling batch crystallization process of potassium nitrate ( $\text{KNO}_3$ ). The evaluation of the entropy generation rate as function of temperature was analyzed for different temperature profiles. The results indicate that the model brings significant findings of the entropy of the batch crystallization process, and the lowest cumulative entropy generation rate profile corroborate with the highest crystal mean weight size. In conclusion, the relationship between the crystal size distribution and the entropy generation rate can be used in optimization techniques, where the minimum entropy generation rate is a criterion to improve the quality of the crystal size distribution of the final product.

**KEYWORDS:** Crystallization, Modelling, Entropy.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama genérico de solubilidade-supersolubilidade.....	13
Figura 3.2 – Relações de feedback entre os fatores de cristalização.....	22
Figura 7.1 – Perfil de temperatura do cristizador para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	49
Figura 7.2 – Perfil de supersaturação para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	50
Figura 7.3 – Perfil da taxa de geração de entropia para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	51
Figura 7.4 – Perfil da taxa de geração de entropia cumulativa para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	52
Figura 7.5 – Perfil da taxa de crescimento dos cristais para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	53
Figura 7.6 – Perfil da taxa de nucleação para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	54
Figura 7.7 – Perfil do tamanho médio de cristais para as simulações <i>Sim00</i> , <i>Sim01</i> e <i>Sim02</i> .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 7.1 – Parâmetros avaliados no sistema de cristalização em batelada por resfriamento.....	55
---	----

## SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	10
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. Objetivo Geral.....	14
2.2. Objetivos Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. Cristalização.....	14
3.2. Nucleação.....	17
3.2.1. Nucleação Primária.....	17
3.2.2. Nucleação Secundária.....	18
3.2.3. Modelos Cinéticos de Nucleação.....	18
3.3. Crescimento dos Cristais.....	20
3.3.1. Modelos Cinéticos de Crescimento.....	21
3.4. Distribuição de Tamanho de Cristais e Balanço Populacional.....	22
3.5. Otimização de Processos de Cristalização em Batelada.....	25
3.6. Análise Entrópica em Sistemas de Cristalização.....	28
3.7. Minimização da Geração de Entropia.....	29
4. ESTADO DA ARTE.....	31
5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	32
5.1. Balanço Populacional.....	32
5.2. Balanço de Massa.....	33
5.3. Balanço de Energia.....	35
5.4. Balanço de Entropia.....	38
6. METODOLOGIA.....	42
6.1. Modelo para Cristalização em Batelada por Resfriamento.....	42
6.1.1. Balanço populacional.....	42
6.1.2. Balanço de Massa.....	43
6.1.3. Balanço de Energia.....	44
6.1.4. Balanço de Entropia.....	44
6.2. Equações Constitutivas.....	45

6.2.1. Nucleação .....	45
6.2.2. Crescimento dos Cristais .....	45
6.2.3. Análise de Sensibilidade.....	46
6.2.4. Análise de Resultados.....	46
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	48
7.1. Análise das Simulações .....	48
8. CONCLUSÕES .....	57
9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	58
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59
APÊNDICE I .....	65
ANEXO I.....	69
ANEXO II.....	70

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de cristais está presente em diversas áreas industriais, por exemplo nas indústrias farmacêuticas, química fina, alimentos entre outras. Uma das principais formas de obtenção de cristais é através do fenômeno de cristalização. A cristalização é um processo de separação que consiste em recuperar na forma de cristais os compostos dissolvidos em solução ou em uma mistura. Devido a isso, essa operação unitária vem se destacando no âmbito industrial devido às inúmeras vantagens que essa técnica apresenta, por exemplo, a obtenção de produtos de alta pureza a partir de soluções contendo impurezas com um baixo custo energético, características físicas uniformes dos cristais, baixo custo de operação, entre outros. Em relação à demanda energética, o processo de cristalização necessita de muito menos energia que a destilação ou outras técnicas de purificação (BENNETT, 2001).

Tendo em vista a importância industrial, a cristalização tem sido estudada para determinar meios de otimizar o processo no ponto de vista de eficiência de produção e rendimento. Uma das formas de obtenção de um processo mais eficiente consiste no controle da pureza, e da distribuição de tamanho de cristais do produto desejado. Diversos trabalhos disponíveis na literatura apresentam a modelagem e simulação de processos de cristalização utilizando o equacionamento clássico de balanços populacional, massa e energia. Entretanto, o processo de formação de cristais consiste de uma transformação energética que pode influenciar o produto final a depender das condições operacionais. Desta forma, o conceito de modelagem entrópica surge com uma ferramenta adicional para o estudo de cristalizadores, que no ponto de vista teórico pode fornecer uma abordagem mais consistente no entendimento do processo micro e macroscópico da cristalização.

Com o objetivo de estender a aplicação dos conceitos de minimização entrópica, o presente trabalho foi proposto. A primeira análise consiste no desenvolvimento do balanço entrópico considerando o balanço populacional de cristais para obter um modelo que represente taxa de geração de entropia no processo de cristalização. Posteriormente, foi realizado uma análise de sensibilidade do modelo com o objetivo de analisar o efeito de variáveis do processo sobre a taxa de geração de entropia do sistema.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um modelo de processos de cristalização utilizando uma abordagem entrópica e avaliar os efeitos de variáveis do processo na taxa de produção de entropia do sistema.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Realizar o balanço de massa, energia e entropia aplicadas a processos de cristalização;
- Incorporar o termo do balanço populacional nos balanços de massa, energia e entropia;
- Analisar a taxa de geração de entropia do processo de cristalização de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) com base na resolução do balanço populacional e dos balanços de massa, energia e entropia;
- Avaliar o modelo entrópico obtido através de uma análise de sensibilidade das variáveis de entrada e seu efeito sob a taxa de geração de entropia do sistema de cristalização.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Cristalização

A cristalização é um processo antigo que é baseado nos princípios de transferência de massa e energia. Por se tratar de uma operação unitária eficiente na separação e purificação de produtos orgânicos e inorgânicos, a cristalização é um processo de extrema importância econômica para inúmeros processos produtivos industriais. A cristalização consiste na formação de partículas no qual as moléculas de uma determinada substância presentes em solução ou vapor são transformadas em uma fase sólida com uma rede estrutural regular, ou seja, sua forma cristalina (MERSMANN, 2001; JONES, 2002). A forma cristalina de determinado componente é relacionada com as interações atômicas entre as moléculas que se rearranjam em um determinado padrão. Assim, os cristais são sólidos em que os átomos estão ordenados em um padrão periódico estruturado em três

dimensões. Um sólido que não apresenta estrutura ordenada é considerado amorfo (MULLIN, 2001, MYERSON & GINDE, 2001).

Para o surgimento de novos cristais é essencial que o sistema atinja o estado de supersaturação (MULLIN, 2001). Uma solução saturada está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida, para uma temperatura específica, logo, uma solução que possui mais soluto dissolvido do que na condição de saturação é definida como supersaturada. As Equações (3.1) e (3.2) são usadas para representar a razão de supersaturação e o grau de supersaturação relativa do sistema, respectivamente.

$$Sat = \frac{C}{C^*} \quad (3.1)$$

$$Sat_{rel} = \frac{C - C^*}{C^*} = Sat - 1 \quad (3.2)$$

onde, para as mesmas condições de temperatura do sistema,  $C$  é a concentração do soluto na solução e  $C^*$  é a concentração do soluto na condição de equilíbrio.

O estudo de diagramas de solubilidade-supersolubilidade é essencial para avaliar as condições de equilíbrio do sistema, pois a partir deste é possível determinar estratégias para obtenção da condição de supersaturação necessária para cristalizar determinado componente. A Figura 3.1 representa um diagrama solubilidade-supersolubilidade genérico para uma solução contendo um único soluto.

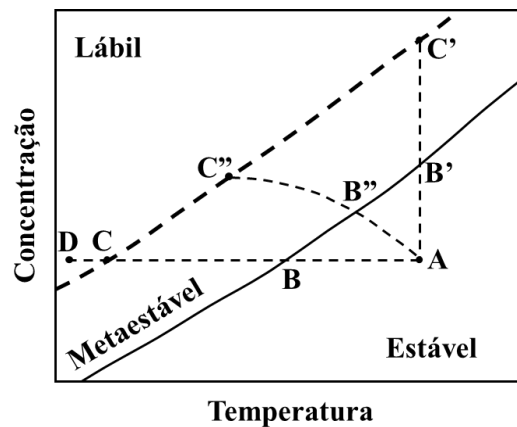


Figura 3.1 – Diagrama genérico de solubilidade-supersolubilidade. (FONTE: Adaptado de Mullin, 2001)

O diagrama de solubilidade-supersolubilidade foi proposto por Miers e Isaac (1906, 1907) para representar a relação entre a supersaturação e a cristalização espontânea.

De acordo com a Figura 3.1, observa-se três regiões distintas, a região estável, metaestável e a lábil ou instável, separadas pelas curvas de solubilidade e supersolubilidade. A curva de solubilidade (linha contínua) é determinada através de modelos termodinâmicos e pode ser localizada com precisão para a maioria dos componentes. A curva de supersolubilidade (linha tracejada), não é bem definida como a curva de solubilidade, e pode ser influenciada pelas condições de fluidodinâmicas do sistema, bem como pela presença de impurezas (MULLIN, 2001). A região estável é a região abaixo da curva de solubilidade onde a cristalização é impossível de acontecer. A região metaestável é a região entre as curvas de solubilidade e supersolubilidade onde a cristalização espontânea é improvável de acontecer. No entanto, se partículas de cristais são adicionadas ao sistema, o crescimento pode ocorrer nessa região. A região lábil ou instável, acima da curva de supersolubilidade, é onde a cristalização espontânea é provável de acontecer, mas não inevitável (MULLIN, 2001; JONES, 2002)

De acordo com Schwartz e Myerson (2001), a região entre a curva de solubilidade e a curva de supersolubilidade é chamada de zona metaestável, e é onde todas as operações de cristalização ocorrem. A curva de supersolubilidade, em uma definição termodinâmica, é chamada de curva espinodal e é o limite absoluto da região metaestável onde a separação de fase ocorre imediatamente.

A medida da espessura da zona metaestável pode ser obtida por diferentes métodos. Em geral existem dois tipos de métodos, segundo Schwartz e Myerson (2001). O primeiro, as soluções são resfriadas rapidamente até uma dada temperatura e o tempo necessário para cristalização é medido. Quando o tempo se torna pequeno, então o limite metaestável é atingido. O segundo método consiste em resfriar a solução em uma determinada taxa e observar a temperatura onde o primeiro cristal é observado, que varia com a taxa de resfriamento utilizada. Dados do limite metaestável nas condições de interesse (composição, taxa de resfriamento e agitação) são importantes para operação de cristalizadores, pois o ideal é operar longe deste limite.

A partir do diagrama apresentado na Figura 3.1, diversas estratégias para obtenção de uma solução supersaturada, e conseqüentemente possível de promover a cristalização



de determinado componente, podem ser propostas. De acordo com Schwartz e Myerson (2001), existem quatro métodos principais para gerar a supersaturação, variação de temperatura, evaporação do solvente, reação química e variação na composição do solvente.

Todavia, a condição de supersaturação não é suficiente para um soluto começar a cristalizar. Para os cristais começarem a cristalizar é necessário a presença de núcleos que atuam como centros de cristalização. O processo de formação desses núcleos no sistema é denominado de nucleação.

### 3.2. Nucleação

A nucleação é a primeira etapa no processo que promove uma transformação de fase. Em uma solução supersaturada, o processo de nucleação é restringido por algumas barreiras energéticas e também pelo transporte de moléculas através da interface da fase líquida e sólida (KOŽÍŠEK *et al.*, 2012). Diversos autores concordam que a nucleação pode ocorrer espontaneamente ou ser induzida artificialmente. Portanto, o fenômeno de nucleação pode ser dividido em nucleação primária e nucleação secundária (MULLIN, 2001; JONES, 2002; MYERSON & GINDE, 2001; MERSMANN *et al.*, 2001).

#### 3.2.1. Nucleação Primária

Na nucleação primária a formação dos núcleos ocorre na ausência de partículas cristalinas na solução. De acordo com Rawlings *et al.* (1993), a nucleação primária está associada com altos níveis de supersaturação e é usualmente subdividida em homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea ocorre espontaneamente sem a presença de partículas externas, ou seja, em uma solução livre de qualquer tipo de partículas que não seja o soluto. Na prática, a nucleação homogênea não é provável de acontecer. A nucleação heterogênea é normalmente induzida pela presença de partículas externas ou superfícies catalíticas na solução. As partículas externas podem ser impurezas, núcleos de substâncias diferentes do soluto, entre outras. As superfícies catalíticas podem ser a rugosidade das paredes do cristalizador, ou uma superfície que foi projetada para este propósito (MULLIN, 2001; JONES, 2002).

### 3.2.2. Nucleação Secundária

Na nucleação secundária a formação dos núcleos é induzida pela presença de partículas cristalinas do soluto na solução. Os cristais do soluto adicionados para promover a nucleação são chamados de sementes. Esse método é comumente empregado na cristalização industrial para promover a cristalização em níveis menores de supersaturação (zona metaestável), além de facilitar o controle da distribuição do tamanho de cristais (MULLIN, 2001; JONES, 2002). De acordo com Mullin (2001), existem inúmeras razões que o tamanho da semente de cristal pode influenciar na nucleação secundária. Por exemplo, sementes grandes geram mais núcleos secundários em sistemas agitados do que sementes pequenas devido a maior probabilidade de contato e as altas energias de colisão.

De acordo com Myerson e Ginde (2001), as várias teorias propostas para a nucleação secundária mostram que os núcleos secundários se originam a partir da semente do cristal do soluto, ou nas bordas das camadas do cristal em crescimento. No entanto, em geral é muito difícil determinar a origem dos núcleos secundários através de experimentos.

O estudo dos diversos mecanismos de nucleação conduziu a ciência para o desenvolvimento de diversos modelos que representam tais mecanismos.

### 3.2.3. Modelos Cinéticos de Nucleação

A teoria utilizada para modelar a cinética da nucleação homogênea é baseada nos princípios da termodinâmica clássica de minimização da energia livre, que considera que a formação de embriões a partir da combinação das moléculas do soluto através de uma série de reações bimoleculares. A energia livre dos embriões atinge um máximo para um tamanho crítico específico para cada sistema soluto-solvente. Uma vez que o embrião excede o tamanho crítico, a energia livre diminui com o crescimento, levando a nucleação homogênea. A taxa de nucleação é então determinada pela taxa na qual os embriões transpõem a barreira de energia livre máxima (RAWLINGS, 1993).

Mullin (2001) e Myerson (2001) apresentam o desenvolvimento matemático da taxa de nucleação homogênea com base nesses princípios de minimização da energia livre, levando em consideração que a partícula sólida de soluto formada possui um formato esférico, e que a taxa de nucleação pode ser expressa na forma da equação da

velocidade de reação de Arrhenius. A Equação (3.3) expressa a equação final para a taxa de nucleação homogênea.

$$B = A \exp \left[ -\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3(\ln Sat)^2} \right] \quad (3.3)$$

onde,  $B$  é a taxa de nucleação,  $A$  é uma constante empírica,  $\gamma$  é a tensão interfacial,  $\nu$  é o volume molecular,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema.

A Equação (3.3) indica que as principais variáveis que governam o processo de nucleação são temperatura, grau de supersaturação, e tensão interfacial. Para baixos valores de supersaturação (região metaestável) a taxa de nucleação é próxima de zero mas aumenta consideravelmente para valores críticos de supersaturação (região lábil).

Como na maioria dos processos a nucleação heterogênea é mais provável de ocorrer, valores menores de supersaturação são necessários para este mecanismo, ou seja, o processo de nucleação heterogênea requer uma menor variação de energia livre (GARSIDE, 1985).

Devido a nucleação homogênea ser improvável de acontecer na prática, diversos outros modelos empíricos foram propostos para melhor representar cada sistema em estudo. Em vários trabalhos envolvendo a modelagem do processo de nucleação através de correlações experimentais resultaram em expressões conhecidas como leis de potência. A lei de potência mais comum é dada pela Equação (3.4).

$$B = k_N \Delta C^n \quad (3.4)$$

A taxa de nucleação  $B$ , é normalmente dada em  $n.c./m^3s$  ( $n.c.$  é o número de cristais). A variação da concentração do soluto é dada por  $\Delta C = C - C^*$ . As constantes  $k_N$  e  $n$  são determinadas através de experimentos. De acordo com Myerson e Ginde (2001), essa equação é válida se o mecanismo da adsorção em camadas é a fonte dos núcleos. A taxa de nucleação nesse caso é independente da concentração da suspensão.

Para processos de cristalização industrial, a maioria dos núcleos é gerado a partir do contato com as partes internas do cristalizador. A taxa de nucleação para esses casos é representada como uma função do grau de agitação, a densidade da suspensão, e a

supersaturação (MYERSON & GINDE, 2001). A Equação (3.5) representa o modelo da taxa de nucleação mais utilizado para cristalizadores industriais.

$$B = k'_N W^i M_T^j (\Delta C)^n \quad (3.5)$$

onde  $W$  é a taxa de agitação (normalmente em rpm),  $W$  é a densidade da suspensão (massa de cristais por volume de solução). As constantes  $k'_N$ ,  $i$ ,  $j$  e  $n$  são determinadas através de experimentos.

Uma vez que um núcleo estável é formado, cristais iniciam seu crescimento através da adição de moléculas do soluto da solução supersaturada.

### 3.3. Crescimento dos Cristais

O crescimento dos cristais, assim como a nucleação, controla a distribuição final do tamanho de partículas obtidas no sistema. Além disso a taxa de crescimento dos cristais tem um impacto significativo na qualidade do produto final por influenciar diretamente a distribuição de tamanho de cristais. A taxa de crescimento dos cristais é geralmente descrita pela variação de uma dimensão característica do cristal com o tempo. Tal variação é chamada de taxa de crescimento linear e tem dimensões de comprimento por tempo (MULLIN, 2001).

A forma mais comum de medir o crescimento do cristal é através da medida da variação de massa do cristal. O aumento de massa com o tempo é geralmente usado e pode ser diretamente relacionado a velocidade linear global de acordo com a Equação (3.6) (MULLIN, 2001).

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho G = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho \frac{dL}{dt} \quad (3.6)$$

onde  $R_G$  é o aumento de massa,  $m$ , por unidade de tempo,  $t$ , por unidade de área superficial,  $A$  é a área superficial do cristal,  $\alpha, \beta$  fator de volume e de área, respectivamente,  $\rho$  densidade do cristal,  $L$  comprimento característico,  $G$  é a taxa de crescimento do cristal.

Diversas teorias para modelagem da taxa de crescimento de cristais foram propostas com base no conceito da variação da massa do cristal no tempo.

### 3.3.1. Modelos Cinéticos de Crescimento

Diversas teorias para modelagem da taxa de crescimento de cristais foram propostas, no entanto, a mais utilizada para correlacionar dados de processos de cristalização é o modelo de difusão por camadas (MYERSON & GINDE, 2001). Quando o cristal está crescendo em uma solução supersaturada, o soluto está deixando a solução na interface cristal-líquido e se torna parte do cristal. Tal processo reduz a concentração de soluto na interface cristal-líquido, fazendo com que a concentração do soluto aumente à medida que se afasta da interface promovendo assim, o processo difusional na direção do cristal. O processo de transferência de massa pode ser representado pela Equação (3.7). O modelo de difusão por camadas também considera que a incorporação das moléculas do soluto, que se difundiram através da interface, no cristal pode ser representada por um processo de crescimento chamado de integração. O modelo de crescimento por integração que representa esse fenômeno é expresso pela Equação (3.8).

$$F_i = k_d (C - C_c) \quad (3.7)$$

$$F_i = k_c (C_c - C^*)^j \quad (3.8)$$

onde  $F_i$  é a taxa de transferência de massa por difusão,  $k_d$  é o coeficiente de transferência de massa,  $C$  é a concentração do soluto no seio da solução,  $C_c$  é a concentração do soluto na interface cristal-líquido,  $F_i$  fluxo de crescimento por integração,  $k_c$  e  $j$  são coeficientes cinéticos,  $C^*$  é a concentração de saturação do soluto.

Com base nessa teoria, Garside (1971) introduziu o conceito de fator de efetividade que relaciona a importância relativa da difusão e da superfície de integração como fatores que controlam a taxa de crescimento. A Equação (3.9) representa a definição do fator de efetividade,  $\eta_r$ , para a taxa de crescimento, onde o numerador considera a taxa global de crescimento medida,  $F$ , e o denominador considera a taxa de crescimento quando a superfície do cristal está exposta às condições do seio da solução,  $F_i$ .

$$\eta_r = \frac{F}{F_i} \quad (3.9)$$

Marchal *et al.* (1988) apresentam a determinação da taxa de crescimento do cristal é desenvolvida em detalhes e aplicada em um processo de cristalização do ácido adípico, com resultados satisfatórios em comparação com resultados experimentais.

Como a utilização de modelos cinéticos mais complexos requer o desenvolvimento de experimentos específicos, modelos mais simples são utilizados para representar processos de cristalização industrial. Assim como a taxa de nucleação, a taxa de crescimento do cristal pode ser representada através de leis de potência, como expressa a Equação (3.10) (MYERSON & GINDE, 2001).

$$G = k_g \Delta C^g \quad (3.10)$$

onde  $G$  é a taxa de crescimento dos cristais,  $\Delta C$  é a variação da concentração do soluto,  $k_g$  e  $g$  são determinadas através de experimentos.

A determinação de modelos cinéticos que melhor representem o processo de cristalização é de fundamental importância nas características finais do produto. Uma das principais características dos cristais é a sua distribuição de tamanho, que é modelada através da equação de balanço populacional (EBP).

#### 3.4. Distribuição de Tamanho de Cristais e Balanço Populacional

A natureza particulada dos sólidos é caracterizada pela forma e tamanho das partículas. A caracterização do comportamento da fase sólida em sistemas contínuos é de fundamental importância nos processos de cristalização, sendo a distribuição do tamanho de cristais (*Crystal Size Distribution* - CSD) um dos principais parâmetros de qualidade do produto final. Como a distribuição do tamanho dos cristais deve ser prevista através de modelos matemáticos ou dados experimentais, diversos estudos foram realizados para melhor representação dessas características de processos particulados.

O trabalho de Montillon e Badger (1927) foi o primeiro a investigar o comportamento de cristalizadores contínuos com o objetivo de se avaliar a distribuição do tamanho dos cristais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, McCabe (1929a, 1929b) analisou o problema de CSD e desenvolveu um modelo matemático para caracterizar o comportamento do tamanho das partículas, tal desenvolvimento ficou conhecido como a *Lei de McCabe* ou *Lei  $\Delta L$* . Em seu desenvolvimento, o autor considerou algumas simplificações que está representada detalhadamente no artigo original. Mesmo com a

simplicidade do modelo proposto, a Lei de McCabe representou um dos avanços mais importantes para o entendimento do comportamento de cristalizadores.

A próxima contribuição no estudo da caracterização de sistemas particulados foi realizada por Bransom *et al.* (1949a, 1949b) que consideraram um cristizador contínuo, semelhante ao utilizada por McCabe, no entanto, consideraram os efeitos de nucleação espontânea e crescimento dos cristais e obtiveram uma representação da CSD através de uma relação massa-comprimento dos cristais. Outra contribuição notável foi realizada por Seaman (1956) que também desenvolveu uma expressão para a CSD baseada na distribuição cumulativa massa-comprimento dos cristais. Um novo avanço foi proposto por Bransom (1960) com a consideração de um caso mais geral onde o crescimento do cristal depende do tamanho do cristal e que a supersaturação não apresenta uma relação de primeira ordem com a taxa de crescimento.

Com base nesses avanços, observou-se que a distribuição de tamanho de cristais (CSD) é dependente de diversos fatores, como os processos de nucleação e crescimento dos cristais, bem como as leis de conservação de massa e energia. A forma matemática de representar a distribuição de cristais é através da equação de balanço populacional (*Populational Balance Equation – PBE*).

O balanço populacional foi primeiramente introduzido pelo trabalho de Randolph & Larson (1962, 1988). Os autores consideraram que a partícula possui um estado que permite a completa descrição das propriedades de distribuição. Esse estado da partícula é dividido em coordenadas externas e internas, onde as coordenadas externas representam a distribuição espacial das partículas, e as coordenadas internas referem-se às propriedades específicas de cada partícula e que quantitativamente mede seu estado, independentemente da posição. Um exemplo de coordenada interna é o tamanho característico da partícula. O desenvolvimento matemático da equação de balanço populacional está descrito em detalhes no artigo original.

Randolph & Larson (1962) e Randolph (1965) em seus trabalhos introduziram o conceito de balanço populacional para representar a distribuição do tamanho de partículas em um modelo de cristizador contínuo de suspensão bem-misturada e remoção de produto bem-misturado (*Mixed-Suspension Mixed-Product Removal – MSMPR*). Em seus resultados analisaram o comportamento da densidade de população de cristais para os regimes transiente e em estado estacionário.

De acordo com a equação de balanço populacional proposta, Randolph (1988) apresenta a influência de diversos fatores na distribuição de tamanho de cristais que envolve relações de feedback entre os diversos fatores que representam processos de cristalização. A Figura 3.2 apresenta as relações de feedback que influenciam na distribuição final do tamanho de cristais.

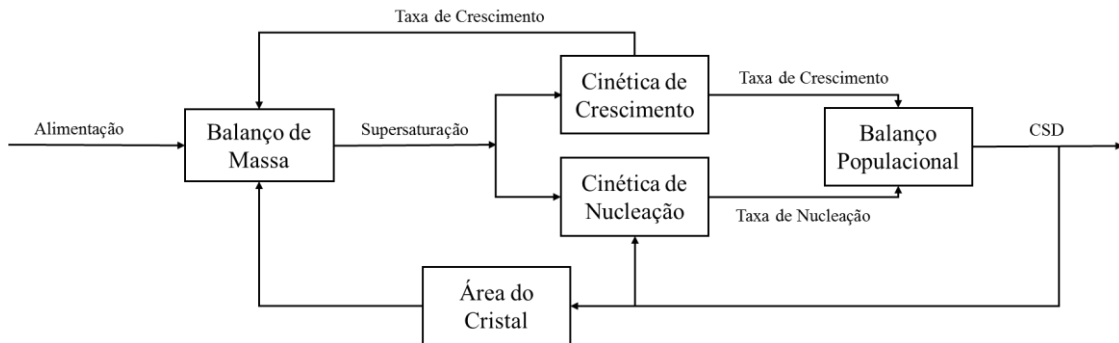


Figura 3.2 – Relações de feedback entre os fatores de cristalização. (FONTE: Adaptado de Randolph, 1988)

A formulação da equação do balanço populacional (PBE) foi detalhada através do desenvolvimento apresentado por Mersmann (2001). A PBE é baseada na densidade do número de partículas (número de cristais por unidade de comprimento por unidade de volume do sistema),  $f(L)$ , que é definida por

$$f(L) = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (3.11)$$

onde  $\Delta N$  é o número de cristais no intervalo  $\Delta L$  por unidade de volume.

O balanço populacional considera um intervalo diferencial do comprimento característico de cristais,  $dL$ . Em um período infinitesimal de tempo, os cristais podem crescer para fora ou dentro desse intervalo através de diferentes processos, como aglomeração, quebra e dissolução. A taxa de desaparecimento dos cristais do intervalo  $dL$  é conhecida como morte dos cristais,  $D(L)$ , e a taxa de aparecimento dos cristais no intervalo  $dL$  é conhecida como nascimento dos cristais,  $B(L)$ . As taxas de morte e nascimento dos cristais são funções apenas do tempo. O desenvolvimento proposto considera que a única contribuição para as coordenadas internas é a taxa de crescimento dos cristais. A equação geral que representa o balanço de densidade do número de partículas é apresentada na Equação (3.12).



$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} + f \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{f_k F_k}{V} = 0 \quad (3.12)$$

onde  $f(L, t)$  é a função de número de densidade que descreve o número de cristais por unidade de tamanho de cristal e volume da suspensão;  $t$  é tempo;  $L$  é o comprimento característico dos cristais;  $G$  é a taxa de crescimento dos cristais;  $f_k$  é a função de número de densidade da corrente  $k$ ;  $F_k$  é a vazão volumétrica da corrente  $k$ ;  $V$  é o volume da suspensão;  $B$  é função de nascimento dos cristais;  $D$  é função de morte dos cristais;

O termo  $\partial f / \partial t$  representa a variação na densidade de número de partículas com respeito ao tempo. Em cristalizadores operados no modo contínuo em estado estacionário esse termo pode ser desconsiderado. A expressão  $\partial(Gf) / \partial L$  descreve a diferença entre os cristais crescendo para dentro ou fora do intervalo  $dL$  devido a taxa de crescimento dos cristais,  $G = dL/dt$ . O termo  $f(\partial V / V \partial t)$  leva em consideração as variações no volume da suspensão em relação ao tempo (por exemplo, no caso de cristalizadores operados no modo batelada com a evaporação do solvente). Os termos  $D(L)$  e  $B(L)$  representam respectivamente as taxas de morte e nascimento dos cristais, que podem estar relacionados a fenômenos de quebra, aglomeração, ou atrito dos cristais. Finalmente, o termo  $\sum_k f_k F_k / V$  fornece a soma de todos os fluxos de partículas entrando ou deixando o cristalizador (MERSMANN, 2001).

A aplicação dessa equação é essencial para o entendimento de processos particulados. Para processo de cristalização, a equação de balanço populacional pode assumir diferentes formas de acordo com o tipo de operação do cristalizador. No entanto, para sistemas mais complexos de cristalização a Equação (3.12) pode ser de difícil resolução analítica, por se tratar de uma equação diferencial parcial, sendo necessário a utilização de métodos numéricos para obtenção de soluções.

### 3.5. Otimização de Processos de Cristalização em Batelada

A partir dos avanços no entendimento do balanço populacional de cristais foi possível o desenvolvimento de modelos mais representativos de processos de cristalização. Diante disso, diversos estudos de métodos de otimização desses processos

foram realizados com o intuito de melhorar a qualidade do produto final de acordo com as exigências de processo, no que diz respeito à distribuição de tamanho de cristais.

Mullin e Nývlt (1971) observaram que a não uniformidade dos cristais produzidos em sistemas em batelada estava diretamente relacionada com o uso de altas taxas de resfriamento nos estágios iniciais do processo de cristalização, resultando na formação de inúmeros núcleos de cristais que não poderiam crescer para um tamanho desejado. Diante disso, os autores propuseram uma metodologia para controlar a taxa de resfriamento do cristalizador, visando melhorar a qualidade do produto final. A metodologia de resfriamento programado calcula a temperatura de resfriamento sob a condição de manter o nível de supersaturação constante entre os limites da zona metaestável, evitando assim a formação excessiva de núcleos de cristais. A metodologia foi aplicada para a cristalização de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e sulfato de amônia ( $(NH_4)_2SO_4$ ) e validada experimentalmente, resultando em um tamanho médio de cristais maior que no processo em que a taxa de resfriamento não foi controlada.

Ajinkya e Ray (1974) estudaram o problema de determinação das condições operacionais de cristalizadores contínuos e em batelada. Os autores identificaram que as variáveis que mais influenciam no fenômeno de cristalização são a supersaturação e a temperatura do sistema. Diante disso, estabeleceram restrições (funções objetivo) para obter um perfil de resfriamento para manter o comportamento desejado do sistema. A metodologia proposta foi validada utilizando os dados experimentais obtidos por Mullin e Nývlt (1971), e os resultados mostraram que a função objetivo proposta representa bem os dados experimentais explicando matematicamente e fisicamente que as melhorias na distribuição de cristais observadas por Mullin e Nývlt (1971).

Jones e Mullin (1974) estudaram o processo de cristalização em batelada de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). Os autores avaliaram o resfriamento programado considerando duas restrições de operação, a taxa de nucleação constante e o controle da supersaturação na região metaestável, visando a melhoria na distribuição do tamanho de cristais. Os resultados mostraram que ambas as restrições forneceram melhores resultados quando comparados com os resfriamentos natural e linear.

Jones (1974) estendeu os estudos e avaliou o perfil de resfriamento programado visando maximizar o tamanho médio de cristais no final da batelada. Os resultados obtidos apresentaram uma melhoria significativa no tamanho médio dos cristais quando

comparado com as demais metodologias avaliadas. Todos os resultados foram validados experimentalmente com boa concordância.

Mayrhofer e Nývlt (1988) analisaram o resfriamento programado de um sistema de cristalização em batelada. Os autores utilizaram análises matemáticas para determinar o parâmetro  $K$ , que representa uma relação entre a razão entre a quantidade de sementes utilizadas e a nucleação espontânea do sistema. Como resultados, os autores analisaram o parâmetro  $K$  para otimização do perfil de resfriamento de sistemas em batelada ou no cálculo da cinética de nucleação.

Lang *et al.* (1999) apresentou uma nova abordagem para otimização de sistemas de cristalização em batelada. Os autores utilizaram um método de otimização dinâmica para a determinação de um perfil ótimo de resfriamento sujeito às restrições técnicas de processo. Os resultados obtidos evidenciaram que a metodologia de otimização resulta em uma melhor distribuição do tamanho dos cristais ao fim da batelada e uma melhor pureza. O aumento no tamanho médio dos cristais é referente à uma menor taxa de nucleação durante todo o processo de cristalização, consequência do perfil de resfriamento ótimo.

King *et al.* (2015) estudaram um método de otimização do perfil de resfriamento de um sistema de cristalização de paracetamol em batelada. O perfil de resfriamento utilizado apresenta dois estágios de resfriamento e um estágio à temperatura constante com o objetivo de minimizar a taxa de nucleação do sistema. O modelo obtido é otimizado utilizando algoritmo genético, com restrições técnicas de processo, para maximizar o tamanho médio de cristais ao fim da batelada. Os resultados obtidos apresentam uma melhoria significativa na distribuição do tamanho de cristais em relação ao perfil de resfriamento linear.

Amini *et al.* (2016) analisaram um sistema de cristalização de nitrato de potássio para determinação de um controle ótimo do perfil de resfriamento. O modelo obtido é otimizado utilizando algoritmo genético sujeito a diferentes funções objetivos para obtenção de uma melhor distribuição de cristais. Os resultados apresentaram que a melhor função objetivo que melhor otimiza a distribuição do tamanho de cristais é o estudo de caso que maximiza o tamanho médio de cristais.

Os artigos apresentados nos fornecem uma conclusão comum para a otimização de sistemas de cristalização em batelada. A otimização de um sistema de cristalização em

batelada é obtida com a minimização da taxa de nucleação de cristais no processo. A minimização da taxa de nucleação é obtida através da manipulação do grau de liberdade do sistema, o perfil de resfriamento. De acordo com os diversos autores, para um sistema em batelada que possui uma massa constante de soluto que pode ser cristalizado, a redução do número de núcleos formados irá favorecer que estes cristais cresçam para tamanhos maiores até o fim da batelada.

### 3.6. Análise Entrópica em Sistemas de Cristalização

Diversos outros trabalhos consistem em analisar o efeito entrópico nas etapas de nucleação dos cristais. Mas especificamente, a contribuição entrópica é introduzida na definição da barreira entrópica de nucleação, ou seja, o patamar energético que o sistema deve transpassar para que a nucleação se inicie.

Goldbeck-Wood (1994) analisou a taxa de crescimento de cristais de um polímero através da simulação de um modelo bidimensional da barreira entrópica utilizando o algoritmo cinético de Monte Carlo. O modelo foi aplicado para vários tipos de polímeros cristalizáveis. Os resultados obtidos mostraram que o modelo conseguiu representar bem os dados experimentais.

Shi *et al.* (1995) desenvolveram um modelo que descreve a influência entrópica na barreira de nucleação na cristalização de materiais com uma desejada escala de microestrutura. Os resultados mostraram que a barreira energética de nucleação possui uma contribuição puramente entrópica quando a nucleação ocorre na temperatura que minimiza a barreira de energia livre.

Kashchiev (2003) desenvolveu uma descrição matemática consistente para o trabalho de nucleação em sistemas multicomponentes. O modelo obtido foi analisado para a nucleação de líquidos e sólidos em sistemas binários de gases, líquidos e sólidos. Os resultados obtidos mostram que a taxa de nucleação obtida a partir do modelo proposto é superior à taxa de nucleação obtida a partir da teoria clássica de nucleação.

Cheng e Lotz (2005) avaliaram a caracterização da barreira de nucleação na cristalização de polímeros. Seus resultados experimentais comprovam que a barreira de nucleação de polímeros consiste de contribuições entálpica e entrópica. Toda *et al.* (2008) analisaram a cinética de fusão de cristais de polímeros considerando a barreira entrópica.

Os resultados obtidos permitiram que os autores entendessem o comportamento dos cristais formados a partir da fusão dos polímeros.

Alguns dos trabalhos desenvolvidos utilizam a modelagem entrópica como ferramenta de otimização global do processo de cristalização.

Tekín e Bayramoğlu (1998) aplicaram o conceito de minimização de perdas de exergia para o processo de produção de açúcar a partir da beterraba açucareira. O conceito de minimização de perdas de exergia ou minimização da geração de entropia é aplicado para cada unidade do processo com o objetivo de identificar potenciais fontes de perdas de energia. Como resultados os autores identificaram as principais perdas de exergia ocorrem nas unidades de geração de vapor devido as irreversibilidades do processo de combustão, e nas unidades de transferência de calor e massa das etapas de cristalização.

Bi *et al.* (2012) desenvolveram uma otimização termodinâmica na análise do processo de cristalização de hidrato de gás refrigerante. Os autores desenvolveram modelos matemáticos para realizar a otimização termodinâmica do processo através da minimização da taxa de resfriamento do processo de cristalização. Através da otimização de um perfil de resfriamento observou-se uma redução em 7,8% na taxa de geração de entropia.

Embora os trabalhos disponíveis na literatura aberta sobre o estudo do conceito de entropia para processo de cristalização sejam de grande importância, os artigos se concentram na análise global do processo de cristalização e nas análises dos conceitos do fenômeno de nucleação. Como uma das principais características do produto da cristalização é a distribuição do tamanho de cristais, a análise do efeito entrópico na CSD é de enorme importância nos processos que utilizam materiais cristalinos como principal produto ou como matéria prima para a síntese de outros materiais.

### 3.7. Minimização da Geração de Entropia

Uma área de aplicação dos conceitos de entropia aplicada a processos de cristalização está relacionada com a minimização da taxa de geração de entropia. Diversos estudos nessa área vêm sendo desenvolvidos em diversas áreas de aplicação.

Os estudos de análise entrópica iniciaram com Bejan (1982, 1987) através de uma análise da geração de entropia consistente com as leis da termodinâmica, fornecendo uma metodologia de introduzir a segunda lei da termodinâmica em sistemas de engenharia.

Posteriormente, Bejan (1996) desenvolveu uma técnica que visa a otimização do trabalho de um sistema através da minimização da geração de entropia do sistema, ou seja, a metodologia resulta em condições que reduzem as irreversibilidades do sistema.

Diversos trabalhos foram publicados utilizando o conceito de minimização da geração de entropia para reduzir o consumo energético de processos industriais, por exemplo, a otimização da operação de reatores químicos (SCHÖN & ANDRESEN, 1996; KJELSTRUP & ISLAND, 1999; KJELSTRUP *et al.* 1999, JOHANNESSEN *et al.* 2002, NUMMEDAL *et al.* 2003, JOHANNESSEN & KJELSTRUP, 2003), torres de destilação (HALVORSEN & SKOGESTAD, 2001), configuração de redes de trocadores de calor utilizando a análise “pinch” (LAVRIC, 2003).

Um avanço nos estudos de análise entrópica foi proposto por Manzi e Carrazzoni (2008) através do desenvolvimento de um modelo matemático baseado nos princípios termodinâmicos que descreve a comportamento da taxa de geração de entropia. A otimização do modelo resultou na determinação de uma temperatura ótima do sistema na qual a taxa de geração de entropia apresenta seu valor mínimo. Tal metodologia é denominada “*Minimização direta de entropia*”.

Uma aplicação dessa metodologia foi proposta por Manzi *et al.* (2009) na análise da produção de propileno glicol em um reator CSTR. Através da análise foi possível determinar uma temperatura ótima para o reator CSTR operando com a mínima geração de entropia, resultando em um aumento de 61,4% na conversão de propileno glicol.

Bispo *et al.* (2013) utilizou a mesma metodologia para determinar uma relação entre a mínima taxa de geração de entropia e a taxa de conversão máxima de um sistema reativo. Os resultados mostraram a equivalência entre a conversão máxima e a mínima geração de entropia para a produção de propileno glicol em um reator CSTR.

De acordo com os trabalhos realizados na área de minimização entrópica, é possível verificar a importância desta análise na otimização de processos, no que diz respeito à determinação das condições energéticas ótimas que resultam em uma melhor performance dos processos.

#### 4. ESTADO DA ARTE

O desenvolvimento de modelos entrópicos aplicados a processos de cristalização é escasso na literatura recente, no entanto, é possível destacar alguns trabalhos relevantes que estão relacionados com a proposta do nosso trabalho.

Gomes *et al.* (2013) desenvolveram a modelagem do processo de cristalização do ácido monocloroacético, considerando também o balanço entrópico. O processo de cristalização do ácido monocloroacético é realizado de forma contínua em condições de operação provenientes do processo industrial real, e o objetivo da modelagem foi determinar as condições ótimas para a operação do cristizador em estado de mínima geração de entropia. Os resultados obtidos mostram que o atual *modus operandi* do processo industrial estava de acordo com os resultados obtidos a partir da mínima geração de entropia, ou seja, o processo estava operando em condições ótimas. Tais resultados são de grande importância por apresentar um modelo que pode ser utilizado em técnicas de otimização para mínima geração de entropia.

Chen *et al.* (2018) desenvolveram estratégias de otimização da taxa de geração de entropia de processos de cristalização considerando o fluxo de difusão mássica. A análise considerou situações em que o fluxo de difusão mássica é função da variação dos potenciais químicos na solução e em equilíbrio, e um segundo caso em que o fluxo de difusão mássica é função da concentração do componente de interesse na solução e em equilíbrio. A otimização da minimização da taxa de geração de entropia foi realizada através de duas estratégias. A primeira onde a concentração do componente na solução é mantida constante, e a segunda onde o fluxo de difusão mássica é mantido constante. Os resultados mostraram que a taxa de geração de entropia permanece constante com o tempo para o caso onde o fluxo de difusão mássica é função apenas dos potenciais químicos. E para o caso onde o fluxo de difusão mássica é função da concentração do componente de interesse, a taxa de geração de entropia diminui com o tempo. Os autores concluem que a lei de difusão mássica tem efeito significativo na minimização da taxa de geração de entropia e nas configurações de concentração ótima nos processos de cristalização.

## 5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A modelagem de um sistema de cristalização pode ser realizada através das equações clássicas de balanços de massa e energia. No entanto, o balanço populacional é essencial na modelagem de cristalizadores, pois permite analisar o processo com base na distribuição do tamanho dos cristais. O desenvolvimento matemático descrito consiste em modelar um sistema genérico de cristalização em batelada por resfriamento, onde um componente A é cristalizado a partir de sua solução aquosa.

### 5.1. Balanço Populacional

A Equação (3.12) representa o balanço populacional de um sistema de cristalização, sendo uma equação diferencial parcial, que deve ser resolvida simultaneamente com os balanços de massa e energia.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} + f \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{f_k F_k}{V} = 0 \quad (3.12)$$

Multiplicando a equação por V,

$$\frac{\partial(fV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gf)}{\partial L} + f \frac{\partial V}{\partial t} + [D(L) - B(L)]V - \sum_k f_k F_k = 0 \quad (5.1)$$

Considerando que:

- Não existe ruptura ou aglomeração de cristais,  $D(L) = 0$ ,
- A nucleação dos cristais é o único fenômeno de surgimento de novos cristais, e os núcleos formados possuem um tamanho consideravelmente pequeno,  $L_0$ ,
- Não existe variação significativa de volume no cristalizador.

Assim,

$$\frac{\partial(fV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gf)}{\partial L} - VB^0 \delta(L - L_0) - \sum_k f_k F_k = 0 \quad (5.2)$$

onde  $\delta(L - L_0)$  é a função Delta de Dirac agindo em  $L = L_0$ .

Por se tratar de uma equação que exige métodos complexos de resolução, Randolph e Larson (1962) e Hulburt e Katz (1964) desenvolveram o Método dos



Momentos como uma forma de reduzir o balanço populacional em um sistema de equações diferenciais ordinárias. O método é baseado na média do balanço populacional ponderada por  $L^m$  para todo o domínio do comprimento  $L$ . Ou seja

$$\mu_m = \int_0^{\infty} f(L,t)L^m(t)dL \quad (5.3)$$

onde  $\mu_m$  é o m-ésimo momento.

Alguns desses momentos possuem significado físico, por exemplo,  $\mu_0$  representa o número total de cristais por unidade de volume de suspensão,  $\mu_1$  o comprimento total de cristais por unidade de volume de suspensão,  $\mu_2$  a área superficial total dos cristais por unidade de volume de suspensão,  $\mu_3$  o volume total de cristais por unidade de volume de suspensão. A resolução do balanço populacional consiste na resolução das diferenciais dos momentos, onde os seis primeiros momentos são suficientes para descrever o comportamento do cristalizador.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B(t) \quad (5.4)$$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = mG(t)\mu_{m-1} \quad (5.5)$$

## 5.2. Balanço de Massa

O balanço de massa de cristais foi derivado da equação do balanço populacional utilizando a definição dos momentos de distribuição, descrito em detalhes por Miller (1993). A partir da Equação 5.2

$$\frac{\partial(fV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gf)}{\partial L} - VB^0 \delta(L-L_0) - \sum_k f_k F_k = 0 \quad (5.2)$$

Multiplicando por  $L^m$ , e integrando para todos os valores de  $L$

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial(fV)}{\partial t} L^m dL + \int_0^{\infty} V \frac{\partial(Gf)}{\partial L} L^m dL - \int_0^{\infty} VB^0 \delta(L-L_0) L^m dL - \int_0^{\infty} \sum_k f_k F_k L^m dL = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\infty} VfL^m dL - mV \int_0^{\infty} GfL^{m-1} dL - VB^0 L_0^m - \sum_k F_k \int_0^{\infty} f_k L^m dL = 0 \quad (5.7)$$

Podemos relacionar o momento 3,  $\mu_3$ , com a massa de cristais na solução, Equação (5.8).

Assim, se considerarmos  $m=3$ , e a definição dos momentos, podemos reorganizar a Equação (5.7).

$$M = \rho_{cristal} k_v \mu_3 V \quad (5.8)$$

$$\frac{d(V\mu_3)}{dt} = 3V \int_0^{\infty} GfL^2 dL + VB^0 L_0^3 + \sum_k F_k \int_0^{\infty} f_k L^3 dL \quad (5.9)$$

onde  $\rho_{cristal}$  é a densidade do cristal e  $k_v$  é o fator de forma volumétrico.

Multiplicando a Equação (5.9) por  $\rho_{cristal} k_v$  obtemos a equação para o balanço de massa de cristais no cristalizador.

$$\frac{dM}{dt} = 3\rho_{cristal} k_v V \int_0^{\infty} GfL^2 dL + \rho_{cristal} k_v VB^0 L_0^3 + \rho_{cristal} k_v \sum_k F_k \int_0^{\infty} f_k L^3 dL \quad (5.10)$$

onde,  $R$  representa a taxa de transferência de massa de soluto presente na solução para a superfície dos cristais.

$$R = 3\rho_{cristal} k_v V \int_0^{\infty} GfL^2 dL + \rho_{cristal} k_v VB^0 L_0^3 \quad (5.11)$$

Para um sistema de uma corrente de entrada (*in*) e uma corrente de saída (*out*), um único componente cristalizando (*A*). A Equação (5.10) pode ser escrita como

$$\frac{dM}{dt} = R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out} \quad (5.12)$$

### 5.3. Balanço de Energia

O balanço de energia para o processo de cristalização é escrito em termos de entalpia, tendo como base as considerações de que as energias cinéticas, potencial e trabalho de eixo do sistema não sofrem variações consideráveis quando comparado com os demais termos. O balanço entálpico pode ser escrito como

$$\frac{dH}{dt} = \sum_k F_k \rho_k h_{ik}^j (T_k) - \dot{Q} \quad (5.13)$$

onde os índices  $i$ ,  $j$  e  $k$  correspondem respectivamente ao componente no sistema, a fase do componente (solução ou cristal), e a  $k$ -ésima corrente,  $h$  (cal/g) representa a entalpia específica do componente  $i$ ,  $H$  (cal) é a entalpia do sistema,  $\dot{Q}$  (cal/min) é a taxa de remoção de calor do sistema.

Considerando o caso de uma corrente de entrada ( $in$ ) e uma corrente de saída ( $out$ ), um único componente cristalizando ( $A$ ). Assumindo que o componente  $A$  na corrente de entrada está apenas em solução e na corrente de saída está apenas em forma de cristal.

$$\frac{dH}{dt} = F_{in} \rho_{in} h_{Ain}^l (T_{in}) - F_{out} \rho_{out} h_{Aout}^s (T_{out}) - \dot{Q} \quad (5.14)$$

Considerando que

$$F_{in} \rho_{in} h_{Ain}^l (T_{in}) = F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \quad (5.15)$$

e

$$F_{out} \rho_{out} h_{Aout}^s (T_{out}) = F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \quad (5.16)$$

onde  $C_{pA}$  (cal/g °C) é a capacidade calorífica do componente A.

Através de definições termodinâmicas, a entalpia é uma função de temperatura e do número de moles ( $n$ ) que compõem o sistema de cristalização, aplica-se o conceito de derivada total e obtêm-se a seguinte equação:

$$H = H(T, n_A^l, n_A^s) \quad (5.17)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_A^l} \frac{dn_A^l}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_A^s} \frac{dn_A^s}{dt} \quad (5.18)$$

onde

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \rho V C_p \quad (5.19a)$$

$$\frac{\partial H}{\partial n_A^l} = \tilde{H}_A^l \quad (5.19b)$$

$$\frac{\partial H}{\partial n_A^s} = \tilde{H}_A^s \quad (5.19c)$$

e  $\tilde{H}_i$  (cal/mol) é a entalpia molar do componente  $i$ ,  $\rho$ ,  $V$  e  $C_p$  são as propriedades da mistura. Consideramos aqui que  $C_p = C_{pA}$ .

Substituindo as Equações (5.19) na Equação (5.18), temos

$$\frac{dH}{dt} = \rho V C_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A^l \frac{dn_A^l}{dt} + \tilde{H}_A^s \frac{dn_A^s}{dt} \quad (5.20)$$

Substituindo as Equações (5.15), (5.16), e (5.20) na Equação (5.14), temos

$$\rho V C_P \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A^l \frac{dn_A^l}{dt} + \tilde{H}_A^s \frac{dn_A^s}{dt} = \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] - \dot{Q} \quad (5.21)$$

Para um sistema com um único componente cristalizando, podemos considerar que a variação do número de moles do componente na solução é igual a variação do número de moles na fase sólida

$$\frac{dn_A^s}{dt} = -\frac{dn_A^l}{dt} = \frac{dn_A}{dt} \quad (5.22)$$

Assim, a Equação (5.21) pode ser reescrita como

$$\rho V C_P \frac{dT}{dt} + \left[ \tilde{H}_A^s - \tilde{H}_A^l \right] \frac{dn_A}{dt} = \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] - \dot{Q} \quad (5.23)$$

Sabe-se que a variação de entalpia entre as fases líquida e sólida é denominada calor de cristalização,

$$\Delta \tilde{H}_c = \tilde{H}_A^s - \tilde{H}_A^l \quad (5.24)$$

onde  $\Delta \tilde{H}_c$  (cal/mol) é a entalpia de cristalização do componente A.

E a variação do número de moles pode ser obtida através do balanço de massa de cristais apresentado na Equação (5.12).

$$MM_A \frac{dn_A}{dt} = R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out} \quad (5.25)$$

Substituindo as Equações (5.24) e (5.25) na Equação (5.23), temos

$$\rho V C_P \frac{dT}{dt} = \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] - \dot{Q} - \Delta \tilde{H}_c \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right] \quad (5.26)$$

#### 5.4. Balanço de Entropia

O desenvolvimento do balanço entrópico é semelhante ao balanço de energia e pode ser expresso como:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + \sum_k F_k \rho_k s_{ik}^j (T_k) + \dot{\sigma} \quad (5.27)$$

onde os índices  $i$ ,  $j$  e  $k$  correspondem respectivamente ao componente no sistema, a fase do componente (solução ou cristal), e a  $k$ -ésima corrente,  $s$  (cal/g °C) representa a entalpia específica do componente  $i$ ,  $S$  (cal/°C) é a entalpia do sistema e  $\dot{\sigma}$  é a taxa de geração de entropia.

Aplicando o balanço entrópico para o mesmo sistema discutido anteriormente, temos

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F_{in} \rho_{in} s_{Ain}^l (T_{in}) - F_{out} \rho_{out} s_{Aout}^s (T_{out}) + \dot{\sigma} \quad (5.28)$$

Considerando que

$$F_{in} \rho_{in} s_{Ain}^l (T_{in}) = F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \quad (5.29)$$

e

$$F_{out} \rho_{out} s_{Aout}^s (T_{out}) = F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \quad (5.30)$$

Através de definições termodinâmicas, a entropia é uma função de temperatura e do número de moles que compõem o sistema de cristalização, aplica-se o conceito de derivada total e obtêm-se a seguinte equação:

$$S = f(T, n_A^l, n_A^s) \quad (5.31)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_A^l} \frac{dn_A^l}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_A^s} \frac{dn_A^s}{dt} \quad (5.32)$$

onde

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\rho V C_P}{T} \quad (5.33a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial n_A^l} = \tilde{S}_A^l \quad (5.33b)$$

$$\frac{\partial S}{\partial n_A^s} = \tilde{S}_A^s \quad (5.33c)$$

e  $\tilde{S}_i$  (cal/mol °C) é a entropia molar do componente  $i$ .

Substituindo as Equações (5.33) na Equação (5.32), temos

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\rho V C_{PA}}{T} \frac{dT}{dt} + \tilde{S}_A^l \frac{dn_A^l}{dt} + \tilde{S}_A^s \frac{dn_A^s}{dt} \quad (5.34)$$

Substituindo as Equações (5.29), (5.30), e (5.34) na Equação (5.28), temos

$$\begin{aligned} \frac{\rho V C_P}{T} \frac{dT}{dt} + \tilde{S}_A^l \frac{dn_A^l}{dt} + \tilde{S}_A^s \frac{dn_A^s}{dt} = & -\frac{\dot{Q}}{T} + \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] \\ & - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (5.35)$$

Como mencionado anteriormente (Equação (5.22)), para um sistema com um único componente cristalizando, a variação do número de moles do componente na solução é igual a variação do número de moles na fase sólida.

Assim, a Equação (5.35) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{\rho V C_P}{T} \frac{dT}{dt} + \left[ \tilde{S}_A^s - \tilde{S}_A^l \right] \frac{dn_A}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] \\ - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Sabe-se que a variação de entropia entre as fases líquida e sólida é denominada calor de cristalização,

$$\Delta \tilde{S}_c = \tilde{S}_A^s - \tilde{S}_A^l \quad (5.37)$$

E a variação do número de moles pode ser obtida através do balanço de massa de cristais apresentado na Equação (5.25).

Substituindo as Equações (5.25) e (5.37) na Equação (5.36), temos

$$\begin{aligned} \frac{\rho V C_P}{T} \frac{dT}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] \\ - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] + \dot{\sigma} \\ - \Delta \tilde{S}_c \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

Substituindo o balanço de energia descrito pela Equação (5.26), na Equação (5.38), temos



$$\begin{aligned}
& \left. \frac{1}{T} \left\{ \begin{aligned} & \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] \\ & - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] - \dot{Q} \\ & - \Delta \tilde{H}_c \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right] \end{aligned} \right\} \right. \\
& = -\frac{\dot{Q}}{T} + \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] \\
& \quad - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] + \dot{\sigma} \\
& \quad - \Delta \tilde{S}_c \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right]
\end{aligned} \tag{5.39}$$

Pode-se observar que a Equação (5.39) possui alguns termos que podem ser cancelados, e outros termos em comum que podem ser reorganizadas. Logo, podemos escrever uma expressão para a taxa de geração de entropia do sistema, em função do balanço populacional de cristais.

$$\begin{aligned}
\dot{\sigma} = & \frac{1}{T} \left\{ \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] \right\} \\
& - \left\{ \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] \right\} \\
& + \left( \Delta \tilde{S}_c - \frac{\Delta \tilde{H}_c}{T} \right) \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right]
\end{aligned} \tag{5.40}$$

Utilizando a definição de energia livre de Gibbs e a relação de Gibbs-Helmholtz, temos

$$\Delta \tilde{G}_c = \Delta \tilde{H}_c - T \Delta \tilde{S}_c \tag{5.41}$$

Rearranjando a Equação (5.41) e substituindo na Equação (5.40), temos

$$\begin{aligned}
\dot{\sigma} = & \frac{1}{T} \left\{ \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] \right\} \\
& - \left\{ \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] \right\} \quad (5.42) \\
& + \left( -\frac{\Delta \tilde{G}_c}{T} \right) \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right]
\end{aligned}$$

De acordo com um caso genérico de um sistema de cristalização, foi possível obter um modelo do cristalizador levando em consideração o balanço populacional, massa, energia e entropia do sistema.

## 6. METODOLOGIA

O estudo de caso proposto consiste do processo de cristalização em batelada por resfriamento de uma solução de nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), descrita em detalhes no trabalho de Miller, (1993). Com base nas equações apresentadas anteriormente, o modelo para o sistema de cristalização em batelada foi desenvolvido.

### 6.1. Modelo para Cristalização em Batelada por Resfriamento

#### 6.1.1. Balanço populacional

O balanço populacional para o sistema de cristalização em batelada pode ser obtido através da Equação (5.2) após algumas simplificações.

$$\frac{\partial(fV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gf)}{\partial L} - VB^0 \delta(L - L_0) - \sum_k f_k F_k = 0 \quad (5.2)$$

Sistemas em batelada são fechados e não possuem correntes de entrada ou saída, logo, o volume no cristalizador não sofre variações relativas aos fluxos de massa. As variações de volume que ocorrem devido a cristalização podem ser desprezadas para a os sistemas de cristalização em batelada por resfriamento porque não há perda de solvente. Os núcleos formados pelo fenômeno de nucleação possuem tamanhos desprezíveis,  $L_0 \approx 0$ . A taxa de crescimento dos cristais,  $G$ , é independente do tamanho do cristal. O balanço populacional pode ser reescrito como

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial(Gf)}{\partial L} \quad (6.1)$$

Como descrito anteriormente, o método dos momentos é uma das formas de converter o balanço populacional em uma série de equações diferenciais ordinárias. Para a resolução do balanço populacional utilizando o método dos momentos, utilizam-se os seis primeiros momentos de distribuição.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B^0 \quad (6.2)$$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = mG\mu_{m-1} \quad \text{onde, } m = 1, 2, \dots, 6 \quad (6.3)$$

### 6.1.2. Balanço de Massa

O balanço de massa para o sistema de cristalização em batelada é obtido através de algumas simplificações das Equações (5.11) e (5.12).

$$R = 3\rho_{cristal}k_vV\int_0^{\infty}GfL^2dL + \rho_{cristal}k_vVB^0L_0^3 \quad (5.11)$$

$$\frac{dM}{dt} = R + \rho_{cristal}k_vF_{in}\mu_{3in} - \rho_{cristal}k_vF_{out}\mu_{3out} \quad (5.12)$$

Como considerado anteriormente, os termos de fluxo de massa de entrada e saída podem ser desconsiderados para o sistema em batelada, e o tamanho característico dos núcleos formados pelo fenômeno de nucleação é muito pequeno,  $L_0 \approx 0$ , temos

$$\frac{dM}{dt} = 3\rho_{cristal}k_vV\int_0^{\infty}GfL^2dL \quad (6.4)$$

Aplicando a definição do método dos momentos, e dividindo ambos os lados da equação pela massa total de solvente, considerada constante, podemos obter uma variação da concentração de cristais na solução, ou de maneira análoga, obtemos a variação da concentração de soluto na solução.

$$\frac{d\hat{C}}{dt} = -3\rho_{cristal}k_v hG\mu_2 \quad (6.5)$$

onde  $h$  representa um fator de conversão que é a razão entre o volume de suspensão pela massa de solvente, e  $\hat{C}$  a concentração de soluto presente na solução.

### 6.1.3. Balanço de Energia

De forma análoga ao balanço de massa, o balanço de energia para o sistema de cristalização em batelada é obtido partindo da Equação (5.26).

$$\begin{aligned} \rho VC_p \frac{dT}{dt} = & \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] \\ & - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] - \dot{Q} \\ & - \Delta \tilde{H}_c \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

Aplicando as simplificações descritas anteriormente o balanço de energia para o sistema em análise será,

$$\rho VC_p \frac{dT}{dt} = - \frac{\Delta \tilde{H}_c}{MM_A} 3\rho_{cristal} k_v VG\mu_2 - \dot{Q} \quad (6.6)$$

Em que,  $\dot{Q}$  é a taxa de calor removido do cristalizador, e pode ser calculado pela Equação (6.7).

$$\dot{Q} = UA(T - T_c) \quad (6.7)$$

### 6.1.4. Balanço de Entropia

Da mesma forma que foi realizado para os demais balanços, a Equação (5.42) pode ser simplificada para determinação da taxa de geração de entropia para o sistema de

cristalização.

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & \frac{1}{T} \left\{ \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{H}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} (T_{in} - T) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{H}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} (T_{out} - T) \right] \right\} \\ & - \left\{ \left[ F_{in} C_{Ain} \tilde{S}_A^l + F_{in} \rho_{in} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{in}}{T} \right) \right] - \left[ F_{out} C_{Aout} \tilde{S}_A^s + F_{out} \rho_{out} C_{PA} \ln \left( \frac{T_{out}}{T} \right) \right] \right\} \\ & + \left( -\frac{\Delta \tilde{G}_c}{T} \right) \left[ \frac{1}{MM_A} (R + \rho_{cristal} k_v F_{in} \mu_{3in} - \rho_{cristal} k_v F_{out} \mu_{3out}) \right] \end{aligned} \quad (5.42)$$

Aplicando as simplificações descritas anteriormente, chegamos a equação final para o cálculo da taxa de geração de entropia,

$$\dot{\sigma} = \left( -\frac{\Delta \tilde{G}_c}{T} \right) \frac{1}{MM_A} 3 \rho_{cristal} k_v V G \mu_2 \quad (6.8)$$

## 6.2. Equações Constitutivas

### 6.2.1. Nucleação

De acordo com as análises realizadas no trabalho desenvolvido por Miller (1993), a taxa de nucleação de  $KNO_3$  pode ser representada pela Equação (6.9).

$$B^0 = k_b \hat{S}^b h \quad (6.9)$$

onde os parâmetros  $k_b$  e  $b$  estão apresentados no Apêndice I.

### 6.2.2. Crescimento dos Cristais

Da mesma forma para a taxa de crescimento dos cristais, de acordo com os resultados do trabalho de Miller (1993), a taxa de crescimento de cristais de  $KNO_3$  pode ser representada pela Equação (6.10).

$$G = k_g \hat{S}^g \quad (6.10)$$

onde os parâmetros  $k_g$  e  $g$  também estão apresentados no Apêndice I.

Para solução do modelo do sistema de cristalização, é necessário resolver o sistema de equações diferenciais e algébricas das Equações (6.2), (6.3), (6.5), (6.6), (6.8),

(6.9) e (6.10), além das equações apresentadas no Anexo I e dos parâmetros descritos no Anexo II. O sistema de equações foi resolvido utilizando a rotina *ode15s* do Matlab.

### 6.2.3. Análise de Sensibilidade

Com o objetivo de melhor avaliar o modelo da taxa de geração de entropia, uma análise de sensibilidade foi realizada com o objetivo de analisar as variáveis manipuladas que mais influenciam na variável de interesse. Analisando a Equação (6.8), podemos observar que esta é função de temperatura, da taxa de crescimento dos cristais e do segundo momento de distribuição.

$$\dot{\sigma} = \left( -\frac{\Delta\tilde{G}_c}{T} \right) \frac{1}{MM_A} 3\rho_{cristal} k_v VG\mu_2 \quad (6.8)$$

No entanto, analisando a Equação (6.10) observa-se que a taxa de crescimento dos cristais é função da supersaturação do sistema, logo, a taxa de crescimento dos cristais é também função da temperatura. O segundo momento de distribuição também é uma função de temperatura por ser uma função da taxa de crescimento de cristais.

A partir da análise dessas equações, podemos concluir que a taxa de geração de entropia é função apenas da temperatura. Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura na taxa de geração de entropia, tem sido avaliados diferentes perfis de temperatura durante o processo de cristalização. O perfil natural que consiste no resfriamento do sistema utilizando uma corrente de fluido frio à temperatura constante, em que a remoção de calor depende da diferença de temperatura do cristalizador e do fluido frio. Um perfil linear de temperatura, e um perfil com um patamar de temperatura constante foram propostos de acordo com o trabalho proposto por King *et al.* (2015). Estes perfis de temperatura serão denominados no decorrer do texto de *Sim00*, *Sim01*, e *Sim02* para os perfis de resfriamento natural, linear e com o patamar de temperatura constante, respectivamente.

### 6.2.4. Análise de Resultados

Os resultados foram analisados através de alguns parâmetros considerados importantes no nosso sistema, sendo estes o tamanho médio de cristais, o desvio padrão ao final da batelada, e o valor máximo da taxa de geração de entropia do sistema, a energia total consumida no resfriamento, e a massa total de material cristalizado. A Equação

(6.11) descreve o tamanho médio ponderado de cristais e a Equação (6.12) descreve o desvio padrão do tamanho médio ponderado.

$$L_{mw} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (6.11)$$

$$\sigma_{L_{mw}} = \frac{1}{\mu_3} \sqrt{\mu_5 \mu_3 - \mu_4^2} \quad (6.12)$$

As Equações (6.11) e (6.12) podem ser relacionadas através do coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristais, que é um parâmetro utilizado para caracterizar a qualidade dos cristais produzidos. A Equação (6.13) representa o coeficiente de variação da CSD.

$$CV = \frac{\sigma_{L_{mw}}}{L_{mw}} \quad (6.13)$$

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo analisamos os principais resultados obtidos de acordo com estudos disponíveis na literatura. Os resultados foram analisados através da comparação entre as simulações realizadas (*Sim00*, *Sim01*, e *Sim02*), observando a relação entre as variáveis do sistema de cristalização.

### 7.1. Análise das Simulações

A simulação *Sim00* representa o comportamento do cristalizador operando em um regime de resfriamento proporcional a diferença de temperatura da solução, ou seja, o sistema de resfriamento operando a uma temperatura de resfriamento constante em 28 °C. A simulação *Sim01* representa o sistema operando com um perfil de temperatura do cristalizador linear. A simulação *Sim02* representa o sistema operando com um perfil de temperatura que apresenta um patamar de temperatura constante em 30 °C, com decaimento linear nos demais intervalos de tempo.

De acordo com os resultados obtidos, na Figura 7.1 (curva contínua) o perfil de temperatura do cristalizador para a simulação *Sim00* apresenta um pico nos minutos iniciais da batelada, que posteriormente diminui no decorrer do processo. O aumento de temperatura ocorre no momento que a taxa de cristalização se torna significativa e a taxa de energia liberada é maior que a taxa de energia removida pelo sistema de resfriamento. Por ser um fenômeno de transformação de fase de caráter exotérmico, e o sistema estar operando sob as condições de uma taxa de resfriamento constante, a temperatura do sistema aumenta. Para a simulação *Sim01*, o sistema de cristalização opera de tal forma que o perfil de temperatura linear é obtido ao longo do tempo de batelada Figura 7.1 (curva tracejada). Na simulação *Sim02* o cristalizador segue um perfil de temperatura com decaimento linear nos tempos iniciais e finais da batelada, e apresenta uma faixa de temperatura constante em 30 °C em um intervalo de tempo intermediário, Figura 7.1 (curva pontilhada). Estes perfis de temperatura foram considerados com o objetivo de verificar o efeito das demais variáveis do processo, tendo em vista que as variáveis do processo são fortemente dependentes da temperatura.



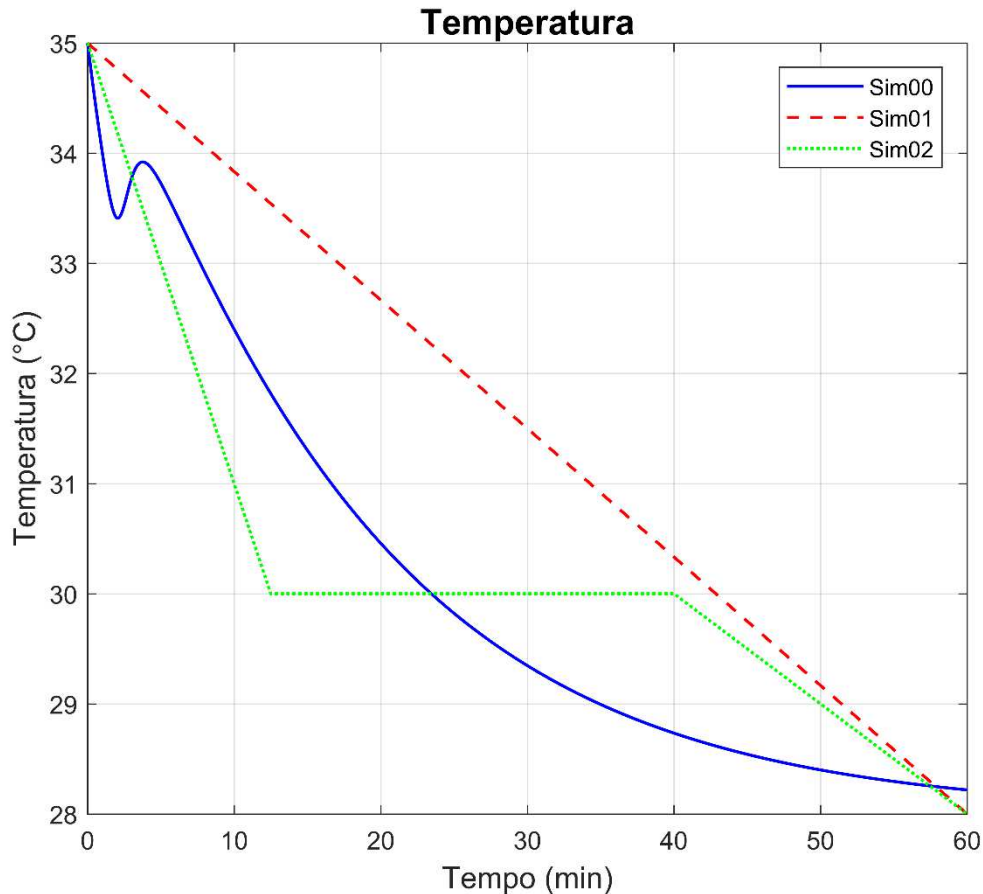


Figura 7.1 – Perfil de temperatura do cristalizador para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 7.2, o perfil de supersaturação do sistema apresenta um pico acentuado em aproximadamente nos instantes iniciais da batelada, que posteriormente diminui acentuadamente no decorrer do tempo. Tal fenômeno ocorre pelo fato de que concentração de equilíbrio do soluto na solução diminui significativamente com a redução da temperatura, no entanto, a concentração de soluto no meio permanece constante nos instantes iniciais da batelada resultando em aumento da supersaturação do sistema, que se torna significativa atingindo o ponto máximo, em que a taxa de cristalização é maior que a variação de supersaturação do sistema. No momento em que a taxa de cristalização é superior à variação de supersaturação, a concentração de soluto disponível na solução começa a diminuir, e conseqüentemente diminuir a supersaturação do sistema. Tais resultados corroboram com o que está descrito na literatura para sistemas de cristalização em batelada por resfriamento (MYERSON, 2001). Observa-se diferenças significativas nos perfis de supersaturação para as

simulações em estudo, o que indica que a temperatura possui efeito significativo na supersaturação do sistema, resultado esperado tendo em vista que a concentração de equilíbrio é fortemente dependente da temperatura.

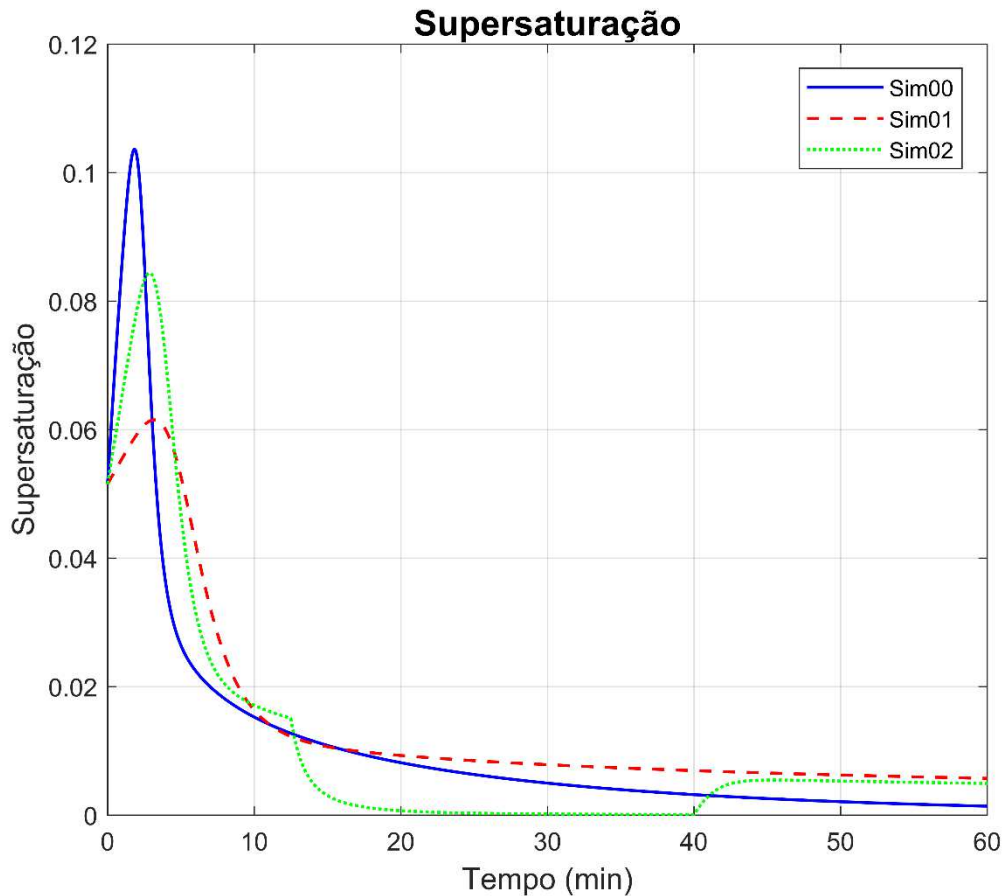


Figura 7.2 – Perfil de supersaturação para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

A comparação das simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02* apresentaram diferenças significativas no que diz respeito à taxa de geração de entropia no sistema, como observado na Figura 7.3. De acordo com a Figura 7.4, no que diz respeito a taxa de geração de entropia cumulativa do sistema, podemos observar que o acúmulo da taxa de geração de entropia ao longo da batelada apresenta diferentes perfis. O menor perfil cumulativo da taxa de geração de entropia é observado para a *Sim01* resultante do perfil linear de temperatura.

A taxa de geração de entropia apresenta diferentes comportamentos para cada simulação analisada na Figura 7.3. Tais resultados indicam que existe uma influência significativa da taxa de geração de entropia quando estamos manipulando o perfil de temperatura do sistema. Tal conclusão corrobora com a Equação (6.8) que é função da

temperatura do sistema. Ao analisarmos as Figuras 7.5 e 7.6, verificamos que existe uma semelhança qualitativa dos perfis de nucleação e crescimento dos cristais com a taxa de geração de entropia. A semelhança indica que a temperatura do sistema influencia igualmente a taxa de nucleação, a taxa de crescimento dos cristais, e a taxa de geração de entropia do sistema. Analisando tais perfis levando em consideração a definição termodinâmica de entropia, que representa o grau de desordem do sistema, uma maior formação de núcleos no interior do sistema, maior será a desordem deste. À medida que a taxa de nucleação vai diminuindo com o tempo a taxa de geração de entropia também diminui. Como o sistema opera em batelada e a massa no interior do cristalizador é fixa, pode-se concluir qualquer modificação operacional do sistema irá afetar as características finais do produto. Estes resultados podem ser observados na Tabela 7.1, em que parâmetros críticos são comparados para as simulações realizadas.

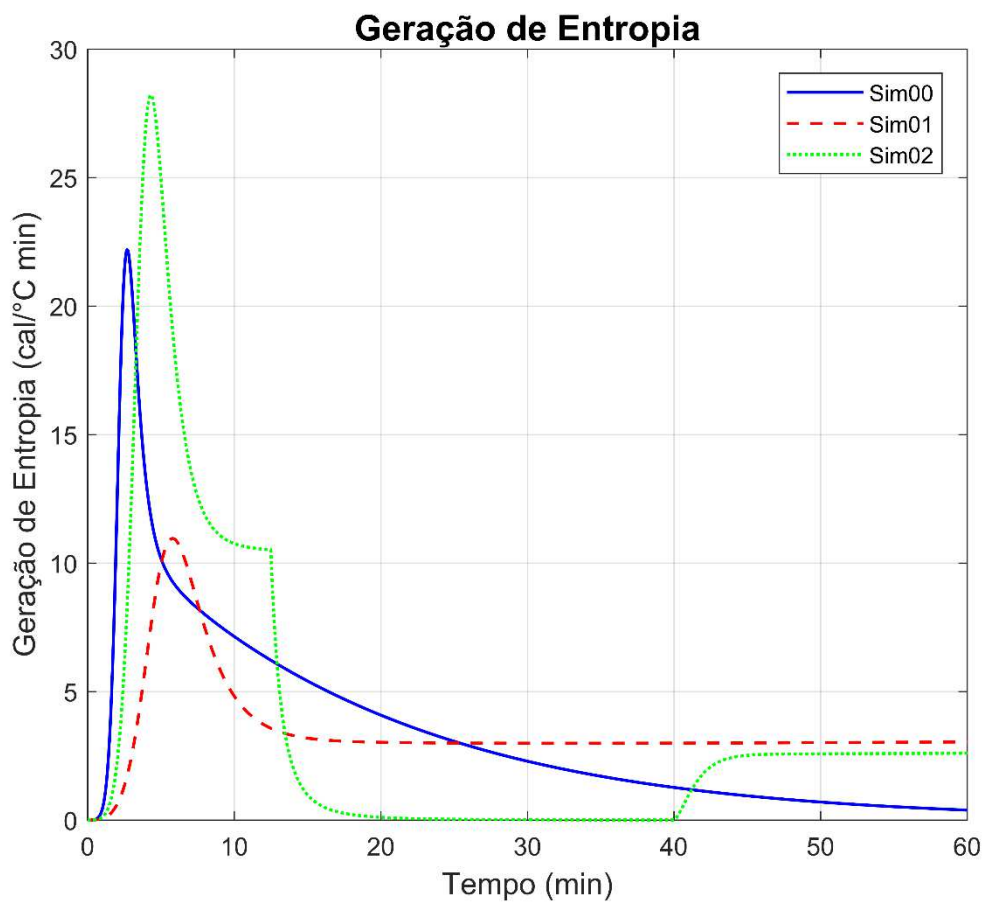


Figura 7.3 – Perfil da taxa de geração de entropia para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

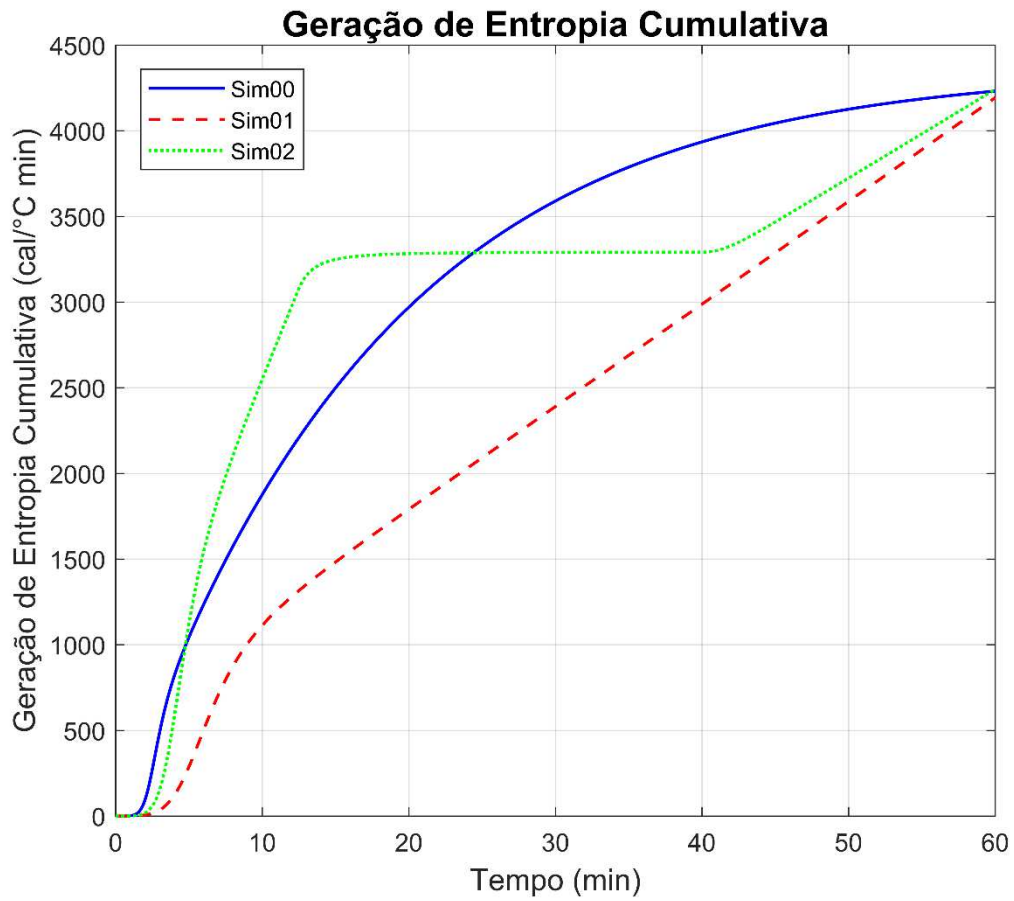


Figura 7.4 – Perfil da taxa de geração de entropia cumulativa para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

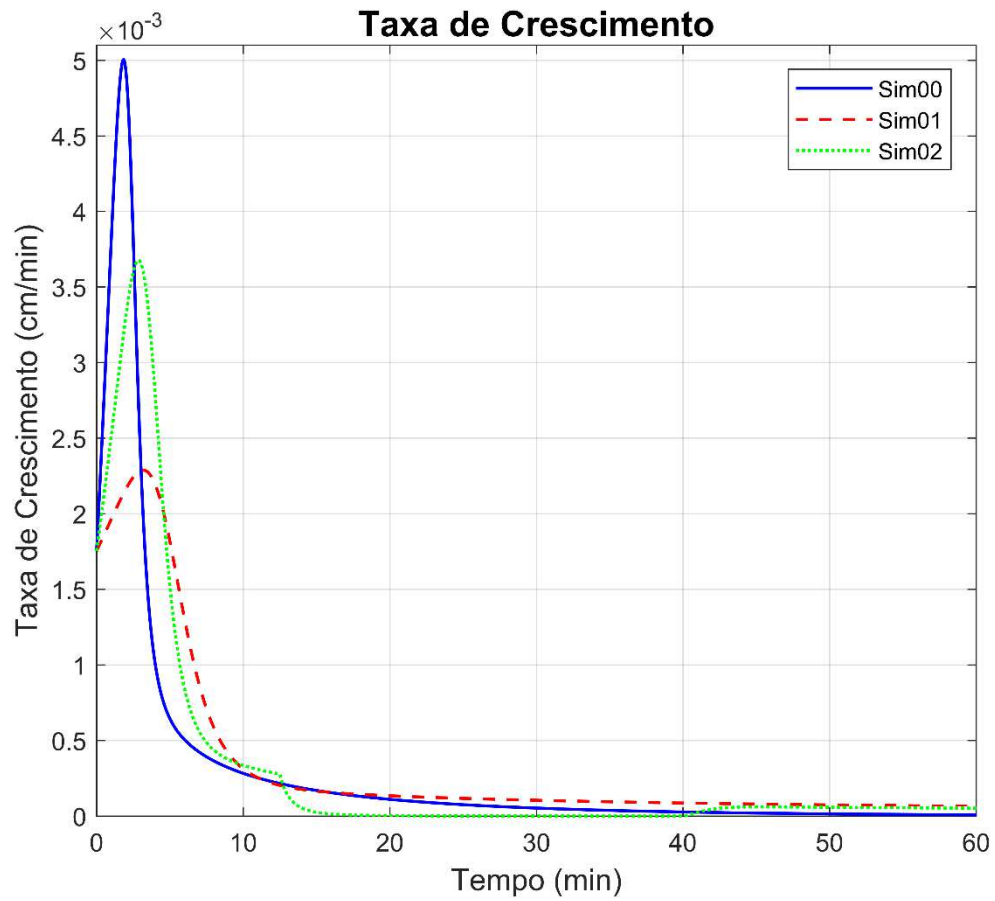


Figura 7.5 – Perfil da taxa de crescimento dos cristais para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

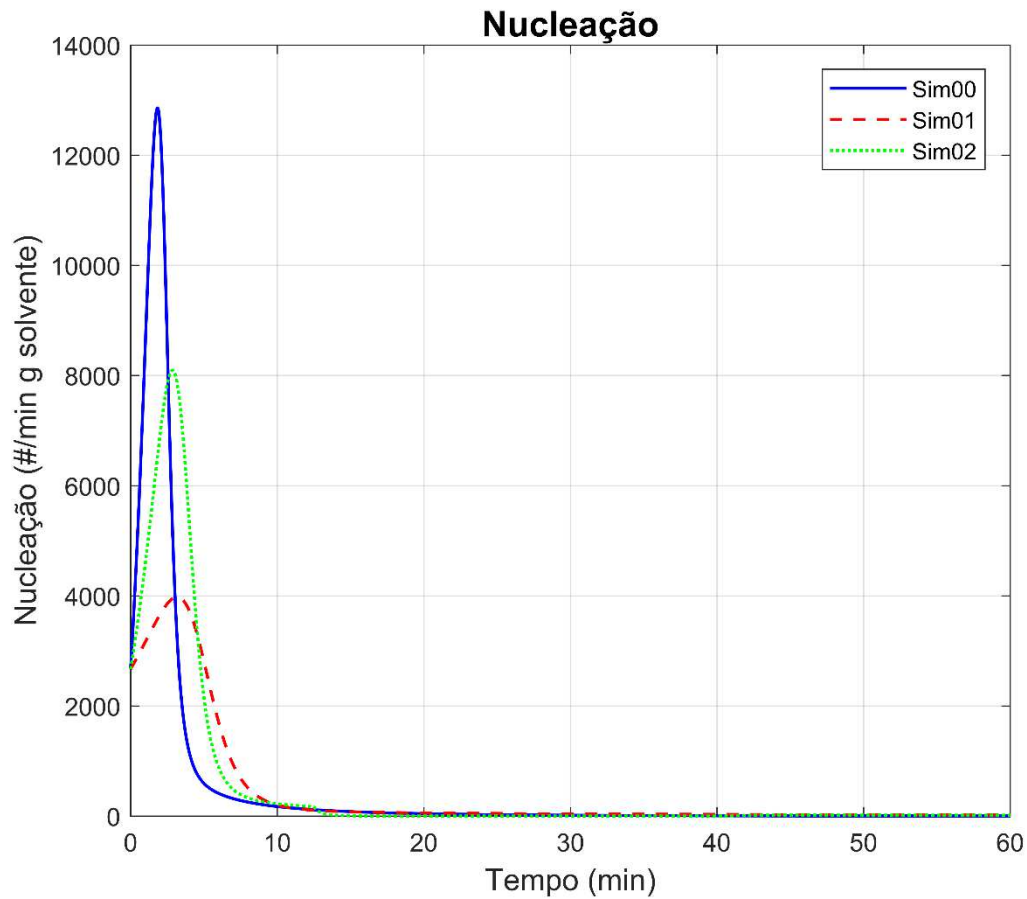


Figura 7.6 – Perfil da taxa de nucleação para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

A Figura 7.7 apresenta o tamanho médio de cristais ao longo do tempo de batelada. É possível observar que o crescimento significativo dos cristais acontece nos instantes iniciais do processo de cristalização. Tal resultado corrobora com a Figura 7.5 em que a taxa de crescimento dos cristais é maior nos instantes iniciais da batelada.

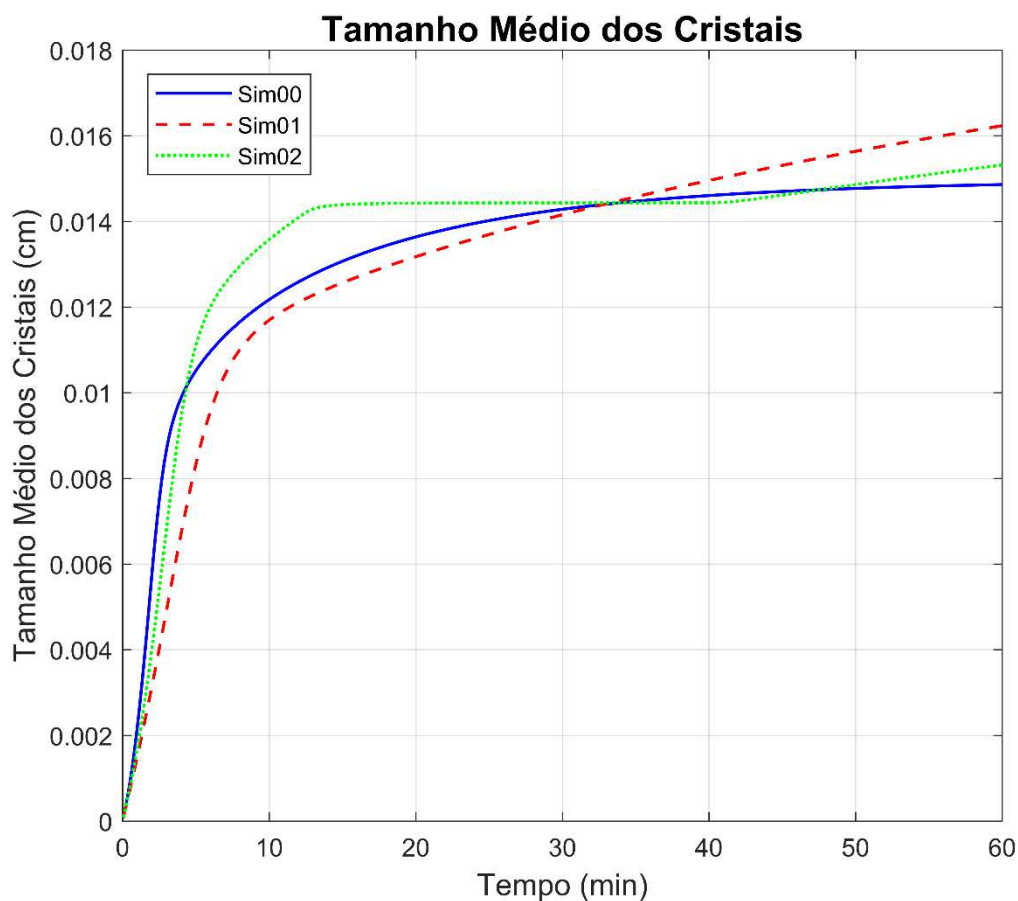


Figura 7.7 – Perfil do tamanho médio de cristais para as simulações *Sim00*, *Sim01* e *Sim02*.

Tabela 7.1 – Parâmetros avaliados no sistema de cristalização em batelada por resfriamento.

	<i>Sim00</i>	<i>Sim01</i>	<i>Sim02</i>
Tamanho médio de cristais [ $\mu\text{m}$ ]	149	162	153
Desvio Padrão [ $\mu\text{m}$ ]	29	31	31
Coeficiente de variação [%]	19,2	19,1	20,4
Massa Total de Cristais[g]	268,2	271,3	271,9
Geração de Entropia [kcal/ °C min]	4,23	4,19	4,24
Tempo de Batelada [min]	60	60	60
Total de Energia Consumida [kcal]	542	908	568
Conversão de cristalização [%]	24,6	24,9	24,9

De acordo com os resultados expressos na Tabela 7.1, observa-se uma variação no tamanho médio de cristais, para uma mesma conversão de cristalização. Como o nosso sistema é um processo em batelada, que possui como único grau de liberdade o resfriamento do sistema, variações na temperatura de resfriamento afetam significativamente as características do produto final. De acordo com alguns trabalhos da literatura, a variação do tamanho médio de cristais está relacionada diretamente com a taxa de nucleação do sistema. Como o sistema possui uma massa constante disponível, a formação de um maior número de núcleos irá limitar o crescimento desses núcleos para tamanhos desejáveis (LANG, *et al.* 1999, KING, *et al.* 2015). Entretanto, se o número de núcleos formados é pequeno, os cristais podem crescer para tamanhos maiores.

Como mencionado anteriormente, o processo de cristalização trata-se de um fenômeno termodinâmico e de transferência de massa, ou seja, a análise do comportamento entrópico do sistema pode fornecer uma visão do comportamento final do sistema. Os resultados apresentados nas Figuras 7.3 e 7.4 e na Tabela 7.1 indicam que existe uma relação entre os perfis da taxa de geração de entropia e a distribuição de tamanho de cristais tendo em vista que para diferentes comportamentos da taxa de geração de entropia o sistema apresenta diferentes valores de tamanho médio e desvio padrão. Os dados da Tabela 7.1 para a *Sim01* apresentaram os melhores valores para o tamanho médio de cristais, no entanto observa-se uma alta taxa de energia consumida. Tais resultados devem ser melhor explorados através de técnicas de otimização visando obter uma distribuição de tamanho de cristais ótima no ponto de vista de geração mínima de entropia e menor consumo energético para o resfriamento.



## 8. CONCLUSÕES

Os resultados apresentaram a modelagem de processos de cristalização levando em consideração a equação do balanço populacional de cristais. Através das equações matemáticas obtidas foi possível determinar uma equação que representa o comportamento da taxa de geração de entropia para sistemas de cristalização.

Analisando o modelo desenvolvido foi possível identificar que o sistema de equações é função da temperatura de cristalização. A temperatura de cristalização deve ser ajustada ao longo do tempo através de um sistema de resfriamento, sendo este o grau de liberdade do sistema. Assim, o sistema foi analisado para diferentes perfis de temperatura visando analisar o comportamento da taxa de geração de entropia do sistema e as variáveis críticas do produto final.

O modelo foi analisado para um sistema de cristalização em batelada por resfriamento e os resultados obtidos estão coerentes com os resultados apresentados na literatura.

No ponto de vista termodinâmico, foi possível observar que a taxa de geração de entropia do sistema está relacionada com a distribuição final do tamanho de cristais, tendo em vista que o aumento da desordem do sistema através das altas taxas de nucleação resultando em uma distribuição de cristais menos homogênea. No entanto, é necessário avaliar o sistema através de análises mais rigorosas para comprovar essa relação da taxa de geração de entropia e a distribuição de tamanho de cristais do sistema.

A análise da taxa de geração de entropia de sistemas de cristalização pode ser aplicada para processos industriais no ponto de vista de otimização da distribuição de tamanho de cristais para processos em que essa variável é de interesse no produto final.

## 9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O modelo desenvolvido nesse trabalho apresenta um enorme potencial para análise e otimização de sistemas de cristalização. O levantamento da literatura indica que a área não possui muitos trabalhos desenvolvidos, o que leva a oportunidades de pesquisas acerca do assunto.

- Desenvolver o modelo para sistemas contínuos e analisar a taxa de geração de entropia.
- Desenvolver o modelo para sistemas multicomponentes.
- Aplicar o método de minimização da taxa de geração de entropia para diferentes processos de cristalização.
- Desenvolver técnicas de otimização utilizando o critério de mínima geração de entropia para sistemas de cristalização em batelada. Por exemplo, pode-se utilizar os polinômios de Lagrange na minimização da função Hamiltonian para obtenção de um perfil ótimo de temperatura do cristalizador.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJINKYA, M. B., RAY, W. H., On the optimal operation of crystallization processes. *Chemical Engineering Communications*, v. 1:4, p. 181-186, 1974.
- AMINI, Y., GERDROODBARY, M. B., PISHVAIE, M. R., MORADI, R., MONFARED, S. M., Optimal Control of Batch Cooling Crystallizers by Using Genetic Algorithm. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 8, p. 300-310, 2016.
- BEJAN, A., *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*, New York: John Wiley, 1982.
- BEJAN, A., *Advanced Engineering Thermodynamics*, New York: John Wiley, 1987.
- BEJAN, A., Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes, *J. Appl. Phys.*, v. 79, n. 3, p. 1191 – 1218, 1996.
- BENNETT, R. C., Crystallizer Selection and Design. In: Myerson, A. S., *Handbook of Industrial Crystallization*, 2ª Edição, Butterworth-Heinemann, p. 115 – 140, 2001.
- BI, Y., CHEN, L., SUN, F., Thermodynamic optimization for crystallization process of gas hydrate. *International Journal of Energy Research*, v. 36, n. 2, p. 269-276, 2012.
- BISPO, H., SILVA, N., BRITO, R., MANZI, J., On the equivalence between the minimum entropy generation rate and the maximum conversion rate for a reactive system, *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 26-31, 2013.
- BRANSOM, S. H., DUNNING, W. J., MILLARD, B., Kinetics of Crystallization in Solution: Part I. *Discussion of the Faraday Society*, v. 5, p. 83 – 95, 1949a.
- BRANSOM, S. H., DUNNING, W. J., Kinetics of Crystallization in Solution: Part II. *Discussion of the Faraday Society*, v. 5, p. 96 – 103, 1949b.
- BRANSOM, S. H., Factors in the design of continuous crystallizers. *British Chemical Engineering*, v. 5, p. 838-844, 1960.
- CHEN, L., XIA, S., SUN, F., Entropy generation minimization for isothermal crystallization processes with a generalized mass diffusion law. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 116, v. 1-8, 2018.

CHENG, S. Z., LOTZ, B., Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: the Hoffman–Lauritzen theory and beyond. *Polymer*, v. 46, n. 20, p. 8662-8681, 2005.

GARSIDE, J., The concept of effectiveness factors in crystal growth. *Chemical Engineering Science*, v. 26, p. 1425 – 1431, 1971.

GARSIDE, J., Industrial Crystallization from solution, *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 1, p. 3 – 26, 1985.

GOLDBECK-WOOD, G., Polymer crystallization: Simulation with entropic barrier model and application to specific polymers. *Macromolecular Symposia*, v. 81, n.1, p. 221-234, 1994.

GOMES, T. N., BISPO, H., SILVA, N., MANZI, J., Analysis of the Monochloroacetic Acid Crystallization Process by Entropic Modeling. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 2071-2076, 2013.

HALVORSEN, I. J., SKOGESTAD, S., Integrated Column Designs for Minimum Energy and Entropy Requirements in Multicomponent Distillation, *Nordic Control Workshop*, Abo Finland, 2001.

HULBURT, H.M., KATZ, S., Some Problems in Particle Technology: A Statistical Mechanical Formulation. *Chemical Engineering Science*, v. 19, p. 555-574, 1964.

JOHANNESSEN, E., NUMMEDAL, L., KJELSTRUP, S., Minimizing the entropy production in heat exchange, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, p. 2649 - 2654, 2002.

JOHANNESSEN, E., KJELSTRUP, S., Minimum Entropy Production Rate in Plug Flow Reactors: An Optimal Control Problem solved for SO<sub>2</sub> Oxidation, *Energy*, v. 29, p. 2403 - 2423, 2004.

JONES, A. G., MULLIN, J. W., Programmed Cooling Crystallization of Potassium Sulphate Solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 29, p. 105-118, 1974.

JONES, A. G., Optimal Operation of a Batch Cooling Crystallizer. *Chemical Engineering Science*, v. 29, p. 1075-1087, 1974.

JONES, A. G., *Crystallization Process Systems*, 1<sup>a</sup> Edição, Butterworth-Heinemann, 2002.

KASHCHIEV, D., Multicomponent nucleation: thermodynamically consistent description of the nucleation work. *The Journal of chemical physics*, v. 120, n. 8, p. 3749-3758, 2004.

KING, J. C., LI, H., GROVER, M. A., KAWAJIRI, Y., ROUSSEAU, R. W., Optimization of two-stage Cooling Profile in Unseeded Batch Crystallization. *IFAC-PapersOnline*, v. 48 – 8, p. 297-302, 2015.

KJELSTRUP, S., SAUAR, E., BEDEAUX, D., VAN DER KOOI, H., The Driving Force Distribution for Minimum Lost Work in Chemical Reactors Close to and Far from Equilibrium. 1. Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 3046 - 3050, 1999.

KJELSTRUP, S., ISLAND, T. V., The Driving Force Distribution for Minimum Lost Work in a Chemical Reactor Close to and Far from Equilibrium. 2. Oxidation of SO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 3051 - 3055, 1999.

KOŽÍŠEK, Z.; DEMO, P.; SVESHNIKOV, A.; Kinetics of Crystal Nucleation in Closed Systems. In: ŠESTÁK, J.; ŠIMON, P.; *Thermal analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials, Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 9, Springer, p. 195 – 208, 2012.

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

LAVRIC, V., BAETENS, D., PLES V., DE RUYCK, J., Entropy generation reduction through chemical pinch analysis, *Applied Thermal Engineering* v. 23, p. 1837 - 1845, 2003.

MANZI, J., CARRAZZONI, E., Analysis and optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 41, n. 3, p. 194 – 199, March 2008.

MANZI, J., VIANNA, R., BISPO, H., Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, p. 470 - 475, 2009.

MARCHAL, P., DAVID, R., KLEIN, J. P., VILLERMAUX, J., Crystallization and precipitation engineering – I. an effective method for solving population balance in crystallization with agglomeration. *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 1, p. 59-67, 1988.

MAYRHOFER, B., NÝVLT, J., Programmed Cooling of Batch Crystallizers. *Chem. Eng. Process.*, v. 24, p. 217-220, 1988.

MCCABE, W. L., *Crystal Growth in Aqueous Solutions: I – Theory*. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 30-33, 1929a.

MCCABE, W. L., *Crystal Growth in Aqueous Solutions: II – Experimental*. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, n. 2, p. 112-119, 1929b.

MERSMANN, A., *Physical and Chemical Properties of Crystalline Systems*. In: MERSMANN, A., *Crystallization Technology Handbook*, 2ª Edição, Marcel Dekker, p. 1 – 44, 2001.

MERSMANN, A.; HEYER, C.; EBLE, A.; *Activated Nucleation*. In: MERSMANN, A., *Crystallization Technology Handbook*, 2ª Edição, Marcel Dekker, 2001, p. 45 – 79.

MERSMANN, A.; *Particle Size Distribution and Population Balance*. In: MERSMANN, A., *Crystallization Technology Handbook*, 2ª Edição, Marcel Dekker, p. 145 – 185, 2001.

MIERS, H. A., ISAAC, F., *The spontaneous crystallization of binary mixtures*. *Proceedings of the Royal Society*, v. A79, p. 322 – 351, 1906.

MIERS, H. A., ISAAC, F., *Refractive indices of crystallizing solutions*. *Journal of the Chemical Society*, v. 89, p. 413 – 454, 1907.

MILLER, S. M., *Modelling and Quality Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers*. PhD Thesis, University of Texas Austin, 1993.

MONTILLON, G. H., BADGER, W. L., *Rate of Growth of Crystals in Aqueous Solution*. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 809-816, 1927.

MULLIN, J. W., NÝVLT, J., *Programmed Cooling of Batch Crystallizers*. *Chemical Engineering Science*, v. 26, p. 369-377, 1971.

MULLIN, J. W., *Crystallization*, 4ª Edição, Butterworth-Heinemann, 2001.

- MYERSON, A. S.; GINDE, R., Crystals, Crystal Growth, and Nucleation. In: MYERSON, A. S., Handbook of Industrial Crystallization, 2ª Edição, Butterworth-Heinemann, p. 33 – 65, 2001.
- NUMMEDAL, L., KJELSTRUP, S., COSTEA, M. Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with a constant heat-transfer coefficient: the ammonia reaction, Ind. Eng. Chem. Res., v. 42, n. 5, p. 1044- 1056, 2003.
- RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A., Transient and Steady State Size Distributions in Continuous Mixed Suspension Crystallizers. AIChE Journal, v. 8, n. 5, p. 639 – 645, 1962.
- RANDOLPH, A. D., The Mixed Suspension, Mixed Product Removal Crystallizer as a Concept in Crystallizer Design. AIChE Journal, v. 11, n. 3, p. 424 – 430, 1965.
- RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A., Theory of Particulate Processes. 2ª Edição, Academic Press, 1988.
- RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. R.; Model Identification and Control of Solution Crystallization Processes: a Review. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 32, p. 1275 – 1296, 1993.
- SCHWARTZ, A. M.; MYERSON, A. S., Solutions and solution properties. In: MYERSON, A. S., Handbook of Industrial Crystallization, 2ª Edição, Butterworth-Heinemann, p. 1 – 32, 2001.
- SCHÖN, J. C., ANDRESEN, B., Finite-Time Optimization of Chemical Reactions:  $nA \Leftrightarrow mB$ , J. Phys. Chem., v.100, p. 8843-8853, 1996.
- SEAMAN, W. C., Crystal-size Distribution in Mixed Suspensions. AIChE Journal, v. 2, n. 1, p. 107 – 112, 1956.
- SHI, F. G., TONG, H. Y., AYERS, J. D., Free energy barrier to nucleation of amorphous-to-crystalline transformation selects the scale of microstructure of crystallized materials. Applied physics letters, v. 67, n. 3, p. 350-352, 1995.
- TEKIN, T., BAYRAMOĞLU, M., Exergy loss minimization analysis of sugar production process from sugar beet. Food and Bioproducts Processing, v. 76, n. 3, p. 149-154, 1998.

TODA, A., KOJIMA, I., HIKOSAKA, M., Melting kinetics of polymer crystals with an entropic barrier. *Macromolecules*, v. 41, n. 1, p. 120-127, 2008.



## APÊNDICE I

O código utilizado para a resolução do modelo proposto na *Sim00* está apresentado a seguir.

```
% Crystallization Modelling
% Solving Population Balance using Method of Moments

% MAIN

clear; close all; clc;

Parameters_moments_miller

t_inicial = 0;
t_final   = 60;
step_time = 0.05;

%% Initial Conditions

C_sat0 = 0.1286 + 0.00588*T0 + 0.0001721*T0^2; %
g_solute/g_solvent
S0 = (C0 - C_sat0)/C_sat0;
DH_c0 = -85.75 + 92.82*C0 - 99.97*(C0^2);
h = 1;
Cp0 = 0.9971 - 1.06*(C0/(1 + C0)) + 1.007*(C0/(1 + C0))^2;

if S0 > 0
    B_00 = Kb*(S0^b)*h;
    G0 = Kg*S0^g;
else
    B_00 = 0;
    G0 = 0;
end

DG_c0 = -25; % DETERMINAR RELAÇÃO PARA CALCULAR ESSE VALOR

ent0 = 3*rho_c*Kv*h*G0*mi_20 * (-DG_c0/T0);

QR0 = (-UA)*(T0- T_cool);

% Vector of initial conditions
vector.Y0 = [C0 T0 mi_00 mi_10 mi_20 mi_30 mi_40 mi_50 ent0 S0 C_sat0
B_00 G0 QR0];

iter = 0;
time = 0;
results.Y(1,:) = vector.Y0;
results.time(1,:) = time;

while time < t_final

    iter = iter + 1;
    time = t_inicial + step_time;

vector.time = [t_inicial, time];
```

```

vector.iter(iter,1) = iter;

abstol = 1e-4*ones(1,14);
% options = odeset('MaxStep', 1e-2, 'RelTol', 1e-4, 'AbsTol', abstol);

M      = blkdiag(eye(8), zeros(6));
% options = odeset('Mass', M, 'MaxStep', 1e-3);
options = odeset('Mass', M, 'MaxStep', 1e-2, 'RelTol', 1e-4, 'AbsTol',
abstol);

[Tempo, Y] = ode15s(@Model_moments_miller, vector.time, vector.Y0,
options, vector);

vector.Y0 = Y(end,:);

results.Y(iter+1,:) = Y(end,:);

results.time(iter+1,1) = time;

t_inicial = time;

end

%% Cálculo de Parâmetros

Lmean = results.Y(end,7)/results.Y(end,6);
DesvioL = (1/results.Y(end,6)) * sqrt(results.Y(end,8) *
results.Y(end,6) - (results.Y(end,7)^2));

Lmean_vector = results.Y(:,7)./results.Y(:,6);

CV = DesvioL/Lmean;

Xcrist = (results.Y(1,1)-results.Y(end,1))/results.Y(1,1);
% Total de energia removida na batelada
TotalQR = sum(results.Y(:,14));

TotalMass = results.Y(end,6)*Kv*rho_c*V_slurry;
entropy_sum = sum(results.Y(:,9));

iii = 1;
entropy_cum = NaN*ones(length(results.Y(:,9)),1);
entropy_cum(iii) = results.Y(iii,9);
for iii = 2:length(results.Y(:,9))

    entropy_cum(iii) = entropy_cum(iii-1) + results.Y(iii,9);

end

Dissertacao.Lmean_vector = Lmean_vector;
Dissertacao.Lmean = Lmean;
Dissertacao.DesvioL = DesvioL;
Dissertacao.CV = CV;
Dissertacao.TotalMass = TotalMass;
Dissertacao.EntropySum = entropy_sum;
Dissertacao.EntropyCum = entropy_cum;
Dissertacao.TotalQR = TotalQR;

```

```

Dissertacao.Xcrist          = Xcrist;

save('results_natural')

% MODEL

function dX = Model_moments_miller(t, Y, vector)

Parameters_moments_miller

% Y(1) = C; Y(2) = T; Y(3) = mi_0;
% Y(4) = mi_1; Y(5) = mi_2; Y(6) = mi_3;
% Y(7) = mi_4; Y(8) = mi_5; Y(9) = entropy;
% Y(10) = sat; Y(11) = C_sat; Y(12) = B_0;
% Y(13) = G; Y(14) = QR;

C_sat = 0.1286 + 0.00588*Y(2) + 0.0001721*Y(2)^2;
% g solute/g solvent
DH_c = -85.75 + 92.82*Y(1) - 99.97*(Y(1)^2);
% cal/g
Cp = 0.9971 - 1.06*(Y(1)/(1 + Y(1))) + 1.007*(Y(1)/(1 + Y(1)))^2;
% cal/g °C

DG_c = -25; % DETERMINAR RELAÇÃO PARA CALCULAR ESSE VALOR

S = (Y(1) - C_sat)/C_sat;
% h = V_slurry/M_solv;
h = 1;

if S > 0
    B_0 = Kb*(S^b)*h;
    G = Kg*S^g;
else
    B_0 = 0;
    G = 0;
end

dX = NaN * ones(14,1);

dX(1) = - 3*rho_c*Kv*h*G*Y(5);
dX(2) = (-UA/(rho_slurry*V_slurry*Cp))*(Y(2)- T_cool) -
((3*rho_c*Kv*DH_c)/(rho_slurry*Cp))*G*Y(5);
dX(3) = B_0;
dX(4) = G*Y(3);
dX(5) = 2*G*Y(4);
dX(6) = 3*G*Y(5);
dX(7) = 4*G*Y(6);
dX(8) = 5*G*Y(7);
dX(9) = Y(9) - 3*rho_c*Kv*V_slurry*G*Y(5) * (-DG_c/(Y(2)));
dX(10) = Y(10) - (Y(1) - C_sat)/C_sat;
dX(11) = Y(11) - (0.1286 + 0.00588*Y(2) + 0.0001721*Y(2)^2);
dX(12) = Y(12) - B_0;
dX(13) = Y(13) - G;
dX(14) = Y(14) - (-UA)*(Y(2)- T_cool);

```

```

% Parameters

% Table 3.1 Miller Thesis (Pag 71)
b = 2.25; % dimensionless
Kb = 2.11e6; % g solvent/(cm3 min)
g = 1.5; % dimensionless
Kg = 0.15; % cm/min >>> 1.5 e3 um/min
C0 = 0.5733; % g solute/g solvent

rho_c = 2.11; % g/cm3
rho_slurry = 1; % g/cm3 % !!! ESSE VALOR NÃO FOI
DADO NA TESE
UA = 216; % cal/min °C
Kv = 1; % dimensionless
Ka = 6; % dimensionless

V_slurry = 1900; % cm3 % !!! ESSE VALOR NÃO FOI
DADO NA TESE
M_solv = 1650; % g
T0 = 35; % °C
T_cool = 28; % °C

% Initial conditions

mi_00 = 0;
mi_10 = 0;
mi_20 = 0;
mi_30 = 0;
mi_40 = 0;
mi_50 = 0;

```

## ANEXO I

De acordo com os resultados apresentados no trabalho de Miller (1993), temos as seguintes equações constitutivas para o sistema de cristalização em batelada de  $KNO_3$  por resfriamento.

- Concentração de Saturação

$$\hat{C}_{sat} = 0,1286 + 0,00588T + 0,0001721T^2 \quad (gKNO_3 / gH_2O)$$

- Entalpia de Cristalização

$$\Delta H_c = -85,75 + 92,82\hat{C} - 99,97\hat{C}^2 \quad (cal / g)$$

- Capacidade Calorífica

$$C_p = 0,9971 - 1,06 \left( \frac{\hat{C}}{1 + \hat{C}} \right) + 1,007 \left( \frac{\hat{C}}{1 + \hat{C}} \right)^2 \quad (cal / g^\circ C)$$

- Parâmetros Físicos

$$\rho_c = 2,11 g/cm^3$$

$$k_v = 1 \quad e \quad k_a = 6$$

$$UA = 216 \frac{cal}{min^\circ C}$$

- Parâmetros Cinéticos

$$k_g = 1,5 \times 10^3 \mu m/min$$

$$g = 1,5$$

$$k_b = 2,11 \times 10^6 g \text{ solvente} / (cm^3 \text{ min})$$

$$b = 2,25$$

$$C_0 = 0,5733 g \text{ soluto} / g \text{ solvente}$$

## ANEXO II

Parâmetros considerados para realizar a completa análise do nosso sistema. Tais valores foram considerados na mesma ordem de magnitude de outros sistemas de cristalização, e podem ser facilmente alterados na simulação para valores reais do processo.

Temperatura de Resfriamento: 28 °C

Temperatura Inicial da Solução: 35 °C

Volume da suspensão: 1900 cm<sup>3</sup>

Densidade da suspensão: 1 g/cm<sup>3</sup>

Massa Total de Solvente: 1650 g

Condições Iniciais para os Momentos de Distribuição:

$$\mu_{j0} = 0 \quad \text{para} \quad j = 0, 1, 2, \dots, 5$$

Energia Livre de Cristalização: - 25 cal/g (Valor arbitrário)