



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

THASSIO NÓBREGA GOMES

**MINIMIZAÇÃO ENTRÓPICA APLICADA À CRISTALIZAÇÃO DO
ÁCIDO MONOCLOROACÉTICO**

Campina Grande – Paraíba

THASSIO NÓBREGA GOMES

**MINIMIZAÇÃO ENTRÓPICA APLICADA À CRISTALIZAÇÃO DO
ÁCIDO MONOCLOROACÉTICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. João Teotônio Manzi

Campina Grande - Paraíba
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G633m Gomes, Thassio Nóbrega.
Minimização entrópica aplicada à cristalização do ácido monocloro-
acético / Thassio Nóbrega Gomes. - Campina Grande, 2012.
67f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. João Teotônio Manzi.

Referências.

1. Entropia. 2. Cristalização. 3. Ácido Monocloroacético. I.
Título.

CDU 544.322 (043)

THASSIO NÓBREGA GOMES

**MINIMIZAÇÃO ENTRÓPICA APLICADA À CRISTALIZAÇÃO DO
ÁCIDO MONOCLOROACÉTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Campina Grande,
área de Concentração: Modelagem e Simulação, como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 13 de abril de 2012.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Teotônio Manzi
Departamento de Engenharia Química
Orientador



Prof. Dr. Remildo Pereira Brito
Departamento de Engenharia Química
Examinador

Prof. Dr. Luiz Stragevitch
Departamento de Engenharia Química - UFPE
Examinador externo

Dedico aos meus familiares, em especial à minha mãe que luta incessantemente para se aperfeiçoar profissionalmente e a todos os parentes e amigos que contribuíram para esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Escrever os agradecimentos é uma tarefa muito difícil em virtude do número de pessoas que está presente em minha vida, além daquelas que contribuíram para minha formação, mas não fazem parte do meu cotidiano. Contudo, pretendo enumerar e agradecer as pessoas que se fizeram presente em toda minha trajetória.

A Deus por ter me dado condições físicas e mentais para concluir este trabalho, os momentos mais difíceis foram superados com a crença e a fé que tenho em ti.

Aos meus pais (Vânia Nóbrega Gomes e Jayr Salícios Gomes) e meus irmãos (Giselle e Jonathan), pelo carinho, amor, apoio e compreensão durante a minha formação profissional e pessoal. A decisão de continuar na luta por essas e outras conquistas estão diretamente ligadas a tudo o que vocês fizeram e fazem por mim.

A Flávia Monique, minha amada noiva que esteve ao meu lado durante esse período, ouvindo minhas ladainhas, reclamações e dividindo todos os momentos de alegria ao meu lado.

Ao Prof. Dr. João Manzi, mesmo me conhecendo há pouco tempo deu a oportunidade de desenvolver este trabalho. Por sua orientação, compreensão e seus ensinamentos, os quais contribuíram imensamente para o meu desenvolvimento profissional.

Aos amigos José Nilton e Heleno Bispo (Pai do Arthur) por terem me ajudado durante o desenvolvimento deste trabalho, como também no

desenvolvimento de outras pesquisas. Pela atenção, cuidados e paciência que tiveram comigo durante a execução deste trabalho. Obrigado por terem contribuído para realização de um sonho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, por ter me recebido de portas abertas, por toda atenção e presteza nos serviços prestados.

Aos professores do programa por todos os ensinamentos e orientações, especialmente aos professores Romildo Brito, Luiz Gonzaga e José Jailson.

A todos os companheiros do LARCA – Grupo de Sistemas Químicos, pelo convívio e disposição de tornar o nosso local de trabalho um ambiente agradável. E aos amigos e parentes que por ventura eu tenha esquecido.

RESUMO

Por definição, a cristalização é um processo no qual um produto cristalino é obtido a partir de uma solução. Tal processo tem sido frequentemente estudado por ser considerado uma operação chave na separação e purificação de produtos químicos, particularmente na química fina. Devido a sua importância no âmbito industrial, novas metodologias de análise e otimização têm sido propostas a fim de se obter maior eficiência nas operações que envolvem a cristalização. A análise clássica desta operação está fundamentada em modelos matemáticos que usam em sua essência os balanços de massa e energia, associados ao balanço populacional. Neste trabalho, a metodologia utilizada para análise do sistema de cristalização do ácido monocloroacético (MCAA) tem sido desenvolvida a partir dos balanços de massa e energia, associados ao balanço de entropia visando à determinação das condições ótimas operacionais, estabelecendo-se uma equação que expressa a taxa de produção de entropia. A partir da análise do comportamento da taxa de geração de entropia do sistema de cristalização do MCAA, particularmente no seu ponto de mínimo, foi possível determinar que o sistema opera sob as condições de mínima produção de entropia. Os resultados obtidos teoricamente apresentam uma boa concordância quando comparados com os dados experimentais, devendo-se ainda enfatizar que o uso da análise entrópica tem se mostrado simples, de fácil aplicação, requerendo reduzidos esforços computacionais.

PALAVRAS-CHAVE: Entropia. Cristalização. Ácido monocloroacético.

ABSTRACT

Crystallization is characterized as a process in which a crystalline product is obtained from a given solution. Such an operation has been frequently studied for being considered as an important key during separation and purification processes of chemical products, particularly in fine chemistry. Due its importance in the industrial field, the interests for the development of new methods of analysis and optimization, to achieve greater efficiency of operation, are essential. Once the classic analysis of this operation is based on mathematical models that use in its essence the mass balances and energy associated to the crystallization kinetic phenomena, this work has been proposed to apply a methodology of analysis to the crystallization of monochloroacetic acid (MCAA) process based on the mass and energy balances associated to the entropy balance used to determination of optimum operating conditions. The MCAA is an intermediary chemical compound employed in manufacture of a wide variety of products, such as Agrochemicals, pharmaceuticals and amphoteric surfactants. Through the analysis of the entropy generation rate behavior of the crystallization system of the MCAA, it was observed that the current operating conditions are under minimal entropy production rate, and the results obtained show a good agreement when compared with the experimental data. Such results indicate that the use of the analysis entropic methodology has been proved to be simple, easy to apply and requiring low computational effort.

KEYWORDS: Entropy. Crystallization. Monochloroacetic Acid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição da utilização do ácido monocloroacético	16
Figura 2 – Distribuição da produção de ácido monocloroacético	17
Figura 3 – Curvas de solubilidade	23
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para um sistema binário	24
Figura 5 – Ponto de Congelamento de misturas binárias	30
Figura 6 – Fluxograma do processo de produção do MCAA	33
Figura 7 – Sistema de cristalização	35
Figura 8 – Análise do sistema de cristalização do MCAA	46
Figura 9 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido	49
Figura 10 – Comportamento dinâmico da Temperatura	50
Figura 11 – Comportamento da taxa de produção de entropia	51
Figura 12 – Comportamento da taxa de produção de entropia em relação à temperatura.....	51
Figura 13 – Comportamento da taxa de produção de entropia em relação à concentração da solução	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações do ácido monocloroacético	17
Tabela 2 – Condições de operação e parâmetros do cristalizador aplicados a produção do Ácido Monocloroacético	47
Tabela 3 – Resumo das propriedades físico-químicas do MCAA	67

NOMENCLATURA

C_{pi}	Calor específico da espécie i ($J g^{-1} K^{-1}$)
F	Vazão volumétrica de saída ($L s^{-1}$)
F^e	Vazão volumétrica de entrada ($L s^{-1}$)
\tilde{H}_i	Entalpia parcial molar do componente i ($J mol^{-1}$)
\dot{H}^i	Fluxo entálpico na corrente i ($J g^{-1} s^{-1}$)
$h_{MCAA(s)}$	Entalpia específica do MCAA na corrente cristalina ($J g^{-1}$)
\dot{M}_T	Vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente líquida
\dot{M}_{MCAA}	Vazão mássica total de MCAA que sai do cristalizador na corrente líquida
\dot{M}_{MCAA}^e	Vazão mássica total que entra no cristalizador (Solução)
$\dot{M}_{MCAA(s)}$	Vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente cristalina
n_i	Número de moles da espécie i (mol)
\dot{Q}	Calor removido ($J s^{-1}$)
\tilde{S}_i	Entropia parcial molar do componente i ($J mol^{-1}$)
\dot{S}_i	Fluxo entrópico na corrente i ($J s^{-1} K^{-1}$)
$s_{MCAA(s)}$	Entropia específica do MCAA na corrente cristalina ($J g^{-1}$)
T	Temperatura do cristalizador (K)
t	Tempo (s)
T^e	Temperatura de entrada (K)
V	Volume do reator (L)
X_i	Fração mássica do componente i na saída do cristalizador
X_i^e	Fração mássica do componente i na entrada do cristalizador

LETRAS GREGAS

ΔH_c	Entalpia de Cristalização ($J g^{-1}$)
ΔG_c	Varição da energia livre de Gibbs no sistema de cristalização ($J g^{-1}$)
ΔS_c	Varição de entropia no sistema de cristalização ($J g^{-1} K^{-1}$)

$\dot{\sigma}$	Taxa de geração de entropia ($\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ρ^e	peso específico da solução na corrente de entrada (g L^{-1})
ρ	peso específico (g L^{-1})

SUBSCRITOS

<i>AA</i>	Ácido Acético
<i>c</i>	Cristalização
<i>DCAA</i>	Ácido Dicloroacético
<i>MCAA</i>	Ácido Monocloroacético
<i>TCAA</i>	Ácido Tricloroacético

SUMÁRIO

1.0. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVO GERAL	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. ANÁLISE ENTRÓPICA	19
2.2. TERMODINÂMICA DA CRISTALIZAÇÃO	22
2.2.1. SOLUBILIDADE E EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	22
2.2.2. CALOR DE CRISTALIZAÇÃO	28
2.3. ÁCIDO MONOCLOROACÉTICO (MCAA)	29
2.3.1. PROPRIEDADES FÍSICAS	29
2.3.2. PROPRIEDADES QUÍMICAS	30
2.3.3. PRODUÇÃO DE MCAA	31
3.0. FORMULAÇÃO TEÓRICA	35
3.1. BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE	35
3.2. BALANÇO DE ENERGIA	37
3.3. BALANÇO DE ENTROPIA	40
4.0. METODOLOGIA DESENVOLVIDA	46
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO	46
4.1.1. EQUAÇÕES DE BALANÇOS	48
4.2. SIMULAÇÃO	48
5.0. RESULTADOS	49
5.1. ANÁLISE DO PROCESSO	49
5.2. ANÁLISE VIA GERAÇÃO MÍNIMA DE ENTROPIA	50
6.0. CONCLUSÕES	53
7.0. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	54

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICE	58
APÊNDICE A	58
APÊNDICE B	60
APÊNDICE C	61
APÊNDICE D	63
APÊNDICE E – Resumo publicado no Thermodynamik Kolloquium – Frankfurt/2011	64
ANEXO	65

1.0. INTRODUÇÃO

A crescente competitividade industrial e as legislações ambientais vigentes cada vez mais rigorosas têm estimulado o estudo e a pesquisa de novas tecnologias visando obter processos mais eficientes e ambientalmente benignos.

A cristalização é um método clássico de separação e purificação empregado na produção de uma ampla variedade de produtos químicos, particularmente na química fina, por conseguinte, o desenvolvimento de novas metodologias de análise, otimização e controle do processo de cristalização tem sido objeto de pesquisas visando obter maior eficiência dessa operação.

A análise clássica da cristalização industrial tem bases científicas bem estabelecidas, fundamentadas em modelos matemáticos que usam em sua essência os balanços de massa e energia associados ao balanço populacional. Os modelos desenvolvidos pela metodologia citada representam bem o sistema de cristalização, sendo empregadas por diversos pesquisadores a fim de estabelecer as condições ótimas de operações.

O método de análise do sistema de cristalização empregado neste trabalho conhecido como minimização da taxa de geração de entropia tem sido usado na análise e otimização de processos, a qual combina os princípios básicos da termodinâmica, transferência de calor e mecânica dos fluidos [1].

Nos últimos anos houve um avanço significativo nos estudos referentes à geração de entropia e como estratégia de otimização, este procedimento faz uso dos balanços de massa e energia associados ao balanço de entropia e outras funções termodinâmicas, mostrando-se singularmente promissor de acordo com a literatura específica ([1], [5], [18], [10], [9] e [2]).

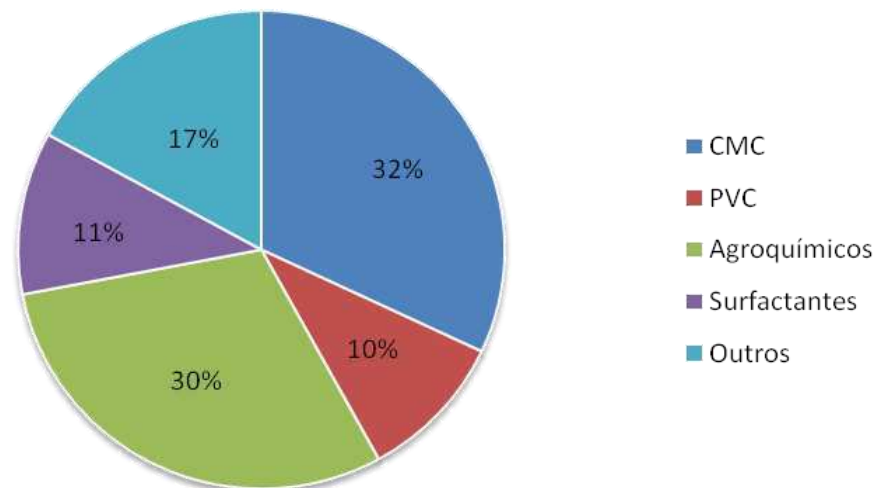
A metodologia baseada na minimização da taxa de geração de entropia tem sido aplicada para determinar as condições ótimas de operação de reatores químicos perfeitamente agitados (CSTR), trocadores de calor e reatores de fluxo do tipo PFR ([13] e [29]). Os resultados apresentados revelam novas condições de operação para os sistemas sujeito à mínima taxa de geração de entropia. Resultados recentes apresentado por Manzi et al.(2009) extraídos de um processo de produção de propileno glicol têm evidenciado o potencial dessa ferramenta

analítica, salientando-se a flexibilidade e facilidade de sua utilização aplicada a sistemas reativos.

O presente trabalho trata da análise e otimização do sistema de cristalização do ácido monocloroacético (MCAA) utilizando a metodologia de minimização da taxa de produção de entropia via modelagem fenomenológica de balanço diferencial de massa e energia associado ao balanço de entropia, visando determinar as condições ótimas de operação para este sistema.

O MCAA (ClCH_2COOH) designado normalmente como intermediário é empregado na síntese de diversos produtos utilizados na indústria química, tais como: agroquímicos, produtos farmacêuticos, anestésicos, tranquilizantes, e anfotéricos surfactantes (agentes de limpeza utilizados em xampus), etc. A produção global de MCAA excede 600.000 toneladas por ano, cuja principal aplicação industrial é a produção de carboximetilcelulose, seguido por agroquímicos, sendo ainda empregado na produção de diversos produtos [3]. O percentual das principais aplicações industriais do ácido monocloroacético pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Distribuição da utilização do ácido monocloroacético

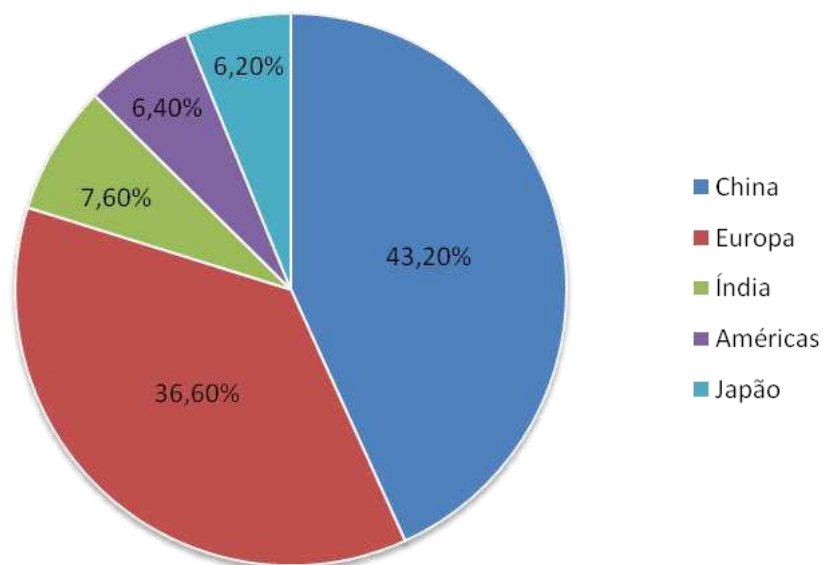


Os principais produtos obtidos a partir deste intermediário são mostrados na Tabela 1, podendo destacar o 2,4 – D, Cloreto de cloroacetila, carboximetil celulose e o diclofenaco de sódio.

Tabela 1 – Aplicações do ácido monocloroacético

Agroquímicos	Farmacêuticos	Produtos Químicos Orgânicos
2,4 – D	Ibuprofen (Brufen)	Ácido tioglicólico
Dimetoato	Diclofenaco de Sódio	Ácido Cianoacético
Cloreto de cloroacetila	Cafeína	Carboximetil celulose
Cloreto de Tricloroacetila	Vitaminas	Carboximetilcelulose de sódio
Metilclorofenoxiacético	Metol	Carboximetilamido
	Adrenalina	Metil Monocloroacetato
		Ácido Fenilacético

Os países produtores do ácido monocloroacético se concentram principalmente entre a Ásia e Europa, tendo como principal produtor deste intermediário é a China com o montante de 43,2% da produção global [3]. A Figura 2 ilustra a distribuição mundial da produção de ácido monocloroacético.

Figura 2 – Distribuição da produção de ácido monocloroacético

A China, além de ser o maior produtor, é o maior consumidor de MCAA, cerca de 400.000 toneladas por ano, no qual 120.000 são aplicados em agroquímicos e 30.000 toneladas em produtos farmacêuticos. No Brasil, não existe nenhuma planta para produção do MCAA, sendo importadas anualmente 2.500 toneladas (dados SECEX, 2008). Vale ressaltar que o Brasil importa aproximadamente 6.000 toneladas de carboximetilcelulose, um dos principais produtos derivado do MCAA e empregado como espessante.

1.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um modelo matemático visando à análise e otimização do processo de cristalização do MCAA, aplicando a metodologia conhecida como minimização da taxa de produção de entropia.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver a modelagem fenomenológica via balanço diferencial de massa e energia associado ao balanço de entropia aplicado à cristalização do MCAA.
- Simular os modelos desenvolvidos em ambiente MatLab.
- Determinar as condições ótimas de operação do processo de cristalização do ácido monocloroacético via minimização da taxa de geração de entropia.
- Comparar os resultados obtidos através da minimização entrópica com outras estratégias clássicas de otimização aplicada à produção do MCAA.

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ANÁLISE ENTRÓPICA

O conceito de entropia teve sua gênese a partir dos trabalhos realizados por Sadi Carnot, os quais tiveram continuidade com Clayperon, Kelvin e Clausius. O primeiro fez a representação gráfica do ciclo de Carnot, o segundo desenvolveu a idéia de uma escala de temperatura termodinâmica e, Clausius teve o mérito de eliminar o triplo pressuposto da indestrutibilidade de calor, de determinar a expressão correta da eficiência do ciclo de Carnot e introduzir na termodinâmica o conceito de entropia [5].

Desde que foi introduzida pela primeira vez por Clausius em meados do século XIX, a função denominada de entropia foi recebida com certa desconfiança, entretanto, não só acabou ocupando um lugar de destaque na termodinâmica, como também, passou a ser aplicada a partir da metade do século XX em diversas áreas do conhecimento, tais como teoria da informação, economia e teoria da evolução.

Na origem deste movimento, estiveram os trabalhos de Shannon (1948), que introduziu um conceito de entropia em teoria da informação e uma medida para quantificá-la, além dos trabalhos de Jaynes (1957) e Kullback (1959), que propuseram princípios de otimização da entropia segundo formulações distintas. Outros pesquisadores como Lorentz, Planck e Einstein estiveram envolvidos na formulação de princípios físicos baseados nas leis da termodinâmica. Contudo, a base para análise da geração de entropia foi desenvolvida a partir dos trabalhos realizados por Ilya Prigogine que contribuiu para o desenvolvimento da termodinâmica e de métodos de compreensão dos processos termodinâmicos irreversíveis.

Uma vez que a primeira lei da termodinâmica não estabelece nenhuma restrição acerca da direção do fluxo calor, estabelecendo um balanço substancialmente completo de energia, recai sobre a segunda lei o estabelecimento das diretrizes e condições da ocorrência e fluxo de calor. Desde que a entropia é uma propriedade de estado, esta fornece uma medida quantitativa que descreve a tendência da energia fluir em uma determinada direção, bem como podendo ser usada para a análise do estado de equilíbrio. Sendo assim, a aplicação de uma metodologia que utiliza em sua essência os balanços de massa e energia

associados ao balanço de entropia pode ser considerada uma boa estratégia para análise de processos.

A metodologia conhecida por “Minimização da taxa de geração de entropia”, consiste basicamente de um método analítico, usando-se para tanto a modelagem e otimização de funções termodinâmicas aplicadas a equipamentos ou sistemas reais. Segundo Bejan (1996), este método ganhou destaque na engenharia a partir de 1970, com notáveis aplicações na criogenia, operações de transferência de calor, conversão de energia solar e educação, e tem experimentado um crescimento substancial durante os anos 1980 e 1990.

Em 1996, Bejan publicou um artigo intitulado “Entropy Generation Minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes”. Neste artigo os modelos utilizados combinam os conceitos básicos da termodinâmica, transferência de calor e mecânica dos fluidos, sendo estes aplicados na otimização de equipamentos e processos industriais.

Kjelstrup *et al.* apresentaram um procedimento matemático para a determinação da distribuição da força motriz em um reator químico que tenha o mínimo de trabalho perdido para uma dada taxa de produção. Utilizando procedimentos baseados no princípio de “equipartition of forces” e na análise gráfica, os autores mapearam os pontos onde a distribuição das forças diretoras apresenta a mínima produção de entropia.

Johannessen *et al.*, mostraram que a produção de entropia em um trocador de calor é mínima quando a produção de entropia local é constante em todas as partes do sistema. Em 2004, apresentaram uma maneira de minimizar a taxa de produção de entropia em reatores de fluxo do tipo PFR usando a teoria de controle ótimo.

Em 2003, Mahmud analisou o mecanismo de geração de entropia em configurações básicas encontradas na transferência de calor por convecção, onde foram estudados diversos problemas envolvendo a transferência de calor por convecção, identificando, dessa forma, a origem da produção de entropia e sua distribuição através dos fluxos de fluidos.

Nummedal e colaboradores desenvolveram método que minimiza a taxa de produção de entropia aplicada a um reator tubular para produção de amônia. Baseado neste método foi possível determinar as condições operacionais que são compatíveis com a mínima perda exergética, ou seja, a mínima taxa de produção

total de entropia do sistema. Entretanto, os resultados obtidos por este e pelos métodos anteriores são tão complexos, o que certamente tem dificultado e inviabilizado a aplicação prática das metodologias citadas.

Manzi e Carrazzoni (2008) estudaram um reator do tipo CSTR, onde uma reação irreversível, exotérmica e de primeira ordem ocorre. Utilizando as equações do balanço de massa, energia e entropia, os autores obtiveram uma equação que descreve a taxa de geração de entropia do sistema. Esta equação foi utilizada para obter uma relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura da reação, podendo assim determinar a temperatura ótima de operação para a qual a taxa de produção de entropia do sistema é mínima. Em 2009, Manzi *et. al.*, aplicaram o método de minimização da taxa de produção de entropia à produção de propileno glicol, tendo sido observado que uma mínima taxa de produção de entropia pode ser obtida para uma determinada relação entre as temperaturas de entrada e de reação considerando o tempo de residência no reator. Dessa forma, novas condições operacionais para o processo de produção do propileno glicol foram estabelecidas, para os quais houve aumento significativo na taxa de conversão da reação quando operado sob mínima produção de entropia.

Uma vez que os trabalhos mencionados representam uma significativa contribuição aos métodos de análise e otimização de sistemas, a aplicação dessa metodologia a outros processos tem se tornado interessante e recomendável a fim de que um possível ajuste na relação custo/benefício possa ser alcançado. Sendo assim, neste trabalho é proposta a análise da taxa de geração de entropia para o processo de cristalização do ácido monocloroacético.

2.2. TERMODINÂMICA DA CRISTALIZAÇÃO

Entre as várias conceituações para o processo de cristalização, consideraremos um conceito simples, contudo, não o mais simples, no qual um produto cristalino é obtido a partir de uma solução. Os registros na literatura indicam que esta operação é utilizada desde o início da civilização na produção de sal e açúcar. Contudo, estudos sistemáticos referentes a esta operação unitária surgiram após 1920, passando a fazer parte como operação unitária na engenharia química a partir da década de 60, sendo reconhecida como um campo de alta complexidade com inclusão da modelagem matemática para análise e projeto de cristalizadores envolvendo o balanço populacional [14].

A cristalização industrial tem merecido cada vez mais atenção pelo fato ser uma operação fundamental utilizada na separação e purificação de diversos produtos. Os estudos inerentes a esta operação são de capital importância, e visam obter maior eficácia e maior rentabilidade econômica do processo. As bases sob as quais estão estabelecidas são diretamente vinculadas aos aspectos termodinâmicos que fornecem as condições necessárias para que esta ocorra, além de serem essenciais para análise do processo. Tais bases envolvem o equilíbrio sólido-líquido, a solubilidade e a consequente supersaturação e o calor de cristalização.

Dados do equilíbrio de fases são de fundamental importância, pois indicam a composição das fases a serem formadas. Outros parâmetros da cristalização também são importantes, tais como, taxa de nucleação, crescimento tamanho e distribuição dos cristais. Contudo, na análise do processo de cristalização do ácido monocloroacético estes parâmetros não foram considerados, haja vista que a forma e o tamanho dos cristais não são aspectos relevantes na cristalização do MCAA, pois, sendo um produto considerado um intermediário e usado na síntese de outros produtos, tais critérios não são preponderantes na dinâmica comercial.

2.2.1. SOLUBILIDADE E EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

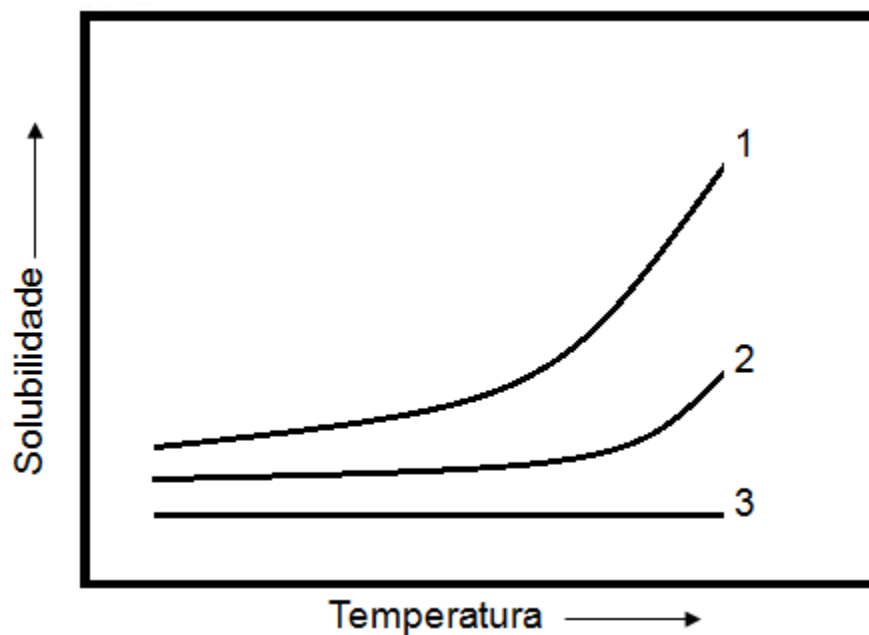
Por definição, a solubilidade de um soluto é a quantidade máxima desse soluto que pode ser dissolvida no solvente. Em geral, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, todavia, existem alguns sistemas em que a concentração

na saturação permanece aproximadamente constante ou diminui com o aumento da temperatura [15].

Do ponto de vista físico-químico, uma solução é dita saturada quando está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida de seu soluto a uma temperatura específica [16]. Existe, entretanto, certa condição na qual a solução contém mais soluto dissolvido do que aquele determinado pela concentração de equilíbrio, neste caso a solução é dita estar supersaturada.

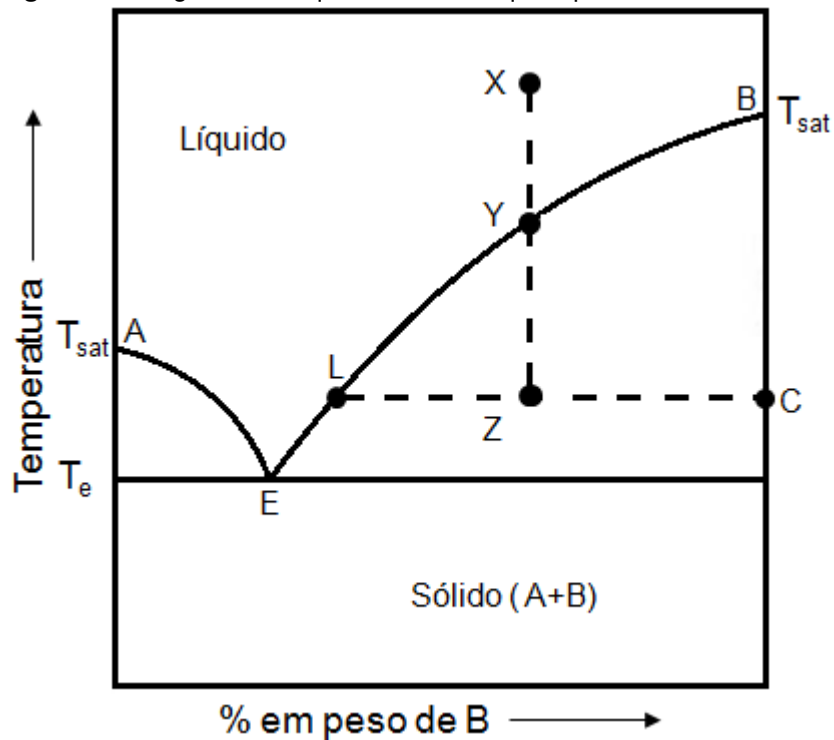
Os processos de cristalização estão fundamentados no equilíbrio sólido-líquido (ESL), cuja escolha do processo apropriado baseia-se no diagrama de fases, ilustrado através de gráficos que relacionam a solubilidade de uma substância em função da temperatura. A Figura 3 ilustra a solubilidade de três substâncias genéricas em um determinado solvente, o método de cristalização pode ser escolhido com base na curva de solubilidade e no diagrama de fases. Quando a solubilidade é fortemente dependente da temperatura (curva 1) o resfriamento é utilizado, no caso 2 o método mais adequado é resfriamento adiabático devido à dependência moderada da solubilidade em relação à temperatura, quando a dependência é negativa a evaporação isotérmica é apropriada [17].

Figura 3 – Curvas de solubilidade



O equilíbrio de fases para um sistema binário depende da temperatura, concentração e pressão, no qual a dependência da pressão pode ser negligenciada. As variáveis relevantes do sistema como temperatura e concentração podem ser relacionados em um plano bi-dimensional, conforme mostra a Figura 4. A construção desses diagramas é de grande importância para tal processo, uma vez que, através dele, obtêm-se os limites de solubilidade entre os sais envolvidos e as condições de precipitação ou separação.

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para um sistema binário



A Figura 4 ilustra o diagrama de equilíbrio sólido-líquido para uma mistura binária, onde A e B representam a temperatura de cristalização dos respectivos componentes puros. As curvas AE e EB representam a temperatura de cristalização de todas as misturas dos componentes A e B. Acima dessas curvas todas as misturas de A e B existem apenas na fase líquida. Caso uma mistura X seja resfriada até o ponto Z, os cristais C serão do componente B puro e o líquido L é uma mistura de A e B. A razão mássica da fase sólida para fase líquida (solução residual) a uma temperatura Z é dada pela razão entre os comprimentos LZ e CZ. Esta relação é conhecida como regra da alavanca ou regra de mistura [16].

A Equação da solubilidade de sólidos em líquido descrita por (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001) que tem como o componente anidro puro na temperatura e pressão do sistema no estado padrão, pode ser expressa por:

$$\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} = \frac{\Delta H_{Sol}}{RT^2(1 + K)} \quad (1)$$

a qual pode ser obtida segundo o desenvolvimento abaixo:

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \quad (2)$$

onde \hat{a}_i é a atividade do componente i puro, γ_i seu coeficiente de atividade e x_i sua fração molar na solução.

Sendo assim, temos:

$$\ln(\hat{a}_i) = \ln \gamma_i + \ln x_i \quad (3)$$

A derivada da Equação (3) com relação à temperatura resulta em:

$$\frac{\partial \ln(\hat{a}_i)}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} + \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \quad (4)$$

Sabendo-se que,

$$\gamma_i = f(x_i(T); T)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \quad (5)$$

Então,

$$\frac{\partial \ln(\hat{a}_i)}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} + \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \quad (6)$$

A equação (6) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial \ln(\hat{a}_i)}{\partial T} = \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right) \quad (7)$$

ou ainda,

$$\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} = \frac{\frac{\partial \ln(\hat{a}_i)}{\partial T}}{\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right)} \quad (8)$$

Considerando $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right) = K$ e uma vez que o termo $\left(\frac{\partial \ln(\hat{a}_i)}{\partial T} \right)$ da Equação (8) pode ser expresso por:

$$\frac{\partial \ln(\hat{a}_i)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i - G_i^0}{RT} \right) = \frac{\Delta H_{Sol}}{RT^2} \quad (9)$$

A Equação (8) pode ser reformulada como:

$$\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} = \frac{\Delta H_{Sol}}{RT^2(1 + K)} \quad (10)$$

Admitindo que K é independente da temperatura para soluções concentradas de eletrólitos e que ΔH_{Sol} é uma função linear da temperatura em um intervalo suficientemente grande dado por:

$$\Delta H_{Sol} = K_1 + K_2 T \quad (11)$$

Pode-se integrar a Equação (10), obtendo-se:

$$\log(x_i) = \frac{-K_1}{2,303R(1 + K)T} + \frac{K_2 \log T}{(1 + K)R} + K_3 \quad (12)$$

ou ainda,

$$\log(x_i) = A + \frac{B}{T} + C \log T \quad (13)$$

Os parâmetros A, B e C são obtidos por regressão multilinear, sendo estes encontrados para uma série de compostos inorgânicos em (NÝLVT, 1985).

Uma ampla gama de modelos são usados para representar o comportamento de misturas não-ideais, notadamente correções da idealidade através de propriedades de misturas e de excesso. Alguns destes modelos podem ser encontrados em (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Os principais modelos usados para determinar o coeficiente de atividade são a Equação de van Laar, Equação de Margules, Equação de Wilson, a Equação Non Random Two Liquid (NRTL) e a Equação UNIQUAC.

Recentemente a Equação de Wilson foi empregada por (DAVISON E SUN, 2011) para calcular o coeficiente de atividade para mistura de sais de nitratos. A Equação de Wilson foi escolhida porque contém apenas dois parâmetros binários ajustáveis (Λ_{12} e Λ_{21}), podendo ser facilmente adaptável a misturas multicomponentes sendo assim escrita:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (14)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (15)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (16)$$

No qual γ_i corresponde ao coeficiente de atividade do componente i , x_i é a fração molar, e (Λ_{ij} ; Λ_{ji}) são definidos como coeficientes de interação dos pares ($i - j$) e ($j - i$). Os coeficientes de interação binária representam a afinidade relativa de moléculas diferentes e pode ser definida em função do volume molar, v , e da energia de interação em pares, λ :

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (17)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\lambda_{ji}-\lambda_{jj}}{RT}\right) \quad (18)$$

As diferenças entre os coeficientes de interação energética, num sentido estrito, devem ser consideradas dependentes da temperatura, mas em muitos casos esta dependência pode ser desconsiderada sem a introdução de erros significativos. Se essas diferenças são consideradas independentes da temperatura, em pequenos intervalos, a equação de Wilson proporciona não apenas uma expressão para os coeficientes de atividade em função da composição, mas também uma estimativa da variação dos coeficientes de atividade com a temperatura.

2.2.2. CALOR DE CRISTALIZAÇÃO

A variação de entalpia que resulta da cristalização de um componente da solução é chamada de calor de cristalização. O calor de cristalização é normalmente assumido ser da mesma magnitude, mas de sinal oposto, do calor de solução, numa concentração próxima da saturação. Isto não é exatamente correto, já que a solução supersaturada a partir do qual a cristalização ocorre tem uma maior concentração do que uma solução saturada, no entanto, tem sido observado que o erro pode ser considerado pequeno [21].

2.3. ÁCIDO MONOCLOROACÉTICO (MCAA)

Os ácidos cloroacético constituem uma família de ácidos fundamentais em síntese orgânica devido à facilidade de substituição dos átomos de cloro presente em sua estrutura. Dentre os ácidos desta família, o ácido monocloroacético (ácido cloroacético, ácido 2-cloroetanóico), e os seus sais de sódio, são os mais importantes industrial e economicamente dos produtos da cloração do ácido acético. A característica mais marcante deste composto é a reatividade bifuncional, ou seja, ambas as extremidades da molécula (ácido-cloro) poderão reagir com outros compostos. Este ácido não ocorre na natureza e foi descoberto por Leblanc em 1841, como um produto da cloração do ácido acético.

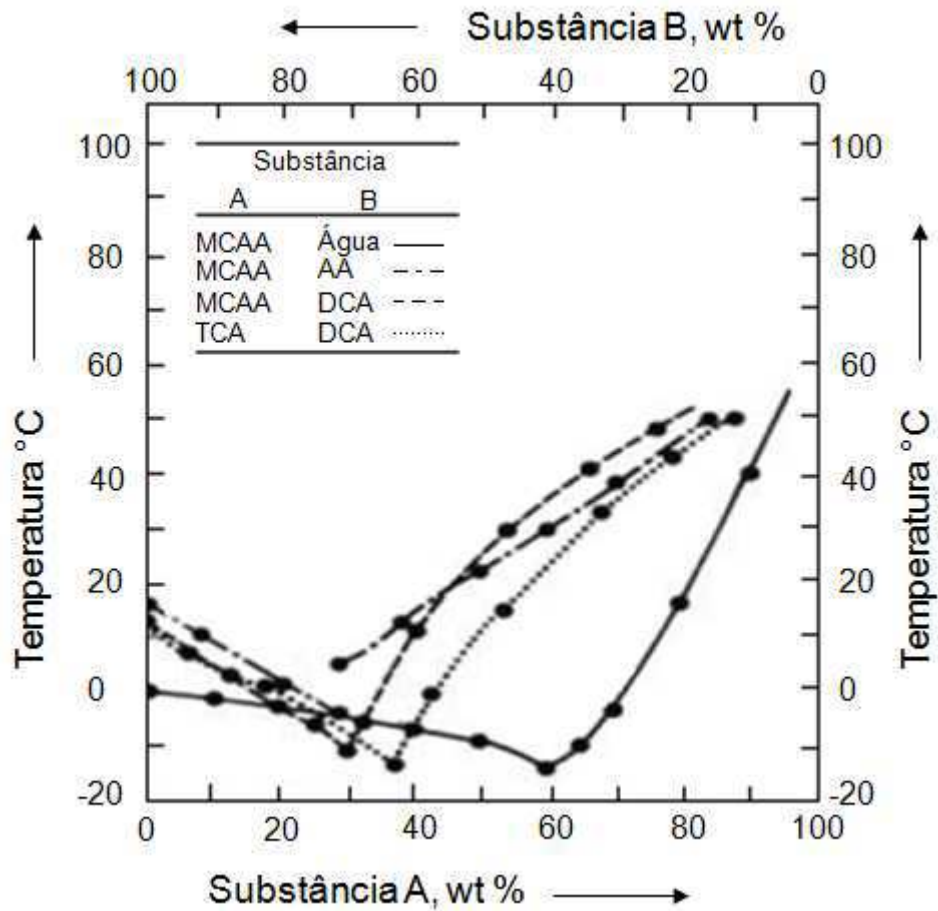
Em 1857, foi sintetizado por Hoffmann, utilizando a luz solar para iniciar a reação. A descoberta de alguns catalisadores da reação, tais como fósforo, iodo, enxofre, ou anidrido acético seguida rapidamente do desenvolvimento de novos processos industriais, baseados na cloração do ácido acético e, mais tarde, a hidrólise ácida do tricloroetileno, resultando na ampliação da comercialização deste ácido [22].

2.3.1. PROPRIEDADES FÍSICAS

Na sua forma pura e à temperatura ambiente o MCAA é um sólido cristalino, branco ou incolor, higroscópico, de massa molar 94,5 g/mol, existindo na forma estrutural α -, β -, γ -, e também possivelmente δ -. Dentre estes, a forma mais estável e importante industrialmente é a forma α . O MCAA tem excelente solubilidade em água e boa solubilidade em metanol, acetona, éter etílico e etanol, sendo apenas moderadamente solúvel em hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados. Os dados típicos referentes às propriedades físicas do ácido monocloroacético são mostrados na Tabela 3 do ANEXO C.

A Figura 5 mostra o ponto de congelamento de várias misturas binárias de ácidos cloroacéticos, tais como: Ácido monocloroacético (MCAA) e água; Ácido acético (AA) e Ácido monocloroacético (MCAA); Ácido monocloroacético (MCAA) e Ácido dicloroacético (DCA); Ácido monocloroacético (MCAA) e Ácido tricloroacético (TCA).

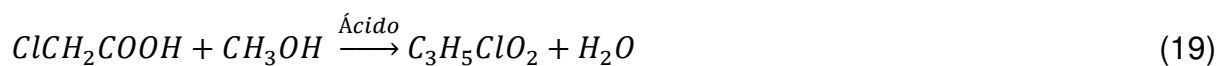
Figura 5 – Ponto de Congelamento de misturas binárias



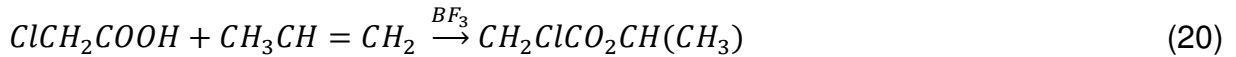
2.3.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

A alta reatividade do grupo carboxílico e a fácil substituição do átomo α -Cl estão diretamente relacionadas com sua utilização em síntese orgânica como ácido e como intermediário de um derivado ácido (por exemplo, sais, éster, amida, hidrazida, etc.). Algumas principais aplicações industriais do MCAA são mostradas seguir.

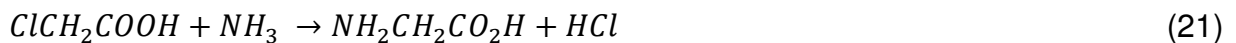
Conforme mostrado na Equação (19), o ácido monocloroacético reage com um álcool (metanol) na presença de um ácido para produzir o metil cloroacetato. A reação do MCAA com alcoóis são importantes industrialmente.



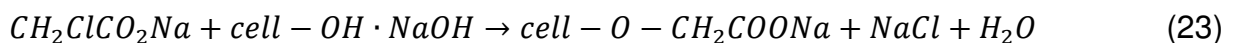
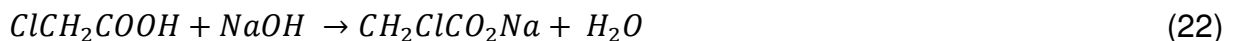
Na presença de um catalisador adequado, o MCAA vai reagir através de uma dupla ligação para dar o éster correspondente. O MCAA reage com propileno para produzir iso-propil cloroacetato. Conforme mostrado na Equação (20):



As reações do MCAA com amônia têm como principal produto o ácido aminoacético (glicina), ou dependendo das condições da reação produz o ácido nitrilotriacético. Se metil cloroacetato reage com amônia à baixa temperatura é obtido a cloroacetamida. Na Equação (21), o α -Cloro reage com a amônia para a produção de glicina.



A principal aplicação do MCAA é na síntese da carboximetilcelulose (CMC), este pode ser produzido a partir da reação de álcali celulose com cloroacetato de sódio ou com ácido cloroacético, que reage in situ com hidróxido de sódio para formar o sal. Estas reações são descritas a seguir:

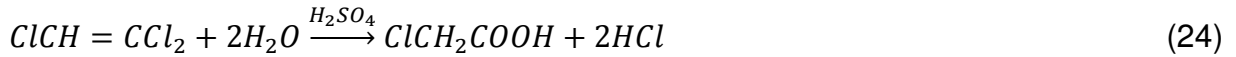


Outra aplicação do ácido monocloroacético é a produção de herbicidas. O MCAA é convertido para cloroacetato de sódio e, em seguida, reage com 2,4 - diclorofenil para produzir o ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D).

2.3.3. PRODUÇÃO DE MCAA

Diversas rotas de produção de MCAA têm sido propostas e patenteadas para a produção do ácido cloroacético [23]. Entretanto, os dois métodos mais empregados nas indústrias são: a hidrólise de tricloroetileno catalisado com ácido sulfúrico e a cloração do ácido acético com uso de catalisadores adequados, por

exemplo, anidrido acético. De maneira geral as reações para produção do MCAA estão descritas a seguir:



- Hidrólise do tricloroetileno

Conforme observado na Equação (24), a reação é processada com a utilização do ácido sulfúrico como catalisador. Quantidades iguais de tricloroetileno e ácido sulfúrico reagem a uma temperatura de 130 a 140 °C em um processo contínuo de modo que, com a conversão do tricloroetileno, a mistura resultante da reação contenha cerca de 50% de ácido monocloroacético [22]. A mistura resultante da reação é destilada a vácuo para obter ácido monocloroacético puro. Durante este processo os vapores são lavados com água, que é devolvido ao ácido sulfúrico como um diluente. O gás cloreto de hidrogênio resultante é lavado com tricloroetileno novo e depois purificado por congelamento e absorção de água. Para cada 1000 kg de produto acabado 700-750 kg de gás é produzido como subproduto.

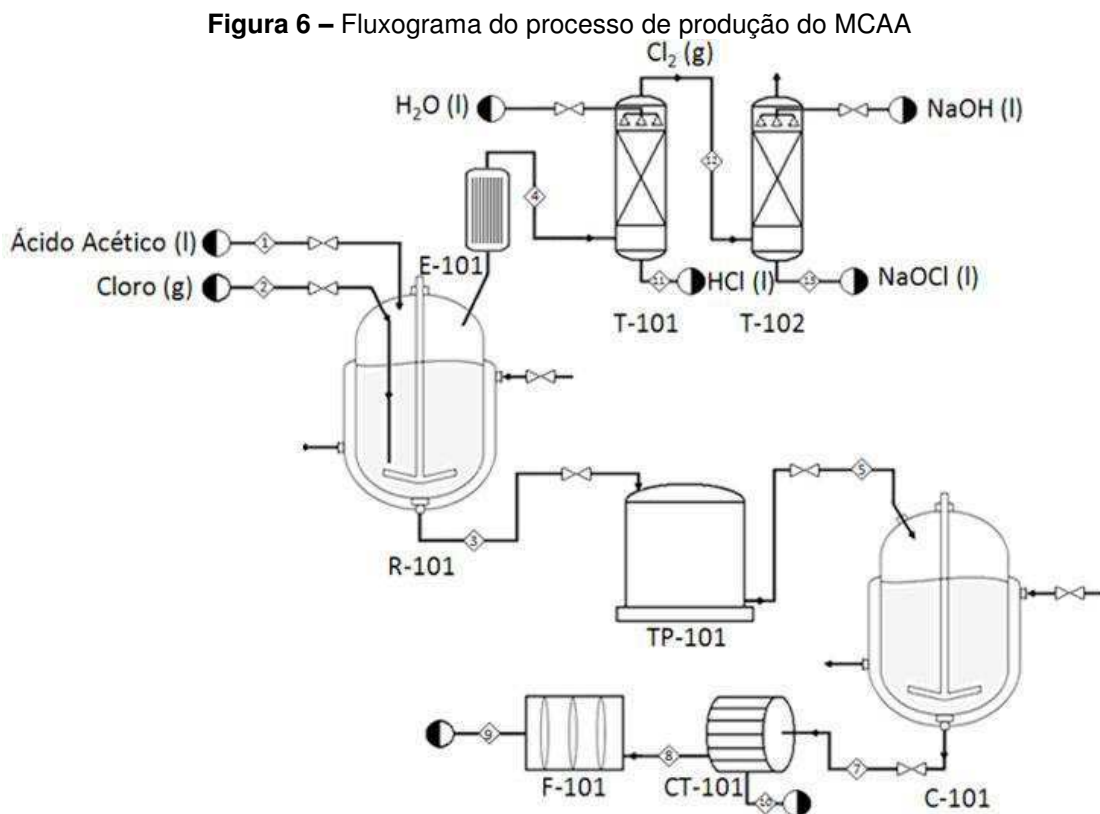
O método do tricloroetileno produz ácido cloroacético altamente puro, livre de ácidos dicloroacético e tricloroacético. O processo de purificação consiste em separação de tricloroetileno, ácido sulfúrico e água. Apesar da pureza do ácido cloroacético formado, este método tem caído em desuso devido ao alto custo do tricloroetileno e da grande quantidade de *HCl* produzido. No entanto, ainda hoje tem sido usado em escala industrial em vários países como Espanha, Romênia, Iugoslávia, Japão, Alemanha e etc [22].

- Cloração de ácido acético

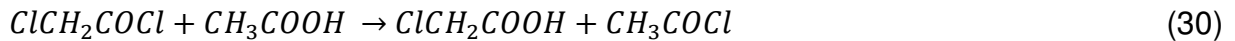
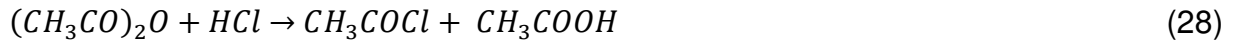
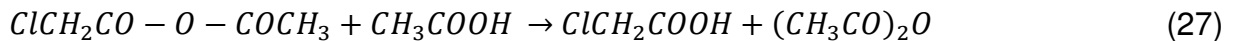
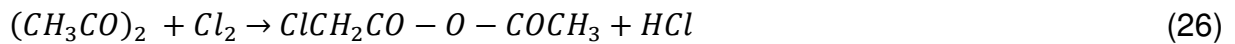
A conversão do ácido acético em ácido cloroacético com alta seletividade é alcançada mediante o uso de catalisadores, tais como, ácido sulfúrico, dicloreto de enxofre, pentacloreto de fósforo, tricloreto de fósforo. No entanto, a utilização desses

catalisadores implica em procedimentos onerosos para separar o produto final da reação. A cloração catalítica do ácido acético na presença do anidrido acético tem sido utilizada, sendo este considerado a rota mais segura e economicamente viável para produção de MCAA.

O processo ilustrado na Figura 6 é realizado em um reator semi-contínuo, onde uma carga de ácido acético é alimentada previamente, sendo então procedida a cloração de forma contínua até alcançar o grau de conversão adequado. Durante o processo de cloração, o gás cloro juntamente com vapores de HCl e cloreto de acetila são forçados a circular em um condensador, visando o reciclo do cloreto de acetila, veículo do catalisador monoclorocloreto de acetila. A corrente de gás cloro e de vapor de HCl são então enviadas para um sistema de abatimento (coluna de recheio), para conversão em ácido clorídrico e hipoclorito de sódio.



Diversas reações ocorrem no interior do reator, o mecanismo de reação da produção de ácido monocloroacético utilizando o anidrido acético como catalisador é mostrado a seguir:



O produto resultante da reação é uma solução contendo 68 % de MCAA, 28 % ácido acético, 3 % de subprodutos, tais como, ácido dicloroacético e 1 % de H_2SO_4 .

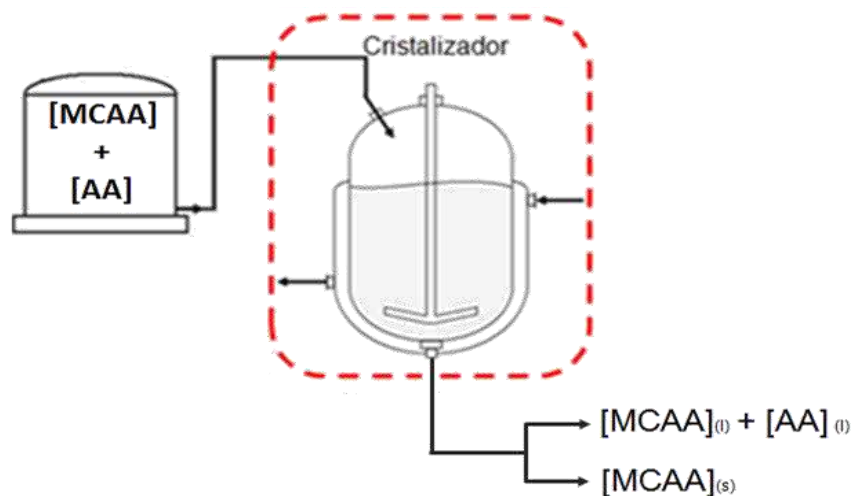
O processo de separação do MCAA da solução resultante da reação é realizado pela cristalização do MCAA, cujo cristalizador é continuamente alimentado pela solução de MCAA 68 %, sendo, em seguida, enviada a uma centrífuga para separação do licor mãe. O produto obtido possui no máximo 97% de MCAA, vale ressaltar que a pureza do produto final exigido pelo mercado consumidor deve estar entre 98 % e 99 %. Para alcançar tal pureza é necessário que a torta resultante seja lavada por um solvente apropriado, como cloreto de metileno, resultando em um produto final com 98,5 % a 99% de pureza. Finalmente, os cristais de alta pureza são submetidos a um processo de escamação, visando à redução da área superficial e conseqüentemente a manutenção de baixos teores de umidade e evidentemente baixo custo no transporte.

O ácido monocloroacético é classificado como uma substância perigosa. Por ser altamente tóxico e corrosivo o MCAA pode ser transportado na forma fundida em caminhões tanque revestidos de titânio, em solução aquosa a 80% (em carros tanque revestidos de aço inoxidável, e ainda, na forma de cristais embalados em sacos multicamadas ou em sacos de polietileno. Sendo a forma cristalina mais vantajosa devido à segurança, facilidade de armazenagem e transporte, implicando em uma redução de custo.

3.0. FORMULAÇÃO TEÓRICA

Seja o sistema de cristalização do ácido monocloroacético representado na Figura 7, no qual uma solução que consiste basicamente 68% de MCAA em peso de ácido acético (AA) é alimentada ao cristalizador, tendo como resultante uma fase líquida, uma solução de MCAA a aproximadamente 40% em peso e uma fase sólida composta de cristais de MCAA.

Figura 7 – Sistema de cristalização



Em relação ao desenvolvimento dos balanços de massa e energia, são mostradas a seguir as equações que descrevem tais balanços referentes à Figura 7.

3.1. BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE

As equações que representam o balanço global total e o balanço total para o MCAA podem ser dadas por:

- **Balanço Global Total**

$$\dot{M}_T^e = \dot{M}_T + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \quad (31)$$

onde \dot{M}_T^e denota a vazão mássica total que entra no cristalizador, \dot{M}_T a vazão mássica total que sai do cristalizador (solução) e $\dot{M}_{MCAA(s)}^s$ denota a vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente cristalina.

- **Balço Total para o MCAA**

$$\dot{M}_{MCAA}^e = \dot{M}_{MCAA} + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \quad (32)$$

onde \dot{M}_{MCAA}^e denota a vazão mássica de MCAA que entra no cristalizador (solução), \dot{M}_{MCAA} a vazão mássica de MCAA que sai do cristalizador (solução) e $\dot{M}_{MCAA(s)}^s$ denota a vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente cristalina.

Com o objetivo de determinar a vazão mássica total que sai do cristalizador na corrente líquida e a vazão mássica total que sai da corrente sólida (cristais), o sistema de equação abaixo obtido a partir dos balanços globais pode ser tratado, resultando:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{M}_T^e = \dot{M}_T + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \\ \dot{M}_T^e X_{MCAA}^e = \dot{M}_T X_{MCAA} + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \end{array} \right. \quad (33)$$

$$\dot{M}_T^e X_{MCAA}^e = \dot{M}_T X_{MCAA} + \dot{M}_{MCAA(s)}^s \quad (34)$$

$$\dot{M}_{MCAA(s)}^s = \dot{M}_T^e - \dot{M}_T \quad (35)$$

Substituindo a Equação (35) na Equação (34):

$$\dot{M}_T = \frac{\dot{M}_T^e (1 - X_{MCAA}^e)}{1 - X_{MCAA}} \quad (36)$$

A introdução da Equação (36) na Equação (35), resulta em:

$$\dot{M}_{MCAA(s)}^s = \dot{M}_T^e - \frac{\dot{M}_T^e (1 - X_{MCAA}^e)}{1 - X_{MCAA}} = \dot{M}_T^e \left[1 - \left(\frac{1 - X_{MCAA}^e}{1 - X_{MCAA}} \right) \right] \quad (37)$$

Ou ainda,

$$\dot{M}_{MCAA(s)}^s = \dot{M}_T^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (38)$$

Haja vista a não ocorrência de reações no cristalizador e que a corrente de entrada é composta apenas pelo ácido acético (AA) e ácido monocloroacético (MCAA), os balanços diferenciais de massa relativos aos compostos mencionados com o auxílio das expressões acima, podem ser estabelecidos de acordo com as equações apresentadas a seguir:

$$PM_{MCAA} \left(\frac{dn_{MCAA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{MCAA}^e - F \rho X_{MCAA} - F^e \rho^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (39)$$

$$PM_{AA} \left(\frac{dn_{AA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{AA}^e - F \rho X_{AA} \quad (40)$$

3.2. BALANÇO DE ENERGIA

Considerando o fornecimento temporal de entalpia total pela alimentação e também pelo fluxo total de saída, temos:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_{T_e}^e - \dot{H}_T^{s(l)} - \dot{H}_T^{sMCAA(s)} - \dot{Q} \quad (41)$$

onde \dot{H}^i representa o fluxo entálpico da corrente i .

Os fluxos entálpicos de entrada e saída do cristalizador são dados por:

$$\dot{H}_T^e = F^e C_{MCAA}^e \tilde{H}_{MCAA} + F^e C_{AA}^e \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) \quad (42)$$

$$\dot{H}_T^{s(l)} = F C_{MCAA} \tilde{H}_{MCAA} + F C_{AA} \tilde{H}_{AA} \quad (43)$$

$$\dot{H}_T^{sMCAA(s)} = F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (44)$$

Substituindo os termos anteriormente mencionados na Equação (41), resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & F^e C_{MCAA}^e \tilde{H}_{MCAA} + F^e C_{AA}^e \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi}(T^e - T) - F C_{MCAA} \tilde{H}_{MCAA} \\ & - F C_{AA} \tilde{H}_{AA} - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \dot{Q} \end{aligned} \quad (45)$$

Dado que a concentração pode ser expressa como:

$$C_i = \frac{\rho X_i}{PM_i} \quad (46)$$

Então a Equação (45) pode ser reescrita como segue:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi}(T^e - T) \\ & - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} \\ & - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \dot{Q} \end{aligned} \quad (47)$$

A equação acima representa o balanço global de entalpia do sistema. Desde que a entalpia (H) seja uma função da temperatura e do número de moles de cada componente presente no sistema, a variação temporal de (H) pode ser dada por:

$$H = H(T, n_i) \Rightarrow \frac{dH}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n_i} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial n_{MCAA}} \right)_{T, n_{AA}} \frac{dn_{MCAA}}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial n_{AA}} \right)_{T, n_{MCAA}} \frac{dn_{AA}}{dt} \quad (48)$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \rho V c_p \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_{MCAA}}\right)_T = \tilde{H}_{MCAA} \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_{AA}}\right)_T = \tilde{H}_{AA} \quad (51)$$

A introdução dessas relações, bem como os balanços molares na Equação (48), resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \rho V c_p \frac{dT}{dt} + F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} \\ - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCA}} \tilde{H}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} - F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA} \end{aligned} \quad (52)$$

Igualando as Equações (47) e (52), temos:

$$\begin{aligned} \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA}} + \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA}} + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) - \cancel{F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA}} \\ - \cancel{F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA}} - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \dot{Q} = \\ \rho V c_p \frac{dT}{dt} + \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA}} - \cancel{F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA}} \\ - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \tilde{H}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] + \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA}} - \cancel{F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{H}_{AA}} \end{aligned}$$

Como resultado, a Equação (53) pode ser obtida:

$$\begin{aligned} \rho V c_p \frac{dT}{dt} = \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCA}} \tilde{H}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - F^e \rho^e h_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \\ + F^e \rho^e C_{pi} (T^e - T) - \dot{Q} \end{aligned} \quad (53)$$

ou ainda como:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = F^e \rho^e \left\{ \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \left(\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - h_{MCAA(s)} \right) + C_{pi}(T^e - T) \right\} - \dot{Q} \quad (54)$$

A análise dimensional do termo $\left(\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - h_{MCAA(s)} \right)$, resulta:

$$\tilde{H}_{MCAA} = \frac{J}{mol} \quad (55)$$

$$\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} = \frac{J}{mol} * \frac{mol}{g} = \frac{J}{g} \quad (56)$$

$$h_{MCAA(s)} = \frac{J}{g} \quad (57)$$

Então:

$$\left(\frac{\tilde{H}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - h_{MCAA(s)} \right) = \Delta H_c \quad (58)$$

Dessa forma, o balanço entálpico pode ser escrito conforme a seguir:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = F^e \rho^e \left\{ \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right\} - \dot{Q} \quad (59)$$

onde $V, X_i^e, X_i, T, \rho, c_p$ e ΔH_c denota o volume do cristalizador, fração mássica na alimentação, fração mássica no licor-mãe, temperatura do cristalizador, peso específico, calor específico e calor de cristalização, respectivamente.

3.3. BALANÇO DE ENTROPIA

O balanço de entropia apresentado abaixo foi desenvolvido com o objetivo de determinar as condições ótimas de operação do sistema de cristalização do ácido monocloroacético.

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{T^e}^e - \dot{S}_T^{S(L)} - \dot{S}_T^{SMCAA(s)} - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (60)$$

Analisando-se termo a termo o lado direito da Equação (60), segue-se que os mesmos podem ser reestruturados como:

$$\dot{S}_T^e = F^e \rho^e s_T^e + F^e \rho^e C_{pi} \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) \quad (61)$$

O termo $F^e \rho^e s_T^e$ pode ser escrito como:

$$F^e \rho^e s_T^e = F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \quad (62)$$

Então,

$$\dot{S}_T^e = F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) \quad (63)$$

O segundo termo da Equação (60) é dado por:

$$\dot{S}_T^{s(l)} = F \frac{\rho}{PM_{MCAA}} X_{MCAA} \tilde{S}_{MCAA} + F \frac{\rho}{PM_{AA}} X_{AA} \tilde{S}_{AA} \quad (64)$$

O terceiro termo pode ser escrito como sendo:

$$\dot{S}_T^{SMCAA(s)} = F^e \rho^e s_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (65)$$

Com a análise dos termos realizada acima podemos reformular a Equação (60) resultando em:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} + F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} + F^e \rho^e C_{pi} \ln\left(\frac{T^e}{T}\right) - F \frac{\rho}{PM_{MCAA}} X_{MCAA} \tilde{S}_{MCAA} \\ & - F \frac{\rho}{PM_{AA}} X_{AA} \tilde{S}_{AA} - F^e \rho^e s_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (66)$$

Desde que a entropia é função da temperatura (T) e do número de moles (n) de cada espécie química no sistema e considerando a definição de diferencial total $S(T, n_{MCAA}, n_{AA})$, temos:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{n_i} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_{MCAA}} \right)_{T; n_{AA}} \frac{dn_{MCAA}}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_{AA}} \right)_{T; n_{MCAA}} \frac{dn_{AA}}{dt} \quad (67)$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\rho V c_p}{T} \quad (68)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_{MCAA}} \right)_T = \tilde{S}_{MCAA} \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_{AA}} \right)_T = \tilde{S}_{AA} \quad (70)$$

Introduzindo os balanços de massa do MCAA e AA, na Equação (67) resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \frac{\rho V c_p}{T} \frac{dT}{dt} + \\ \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{F^e \rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} - \frac{F \rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \right] \\ + \tilde{S}_{AA} \left[\frac{F^e \rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} - \frac{F \rho X_{AA}}{PM_{AA}} \right] \end{aligned} \quad (71)$$

E ainda, substituindo a Equação (59) na Equação (71).

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \frac{\rho V c_p}{T} \left\{ \frac{F^e \rho^e}{\rho V c_p} \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right) - \frac{\dot{Q}}{\rho V c_p} \right\} \\ + \frac{F^e \rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} - \frac{F \rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \\ + \frac{F^e \rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} - \frac{F \rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} \end{aligned} \quad (72)$$

logo,

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dt} = & \frac{F^e \rho^e}{T} \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right) - \frac{\dot{Q}}{T} + F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \\
 & - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \\
 & + \frac{F^e \rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA} - \frac{F \rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA}
 \end{aligned} \tag{73}$$

Iguando as Equações (66) e (73), temos;

$$\begin{aligned}
 & \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA}} + \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA}} + F^e \rho^e C_p \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) - \cancel{F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA}} - \cancel{F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA}} \\
 & - F^e \rho^e s_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] - \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} = \\
 & \frac{F^e \rho^e}{T} \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right) - \frac{\dot{Q}}{T} + F^e \frac{\rho^e X_{MCAA}^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \\
 & - F \frac{\rho X_{MCAA}}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \\
 & + \cancel{F^e \frac{\rho^e X_{AA}^e}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA}} - \cancel{F \frac{\rho X_{AA}}{PM_{AA}} \tilde{S}_{AA}}
 \end{aligned}$$

As quais, após as simplificações, resulta:

$$\begin{aligned}
 F^e \rho^e C_p \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) - F^e \rho^e s_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] + \dot{\sigma} = \\
 \frac{F^e \rho^e}{T} \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right) \\
 - \frac{F^e \rho^e}{PM_{MCAA}} \tilde{S}_{MCAA} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right]
 \end{aligned} \tag{74}$$

O termo taxa de geração de entropia pode então ser expresso como:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = F^e \rho^e & \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \frac{\Delta H_c}{T} + \frac{F^e \rho^e}{T} C_{pi} (T^e - T) \\ & - F^e \rho^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \frac{\tilde{S}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} + F^e \rho^e S_{MCAA(s)} \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \\ & - F^e \rho^e C_p \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \end{aligned} \quad (75)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = F^e \rho^e & \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \left(-\frac{\tilde{S}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} + S_{MCAA(s)} \right) + \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \frac{\Delta H_c}{T} \right) \\ & + C_p \frac{(T^e - T)}{T} - C_p \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \end{aligned} \quad (76)$$

A análise dimensional do termo $\left(-\frac{\tilde{S}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} + S_{MCAA(s)} \right)$, resulta:

$$\tilde{S}_{MCAA} = \frac{J}{mol K} \quad (77)$$

$$\frac{\tilde{S}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} = \frac{J}{mol K} \frac{mol}{g} = \frac{J}{g K} \quad (78)$$

$$S_{MCAA(s)} = \frac{J}{g K} \quad (79)$$

Então:

$$\left(-\frac{\tilde{S}_{MCAA}}{PM_{MCAA}} + S_{MCAA(s)} \right) = -\Delta S_c \quad (80)$$

Rearrmando-se os termos da Equação (76), temos:

$$\dot{\sigma} = F^e \rho^e \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \left(-\Delta S_c + \frac{\Delta H_c}{T} \right) + C_{pi} \left(\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right) \right) \quad (81)$$

ou ainda,

$$\dot{\sigma} = F^e \rho^e \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \left(\frac{\Delta G_c}{T} \right) + C_{pi} \left(\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right) \right) \quad (82)$$

A Equação acima descreve o comportamento da taxa de geração de entropia para o sistema de cristalização do ácido monocloroacético representado pela Figura 7.

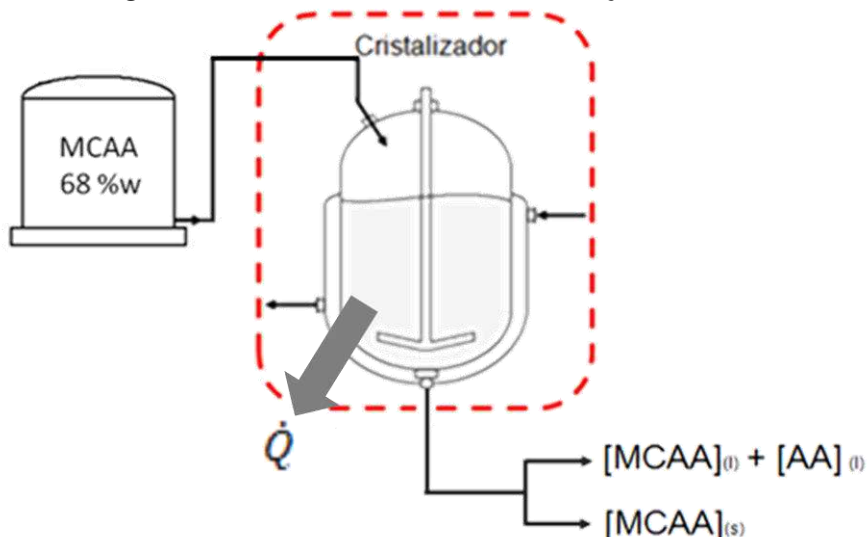
4.0. METODOLOGIA DESENVOLVIDA

A metodologia desenvolvida foi baseada na termodinâmica de processos irreversíveis segundo o Teorema de Gouy-Stodola, a qual permite o desenvolvimento de equações que governam a taxa de geração de entropia de sistemas reativos ou não, conforme as informações contidas na literatura. No trabalho ora apresentado, tal abordagem conceitual tem sido aplicada a processos de cristalização do MCAA como função de suas variáveis básicas, a fim de estabelecer as condições operacionais ótimas para o processo de cristalização do ácido monocloroacético.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO

A título de simplificação, o sistema de cristalização do MCAA mostrado na Figura 8, sem perda de generalidade, tem sido considerado constituído de uma solução que alimenta o cristalizador contendo 68 % de MCAA e 32 % de AA, desconsiderando-se a presença dos ácidos dicloroacético e tricloroacético. As razões pelas quais as concentrações são assim especificadas têm como base a qualidade do processo reativo onde se tenta limitar principalmente a formação do ácido dicloroacético, subproduto de difícil remoção. A saída do cristalizador é dividida em duas correntes: a primeira é composta pelo licor-mãe, a segunda, constituída apenas por cristais de MCAA.

Figura 8 – Análise do sistema de cristalização do MCAA



O diagrama de equilíbrio sólido-líquido obtido de forma experimental mostrado no Anexo – A foi levado em consideração no intuito de obter a concentração de MCAA no licor-mãe. Desde que a concentração no licor mãe é uma função da temperatura do cristalizador, tal concentração pode ser obtida a partir das seguintes equações, extraídas do diagrama mencionado.

$$X_{MCAA}(T) = 0,0097 * (T) + 0,4064 \quad -0,4^{\circ}C < T \leq 62^{\circ}C \quad (83)$$

$$X_{MCAA}(T) = -0,0184 * (T) + 0,3228 \quad 17^{\circ}C \geq T > -0,4^{\circ}C \quad (84)$$

onde T corresponde à temperatura do cristalizador dada em °C.

O emprego dessas equações pode ser justificado a partir da análise da Equação descrita por NÝLVT, mostrada na Equação (13), no qual o parâmetro B pode ser considerado muito pequeno e, sabendo-se que a função log. é fracamente não linear, a Equação (13) pode ser aproximada por uma Equação da reta.

Alguns dados do sistema e as propriedades físico-químicas foram retirados de Koenig (1991) e resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições de operação e parâmetros do cristalizador aplicados a produção do Ácido Monocloroacético

Parâmetro ou condição de operação	Valor	Unidade
F^e	10	L s ⁻¹
T^e	306,15	K
X_{MCAA}^e	0,68	
T	273,15	K
ρ^e	1,58	g L ⁻¹
ρ	1,37	g L ⁻¹
V	100	L
C_p	1,52	J g ⁻¹ K ⁻¹
\dot{Q}	610	J s ⁻¹
ΔH_c	-11,85	J g ⁻¹
ΔG_c	11,80	J g ⁻¹
PM_{MCAA}	94,50	g mol ⁻¹

Fonte: Koenig (1991)

4.1.1. EQUAÇÕES DE BALANÇO

A seguir, apresentaremos como resultados da aplicação da metodologia adotada, as equações fundamentais do balanço de massa, entalpia e entropia relativas ao processo de cristalização, respectivamente.

$$PM_{MCAA} \left(\frac{dn_{MCAA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{MCAA}^e - F \rho X_{MCAA} - F^e \rho^e \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \quad (39)$$

$$PM_{AA} \left(\frac{dn_{AA}}{dt} \right) = F^e \rho^e X_{AA}^e - F \rho X_{AA} \quad (40)$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = F^e \rho^e \left\{ \left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \Delta H_c + C_{pi}(T^e - T) \right\} - \dot{Q} \quad (59)$$

$$\dot{\sigma} = F^e \rho^e \left(\left[\frac{(X_{MCAA}^e - X_{MCAA})}{(1 - X_{MCAA})} \right] \left(\frac{\Delta G_c}{T} \right) + C_{pi} \left(\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right) \right) \quad (82)$$

4.2 SIMULAÇÃO

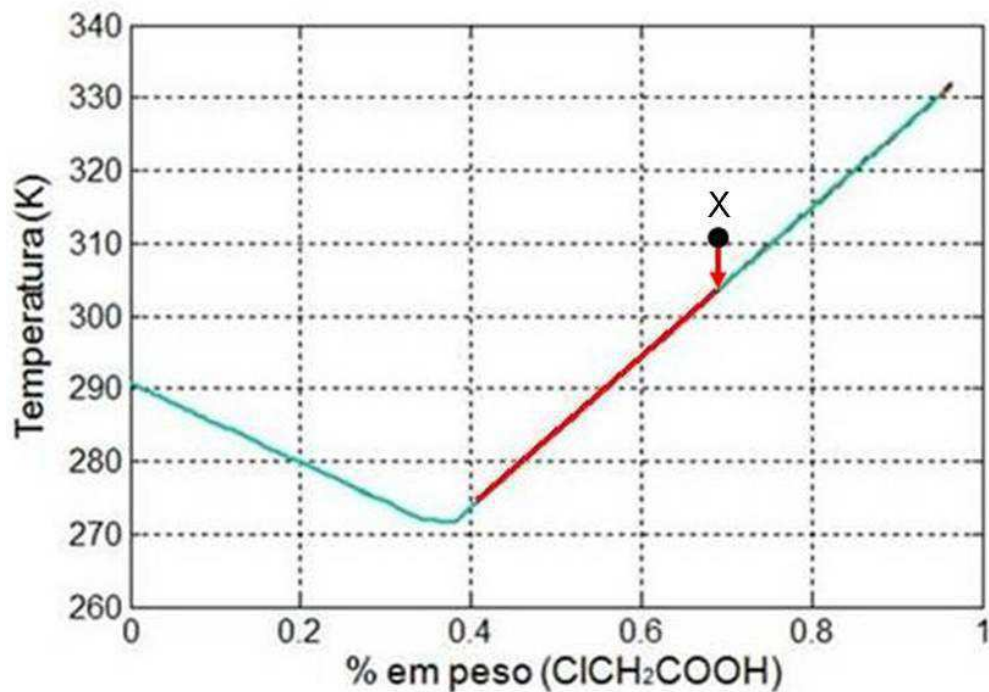
Como um instrumento fundamental para a análise de processos, a simulação tem contribuído para a análise do comportamento de sistemas nos estados estacionários e dinâmicos de cristalização, na definição de estratégias para aumentar e otimizar o rendimento do processo, com custo reduzido. Aplicado ao sistema mostrado no tópico 4.1, a simulação tem sido conduzida em ambiente MatLab. Os algoritmos desenvolvidos para solução das equações que descrevem o sistema encontram-se disponíveis nos Apêndices (A – D) intitulado Programas MatLab.

5.0. RESULTADOS

5.1. ANÁLISE DO PROCESSO

O processo de cristalização do ácido monocloroacético foi analisado levando em consideração o diagrama de equilíbrio sólido-líquido, apresentado no **Anexo A**. As Equações (59), (83) e (84) foram simuladas a fim de reproduzir esse diagrama, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido

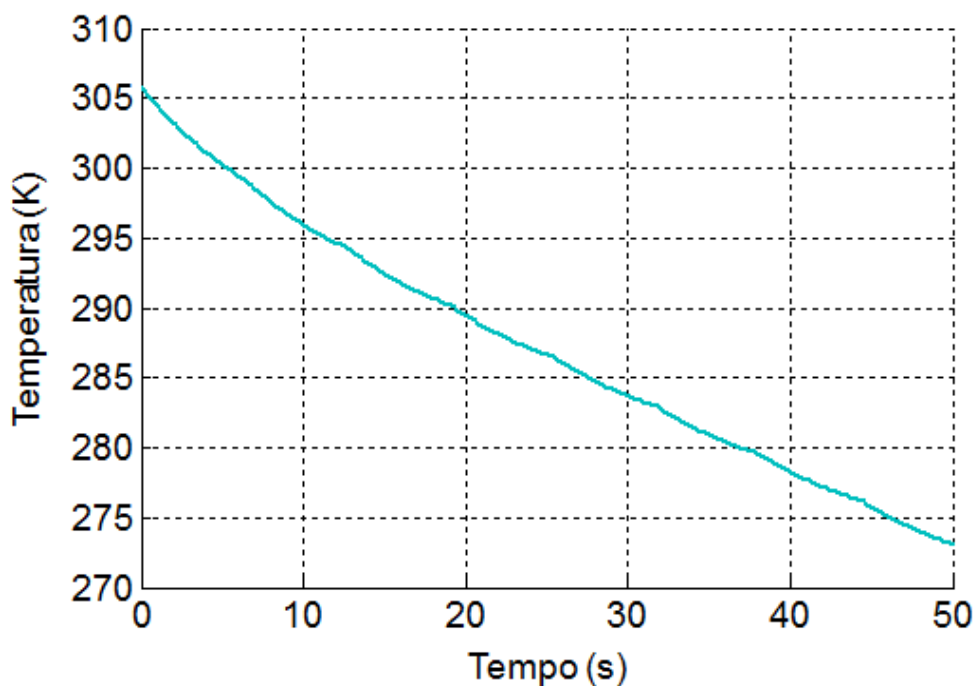


A saturação para diversas concentrações de MCAA pode ser observada na Figura 9, cuja análise do diagrama em lide possibilita a determinação dos pontos de operação do sistema de cristalização do MCAA. A corrente de entrada do processo é composta de uma solução contendo 68% de MCAA, na qual se encontra a uma temperatura de 310 K. À medida que o calor é removido do sistema, a solução é resfriada e atinge o ponto de saturação quando a temperatura do processo é de aproximadamente 306 K, onde os primeiros cristais de MCAA são formados e a concentração da solução começa a ser reduzida. A remoção de calor é mantida até que a concentração de MCAA no licor mãe seja de aproximadamente

40% em peso. O processo acima descrito pode ser observado em destaque na Figura 9.

O comportamento dinâmico da temperatura durante o processo de cristalização do MCAA pode ser verificado na Figura 10. Quando a temperatura do sistema alcança um mínimo de aproximadamente 273 K, o produto resultante da cristalização é enviado à centrífuga com o objetivo de separar os cristais do licor-mãe.

Figura 10 – Comportamento dinâmico da temperatura

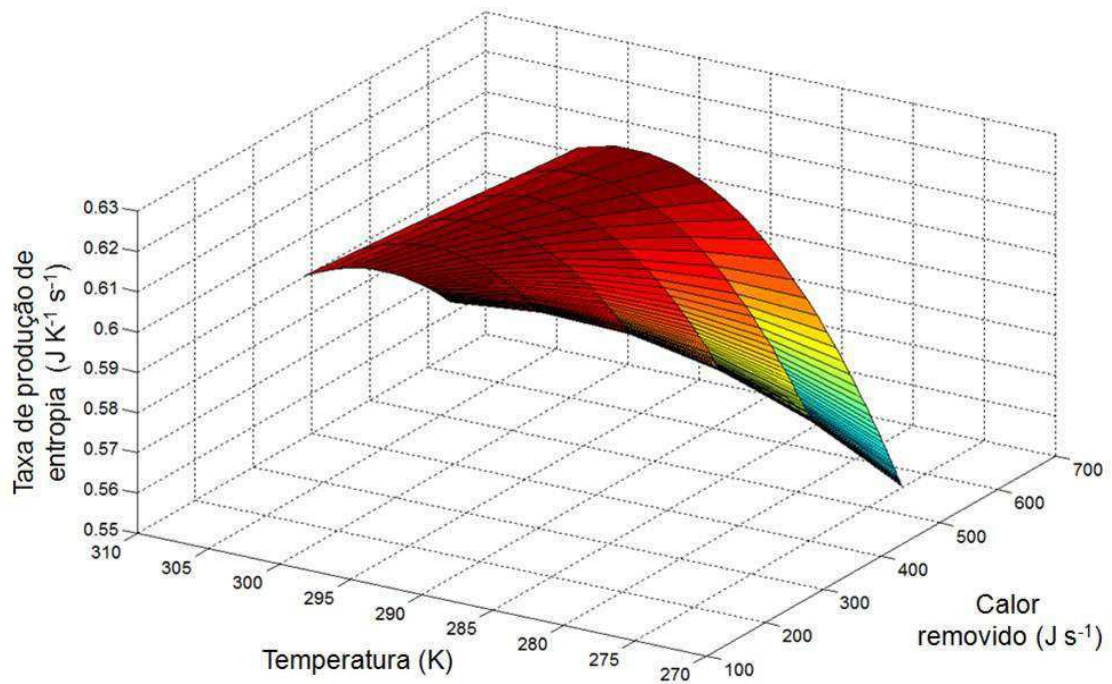


5.2. ANÁLISE VIA GERAÇÃO MÍNIMA DE ENTROPIA

Por definição, cristais são sólidos em que suas partículas constituintes, que podem ser átomos, moléculas ou íons são dispostas em matrizes ordenadas tridimensionais chamados retículos espaciais. Segundo Bauman (1972), um arranjo ordenado implica também em um conhecimento mais detalhado das posições das partículas, quando comparado com o arranjo ao acaso.

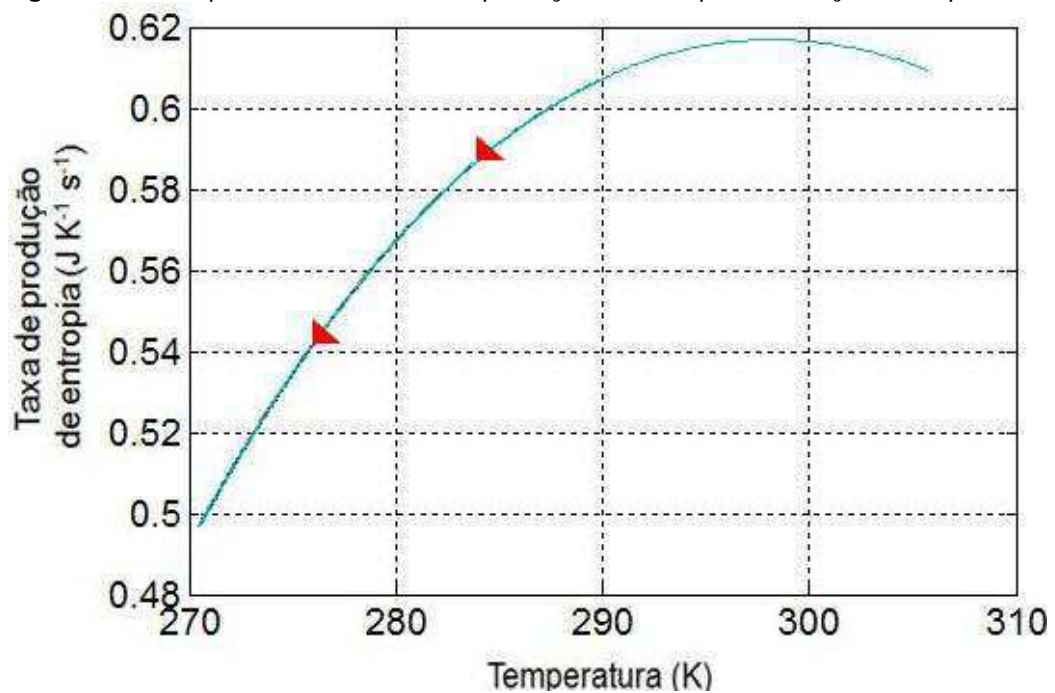
A análise do comportamento da taxa de geração de entropia baseada na Equação (82), e apresentada na Figura 11, nos permite observar que, quando a temperatura do sistema diminui, a taxa de geração de entropia do sistema diminui, pois arranjos ordenados são formados.

Figura 11 – Comportamento da taxa de produção de entropia



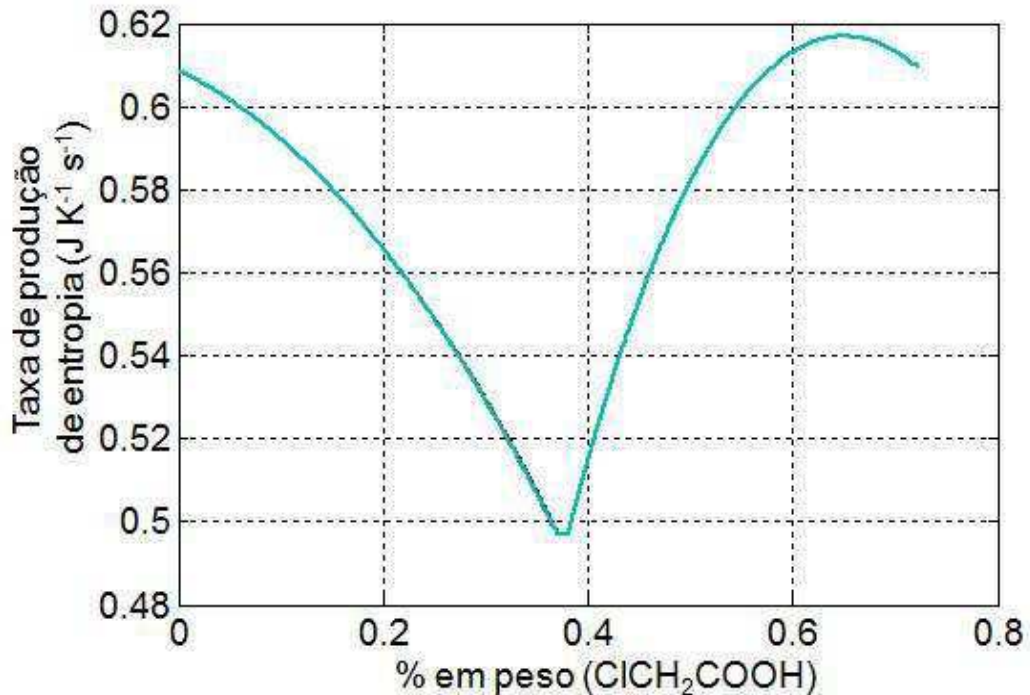
O comportamento da taxa de geração de entropia do processo de cristalização do ácido monocloroacético em relação à temperatura do sistema pode ser analisado na Figura 12. As setas em destaque indicam a direção do processo, sendo observado que a taxa de produção de entropia alcança um valor mínimo quando a temperatura do sistema é igual à temperatura no ponto eutético.

Figura 12 – Comportamento da taxa de produção de entropia em relação à temperatura



A Figura 13 mostra o comportamento da taxa de geração de entropia do sistema de cristalização para as misturas dos componentes MCAA e AA. Analiticamente, pode-se observar que a taxa de geração de entropia alcança um valor mínimo quando a composição da solução contida no cristalizador é igual à composição no ponto eutético. Contudo, na prática a operação do processo nesse ponto se tornaria inviável, pois este representa a temperatura em que as misturas sólidas de MCAA e AA estão sendo fundidas, ou ainda, temperatura a qual as misturas destes componentes são completamente sólidas. Sendo assim, é mister manter a temperatura em uma faixa de segurança, haja vista a possibilidade de ocorrência de perturbações no sistema de controle de temperatura.

Figura 13 – Comportamento da taxa de produção de entropia em relação à concentração da solução



6.0. CONCLUSÕES

Um modelo para a taxa de produção de entropia aplicado ao processo de cristalização do ácido monocloroacético foi desenvolvido a partir dos balanços de massa, entalpia e entropia levando em consideração o diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Vale salientar também o uso da análise dimensional como instrumento capital no estabelecimento de relações essenciais para os balanços entálpico e entrópico.

O procedimento conhecido como minimização da taxa de geração de entropia foi empregado a fim de obter as condições ótimas do processo. Tal análise revelou que as condições operacionais empregadas na prática industrial significam operar em um valor mínimo de entropia.

A análise da equação da solubilidade descrita por NÝLVT, mostrada na Equação (13), foi de fundamental importância para validar o emprego das Equações (83) e (84), as quais foram extraídas do diagrama de equilíbrio sólido-líquido AA/MCAA.

Quando comparados aos dados típicos experimentais, foi possível observar uma excelente concordância, revelando que o modelo baseado nos “first principles” e desenvolvido para a análise da mínima produção de entropia pode ser considerado significativamente representativo do sistema de cristalização e, por conseguinte, uma ferramenta valiosa para análise do processo em questão.

Finalmente, a simplicidade da metodologia aplicada para análise do sistema de cristalização, bem como a clareza dos resultados extraídos são indicadas como qualidades deste método, podendo destacar ainda que, sua fácil aplicação e o pouco esforço computacional requerido demonstram o poder dessa ferramenta para análise e otimização de processos.

7.0. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O método aplicado neste trabalho tem se tornado uma ferramenta muito eficaz na análise e otimização de processos, o levantamento dos trabalhos realizados indica que esta área tem muito a ser desenvolvida, com isso, novas oportunidades de trabalhos e pesquisas utilizando esta metodologia podem ser considerados.

- Desenvolver e aplicar o método de minimização da taxa de produção de entropia associado ao método desenvolvido por Randolph e Larson (1971) conhecido por balanço populacional.
- Desenvolver e aplicar o método da minimização da taxa de geração de entropia ao processo de produção do ácido monocloroacético.
- Determinação dos parâmetros cinéticos da cristalização do ácido monocloroacético (MCAA).
- Desenvolver estratégias de controle e otimização do processo de cristalização utilizando a metodologia de mínima produção de entropia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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, February 1996.
- [2] MANZI, J., VIANNA, R., BISPO, H. **Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, V.48. N°1. pp 470-475, 2009.
- [3] MCCA SE. **Monochloroacetic Acid Producer**. Poland. 2008.
- [4] BRASIL. Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio exterior. Secretaria do Comércio Exterior – SECEX. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/sitio/>
- [5] CHAMBADAL, P. **Evolution et applications du concept d'entropie**. Ed. DUNOD, 220 p. Paris, 1963.
- [6] SHANNON, C. **A mathematical Theory of communication**. July, 1948.
- [7] JAYNES. E.T. **Information Theory and Statistical Mechanics**. The physical review. Vol. 106. N° 15. May 15, 1957.
- [8] KULLBACK. S. **A teoria da informação e estatísticas**. John Wiley and Sons, New York, (1959).
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] MAHMUD, S. FRASER, R. A. **The second law analysis in fundamental convective heat transfer problems**, International Journal of Thermal Sciences 42 p.177–186, (2003).
- [12] 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, may 2003.
- [13] MANZI, J., CARRAZZONI, Ed. **Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization**. Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 4, N°3, pp. 194-199, 2008.

- [14] RANDOLPH, A.; LARSON, M., **Theory of Particulate Processes**, Academic Press, New York (1971).
- [15] MERSMANN, A. **Crystallization technology handbook**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2001. P. 782.
- [16] MULLIN, J. W. – Crystallization and precipitation. In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Vol. A6, Weinheim, 1991. p. 1–14.
- [17] NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTE, M. **Cristalização**, São Carlos: Ed. EDUFSCAR, 160 p. 2001.
- [18] NÝVLT, J SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The kinetics of industrial crystallization**. Ed. Elsevier, 350p. 1985.
- [19] PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, 3rd edition, Prentice Hall, NJ, 1999.
- [20] DAVISON, S.M.; Sun A. C. **Thermodynamic Analysis of Solid-Liquid Phase Equilibria of Nitrate Salts**. Industrial & Engineering Chemistry Research. P. 12617–12625, October 2011.
- [21] MYERSON, A. S.; GINDE, R. **Handbook of industrial crystallization**, 2 ed. Woburn: Butterworth, 2002. P. 312.
- [22] KOENIG, G. LOHMAR, E., RUPPRICH, N.. Chloroacetic acids. In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Vol. A6, Weinheim, 1991. p. 1–5.
- [23] EAKER, C. M., **Process for the production of Monochloroacetic Acid**. United Patent Office, 2 539 238, 1951.
- [24] BAUMAN, R.P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. Ed. Edgard Blücher, 140 p. São Paulo, 1972.
- [25] ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14 724. **Informação e documentação — Trabalhos acadêmicos — Apresentação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- [26] DOW CHEMICAL CORPORATE. **Monochloroacetic Acid Technical Guide**. United States. 1997.
- [27] GIUFFRÉ, L., MONTONERI, E. TEMPESTI, E., Pozzi, V., Rossi, F., **On the liquid phase chlorination of acetic acid a mechanistic approach**. La Chimica E L'Industria. V.63. N°2, 1981.
- [28] Institute for Health and Consumer Protection. **Summary risk assessment report**. Netherlands. CAS No: 79-11-8. 2005.

- [29] JOHANNESSEN, E., KJELSTRUP, S., **Minimum Entropy Production Rate in Plug Flow Reactors: An Optimal Control Problem solved for SO₂ Oxidation**, Energy, v. 29, p. 2403 - 2423, 2004.
- [30] McCABE, W.L., SMITH, J.C, HARRIOT, P. **Unit Operations of chemical Engineering**. 7.ed. New York: Mc Graw-Hill, 2004. P.1152.
- [31] MILLER, S. M. **Modelling and Quality Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers**. 1993. Dissertação (Doctor of Philosophy) – The University of Texas at Austin. 1993.
- [32] MULLIN, J.W. **Crystallization**. 4. Ed. London: Butterworth, 2001. P. 580.
- [33] BISPO, H. **Análise e Otimização de Sistemas Reativos via Modelagem Entrópica**. 2009. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia (UFBA). Salvador. 2009.

APÊNDICE

O software MatLab foi utilizado para desenvolver os programas para análise do sistema de cristalização do ácido monocloroacético. Os algoritmos desenvolvidos são mostrados a seguir:

APÊNDICE A – Programa para simulação do processo de cristalização do MCAA

```

%-----
% PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO MCAA - PARTE 1
% SIMULATION PROGRAM TO CRYSTALLIZATION PROCESS OF MCAA
%-----
% Nome: estudo1.m
% Criado: 05/08/2011
% Atualizado: 12/09/2011
%-----
% Simula o processo de cristalização do MCAA
% Simulação realizada para o artigo enviado para
% Thermodynamic Kolloquium 2011.
%-----
clear all
clc
global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q T
%-----
% Parâmetros e condições iniciais
%-----

T0 = 29 + 273.15;      %Temperatura de entrada no cristalizador - K
V  = 100;             %Volume do cristalizador - L
F0 = 10;              %Fluxo Vol. de entrada no cristalizador - L/h
ro0 = 1.58;           %Densidade de entrada no cristalizador - g/L
ro  = 1.37;           %Densidade no cristalizador - g/L
cp0 = 1.52;           %Cap. calorif. de ent. no cristalizador - J/mol K
cp  = 1.52;           %Cap. calorif. no cristalizador - J/mol K
X0  = 1;              %Fração MCA de entrada no cristalizador - [-]
DH  = -11.85;         %Entalpia de cristalização - J/g
n   = 50;
t0  = 0;
tf  = 53;
tp  = (tf-t0)/n;
Q   = 127;            %Calor removido - J/s
Qf  = 512;
Qp  = (Qf-Q)/5;
DG  = 11.80;
%
%-----
% Início da simulação
%-----
for j = 1 : 6
T    = T0;            %Temperatura no cristalizador - K
X    = X0;            %Fração MCA no cristalizador - [-]
t0   = 0;
tf   = tp;

```

```

for i = 1 : n
    XS = ((X0 - X)/(1 - X));
    sig(i, j) = F0*ro0*((XS*(DG/T))+ cp*((T-T0)/T + log(T0/T)));

    X = 0.0097*(T - 273.15) + 0.4064;

    CI = [T];
    CT = [t0 tf];

    [t,y]=ode45('Function_e1',CT,CI);

    in = size(y);
    In = in(1,1);

    T = y(In,1);

    Xplot(i, j) = X;
    Tplot(i, j) = T;
    tplot(i, j) = t0;
    Qplot (i, j) = Q;
    t0 = t0 + tp;
    tf = tf + tp;
end

drawnow
    figure(1)
    subplot(1,2,1)
    plot(Xplot, (Tplot))
    grid
    subplot(2,2,2)
    plot(tplot,Xplot)
    grid
    subplot(2,2,4)
    plot(tplot, (Tplot ))
    grid
Q = Q + Qp;
end
drawnow
figure(2)
surf(Qplot, (Tplot), sig)
shading interp
%-----%

```

APÊNDICE B – Função para resolução da equação diferencial

```

%-----
% FUNÇÃO PARA RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL REFERENTE AO COMPORTAMENTO
% DA TEMPERATURA NO CRISTALIZADOR - PARTE 1
%-----
% Nome: Function_e1.m
% Criado: 15/08/2011
% Atualizado: 14/10/2011
% Resolve a equação diferencial para o arquivo - estudo1.m
%-----

function dSisdt = Function_e1(t,y)

global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q T
dSisdt = zeros(size(y));

T = y(1);

dSisdt(1) = (F0*ro0*((X0 - X)/(1 - X))*DH + cp0*(T0-T) - Q)/(ro*v*cp);
%-----%

```

APÊNDICE C – Programa para simulação do processo de cristalização do MCAA

```

%-----
% PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO MCAA
% SIMULATION PROGRAM TO CRYSTALLIZATION PROCESS OF MCAA
%-----
% Nome: estudo2.m
% Criado: 15/08/2011
% Atualizado: 14/10/2011
%-----
% Simula o cristalizador de MCAA levando em consideração o diagrama de
% equilíbrio sólido-líquido.
%
%-----
clear all
clc
global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q Q2 T cont
%-----
% Parâmetros e condições iniciais
%-----
T0 = 33 + 273.15;      %Temperatura de entrada no cristalizador - K
V = 100;              %Volume do cristalizador - L
F0 = 10;              %Fluxo Vol. de entrada no cristalizador - L/s
ro0 = 1.58;           %Densidade de entrada no cristalizador - g/L
ro = 1.37;            %Densidade no cristalizador - g/L
cp0 = 1.52;           %Cap. calorif. de ent. no cristalizador - J/g K
cp = 1.52;            %Cap. calorif. no cristalizador - J/g K
X0 = 1;               %Fração MCAA de entrada no cristalizador - [-]
DH = -11.85;          %Entalpia de cristalização - J/g
DG = 11.80;           %Energia Livre de cristalização - J/g
n = 100;
t0 = 0;
tf = 53;
tp = (tf-t0)/n;
Q = 750;              %Calor removido - J/s
Qf = 800;
Qp = (Qf-Q)/1 ;
cont = 0;
Q2 = 650;
Q2p = (Q2 - 180)/10;
Qplt = Q;
%-----
% Início da simulação
%-----
for j = 1 : 11
T = T0;               %Temperatura no cristalizador - K
X = X0;               %Fração MCA no cristalizador - [-]
t0 = 0;
tf = tp;

for i = 1 : n

XS = (((X0 - X)/(1 - X)));
sig(i, j) = F0*ro0*((XS*(DG/T))+ cp*((T-T0)/T + log(T0/T)));
cond(i,j) = j;
CI = [T];
CT = [t0 tf];

[t,y]=ode45('Function_SC',CT,CI);

```

```

in = size(y);
In = in(1,1);

T = y(In,1);

Xplot(i, j) = X;
Tplot(i, j) = T;
tplot(i, j) = t0;
Qplot(i, j) = Qplt;
t0 = t0 + tp;
tf = tf + tp;
end

drawnow
figure(1)
subplot(2,2,1)
plot(Xplot, (Tplot))
grid
subplot(2,2,2)
plot(tplot,Xplot)
grid
subplot(2,2,3)
plot((tplot), sig)
grid
subplot(2,2,4)
plot(tplot, (Tplot ))
grid

if X > 0.38
    Q = Q + Qp;
    Qplt = Q;
end
if cont >= 1
    Q2 = Q2 - Q2p;
    cont = 0;
    Qplt = Q2;
end

end

%-----
% Fim da simulação
%-----
drawnow
figure(2)
surf(Xplot, cond, sig)
figure(3)
surf(tplot, cond, sig)
%-----

```

APÊNDICE D – Função para resolução da equação diferencial para o estudo2.m

```

%-----
% FUNÇÃO PARA RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL REFERENTE AO COMPORTAMENTO
% DA TEMPERATURA NO CRISTALIZADOR
%-----
% Nome: Function_SC.m
% Criado: 15/08/2011
% Atualizado: 14/10/2011
% Resolve a equação diferencial para o arquivo - estudo2.m
%-----

function dSisdt = Function_SC(t,y)
global ro V cp F0 ro0 X0 X DH cp0 T0 Q Q2 T cont

dSisdt = zeros(size(y));

T = y(1);
if X > 0.38
X = 0.0097*(T - 273.15) + 0.4064;
QR = Q;
end

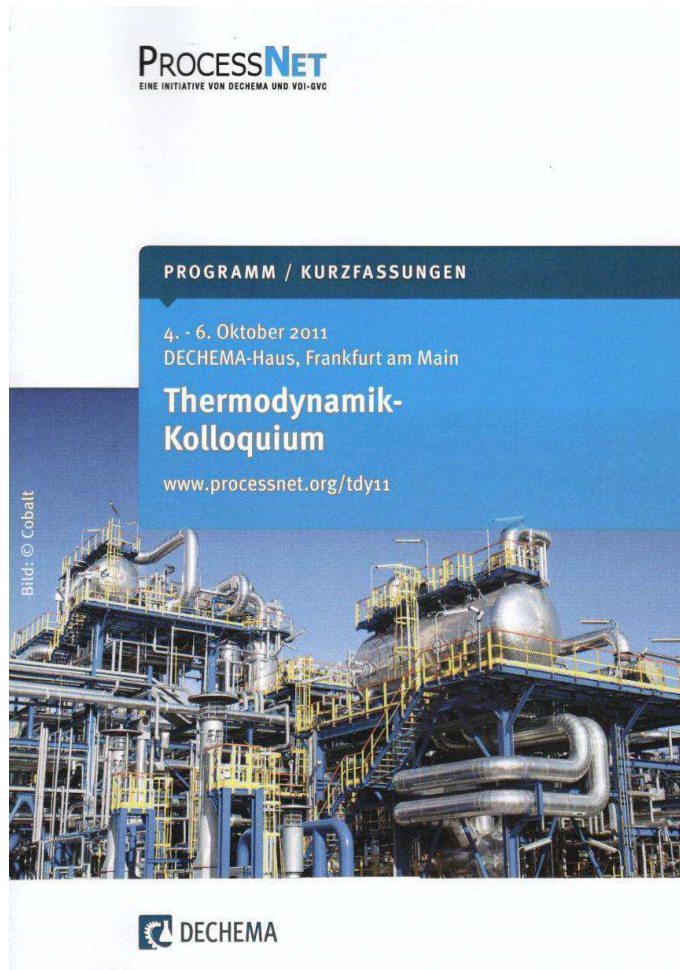
if X <=0.38
X = (-0.0184*(T - 273.15) + 0.3228);
QR = Q2;
cont = cont + 1;
end

dSisdt(1) = (F0*ro0*((X0 - X)/(1 - X))*DH + cp0*(T0-T) - QR)/(ro*V*cp);

%-----

```


APÊNDICE E – Resumo publicado no Thermodynamik Kolloquium – Frankfurt/2011



Analysis of the Crystallization Process of Monochloroacetic Acid by Entropic Modeling

Thassio Gomes, Heleno Bispo, Nilton Silva and João Manzi
 Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande
 Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande/Brazil.

Crystallization process of monochloroacetic acid (MCAA) carried out in continuous stirred crystallizer has been analyzed by means of the first principles, with additional entropic balance, taking into account also the solid-liquid equilibrium diagram. For simplicity, a solution consisting of a mixture of 68% MCAA by weight in acetic acid (AA) has been considered, being continuously supplied to the crystallizer and kept at approximately to 273K. According

to Figure A, the mother liquor resulting has at least 40% of MCAA. Figure B and C show the dynamic behavior of the MCAA concentration and temperature.

Such an approach has allowed developing a mathematical model for the entropy production rate aiming at to determine the best operating conditions.

The behavior of the entropy production rate as a function of temperature and of heat removed is depicted in Figure D, revealing the conditions and modus operandi in which the crystallization process operates under the minimum entropy production rate. The results obtained present a good agreement when compared to the experimental data.

It should be emphasized that the use of entropic analysis has been shown simple, easy to apply, and requiring low computational efforts.

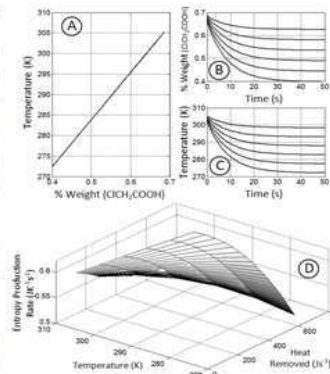
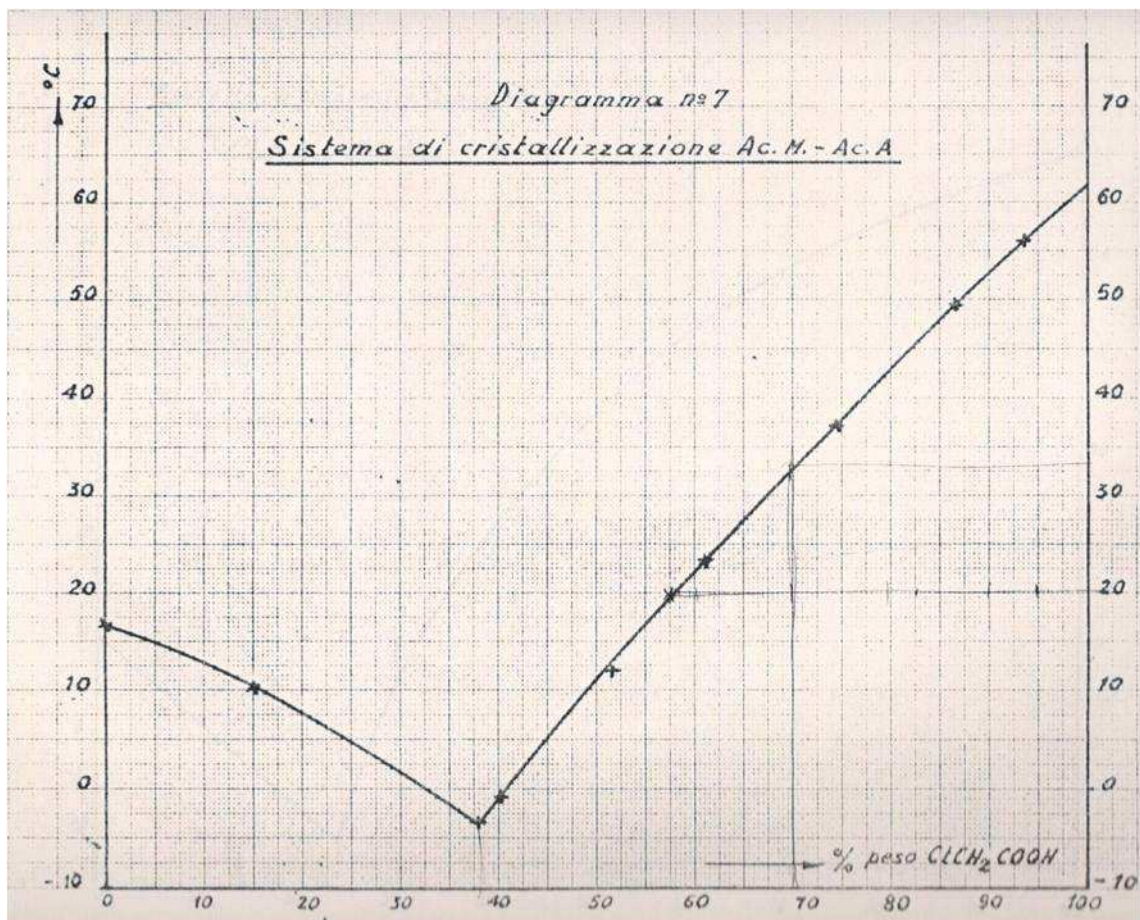


Figure: A – MCAA/AA freezing diagram; B and C – Responses of the MCAA Concentration and Temperature profiles respectively; D – Behavior of the entropy production for different values of heat removed.

ANEXO

O diagrama de equilíbrio sólido-líquido utilizado como base deste trabalho foi retirado do manual de preparação do ácido monocloroacético. O Anexo A ilustra o diagrama para uma mistura binária de ácido acético e ácido monocloroacético.

ANEXO A – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido (AA/MCAA)

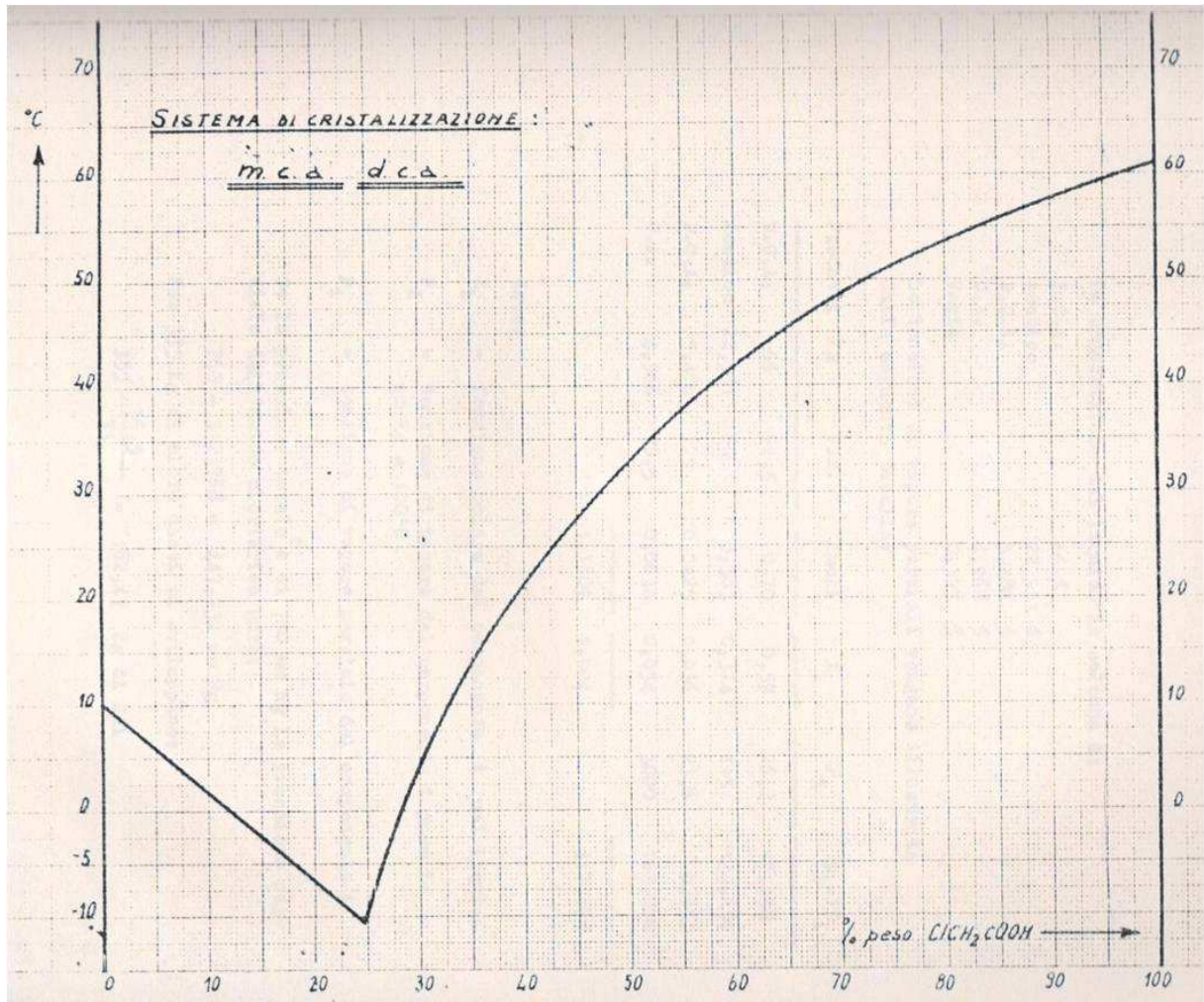


Fonte: Manual de preparação do ácido monocloroacético

ANEXO

O diagrama de equilíbrio sólido para uma mistura binária de MCAA e DCA é mostrado na Figura 2A, embora não tenha sido utilizado neste trabalho de dissertação, este diagrama poderá servir como base para outros trabalhos.

ANEXO B – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido (DCA/MCAA)



Fonte: Manual de preparação do ácido monocloroacético

ANEXO

As propriedades físico-químicas do ácido monocloroacético podem ser encontradas na Tabela 3.

ANEXO C – Tabela resumida das propriedades físico-químicas do MCAA

Tabela 3 – Resumo das propriedades físico-químicas do MCAA

Propriedade	Valor
Estado físico	Sólido
Densidade	1,58 g/cm ³ a 20°C
Solubilidade em água	4210 g/l at 20°C, 820 g/l (SMCAA)
Solubilidade em outros solventes	Solúvel em etanol, clorofórmio, benzeno, éter
pH em água	3,2 (100g/l)
Constante de dissociação (pKa)	2,85 a 25°C
Calor calorífica Cp _{sólido} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	144,02

Fonte: Institute for Health and Consumer Protection, 2005 [17]