

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Modelagem de cristalizador por evaporação para tratamento de efluentes líquidos
de refinarias de petróleo”

Autor: Hugo Montalvão Gontijo
Orientadora: Prof^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Fevereiro/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Hugo Montalvão Gontijo

Modelagem de cristalizador por evaporação para tratamento de efluentes líquidos de refinarias de petróleo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientadora: Prof^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte
Escola de engenharia da UFMG
2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que colaboraram para mais esta conquista.

A Deus, pela saúde e força nos momentos difíceis.

À minha mãe e ao meu pai, Fátima e Rômulo, pelo apoio e incentivo aos estudos.

Ao meu irmão, Marcelo, pelas conversas agradáveis.

À minha namorada, Ana Rachel, pela paciência, compreensão e companheirismo.

À minha vó, Quina, que certamente está muito contente!

A todo o grupo de pesquisa da professora Sônia Denise Ferreira Rocha, da UFMG, e do professor Marcelo Martins Seckler, da USP, pelo suporte e desenvolvimento de trabalhos complementares.

À equipe da GEA - Engenharia de Processos e da Petrobras envolvida no desenvolvimento e operação da unidade piloto.

Em especial à professora e minha orientadora Sônia, pela amizade, acompanhamento e ensinamentos ao longo de todo o trabalho.

Aos demais familiares, colegas e professores, que apesar de não citados, também ajudaram e acompanharam meu desenvolvimento ao longo dos anos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1. OBJETIVO GERAL.....	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES EM REFINARIAS	6
3.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES COM ETAPA DE ELETRODIÁLISE REVERSA	7
3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES COM ETAPA DE ELETRODIÁLISE REVERSA E CRISTALIZAÇÃO.....	13
3.4. O PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO	13
3.4.1. SUPERSATURAÇÃO	14
3.4.2. NUCLEAÇÃO	16
3.4.3. CRESCIMENTO.....	19
3.4.4. QUALIDADE DOS CRISTAIS	23
3.5. REGIMES DE OPERAÇÃO DO CRISTALIZADOR	23
3.6. CRISTALIZADOR CONTÍNUO EVAPORATIVO.....	24
3.7. CONTROLE REGULATÓRIO DE CRISTALIZADORES.....	25
3.8. MODELAGEM DE CRISTALIZADORES.....	27
3.8.1. BALANÇO POPULACIONAL	31
3.8.2. BALANÇO DE MOMENTOS	33
3.8.3. TAXA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO	35
3.8.4. CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA.....	40
3.8.5. CRISTALIZAÇÃO A VÁCUO	42
4. METODOLOGIA.....	46
4.1. UNIDADE PILOTO	46
4.1.1. AUTOMAÇÃO E CONTROLE DA UNIDADE PILOTO	49
4.1.2. FUNCIONAMENTO DA UNIDADE PILOTO	50
4.1.3. MONITORAMENTO DA UNIDADE PILOTO.....	52
4.1.4. DADOS OPERACIONAIS DA UNIDADE PILOTO.....	54
4.1.5. CARATERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE PILOTO ...	55
4.1.6. BALANÇO DE MASSA E ENERGIA.....	57
4.2. SIMULADOR DA UNIDADE PILOTO.....	60
4.2.1. FLUXOGRAMA DO SIMULADOR	60
4.2.2. MODELO PROPOSTO PARA O SIMULADOR	61

4.2.3.	ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÃO	64
4.3.	CRISTALIZAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO	67
4.3.1.	PROCEDIMENTO DOS ENSAIOS	68
4.3.2.	SIMULAÇÃO COM DADOS DOS ENSAIOS	69
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1.	VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS DOS ENSAIOS.....	73
5.2.	SIMULAÇÃO DA UNIDADE PILOTO.....	83
6.	CONCLUSÕES.....	108
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Tratamento convencional de efluentes comumente encontrado nas refinarias de petróleo (Adaptada de SANTIAGO, 2010)	7
Figura 3.2 - Destilação flash multi-estágio (Adaptada de SIDEM, 2014).....	8
Figura 3.3 - Destilação multi-efeito (Adaptada de SIDEM, 2014).....	9
Figura 3.4 - Destilação multi-efeito com compressão vapor (Adaptada de SIDEM, 2014)	9
Figura 3.5 - Estrutura de um módulo de membranas utilizado no processo de eletrodialise (MACHADO, 2008).....	10
Figura 3.6 - Principais componentes e fluxos da eletrodialise (MACHADO, 2008)	11
Figura 3.7 - Arranjo de válvulas da eletrodialise reversa. (MACHADO, 2008).....	12
Figura 3.8 - Tratamento de efluentes com etapa de eletrodialise reversa (Adaptada de SANTIAGO, 2010).....	12
Figura 3.9 - Tratamento de efluentes com as etapas de eletrodialise reversa e cristalização (Adaptada de SANTIAGO, 2010)	13
Figura 3.10 - Curva de solubilidade (SILVA, 2012)	14
Figura 3.11 - Diagrama para seleção dos métodos para criação da supersaturação (Adaptada de IPT, 2007).....	16
Figura 3.12 - Tipos de nucleação (MULLIN, 2001).....	17
Figura 3.13 - Relação entre energia livre de Gibbs e tamanho de partícula (Adaptada de MERSMANN, HEYER & EBLE, 2001).....	17
Figura 3.14 - Supersaturação necessária para nucleação primária homogênea, heterogênea e nucleação secundária (Adaptada de MERSMANN, HEYER & EBLE, 2001)	18
Figura 3.15 - Taxa de nucleação primária homogênea, heterogênea e nucleação secundária em função da supersaturação (Adaptada de ROCHA, 2013)	19
Figura 3.16 - Desaparecimento da face “B” com o crescimento do cristal (MULLIN, 2001)	20
Figura 3.17 - Absorção, difusão e dessorção de partículas na superfície dos cristais. (MYERSON & GINDE, 2001).....	20
Figura 3.18 - Possíveis pontos de incorporação da partícula a superfície do cristal (MYERSON & GINDE, 2001).....	21
Figura 3.19 - Crescimento em espiral de um cristal (MULLIN, 2001)	21
Figura 3.20 - Variação da concentração em função da distância da partícula (Adaptada de ROCHA, 2013)	22
Figura 3.21 - Cristalizador contínuo evaporativo (GEA, 2012)	24
Figura 3.22 - Fluxograma de engenharia de um cristalizador contínuo (RAWLINGS, SINK & MILER, 2001)	26
Figura 3.23 - Modelo conceitual para função de densidade de distribuição dos tamanhos das partículas (IPT, 2007).....	32
Figura 3.24 - Taxa de nucleação e crescimento em cristalizadores CMSMPR dos seguintes cristais: (A) KCl; (B) NaCl; (C) (NH ₂) ₂ CS; (D) (NH ₄) ₂ SO ₄ ; (E) KNO ₃ ; (F) Na ₂ SO ₄ ; (G) K ₂ SO ₄ ; (H) NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ; (I) K ₂ Cr ₂ O ₇ ; (J) KAl(SO ₄) ₂ ; (N) CaCO ₃ ; (O) TiO ₂ ; (Q) BaSO ₄ (MULLIN, 2001).....	39
Figura 3.25 - Máximo tamanho médio obtido em cristalizadores CMSMPR dos seguintes cristais: (A) KCl; (B) NaCl; (C) (NH ₂) ₂ CS; (D) (NH ₄) ₂ SO ₄ ; (E) KNO ₃ ; (F) Na ₂ SO ₄ ; (G) K ₂ SO ₄ ; (H) NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ; (I) K ₂ Cr ₂ O ₇ ; (J) KAl(SO ₄) ₂ ; (K) KClO ₃ ; (L)	

NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ; (M) BaF ₂ ; (N) CaCO ₃ ; (O) TiO ₂ ; (P) CaF ₂ ; (Q) BaSO ₄ (MULLIN, 2001).....	39
Figura 3.26 - Cristalizador contínuo isotérmico (Adaptada de ULBERT & LAKATOS, 2005).....	40
Figura 3.27 - Cristalizador a vácuo (Adaptada de MOLDOVÁNYI, 2008).....	43
Figura 4.1 - Fluxograma da unidade piloto (Adaptada de GEA, 2013).....	47
Figura 4.2 - Maquete e foto da unidade piloto instalada na Refinaria Gabriel Passos ...	48
Figura 4.3 - Parâmetros químicos do concentrado EDR normalizado.....	57
Figura 4.4 - Balanço de massa da unidade piloto (SECKLER, 2013).....	58
Figura 4.5 - Balanço de energia da unidade piloto (SECKLER, 2013).....	58
Figura 4.6 - Fluxograma do simulador da unidade piloto de cristalização (SECKLER, 2011).....	60
Figura 4.7 - Fluxograma redesenhado do simulador da unidade piloto de cristalização (Adaptada de SECKLER, 2011).....	61
Figura 4.8 - Diagrama UML das classes <i>Classfluxo</i> e <i>Classsol</i>	65
Figura 4.9 - Fluxograma com as etapas da simulação.....	67
Figura 4.10 – Sistema de Cristalização por evaporação em escala de laboratório.....	68
Figura 5.1 – Cristais de NaCl obtidos no ensaio 1.....	74
Figura 5.2 - Cristais de NaCl obtidos no ensaio 2.....	75
Figura 5.3 – Cristais de NaCl obtidos no ensaio 3.....	75
Figura 5.4 - Taxas de nucleação primária e secundária.....	76
Figura 5.5 - Momento 0 (relacionado ao número) e momento 1 (relacionado ao comprimento) dos cristais.....	77
Figura 5.6 - Momento 2 (relacionado à área) e momento 3 (relacionado ao volume) dos cristais.....	77
Figura 5.7 - Concentração do soluto e solvente no cristalizador.....	78
Figura 5.8 - Taxas de nascimento e crescimento dos cristais.....	78
Figura 5.9 - Temperatura da solução e vazão mássica de evaporação.....	79
Figura 5.10 - Média e desvio padrão dos tamanhos dos cristais.....	79
Figura 5.11 - Volume e número de cristais.....	80
Figura 5.12 - Concentração de soluto, solubilidade e supersaturação relativa.....	80
Figura 5.13 - Volume de solução no cristalizador e massa de cristais.....	81
Figura 5.14 - Supersaturação do NaCl, com destaque após a ocorrência da nucleação (A) Obtido da literatura (ZHAO et al., 2011); (B) Resultado da simulação.....	83
Figura 5.15 - Momento 0 (relacionado ao número) e momento 1 (relacionado ao comprimento) dos cristais.....	86
Figura 5.16 - Momento 2 (relacionado à área) e momento 3 (relacionado ao volume) dos cristais.....	86
Figura 5.17 - Concentração do soluto e do solvente no cristalizador.....	87
Figura 5.18 - Taxa de nucleação e crescimento.....	87
Figura 5.19 - Temperatura da suspensão e vazão mássica de evaporação do solvente ..	88
Figura 5.20 - Média e desvio padrão do tamanho dos cristais.....	88
Figura 5.21 - Concentração de cristais e volume do cristalizador.....	89
Figura 5.22 - Supersaturação relativa e massa de cristais no cristalizador.....	89
Figura 5.23 - Calor e ganho de temperatura no aquecedor.....	90
Figura 5.24 - Vazão mássica do fluxo w7 (Saída do cristalizador) e w8 (Cristais).....	90
Figura 5.25 - Vazão mássica do fluxo w10 (Purga) e w11 (Recirculação de solução saturada sem cristais).....	91

Figura 5.26 - Vazão volumétrica do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento) e w7 (Saída do cristalizador).....	91
Figura 5.27 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w2 (Alimentação na recirculação).....	92
Figura 5.28 - Temperatura e momento 3 do fluxo w2 (Alimentação na recirculação)...	92
Figura 5.29 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento)	93
Figura 5.30 - Temperatura e momento 3 do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento).....	93
Figura 5.31 - Balanço de massa com dados da simulação em estado estacionário	94
Figura 5.32 - Balanço de energia com dados da simulação em estado estacionário	94
Figura 5.33 - Momento 0 (relacionado ao número) e momento 1 (relacionado ao comprimento) dos cristais	96
Figura 5.34 - Momento 2 (relacionado à área) e momento 3 (relacionado ao volume) dos cristais	96
Figura 5.35 - Concentração do soluto e do solvente no cristalizador	97
Figura 5.36 - Taxas de nucleação e crescimento	97
Figura 5.37 - Temperatura da suspensão e vazão mássica de evaporação do solvente ..	98
Figura 5.38 - Média e desvio padrão do tamanho dos cristais.....	98
Figura 5.39 - Concentração de cristais e volume do cristalizador	99
Figura 5.40 - Supersaturação relativa e massa de cristais no cristalizador.....	99
Figura 5.41 - Calor e ganho de temperatura no aquecedor	100
Figura 5.42 - Vazão mássica do fluxo w7 (Saída do cristalizador) e w8 (Cristais).....	100
Figura 5.43 - Vazão mássica do fluxo w10 (Purga) e w11 (Recirculação de solução saturada sem cristais)	101
Figura 5.44 - Vazão volumétrica do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento) e w7 (Saída do cristalizador).....	101
Figura 5.45 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w2 (Alimentação na recirculação).....	102
Figura 5.46 - Temperatura e momento 3 do fluxo w2 (Alimentação na recirculação). 102	102
Figura 5.47 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento)	103
Figura 5.48 - Temperatura e momento 3 do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento).....	103
Figura 5.49 - Balanço de massas inicial (S0) e final (S1, S2 e S3) das simulações em estado estacionário	105
Figura 5.50 - Balanço de energia inicial (S0) e final (S1, S2 e S3) das simulações em estado estacionário	105
Figura 5.51 - Principais alterações em decorrência da variação da concentração de alimentação	107

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Trabalhos com modelos dinâmicos de cristalizadores	31
Tabela IV.1 - Principais equipamentos da unidade piloto	48
Tabela IV.2 - Malhas de controle existentes na unidade piloto	50
Tabela IV.3 - Monitoramento das variáveis da unidade piloto (Adaptada de ROCHA & BECHELENI, 2013)	52
Tabela IV.4 - Dados operacionais da unidade piloto (GEA, 2013)	55
Tabela IV.5 - Parâmetros químicos do concentrado da EDR (ROCHA, BECHELENI & SECKLER, 2012)	56
Tabela IV.6 - COT, CI e NT do concentrado da EDR (ROCHA, BECHELENI & SECKLER, 2012)	56
Tabela IV.7 - Parâmetros físico-químicos do concentrado da EDR (ROCHA, BECHELENI & SECKLER, 2012)	56
Tabela IV.8 - Balanço de massas e energia da unidade piloto (SECKLER, 2013)	59
Tabela IV.9 - Composição do vapor (SECKLER, 2013)	59
Tabela IV.10 - Composição da purga (SECKLER, 2013)	59
Tabela IV.11 - Composição dos sólidos (SECKLER, 2013)	59
Tabela IV.12 - Fluxos da unidade piloto	61
Tabela IV.13 - Equações do modelo proposto para unidade piloto	62
Tabela IV.14 - Características dos fluxos da unidade piloto	62
Tabela IV.15 - Características da solução e cristais no cristalizador	63
Tabela IV.16 - Parâmetros da simulação	63
Tabela IV.17 - Variáveis de entrada da simulação	63
Tabela IV.18 - Atributos e métodos das classes <i>Classsol</i>	65
Tabela IV.19 - Atributos e métodos das classes <i>Classfluxo</i>	66
Tabela IV.20 - Parâmetros da simulação retirados da literatura	70
Tabela IV.21 - Solubilidade do NaCl (PERRY, 1999)	70
Tabela IV.22 - Parâmetros ajustados para simulação	71
Tabela IV.23 - Condições iniciais da simulação	72
Tabela V.1 - Tempo dos ensaios, massa de cristais e volume de condensado ao final do experimento	73
Tabela V.2 - pH e condutividade inicial da solução e final da água-mãe e condensado	73
Tabela V.3 - Massa de cristais dos dados reais e simulados	82
Tabela V.4 - Parâmetros ajustados para simulação da unidade piloto	84
Tabela V.5 - Características da alimentação na simulação	85
Tabela V.6 - Condições iniciais do cristalizador na simulação	85
Tabela V.7 - Variáveis alteradas em cada simulação	95
Tabela V.8 - Vazão mássica de soluto e cristais na entrada (w_1) e saídas (cristais em w_8 e purga em w_{10}) da unidade piloto no início (S0) e final das simulações (S1, S2 e S3)	105
Tabela V.9 - Vazão mássica de soluto e cristais na entrada (w_1) e saídas (cristais em w_8 e purga em w_{10}) da unidade piloto, média e desvio padrão do tamanho dos cristais, em consequência das variações nas concentrações de alimentação	106

LISTA DE NOTAÇÕES

Lista de abreviações

API	American Petroleum Institute
BCF	Burton, Cabrera e Frank
BP	Balanço Populacional
CI	Carbono inorgânico
CMSMPR	<i>Continuous Mixed Suspension, Mixed Product Removal</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CSD	<i>Cristal size distribution</i> (curva de distribuição de tamanhos)
CV	Compressão vapor
DFME	Destilação flash multi-estágio
DME	Destilação multi-efeito
ED	Eletrodiálise
EDR	Eletrodiálise Reversa
ETDI	Estação de Tratamento de Despejos Industrias
HMI	<i>Human-machine interface</i> (Interface Homem máquina)
MPC	<i>Model predictive control</i> (Controle preditivo baseado em modelos)
NF	Nanofiltração
NT	Nitrogênio total
OI	Osmose inversa
PI	Proporcional Integral
PLC	<i>Programmable logic controller</i> (Controlador lógico programável)

REGAP	Refinaria Gabriel Passos
STD	Sólidos totais dissolvidos
UML	<i>Unified Modeling Language</i> (Linguagem de modelagem unificada)

Lista de símbolos

a	Constante de dependência do crescimento com o tamanho dos cristais
A	Constante da equação de Antoine
b	Parâmetro cinético relacionado a nucleação secundária
B	Constante da equação de Antoine
B	Taxa de nascimento dos cristais [$\# m^{-3} h^{-1}$]
\bar{B}	Taxa de nascimento dos cristais em relação ao momento μ_j [$m^j m^{-3} h^{-1}$]
B^0	Taxa de nucleação de cristais de tamanho $L \approx 0$ [$\# m^{-3} h^{-1}$]
B_b	Taxa de nucleação secundária [$\# m^{-3} h^{-1}$]
B_p	Taxa de nucleação primária [$\# m^{-3} h^{-1}$]
c	Concentração de soluto no cristalizador [$kg m^{-3}$ ou $\frac{g \text{ de soluto}}{100 g \text{ de solvente}}$]
Δc	Diferença entre a concentração da solução e a concentração de saturação [$kg m^{-3}$ ou $\frac{g \text{ de soluto}}{100 g \text{ de solvente}}$]
C	Constante da equação de Antoine
c_{in}	Concentração de soluto na entrada do cristalizador [$kg m^{-3}$]
c_{svwx}	Concentração de solvente do fluxo wx [$kg m^{-3}$]
$C_{p,c}$	Calor específico do cristal (igual ao do soluto) [$J kg^{-1} K^{-1}$]
$C_{p,sv}$	Calor específico do solvente [$J kg^{-1} K^{-1}$]

c_s	Concentração de saturação do soluto $\left[kg\ m^{-3}\ \text{ou}\ \frac{g\ \text{de soluto}}{100\ g\ \text{de solvente}} \right]$
c_{wx}	Concentração de soluto do fluxo wx $[kg\ m^{-3}]$
D	Taxa de destruição de cristais $[\#\ m^{-3}\ h^{-1}]$
D	Número de classes discretizadas
\bar{D}	Taxa de destruição de cristais em relação ao momento μ_j $[m^j\ m^{-3}\ h^{-1}]$
g	Parâmetro cinético do crescimento
G	Crescimento do cristal $[m\ h^{-1}]$
G_0	Crescimento do cristal de tamanho $L \approx 0$ $[m\ h^{-1}]$
ΔH_c	Calor de cristalização $[J\ kg^{-1}]$
ΔH_v	Calor de vaporização do solvente $[J\ kg^{-1}]$
k	Coefficiente de transferência de massa para evaporação de solvente
k_v	Fator de forma volumétrica dos cristais
k_b	Parâmetro cinético relacionado a nucleação secundária
k_d	Coefficiente de descarga do cristalizador
k_e	Parâmetro cinético relacionado a nucleação primária
k_g	Parâmetro cinético do crescimento
k_i	Parâmetro cinético relacionado a nucleação primária
k_p	Parâmetro cinético relacionado a nucleação primária
k_s	Parâmetro cinético relacionado a nucleação primária
L	Tamanho do cristal $[m]$
L_d	Tamanho central da classe discretizada $[m]$
ΔL_d	Largura da classe $[m]$

- M_T Concentração de cristais [$kg\ m^{-3}$]
- N Total de fluxos (entradas e saídas do cristalizador)
- $n(L, \infty)$ Densidade populacional de cristais em estado estacionário [$\#\ m^{-1}\ m^{-3}$]
- $n(L, t)$ Densidade populacional de cristais no cristalizador [$\#\ m^{-1}\ m^{-3}$]
- n^0 Densidade populacional de núcleos no estado estacionário $n(0, \infty)$
[$\#\ m^{-1}\ m^{-3}$]
- $n_0(L, 0)$ Densidade populacional inicial do cristalizador [$\#\ m^{-1}\ m^{-3}$]
- n_d Número de cristais na classe de tamanho entre $L_d - \frac{\Delta L_d}{2}$ e $L_d + \frac{\Delta L_d}{2}$ [-]
- $n_k(L, t)$ Densidade populacional de cristais do fluxo k (entradas e saídas do cristalizador)
[$\#\ m^{-1}\ m^{-3}$]
- p Pressão de vapor da fase líquida dentro do cristalizador [$mmHg$]
- p_v Pressão do cristalizador [$mmHg$]
- q Vazão volumétrica de entrada e saída do cristalizador isotérmico [$m^3\ h^{-1}$]
- Q_{ext} Calor fornecido por uma fonte externa diretamente no cristalizador [$J\ h^{-1}$]
- q_{in} Vazão volumétrica de entrada do cristalizador [$m^3\ h^{-1}$]
- Q_k Vazão volumétrica do fluxo k (positivo para saídas e negativo para entradas do cristalizador) [$m^3\ h^{-1}$]
- q_{out} Vazão volumétrica de saída do cristalizador [$m^3\ h^{-1}$]
- q_{wx} Vazão volumétrica do fluxo wx [$m^3\ h^{-1}$]
- r Parâmetro cinético relacionado a nucleação secundária
- R_{sv} Vazão mássica de evaporação de solvente do cristalizador a vácuo [$kg\ h^{-1}$]
- s Inclinação da reta do gráfico semilogarítimo da distribuição dos cristais em estado estacionário ($n(L, \infty)$)

S	Razão de supersaturação
T	Temperatura da solução no cristalizador a vácuo [K]
T_{in}	Temperatura de entrada do cristalizador [K]
T_{wx}	Temperatura do fluxo wx [K]
V_T	Volume de transbordo do cristalizador [m^3]
V	Volume da suspensão dentro do cristalizador [m^3]
w_{wx}	Vazão mássica do fluxo wx [$kg h^{-1}$]

Letras Gregas

ε	Fração do volume da suspensão do cristalizador (cristais + solvente + soluto dissolvido) ocupada pelo fluido (solvente + soluto dissolvido)
ε_{in}	Fração do volume da suspensão do fluxo de entrada (cristais + solvente + soluto dissolvido) ocupada pelo fluido (solvente + soluto dissolvido)
μ_0	Momento 0 do cristalizador [$\# m^{-3}$]
μ_1	Momento 1 do cristalizador [$m m^{-3}$]
μ_2	Momento 2 do cristalizador [$m^2 m^{-3}$]
μ_3	Momento 3 do cristalizador [$m^3 m^{-3}$]
$\mu_{0,in}$	Momento 0 no fluxo entrada do cristalizador [$\# m^{-3}$]
$\mu_{1,in}$	Momento 1 no fluxo entrada do cristalizador [$m m^{-3}$]
$\mu_{2,in}$	Momento 2 no fluxo entrada do cristalizador [$m^2 m^{-3}$]
$\mu_{3,in}$	Momento 3 no fluxo entrada do cristalizador [$m^3 m^{-3}$]
$\mu_{0 wx}$	Momento 0 do fluxo wx [$\# m^{-3}$]
$\mu_{1 wx}$	Momento 1 do fluxo wx [$m m^{-3}$]

$\mu_{2_{wx}}$	Momento 2 do fluxo wx [$m^2 m^{-3}$]
$\mu_{3_{wx}}$	Momento 3 do fluxo wx [$m^3 m^{-3}$]
$\mu_j(t)$	j-ésimo momento [m^j/m^3]
$\mu_{j,k}$	j-ésimo momento do fluxo k [m^j/m^3]
ρ_c	Densidade do cristal (soluto) [$kg m^{-3}$]
ρ_{sv}	Densidade do solvente [$kg m^{-3}$]
σ	Supersaturação relativa
τ	Tempo de residência do cristalizador [h]

RESUMO

A água é um insumo fundamental em uma expressiva maioria das indústrias e sua utilização correta é fundamental para a minimização dos impactos ambientais. A redução dos volumes captados pode ser obtida melhorando-se o processo de tratamento dos efluentes industriais, incrementando o reúso da água e de outros insumos de valor agregado para o processo. Na Refinaria Gabriel Passos, pertencente à Petrobras, são gerados efluentes dos quais é possível recuperar 68% da água por tratamentos convencionais. A adoção de processos complementares de tratamento dos efluentes por eletrodialise viabiliza aumentar este valor em mais 14% elevando-se para 82% o percentual de água recuperada. Visando um reúso máximo da água, está em processo de estudo e avaliação a inclusão de uma etapa de cristalização após a etapa de eletrodialise, objetivando recuperar os 18% restantes, possibilitando-se assim alcançar o máximo reúso da água na refinaria. O efluente tratado pela cristalização consiste em uma solução aquosa com 0,5% de sais inorgânicos que alimenta uma unidade piloto de cristalização. O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um modelo dinâmico para o cristalizador por evaporação a vácuo contínuo com recirculação forçada existente nessa unidade piloto, obtido a partir dos balanços populacional, de massa e energia. As simulações foram realizadas utilizando-se o software *Matlab* para resolução simultânea das equações diferenciais. Em laboratório, ensaios de cristalização por evaporação em batelada foram realizados e as condições experimentais utilizadas no modelo para comparação dos resultados e ajustes dos parâmetros cinéticos. A simulação da cristalização na unidade piloto foi desenvolvida com base nos fluxogramas, balanços teóricos de massa e energia e análises do efluente. Os efeitos causados em decorrência das variações na taxa e concentração de alimentação e na taxa de recirculação foram simulados e analisados. Na simulação foi possível visualizar a influência de diversas variáveis na estabilização da unidade piloto, tais como a variabilidade da concentração de sais presente na alimentação, a vazão de purga e o controle de temperatura da recirculação.

PALAVRAS CHAVE: cristalização, modelos dinâmicos, reúso de água, cloreto de sódio.

ABSTRACT

Water is an essential component in most industrial process and its responsible and correct use is important in order to minimize environmental impacts. Reduction in water consumption may be achieved by improving industrial effluent treatment processes, allowing water and other valuable raw materials to be recycled and reused. In Gabriel Passos oil refinery, owned and operated by Petrobras, a recovery up to 68% of water by conventional methods has been practiced. Effluent treatment by electro dialysis raises that number by 14% totaling 82% of water recovery. Aiming at a maximum water recovery, studies have been conducted to implement a crystallization stage, thus allowing the remaining 18% of remaining water to be recovered. The effluent treated by crystallization consists of an aqueous solution with 0.5% of inorganic salts that feed a crystallization pilot plant. This work consisted in the development of a dynamic model for the crystallizer by continuous vacuum evaporation with forced recirculation, present in the pilot plant, from the population mass and energy balances. The simulation was developed using *Matlab* software for simultaneously solve the differential equations. Laboratory tests using a batch evaporative crystallizer and simulation were carried out simultaneously in order to compare the results and to adjust the kinetic parameters. The pilot plant simulation was developed according the crystallization unit flowchart, theoretical mass and energy balances as well as the effluent chemical composition. The effects in crystal properties caused by variations in feed rate, feed concentration and recycle rate were simulated and discussed. From the simulation results, it was possible to understand how the variability of the feed concentration, the purge flow and temperature control recirculation affect the stabilization of the pilot plant.

KEYWORDS: crystallization, dynamic models, water recovery, sodium chloride

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para sobrevivência das espécies. É considerada solvente universal e uma das poucas substâncias que pode ser encontrada nos três estados físicos. No corpo humano representa cerca de 70% da massa corporal, mas além de ingerida, é fundamental para higiene, produção de alimentos, energia, indústrias e outras centenas de atividades.

Aproximadamente 70% da superfície do nosso planeta é ocupada por água, mas 97,5% da água do planeta é salgada. Além disso, apenas 0,3% da água doce disponível encontra-se na superfície (rios e lagos), o restante está dividido entre as geleiras (68,9%), águas subterrâneas (29,9%) e umidade dos solos e pântanos (0,3%) (SHIKLOMANOV, 1993). Como a distribuição água e da população não é uniforme, a escassez de água potável já é realidade para algumas regiões e tende a piorar no futuro com o crescimento da população (UNESCO, 2012).

Estudos mostram que o consumo da água utilizada pela agricultura, indústria e uso doméstico é diferente em cada região do mundo e pode ser relacionada com o desenvolvimento. O setor responsável pelo maior consumo de água doce no mundo é a agricultura (69%), seguida da indústria (19%) e do uso doméstico (12%) (FAO AQUASTAT, 2013). Caso os países não revisem o manejo dos recursos hídricos, a contaminação dos solos, da atmosfera, rios e lagos diminuirá a disponibilidade de água pura e potável. Em cada um desses setores, devem ser tomadas ações imediatas visando melhorar continuamente a utilização da água.

Na agricultura, estima-se que 40% da produção de alimentos são provenientes de culturas irrigadas que ocupam apenas 20% de toda área de plantação do mundo. No futuro, com o crescimento da população, é previsto um aumento da demanda de alimentos em 50% em 2030 e 70% em 2050 (BRUINSMA, 2009). Entretanto, o consumo de água pode seguir um caminho diferente se medidas forem adotadas para reduzir os desperdícios de alimentos, alterações nas dietas das pessoas, aproveitamento de água proveniente de outras fontes e o reúso.

O consumo de água para uso doméstico é menor quando comparado com a agricultura e as indústrias. Entretanto, é mais acentuado nas cidades, onde existe uma maior

concentração da população. Conseqüentemente, a captação de água dos recursos hídricos próximos as cidades é muito intensa. Além disso, é comum no entorno das cidades, a poluição das águas com produtos químicos orgânicos, pesticidas, nitratos e metais tóxicos (UNEP/GRID-Arendal, 2008). Estima-se um crescimento da população de 2,3 bilhões entre 2009 e 2050, mas um crescimento ainda mais acentuado deverá ocorrer nas áreas urbanas, na qual a população deve passar de 3,4 para 6,3 bilhões (UNITED NATIONS, 2009). O consumo de água racional pelas pessoas, a eliminação de vazamentos, construções ecológicas, o tratamento dos esgotos e o planejamento para o crescimento das cidades são alternativas importantes para melhorar a utilização dos recursos hídricos neste setor. Ainda existe muito a melhorar no saneamento no Brasil e alguns números impressionam. Apenas 48,1% da população é atendida com redes coletoras de esgoto, sendo que apenas 37,5% do esgoto gerado recebem algum tipo de tratamento. As perdas na distribuição de água atingem 38,8%, sendo que o atendimento por redes de água atingem somente 82,4% da população (SNIS, 2013).

As indústrias são responsáveis pelo consumo de 19% da água, entretanto esse número pode variar entre 5 e 40% dependendo do grau de industrialização da região. Normalmente a quantidade de água captada por uma indústria é muito superior àquela efetivamente associada ao produto, devido à existência de perdas e contaminações que impedem a sua reutilização. Nos países menos desenvolvidos, várias indústrias ainda descartam os seus efluentes com baixo ou nenhum tipo de tratamento (WWAP, 2009).

A redução dos volumes de água captados pode ser obtida melhorando-se o processo de tratamento dos efluentes industriais, possibilitando o reúso da água e de outros insumos de valor agregado para o processo. A legislação brasileira especifica a qualidade mínima dos efluentes para serem lançados aos cursos d'água através da Resolução CONAMA 430 de 13/05/2011. Entretanto, é possível desenvolver processos focando em um tratamento dos efluentes com máximo reaproveitamento da água, diminuindo-se a captação de água nova e até reduzir a zero o volume de efluente lançado ao meio ambiente. A viabilidade econômica desse tipo de tratamento depende de cada processo e dos insumos que podem ser recuperados. Entretanto, com a elevada demanda dos recursos hídricos, de leis ambientais cada vez mais restritivas associados aos avanços das tecnologias, processos anteriormente não viáveis podem se tornar extremamente

importantes e ter a situação de inviabilidade alterada. As empresas também adotam e exigem de seus fornecedores diversas ações de sustentabilidade, sendo a utilização correta dos recursos hídricos um ponto extremamente importante e com grande repercussão social.

O refino de petróleo requer grandes quantidades de água, principalmente no resfriamento, sendo um dos setores industriais que mais consomem água: cerca de 2 litros por cada litro de óleo processado (SZKLO, 2005). Dessa forma, além de utilizar muita água, a indústria do refino também gera um grande volume de efluentes líquidos, variando entre 0,40 a 1,60m³ de efluente por m³ de óleo refinado (MARIANO, 2001 e BARBOSA, 2005). O Brasil produz cerca de 2 milhões de barris de petróleo por dia, sendo a Petrobras a principal empresa do setor, responsável por mais de 90% desse valor (ANP, 2013).

A Petrobras é uma empresa brasileira de extração e refino de petróleo e seus derivados. Em 2007 obteve uma receita líquida de R\$170,6 bilhões, investindo 1,1% em Pesquisa e Desenvolvimento, ou seja, R\$1,7 bilhões, sendo que R\$10 milhões deste valor foi destinado a investimentos em pesquisa visando tratamento dos efluentes e reúso da água (SANTIAGO, 2010). Em 2012 foram investidos R\$2,2 bilhões em Pesquisa e Desenvolvimento e conforme o Plano de Negócios e Gestão 2013-2017 a Petrobras prevê investir um total de US\$236,7 bilhões entre 2013 e 2017, o que também sugere um crescimento nos investimentos na área de tratamento de efluentes (PETROBRAS, 2014).

Na Refinaria Gabriel Passos (REGAP), pertencente ao grupo Petrobras, o tratamento convencional de efluentes possibilita recuperar 68% da água. Em busca de ampliar esta recuperação está em testes uma etapa de tratamento dos efluentes por eletrodiálise, a qual elevará este valor para 82% de água recuperada. Visando o reúso total, está em processo de estudo a implantação de uma etapa de cristalização, objetivando atingir 100% de água recuperada. O efluente tratado pela cristalização consiste em uma solução aquosa com 0,5% de sais inorgânicos (BECHELENI, 2012).

Uma unidade piloto de cristalização por evaporação a vácuo contínua está em início de operação (ainda não opera de maneira estável e contínua) na refinaria para realização de testes e estudos, visando uma aplicação industrial para redução da salinidade de

concentrado salino eletrodialise reversa através da cristalização dos sais contidos nos efluentes. A unidade piloto possui equipamentos e instrumentos projetados para o tratamento do concentrado salino proveniente da unidade de eletrodialise reversa.

O processo de cristalização é complexo sendo influenciado por diversos fatores que afetam as características dos cristais formados. A variação das características do efluente e a baixa concentração de sais dificultam ainda mais o processo de cristalização, que no caso da unidade piloto, pode levar dias para atingir o regime estacionário. Para aprofundar o conhecimento do processo de cristalização visando o reúso de água na unidade piloto, optou-se por desenvolver um modelo dinâmico para o cristalizador.

Um modelo dinâmico possibilita simular o comportamento ao longo do tempo de diversas variáveis da unidade piloto, podendo ser utilizado como sensores virtuais em sistemas de controle, em treinamentos de operadores, em desenvolvimento de controladores, estudos de processos e outros.

Na cristalização visando o reúso de água em refinarias é importante maximizar a quantidade de água recuperada e a massa dos cristais formados. Também é importante manter o processo controlado para evitar incrustações e produção de cristais de tamanho adequado para posterior filtração.

O modelo desenvolvido é utilizado para simular o comportamento dinâmico de diversas variáveis ao longo do tempo na unidade piloto de cristalização, tais como os efeitos nas características dos cristais (tamanho médio, desvio padrão e volume) causados em decorrência das variações na taxa e concentração de alimentação e na taxa de recirculação do cristalizador.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Modelar e simular o processo de cristalização evaporativa para avaliar o comportamento de cristalização de sais, presentes nos efluentes de refinarias de petróleo.

2.2. Objetivos Específicos

- Modelar o cristalizador por evaporação proposto para o tratamento do concentrado salino da eletrodialise reversa utilizada no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo;
- Simular o processo de cristalização com o modelo desenvolvido e analisar os efeitos causados nas características dos cristais e demais variáveis do processo em decorrência das variações nas taxa de alimentação, concentração da alimentação, temperatura de alimentação e taxa de recirculação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tratamento convencional de efluentes em refinarias

Os efluentes gerados nas diversas etapas do refino são destinados para a ETDI (estação de tratamento de despejos industriais). O tratamento convencional visa adequar as características dos efluentes ao padrão determinado pela legislação do estado em que a refinaria está localizada, possibilitando seu lançamento nos cursos de água.

Os efluentes podem conter contaminantes químicos como metais tóxicos tais como vanádio, bário, estrôncio, dentre outros, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, hidrocarbonetos (totais, livres e emulsionados), cianetos, sulfetos, mercaptans, compostos fenólicos, amoniacais e muitos outros (SANTO, 2010).

O processo de tratamento de efluentes é tipicamente dividido em três categorias: primário, secundário e terciário (GIORDANO, 2004; AMORIN, 2005 e CARVALHO 2006). O tratamento primário inicia-se com a separação água-óleo em decantadores, normalmente do tipo API (*American Petroleum Institute*). Nesses equipamentos, devido à diferença de densidade do óleo livre e da água, o óleo se acumula próximo a superfície. Um sistema de raspadores remove para calhas laterais o óleo da superfície e os sedimentos do fundo.

Em seguida o processo de flotação é utilizado para retirar o óleo emulsificado e aderido em partículas sólidas. Nesse processo de flotação é criado um fluxo ascendente de bolhas nas quais aderem partículas hidrofóbicas que flutuam e vertem na parte superior do equipamento.

O tratamento secundário destina-se a remover a matéria orgânica dissolvida ou coloidal. O processo de oxidação biológica ocorre em bacias dotadas de aeradores. Nos efluentes estão presentes vários nutrientes essenciais para essa etapa, mas pode ser necessário complementar com outros, como por exemplo, o fosfato.

No tratamento terciário é obtida uma melhoria da qualidade dos efluentes, como por exemplo pela remoção da cor e turbidez. Em biodiscos (conjunto de placas paralelas fixas sob um eixo que gira imerso parcialmente em uma bacia por onde passa o

efluente) os microrganismos crescem fixados às placas e utilizam como substrato a matéria orgânica existente nos efluentes.

A lagoa de polimento é a etapa final, projetada para possibilitar um tempo de residência de vários dias e redução da concentração dos contaminantes. Ao término desse processo, o efluente encontra-se dentro das especificações da legislação vigente para ser lançado ao corpo receptor. A Figura 3.1 ilustra a sequência do tratamento convencional de efluentes comumente encontrado em refinarias de petróleo.

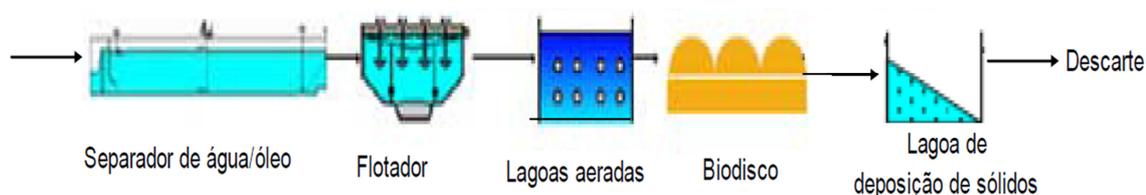


Figura 3.1 - Tratamento convencional de efluentes comumente encontrado nas refinarias de petróleo (Adaptada de SANTIAGO, 2010)

3.2. Tratamento de efluentes com etapa de eletrodialise reversa

A torre de resfriamento é a etapa do processo de refino de petróleo com maior consumo de água, sendo responsável por cerca de 50% de todo o consumo da refinaria (AMORIN, 2005). Como parte do vapor formado no processo de resfriamento é perdida, a concentração de contaminantes na água aumenta gradativamente. A água é recirculada diversas vezes pela torre, sendo parte desta purgada e destinada ao tratamento de efluentes convencionais. A purga é necessária para conter o aumento da concentração de sólidos e de contaminantes.

Entretanto mesmo após o tratamento convencional, as características dos efluentes não permitem a reutilização da água na etapa de resfriamento. A alta concentração de contaminantes ainda presentes incrementam a ocorrência de incrustações e corrosões.

Dessa forma, para possibilitar o reúso da água na etapa de resfriamento e a consequente redução do volume de efluentes despejados nos cursos hídricos, torna-se necessário a implementação de uma nova etapa para remoção dos sais.

Nos processos de dessalinização térmica, a água é evaporada e coletada como vapor condensado. A destilação flash multi-estágio (DFME), destilação multi-efeito (DME) e

a compressão vapor (CV) são processos de dessalinização térmica, comumente utilizadas em locais com combustível fóssil em abundância, como no Oriente Médio (WATSHON, 2003 e MACHADO, 2008).

Na destilação flash multi-estágio (DFME), ilustrada na Figura 3.2, a água salina é aquecida e evaporada em diversas etapas por meio da redução da pressão em cada estágio. Além do aquecedor, a água salgada também é previamente aquecida utilizando os vapores gerados em cada estágio para economizar energia. O destilado é obtido a partir do condensado das etapas.

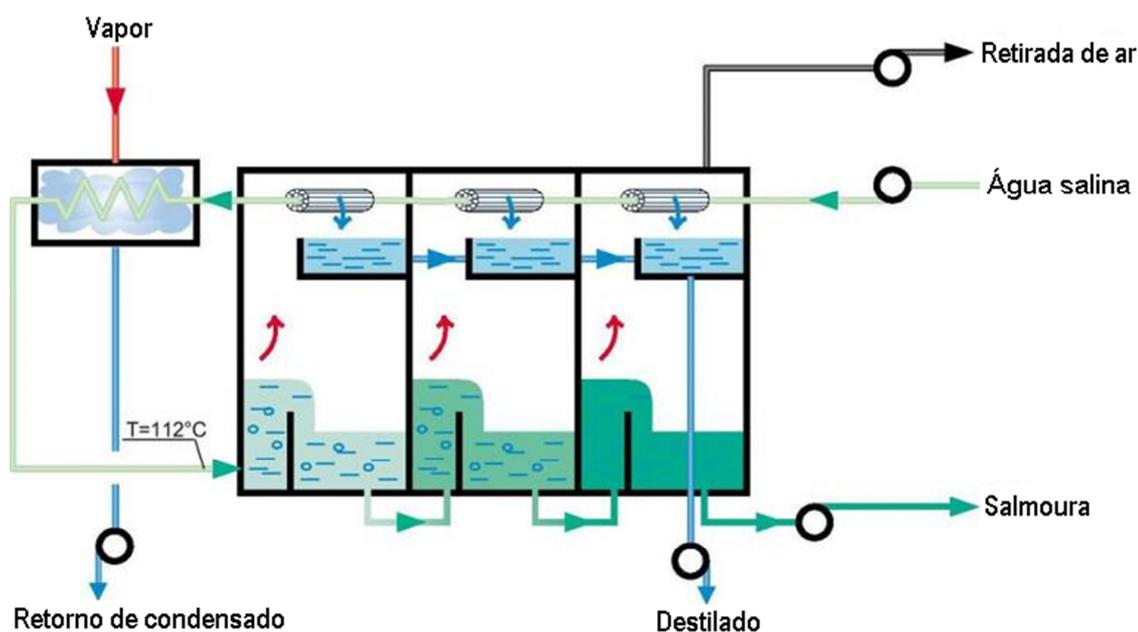


Figura 3.2 - Destilação flash multi-estágio (Adaptada de SIDEM, 2014)

Na destilação multi-efeito (DME), ilustrada na Figura 3.3, o vapor gerado é reaproveitado na etapa posterior, visando economizar energia. Dessa forma, a pressão e a temperatura de ebulição diminuem a cada estágio, sendo a água obtida pela condensação do vapor da etapa final. A compressão de vapor (CV), ilustrada na Figura 3.4, geralmente é utilizada em conjunto com a DME, porém utiliza a compressão do vapor para fornecimento de energia para o primeiro estágio.

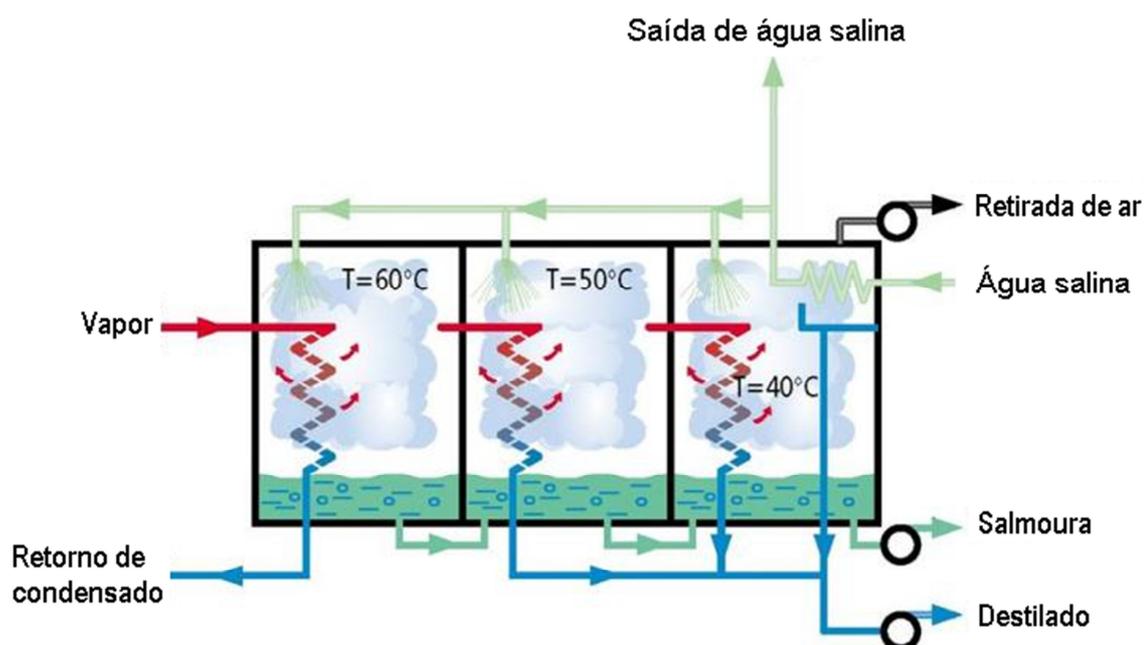


Figura 3.3 - Destilação multi-efeito (Adaptada de SIDEM, 2014)

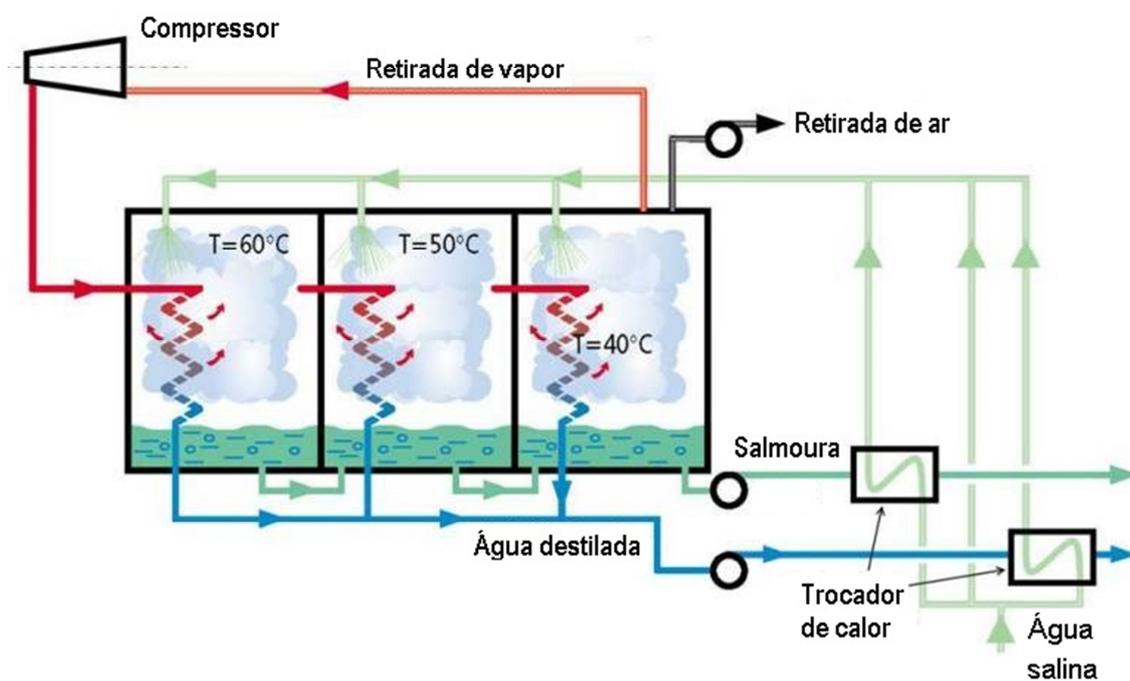


Figura 3.4 - Destilação multi-efeito com compressão vapor (Adaptada de SIDEM, 2014)

Nos processos de dessalinização com membranas são utilizadas membranas finas e semi-permeáveis, separando a alimentação em uma corrente diluída e outra concentrada.

A nanofiltração (NF), a osmose inversa (OI), a eletrodialise (ED) e a eletrodialise reversa (EDR) são processos de dessalinização com membranas.

O processo de eletrodialise (ED) possibilita reduzir a concentração de sais de uma solução, conforme ilustrado na Figura 3.5.

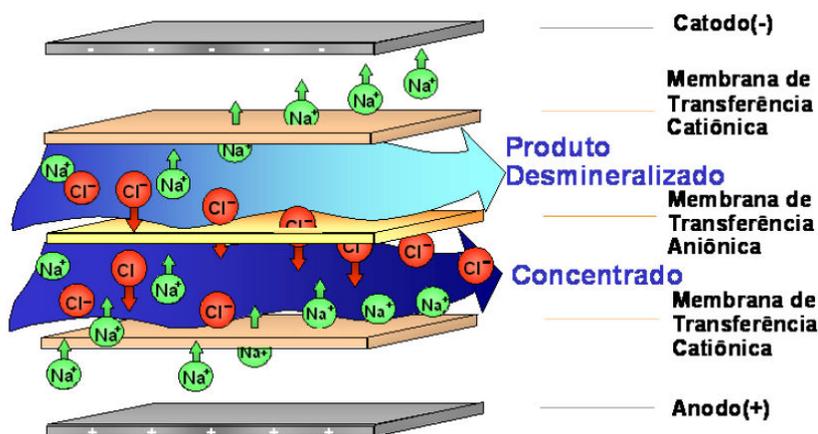


Figura 3.5 - Estrutura de um módulo de membranas utilizado no processo de eletrodialise (MACHADO, 2008)

O campo gerado pelos eletrodos atrai os íons com cargas positivas para os catodos e com cargas negativas para o anodo. As membranas de transferência catiônica possibilitam a passagem de cátions, mas impedem a passagem de ânions. Contrariamente, as membranas de transferência aniônica possibilitam a passagem de ânions e impedem a passagem de cátions. Entre as membranas, com a utilização de espaçadores, percorrem o fluxo de produto desmineralizado e o fluxo concentrado. Normalmente são utilizados vários conjuntos de espaçadores e membranas, conforme mostrado na Figura 3.6.

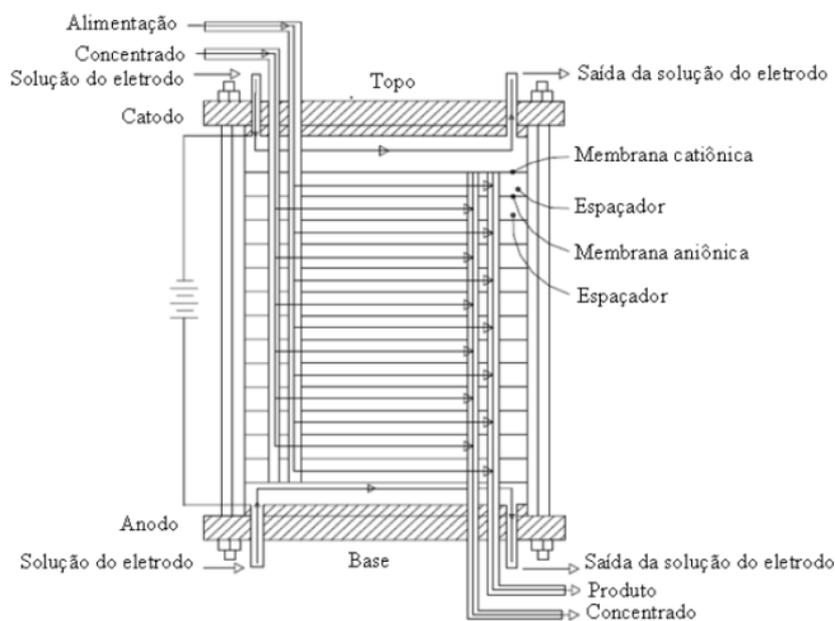


Figura 3.6 - Principais componentes e fluxos da eletrodialise (MACHADO, 2008)

Na eletrodialise reversa (EDR) as polaridades dos eletrodos são invertidas periodicamente, tipicamente a cada 15 minutos. Dessa forma, também se inverte os fluxos de produto desmineralizado e fluxo concentrado. Dessa forma, evita-se incrustações e entupimentos provocado pelas altas concentrações, visto que cada compartimento permanece no máximo 15 minutos com o fluxo concentrado e em seguida é diluído. Durante um curto período no momento da inversão, o produto permanece fora de especificação e deve ser descartado. O arranjo de válvulas de uma eletrodialise reversa é mostrado na Figura 3.7.

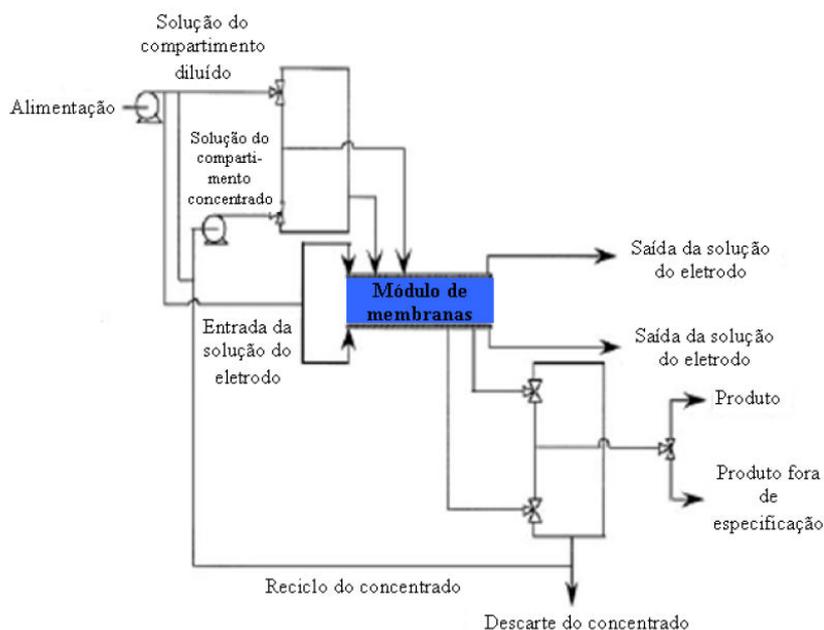


Figura 3.7 - Arranjo de válvulas da eletrodialise reversa. (MACHADO, 2008)

A eletrodialise reversa deve ser utilizada em conjunto com o tratamento convencional, desviando parte ou até a totalidade dos efluentes dependendo da capacidade da unidade. Uma etapa de pré-tratamento para remoção parcial dos compostos que possam causar deposição orgânica e incrustações nas membranas pode ser necessária. O fluxograma do tratamento com a etapa de eletrodialise reversa é mostrado na Figura 3.8.

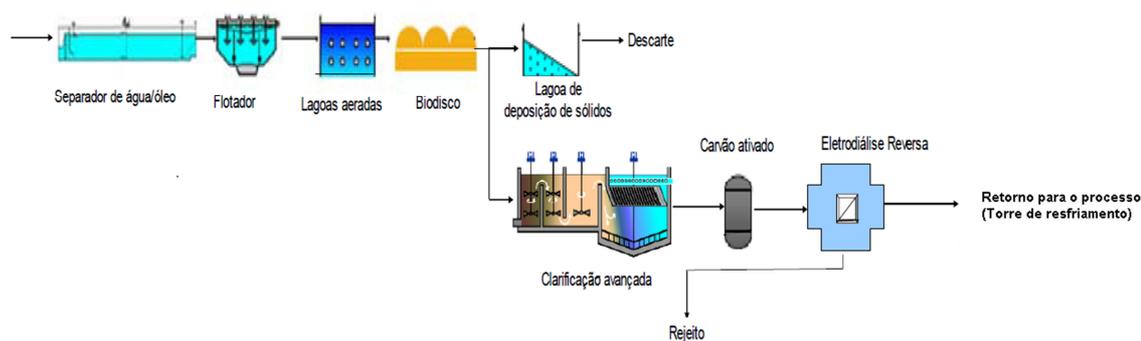


Figura 3.8 - Tratamento de efluentes com etapa de eletrodialise reversa (Adaptada de SANTIAGO, 2010)

3.3. Tratamento de efluentes com etapa de eletrodialise reversa e cristalização

O concentrado da eletrodialise reversa (EDR) possui altos teores de contaminantes orgânicos e sais e necessita de um tratamento para viabilizar sua disposição final. O lançamento deste rejeito salino em cursos d'água é inviabilizado pela sua composição química, principalmente elevada salinidade.

Na etapa de cristalização, a solução salina proveniente da eletrodialise reversa (EDR) é aquecida, gerando duas correntes: uma de vapor e uma de solução com sais cristalizados. O vapor gerado, depois de condensado, possui características adequadas para diversas utilizações, inclusive para ser utilizado na torre de resfriamento. Os cristais são removidos da solução por filtração e devem ser dispostos em local adequado. O tratamento de efluentes com etapas de eletrodialise reversa e cristalização é ilustrado na Figura 3.9.

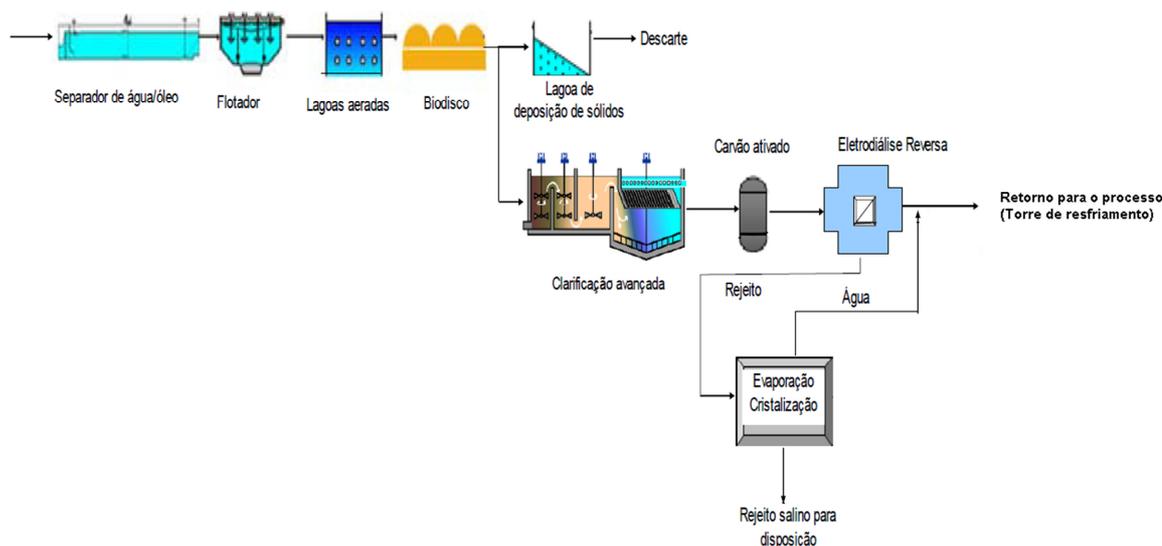


Figura 3.9 - Tratamento de efluentes com as etapas de eletrodialise reversa e cristalização (Adaptada de SANTIAGO, 2010)

3.4. O processo de cristalização

A cristalização é utilizada industrialmente para obter produtos na forma particulada, separar e purificar compostos. Grande parte dos produtos das indústrias químicas e farmacêuticas são sólidos. Normalmente a cristalização é uma das etapas finais do processo de produção, estando relacionada com a qualidade do produto final.

A cristalização envolve muitos fenômenos complexos o que torna difícil reproduzir em simulações ou até mesmo em experimento de laboratórios, o comportamento idêntico dos cristalizadores industriais. A hidrodinâmica do fluido ou a presença de traços de impurezas pode afetar a qualidade do produto.

Mesmo assim, os resultados obtidos com base na teoria da cristalização são importantes para ajudar na análise de dados de plantas industriais, auxiliar no projeto de cristalizadores e minimizar ensaios experimentais (NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

3.4.1. Supersaturação

O processo de cristalização possibilita a obtenção de cristais formados a partir de solutos presentes em uma solução. Este processo é dependente da concentração do(s) solutos na solução. A concentração de saturação é a maior concentração do soluto que pode ser totalmente dissolvido em um determinado solvente, sendo esta a condição de equilíbrio. De acordo com a concentração dos solutos, as soluções são denominadas subsaturadas (concentração inferior a concentração de saturação), saturada (concentração semelhante a saturação ou a solubilidade) e supersaturada (concentração superior à saturação). A concentração de saturação é uma função da temperatura conforme ilustrado na Figura 3.10.

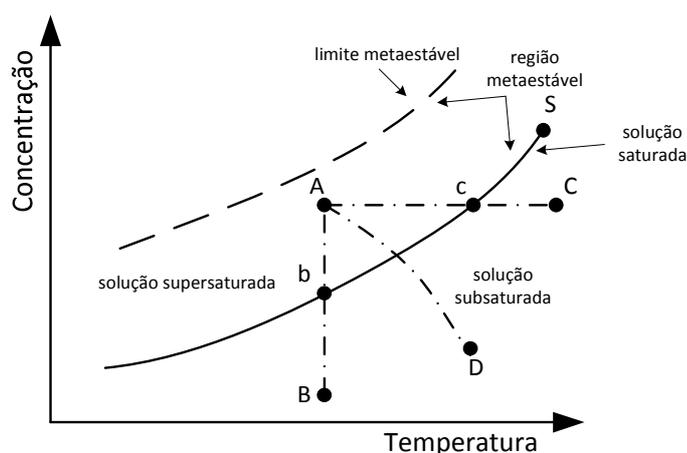


Figura 3.10 - Curva de solubilidade (SILVA, 2012)

Entretanto, é possível obter uma solução supersaturada sem a formação de sólido. Uma maneira seria reduzir lentamente a temperatura de uma solução saturada. Nesse exemplo a solução supersaturada obtida seria instável e uma simples agitação poderia ocasionar o aparecimento da fase sólida. Essa região da supersaturação na qual ainda é possível obter uma solução sem a formação de sólido, mesmo que instável, é denominada região metaestável. Nas soluções cuja concentração atinge o limite da região metaestável pode ocorrer a formação da fase sólida.

Os principais métodos para criação da supersaturação são: mudança de temperatura, evaporação do solvente, reação química e alteração da composição do solvente (SCHWARTZ & MYERSON, 2001).

A supersaturação obtida pela mudança de temperatura normalmente é utilizada em sistemas cuja solubilidade varia significativamente com a temperatura. Normalmente, um aumento na temperatura ocasiona um aumento da solubilidade. Nesses casos, a supersaturação é atingida realizando-se um resfriamento da solução, conforme mostrado no caminho entre o ponto “C” e “A” da Figura 3.10.

A evaporação do solvente pode ser utilizada quando a variação de solubilidade com a temperatura é pequena. Nesse caso, a supersaturação é atingida pelo aumento da concentração conforme mostrado entre o ponto “B” e “A” da Figura 3.10.

A reação química ocorre a partir da adição de compostos solúveis que reagem com um componente da solução formando um novo composto com solubilidade diferente. Esse método também é chamado de precipitação. A modificação do solvente também altera a solubilidade e ocorre pela adição de um anti-solvente. Ambas as situações reduzem a curva de solubilidade “S” da Figura 3.10 resultando na supersaturação da solução.

A escolha do método a ser utilizado deve considerar além da curva da solubilidade, outros fatores como as fases envolvidas, o objetivo da cristalização, a qualidade do produto, o volume de produção e outras (NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

O diagrama da Figura 3.11 ilustra de forma simplificada, considerando apenas concentração de saturação da solução c_s e a variação da solubilidade com a temperatura

dc/dT , quando utilizar precipitação, cristalização evaporativa e cristalização por resfriamento.

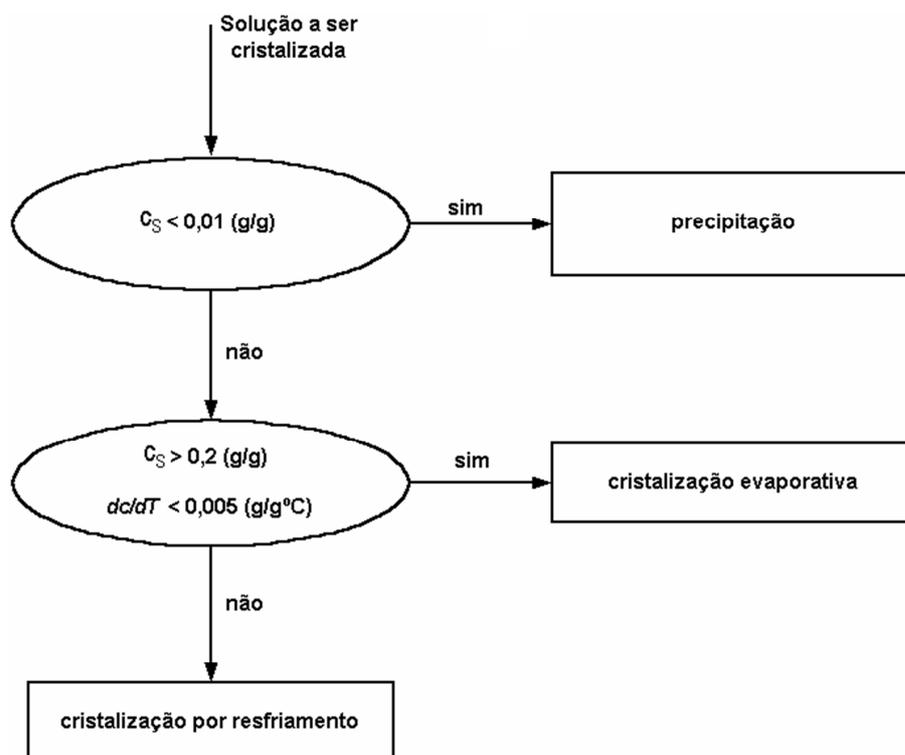


Figura 3.11 - Diagrama para seleção dos métodos para criação da supersaturação (Adaptada de IPT, 2007)

3.4.2. Nucleação

A nucleação é uma etapa extremamente importante da cristalização, que inicia após a solução atingir a supersaturação. Os núcleos são cristais de tamanho mínimo, que não se dissolvem na solução supersaturada.

O processo de nucleação pode ocorrer de diversas maneiras, conforme representado na Figura 3.12.

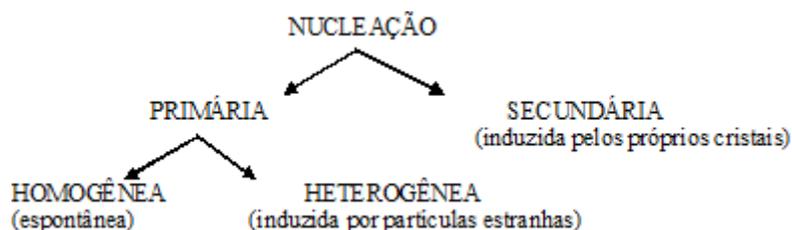


Figura 3.12 - Tipos de nucleação (MULLIN, 2001)

A nucleação primária ocorre na ausência de interface sólido-líquido, na ausência de partículas e de cristais na solução. As moléculas ou átomos presentes na solução se aglomeram formando *clusters*. O *cluster* é uma entidade instável e pode crescer até atingir um tamanho mínimo. A partir desse tamanho crítico o *cluster* torna-se estável, não se dissolve na solução supersaturada e continua a crescer sendo denominado núcleo.

A variação da energia livre de Gibbs para a formação de uma nova partícula está relacionada a área e ao volume das partículas, conforme mostrado na Figura 3.13. Como o termo relacionado a área cresce positivamente e o termo relacionado ao volume cresce negativamente, existe um ponto no qual a variação da energia livre de Gibbs atinge um máximo, sendo este o tamanho crítico (L_c) (MERSMANN, HEYER & EBLE, 2001 e NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

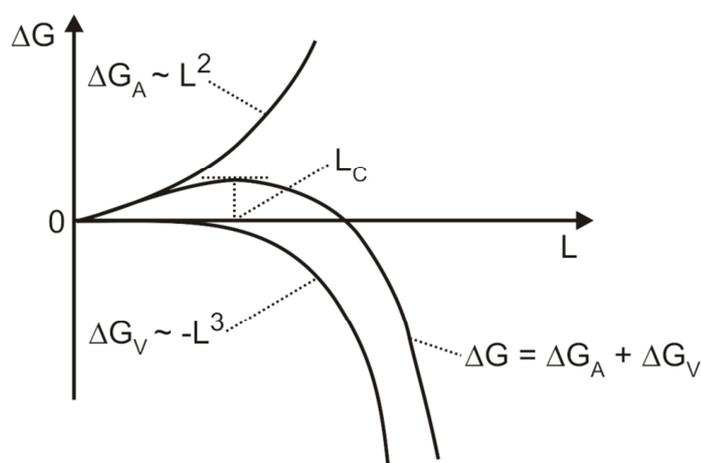


Figura 3.13 - Relação entre energia livre de Gibbs e tamanho de partícula (Adaptada de MERSMANN, HEYER & EBLE, 2001)

A nucleação primária é dita homogênea quando a solução é isenta de cristais e pura, necessitando de uma supersaturação alta para ocorrer. A nucleação é dita heterogênea

quando existem na solução substâncias sólidas estranhas ao meio (impurezas, parede do cristalizador, pó e outros).

A nucleação primária heterogênea é facilitada pela presença das partículas estranhas, e pode ocorrer em uma supersaturação inferior, quando comparada a concentração necessária para a nucleação primária homogênea (MYERSON & GINDE, 2001).

A nucleação secundária ocorre em soluções supersaturadas na presença de cristais. Os novos núcleos são formados a partir de pequenos fragmentos desprendidos dos cristais existentes por diversos mecanismos, tais como atrito, fratura e contato, dentre outros (MERSMANN, HEYER & EBLE, 2001; NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001 e MYERSON & GINDE, 2001).

A supersaturação para ocorrência da nucleação secundária é inferior a necessária para nucleação primária (homogênea ou heterogênea) conforme ilustrado na Figura 3.14.

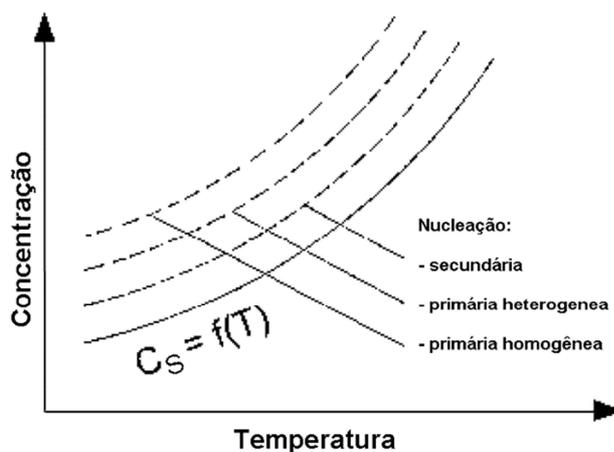


Figura 3.14 - Supersaturação necessária para nucleação primária homogênea, heterogênea e nucleação secundária (Adaptada de MERSMANN, HEYER & EBLE, 2001)

A operação em cristalizadores industriais normalmente é realizada em baixa supersaturação e na presença de cristais, prevalecendo a condição para nucleação secundária. O aumento da supersaturação também aumenta a taxa de nucleação. A nucleação primária, quando ocorre, cresce rapidamente, dificultando a estabilização do cristalizador. Um gráfico representando as taxas de nucleações primária (homogênea e heterogênea) e secundária é mostrado na Figura 3.15.

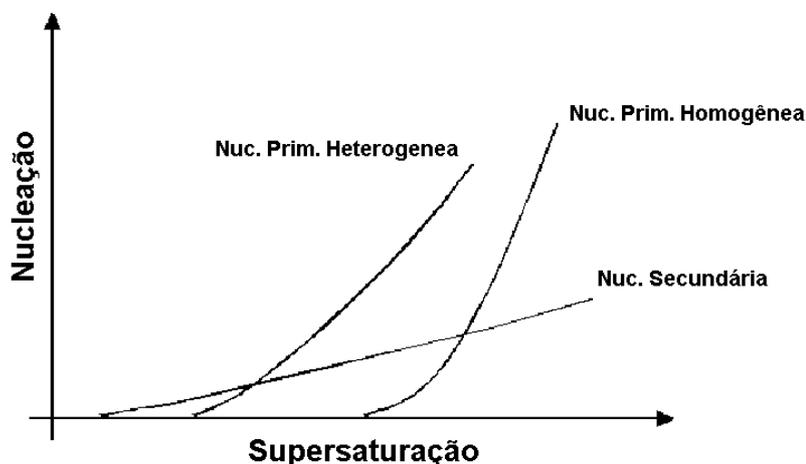


Figura 3.15 - Taxa de nucleação primária homogênea, heterogênea e nucleação secundária em função da supersaturação (Adaptada de ROCHA, 2013)

3.4.3. Crescimento

O crescimento dos cristais é o processo de incorporação de novas entidades em torno dos núcleos estáveis, originados conforme descrito na seção 3.4.2, proporcionando o aumento do tamanho dos cristais.

Normalmente, o crescimento é expresso em relação ao tamanho linear dos cristais em função do tempo. O crescimento volumétrico ou mássico pode ser calculado a partir do linear utilizando-se fatores de forma dos cristais, que permitem calcular o volume e a área das partículas a partir do tamanho linear. A aproximação de toda população de cristais por único fator de forma, pode causar desvios nas transformações.

Diversas teorias tentam explicar o processo de crescimento dos cristais. A teoria das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff supõe que a forma final do cristal é aquela que terá mínima energia superficial. De acordo com essa teoria, caso uma face apresente um crescimento rápido, ela tenderá a desaparecer gradualmente até forma final. Na Figura 3.16, a face “B” de menor área, cresceria mais rapidamente que a face “A” se o cristal mantivesse sua forma inicial. De acordo com essa teoria, a face “B” tende a desaparecer com o crescimento (NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001; BECHELENI, 2012).

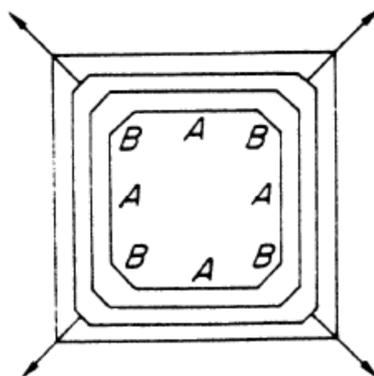


Figura 3.16 - Desaparecimento da face “B” com o crescimento do cristal (MULLIN, 2001)

A teoria de crescimento de duas dimensões é baseada em um princípio semelhante a agregação das moléculas ou átomos para a formação do núcleo. Dessa forma, essas unidades são continuamente adsorvidas, difundidas e desorvidas da superfície do cristal, conforme mostrado na Figura 3.17. A partir da taxa de nucleação baseada na energia livre de Gibbs, é estimado um crescimento para os cristais considerando a área e o raio crítico dos núcleos. Esse modelo depende da energia superficial das partículas que é difícil de determinar (OHARA & REID, 1973 e MYERSON & GINDE, 2001). Além disso, não explica o crescimento dos cristais que ocorrem com uma supersaturação baixa.

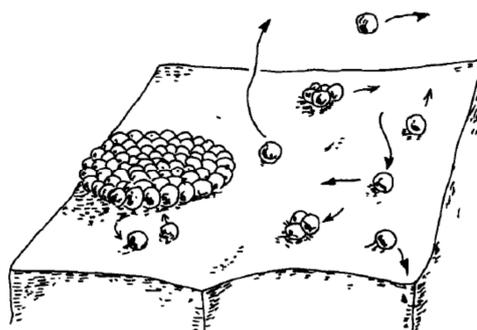


Figura 3.17 - Absorção, difusão e desorção de partículas na superfície dos cristais. (MYERSON & GINDE, 2001)

Os possíveis pontos de incorporação de uma unidade são mostrados na Figura 3.18. Do ponto de vista energético, o ponto de incorporação mais provável é o “C” (face

policristalina), seguido do “B” (degrau simples) e “A” (da superfície plana da face) (KOSSEL, 1934; MULLIN, 2001).

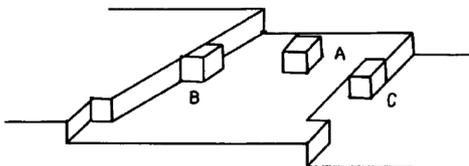


Figura 3.18 - Possíveis pontos de incorporação da partícula a superfície do cristal (MYERSON & GINDE, 2001)

Frank (1949) postulou que os novos degraus são formados na superfície dos cristais por deslocamentos, proporcionando um crescimento em espiral conforme mostrado Figura 3.19.

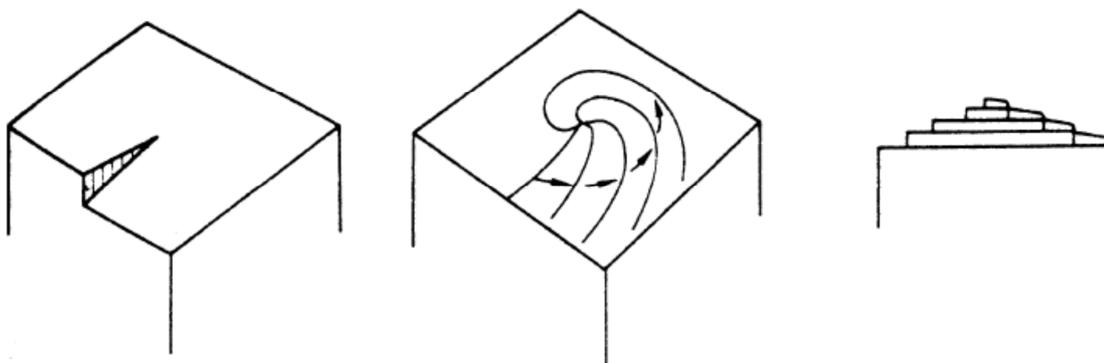


Figura 3.19 - Crescimento em espiral de um cristal (MULLIN, 2001)

A teoria de difusão na superfície BCF (BURTON, CABRERA & FRANK, 1951) considera que para uma unidade se incorporar ao cristal são necessárias três etapas: difusão da unidade da solução ao cristal; sua difusão na superfície do cristal até um degrau; incorporação da unidade na estrutura do cristal.

De acordo com o modelo de BCF, desde que a difusão não seja a etapa limitante, em baixa supersaturação, a velocidade de crescimento é proporcional ao quadrado da supersaturação. Em alta supersaturação, o crescimento é linearmente proporcional a supersaturação (MULLIN, 2001; MYERSON & GINDE, 2001; NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

A teoria da difusão do crescimento de cristais considera a existência de uma camada hipotética na interface cristal-solução em que ocorre a redução da concentração do soluto até a incorporação da unidade do soluto ao cristal. A espessura dessa camada depende da temperatura e características hidrodinâmicas em torno do cristal.

Para o soluto se incorporar ao cristal são necessárias quatro etapas: transporte do soluto a camada difusiva; difusão pela camada difusiva; incorporação no cristal; transferência do calor liberado pela incorporação do soluto para a solução. A Figura 3.20 mostra a variação da concentração do soluto em função da distância da interface do cristal.

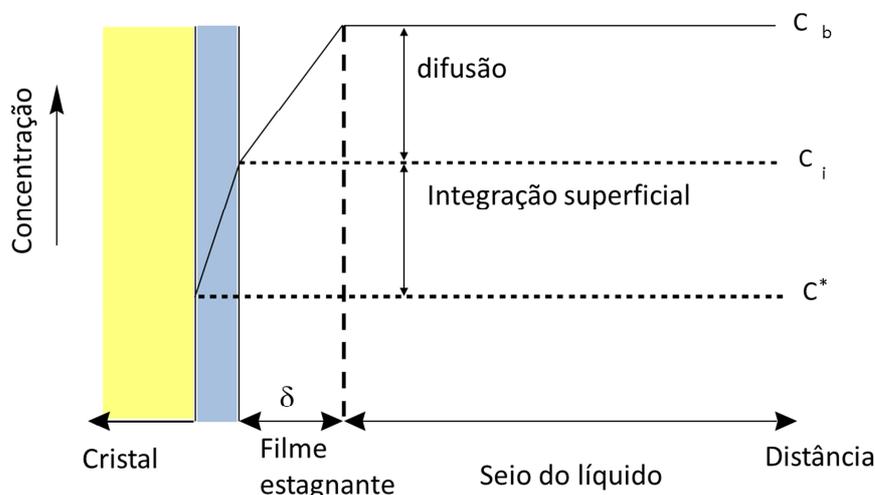


Figura 3.20 - Variação da concentração em função da distância da partícula (Adaptada de ROCHA, 2013)

A velocidade de crescimento global é governada pela etapa mais lenta. Normalmente a difusão e/ou a incorporação das unidades de crescimento são as etapas mais lentas. A velocidade de difusão é linearmente proporcional a diferença de concentração da solução e a concentração interfacial. A velocidade de incorporação é proporcional a diferença da concentração interfacial e a concentração de saturação elevada a um expoente. A velocidade de crescimento global pode ser generalizada como proporcional a supersaturação da solução elevada a um expoente que normalmente varia entre 1 e 2 (MULLIN, 2001; NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

3.4.4. Qualidade dos cristais

A cristalização é um processo utilizado em diversas indústrias químicas e farmacêuticas. A qualidade do cristal está relacionada às suas características físicas e químicas, valores especificados de acordo com o processo, tipo do material, destino da produção e outras.

Normalmente a qualidade dos cristais é determinada em função da curva de distribuição de tamanhos (*crystal size distribution* - CSD); tamanho médio; forma e pureza dos cristais.

No processo de cristalização a qualidade é influenciada por diversos fatores, tais como tipo e geometria do cristalizador, condições de operação, propriedades da solução e dos cristais, presença de impurezas e outras. Geralmente é indesejado obter cristais pequenos, que dificultam as etapas seguintes, como filtração e secagem. Dessa forma, deseja-se obter cristais com uma curva de distribuição de tamanhos estreita e com elevado tamanho médio. A qualidade final dos cristais também é influenciada por outras etapas do processo, como por exemplo a filtração e a secagem, e não apenas pela etapa de cristalização (MERSMANN, 2001).

3.5. Regimes de operação do cristalizador

A cristalização pode ocorrer em processo contínuo, semi-contínuo ou descontínuo (bateladas). No processo contínuo atinge-se o estado estacionário, mantendo-se uma alimentação e uma produção de cristais contínua. A operação pode durar vários dias até ser interrompida. No processo descontínuo (batelada) é definido um volume inicial de solução. Durante o processo de cristalização, não existe alimentação de solução nova nem retirada de produto. Apenas no final de uma batelada o produto da cristalização é retirado. Já o processo semi-contínuo é iniciado de maneira similar ao processo em bateladas. Entretanto, durante a cristalização é adicionada alimentação nova, mas o produto é removido em bateladas depois de um determinado tempo.

A escolha de qual tipo de operação utilizar deve levar em consideração inúmeros critérios. Em geral, a cristalização contínua possibilita a obtenção de um produto com qualidade mais uniforme, diferentemente do processo em bateladas, no qual é difícil de manter a qualidade uniforme entre bateladas subsequentes. Entretanto cristalizadores contínuos sofrem maiores problemas relacionados às incrustações. Aliás, mesmo um

cristalizador contínuo não deve operar por um período ilimitado de tempo, sem paradas para limpezas (NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

3.6. Cristalizador contínuo evaporativo

Os cristalizadores contínuos possibilitam estabilizar o processo de formação e crescimento dos cristais, gerando cristais mais uniformes que os cristalizadores em batelada. Na Figura 3.21 é apresentado um esquema de um cristalizador contínuo evaporativo. Nesse tipo de cristalizador a solução é circulada e aquecida por uma fonte externa de calor. Parte desta corrente (água mãe e cristais) é desviada para saída e a alimentação misturada na recirculação. A evaporação do solvente mantém a solução supersaturada na condição necessária para a formação e o crescimento dos cristais. O solvente evaporado passa por um filtro removedor de névoa na saída do cristalizador sendo condensado posteriormente.

Os cristalizadores contínuos a vácuo são parecidos com o cristalizador evaporativo mostrado na Figura 3.21. Entretanto, a pressão interna do cristalizador é mantida inferior à pressão atmosférica por uma bomba de vácuo. Dessa forma quando a solução entra no cristalizador, parte do solvente evapora a uma temperatura mais baixa e ocorre a supersaturação da solução, formação e crescimento dos cristais.

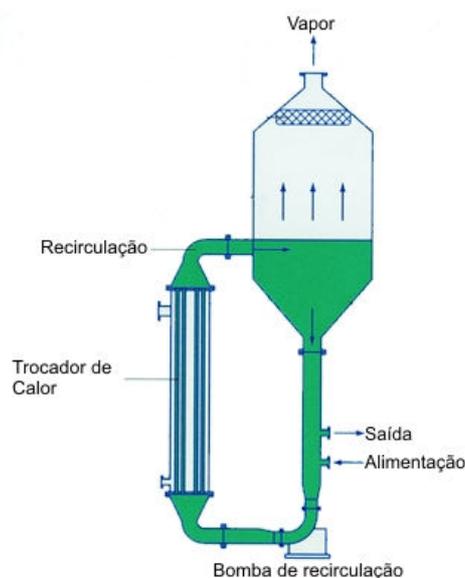


Figura 3.21 - Cristalizador contínuo evaporativo (GEA, 2012)

3.7. Controle regulatório de cristalizadores

As principais variáveis do cristalizador, como distribuição de tamanhos dos cristais, supersaturação, forma das partículas, composição e estrutura dos cristais são difíceis de serem medidas online e com precisão. Além disso, os instrumentos existentes no mercado com essa finalidade são mais complexos, menos robustos e com aplicações restritas a determinadas substâncias e condições de operação.

Dessa forma, normalmente utilizam-se medidas de variáveis secundárias, tal como pressão, temperatura, densidade, nível, vazão e outras para estabilizar e manter o processo em determinadas condições de operação. Os instrumentos são iguais aos utilizados em outros processos. Para evitar problemas com incrustações, deve-se sempre que possível evitar o contato direto do sensor com a solução e realizar limpezas periódicas ou até mesmo jatos automáticos utilizando o próprio solvente (ROHANI, 2001).

Um esquema do cristalizador contínuo típico incluindo a instrumentação e controle (fluxograma de engenharia) é apresentado na Figura 3.22. De modo geral, a vazão de alimentação do cristalizador é controlada por uma válvula, sendo utilizado um tanque a montante para eliminar variações na alimentação, que prejudicariam o tempo de residência no cristalizador. Nessa mesma linha de alimentação, a vazão de recirculação é controlada por outra válvula. A vazão de alimentação desejada deve ser determinada em função da concentração de cristais na recirculação, grandeza difícil de ser medida *online*. O filtrado pode ser retornado para o cristalizador.

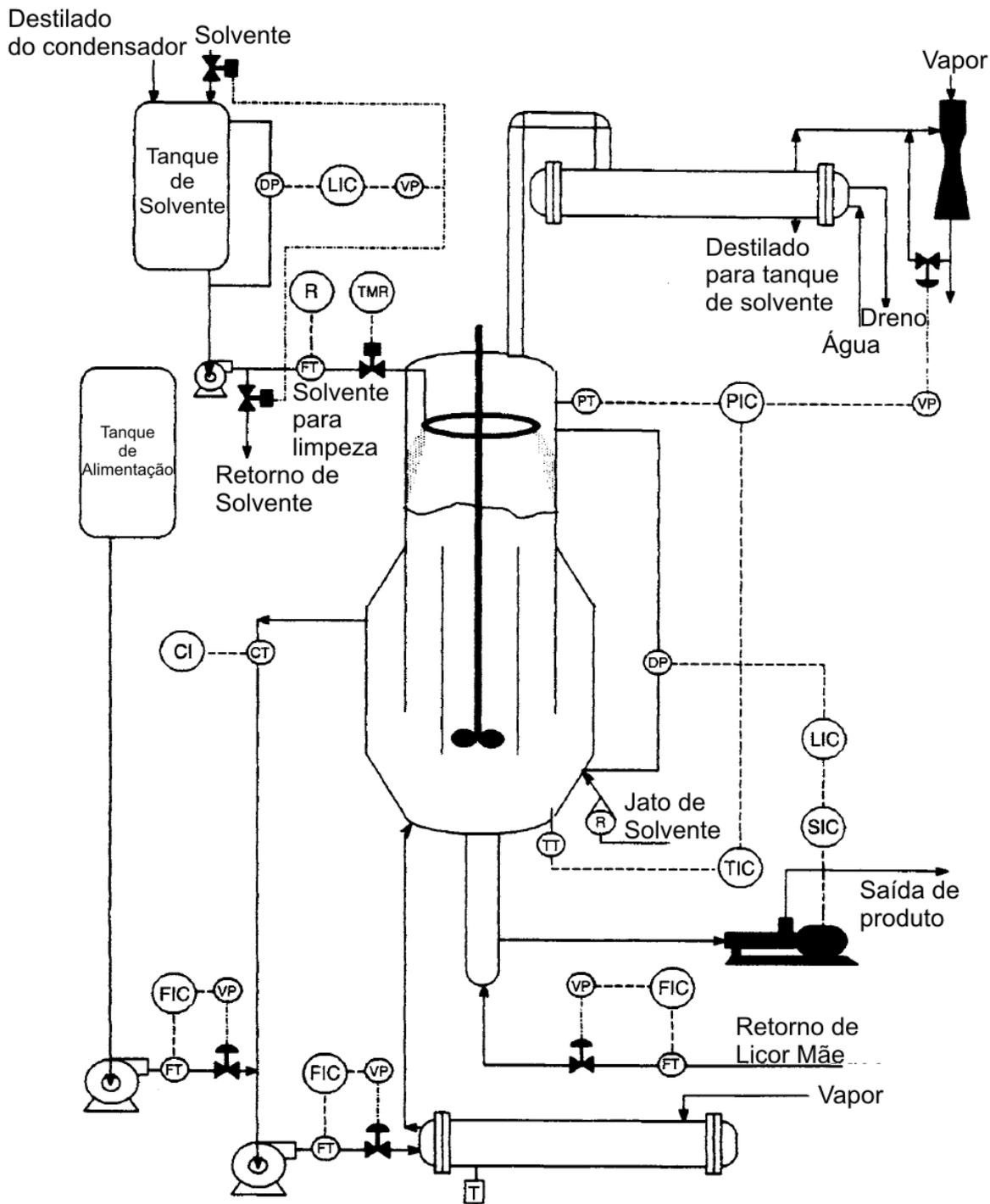


Figura 3.22 - Fluxograma de engenharia de um cristalizador contínuo (RAWLINGS, SINK & MILER, 2001)

O controle da pressão do cristalizador atua sobre a válvula de controle de recirculação de vapor. Em cascata, o controle de temperatura ajusta a pressão do cristalizador. O controle de temperatura manipulando diretamente a válvula de recirculação de vapor não é recomendado, pois a dinâmica da temperatura é mais lenta que a dinâmica da pressão. Dessa maneira perturbações rápidas, mas que afetam a formações dos cristais podem ser controladas.

Usualmente o solvente é injetado em um anel de limpeza existente no cristalizador para evitar a formação de cristais que poderiam causar incrustação nas paredes do equipamento. Essa injeção é temporizada e o solvente é armazenado em um tanque para garantir, a cada ciclo de limpeza, vazão e pressão suficientes para remover os cristais incrustados. O controle de nível do tanque de solvente, medido pela pressão diferencial, é efetuado pela válvula de recirculação e/ou admissão de solvente.

A interface entre a solução e o vapor dentro do cristalizador é medida por pressão diferencial. Essa interface é controlada alterando a rotação da bomba, a qual retira a solução saturada com cristais do cristalizador. Essa solução segue para um filtro para retirada dos cristais e a solução saturada é reciclada ao cristalizador (RAWLINGS, SINK & MILER, 2001).

Normalmente, a rotação do agitador é definida para evitar a aglomeração e incrustações dos cristais, mas também se deve evitar que ocorra a quebra dos cristais. Geralmente, a rotação é mantida fixa durante a operação, não sendo interligada a uma malha de controle.

3.8. Modelagem de cristalizadores

Um modelo é uma representação de um sistema. Dessa forma um modelo matemático é composto por equações que descrevem o comportamento de um determinado sistema. Normalmente um modelo matemático é classificado como “caixa branca”, “caixa preta” ou “caixa cinza”. Modelos do tipo “caixa branca” são obtidos a partir das equações fundamentais (fenomenológicas) do processo. As equações de um processo geralmente são complicadas e nem sempre são conhecidas. Neste tipo de modelagem é preciso conhecer profundamente o processo modelado e o desenvolvimento pode ser demorado. Os modelos do tipo “caixa preta” são obtidos a partir de ensaios na planta real e a

construção de modelos empíricos. A modelagem deste tipo geralmente é mais fácil e rápida, entretanto a obtenção de um modelo confiável e geral (válido para diversos pontos operacionais) nem sempre é possível. Os modelos do tipo “caixa cinza” são híbridos, os quais utilizam equações físico-químicas em conjunto com técnicas de modelagem do tipo “caixa preta” (AGUIRRE, 2000).

A escolha do tipo de modelagem depende do objetivo do modelo, disponibilidade de dados e ferramentas, podendo ser utilizado para simulação de processos auxiliando no dimensionamento de equipamentos, definição de rotas de processo, verificação dos critérios de projetos, treinamento de operadores, simulação das estratégias de controle e sintonia de malhas, etc.

O comportamento de um sistema ao longo do tempo é descrito por modelos dinâmicos, diferentemente dos modelos estáticos que apenas descrevem o comportamento do sistema em estado estacionário.

Os modelos dinâmicos são mais difíceis de serem obtidos que os estáticos. Então alguns fenômenos modelados em detalhes nos modelos estáticos, podem ser simplificados nos dinâmicos. Dessa forma, o dimensionamento de equipamentos e estudos de processo são realizados através de modelos estáticos. Já estudos de sistemas de controle visando a estabilização e redução de variações em decorrência de perturbações são realizados com modelos dinâmicos.

Na literatura existem diversos estudos com modelos dinâmicos aplicados a cristalizadores contínuos ou em bateladas com supersaturação gerada pela diminuição de temperatura ou evaporação.

Vollmer e Raisch (2001) e Motz et al. (2003) utilizaram um modelo dinâmico de um cristalizador contínuo por resfriamento com remoção de finos em escala de laboratório para desenvolver uma malha de controle para minimizar variações nas características dos cristais. Estudos realizados com a simulação para a cristalização do cloreto de potássio mostraram que é possível estabilizar o sistema com uma malha de controle da concentração do cristalizador manipulando a concentração de entrada do cristalizador.

Redman, Rohani e Strathdee (1997) desenvolveram um estudo em uma unidade piloto com cristalizador contínuo por evaporação de solvente com remoção de finos para

cristalização de cloreto de potássio. Um instrumento para medição *on-line* da curva de distribuição de tamanhos dos cristais por difração de raios laser foi instalado na recirculação do cristalizador. Dessa forma foi desenvolvido um modelo dinâmico de primeira ordem com atraso tipo “caixa preta”, relacionando o tamanho médio dos cristais em função da manipulação da vazão de remoção de finos. O modelo ajustado foi utilizado para sintonizar uma malha de controle PI (proporcional-integral) e estabilizar o tamanho dos cristais.

Eek, Hoogenboezem e Bosgra (1996) estudaram um cristalizador piloto contínuo evaporativo com remoção de finos e classificação dos produtos com uma peneira vibratória para cristalização de sulfato de amônio. Foi desenvolvido um modelo dinâmico para o sistema e comparadas simulações com os experimentos. Os estudos demonstram que a remoção de finos e a classificação dos produtos tendem a melhorar a qualidade dos cristais, entretanto dificultam a estabilização do cristalizador operando em malha aberta. Observou-se que é possível estabilizar a operação, controlando a distribuição de tamanhos dos cristais manipulando-se a vazão de remoção de finos.

Sekia, Amano e Emoto (2010) desenvolveram um modelo dinâmico para a etapa de cristalização industrial de xileno composta por cinco cristalizadores, dois hidrociclones e dois separadores centrífugos. O modelo foi utilizado para comparar dois tipos de controles. O primeiro com a utilização de malhas simples de controles, cada uma com apenas uma variável controlada e outra manipulada, com os pares definidos de acordo com a matriz de ganhos relativos. O segundo com a implementação de um controlador único, que leva em consideração o acoplamento das malhas e toda a matriz de ganhos. O trabalho mostra que o desempenho do segundo controlador é melhor que o primeiro, estabilizando mais rapidamente o processo.

Kramer et al. (2000) modelaram um cristalizador evaporativo com recirculação forçada com o objetivo de estudar o controle e projeto de cristalizadores. O modelo desenvolvido não considera a mistura perfeita dentro do cristalizador. Os estudos mostram variações na supersaturação ao longo do cristalizador e que apenas parte do volume é efetivamente utilizado para o crescimento dos cristais.

Paengjuntuek, Thanasinthana, Arpornwichanop (2012) desenvolveram um controlador baseado em redes neurais para controle de um cristalizador em bateladas por

resfriamento. Primeiramente foi desenvolvido um modelo dinâmico para cristalização do sulfato de potássio utilizando sementes no início de cada batelada para simular a planta. Uma rede neural foi treinada para prever a partir de uma determinada temperatura, o volume das partículas grosseiras (provenientes do crescimento das sementes), das partículas finas (provenientes de nucleação) e a concentração da solução dentro do cristalizador. Um otimizador é utilizado em conjunto com esta rede para gerar um perfil de temperatura que minimize o volume de partículas finas. O estudo mostra que a cristalização utilizando o perfil de resfriamento gerado pela rede neural reduz o volume de cristais finos e aumenta o volume de grossos quando comparado ao perfil linear de resfriamento (comumente utilizado).

Wilson et al. (1991) utilizou um modelo dinâmico com filtro de Kalman para estimar *online* a supersaturação no processo de cristalização de açúcar, utilizando um cristalizador por evaporação a vácuo semi-contínuo. Os autores comparam a implementação de dois controladores simples tipo PI (proporcional-integral), ambos manipulando a vazão de entrada. O primeiro controlando a condutividade elétrica da solução dentro do cristalizador medida diretamente por sensor e o segundo controlando a supersaturação, estimada pelo modelo. Ambos controladores foram comparados na simulação e em testes experimentais. O controlador que utilizou a supersaturação estimada apresentou redução do tempo da batelada.

Borissova (2009) desenvolveu um modelo para cristalização por evaporação ou por resfriamento que possibilita incluir na solução a presença de outros componentes, como impurezas. O modelo desenvolvido foi utilizado para simular e otimizar um cristalizador industrial de Dimetil Tereftalato (DMT).

Na Tabela III.1 apresenta-se um resumo das principais contribuições de cada trabalho.

Tabela III.1 - Trabalhos com modelos dinâmicos de cristalizadores

Contribuição	Referência
Estabilização de um cristalizador contínuo por resfriamento de cloreto de potássio.	(VOLLMER & RAISCH, 2001; MOTZ et al., 2003)
Sintonia de malhas de controle tipo PI existentes em um cristalizador contínuo por evaporação de cloreto de potássio.	(REDMAN, ROHANI & STRATHDEE, 1997)
Estabilização e melhoria da qualidade dos cristais de um cristalizador contínuo por evaporação de sulfato de amônio.	(EEK, HOOGENBOEZEM & BOSGRA 1996)
Comparação de diferentes controladores aplicados ao processo de cristalização industrial de xileno.	(SEKIA, AMANO & EMOTO, 2010)
Análise da variação da supersaturação dentro de um cristalizador evaporativo, utilizando um modelo que não considera mistura perfeita.	(KRAMER et al., 2000)
Otimização do perfil de resfriamento de um cristalizador em bateladas de sulfato de potássio utilizando um controlador baseado em redes neurais.	(PAENGJUNTUEK, THANASINTHANA & ARPORNWICHANOP, 2012)
Controle da supersaturação no processo de cristalização de açúcar utilizando a estimativa <i>online</i> de um modelo.	(WILSON et al., 1991)
Desenvolvimento de um modelo para cristalização de uma solução com vários componentes.	(BORISSOVA, 2009)

3.8.1. Balanço Populacional

A descrição matemática do comportamento dinâmico de uma população de partículas é importante para diversas áreas de engenharia, tais como aeronáutica, civil, mecânica e materiais, sendo denominada balanço populacional (BP) (RAMKRISHNA, 2000).

Segundo Batista (2011), as equações de balanço populacional tiveram origem no início do século XX aplicados a estudos do movimento browniano. Na década de 60 surgiram novos trabalhos utilizando equações de balanço populacional para descrição dos fenômenos de crescimento e nucleação (HULBURT & KATZ, 1964 e RANDOLPH, 1969).

Nos anos subsequentes, diversos outros trabalhos foram publicados e consolidaram a utilização de balanço populacional para análise de sistemas particulados. Em sua forma mais geral, a equação de balanço populacional descreve a evolução da densidade populacional das partículas em função da nucleação, crescimento, agregação, quebra e o

transporte devido ao fluxo convectivo, conforme o modelo conceitual mostrado na Figura 3.23 (BATISTA, 2011).

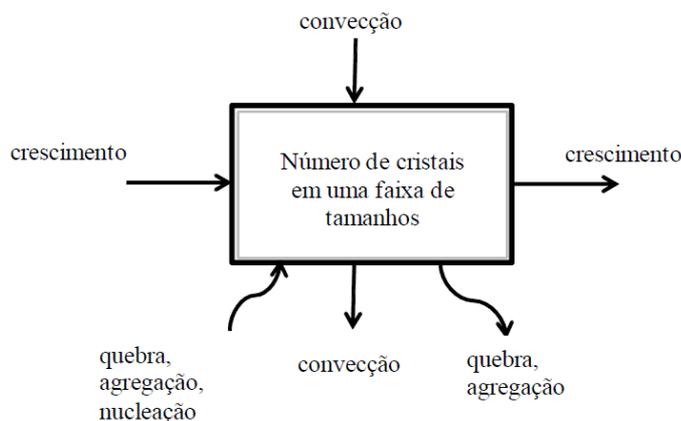


Figura 3.23 - Modelo conceitual para função de densidade de distribuição dos tamanhos das partículas (IPT, 2007)

Normalmente o balanço populacional consiste em uma equação íntegro-diferencial de difícil resolução. Entre as técnicas analíticas mais comuns estão o método de aproximações sucessivas, o método das características, o método das gerações sucessivas e o método de transformada de Laplace. Entre as técnicas numéricas estão os métodos estocásticos, o método das classes, método dos resíduos ponderados, o método dos momentos e os métodos híbridos (SANTOS, 2010).

Ramkrishna, (2000) apresenta em seu livro diversas técnicas comumente utilizadas para solução das equações de balanço populacional. O desenvolvimento de técnicas alternativas são frutos de inúmeros outros trabalhos. Santos (2010) utilizou o método de quadratura direta baseada em momentos generalizados visando uma solução robusta do balanço populacional aplicados a sistemas multifásicos polidispersos. Batista (2011) utilizou a técnica da transformada de Laplace e filtro de partículas para solucionar a equação de balanço populacional aplicada a processos convectivos com taxas de nascimento e morte de partículas e aerossóis.

O comportamento da distribuição do tamanho dos cristais dentro de um cristalizador com mistura completa é descrito por um balanço populacional conforme mostrado na equação 3.1 (RANDOLPH & LARSON, 1971):

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + \frac{\partial(Gn(L, t))}{\partial L} + D - B + n \frac{d(\log V)}{dt} = - \frac{\sum_k^N n_k(L, t) Q_k}{V} \quad (3.1)$$

Em que $n(L, t)$ é a densidade populacional, definida como o número de cristais de com tamanho entre L e $L + dL$ de uma população, num instante t , dividido pela largura da faixa de tamanhos dL , por unidade de volume de cristalizador; G é a taxa de crescimento linear do cristal; L é o tamanho do cristal; D é a taxa de destruição de cristais; B é a taxa de nascimento dos cristais; V é o volume da suspensão; $n_k(L, t)$ é a densidade populacional de cristais do fluxo k (entradas e saídas do cristalizador); Q_k vazão volumétrica do fluxo k (positivo para saídas e negativo para entradas do cristalizador); N é o total de fluxos (entradas e saídas do cristalizador).

O balanço populacional mostrado na equação 3.1 tem sido amplamente utilizado na literatura para o desenvolvimento de modelos dinâmicos e estudos do comportamento de cristalizadores (EEK, HOOGENBOEZEM & BOSGRA, 1996; VOLLMER & RAISCH, 2001; MOTZ et al. 2003; SEKIA, AMANO & EMOTO, 2010).

O método utilizado para a solução da equação do balanço populacional varia com o objetivo de cada trabalho. Jagher et al. (1991) comparou a utilização de quatro técnicas para estimar a cinética de nucleação em regimes transientes de cristalizadores contínuos a partir de ensaios experimentais. A primeira baseada na solução da equação do balanço populacional pelo método dos momentos, a segunda na solução pela transformada de Laplace, a terceira na solução pelo método das características e quarta uma estimativa não linear dos parâmetros. O autor compara os métodos e a robustez aos ruídos existentes nas medidas.

3.8.2. Balanço de Momentos

O balanço de momentos é uma solução da equação de balanço populacional adotada quando não existe a necessidade de obter a distribuição de partículas detalhada, mas apenas médias e quantidades totais das características das partículas.

O momento de ordem j é definido pela equação 3.2 (RANDOLPH & LARSON, 1971):

$$\mu_j(t) = \int_0^{\infty} L^j n dL, \quad j = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (3.2)$$

Em que $\mu_j(t)$ é o j -ésimo momento. Fisicamente o momento μ_0 é o número total de cristais por unidade de volume, μ_1 é o comprimento total dos cristais por unidade de volume, μ_2 é proporcional a área total da superfície dos cristais por unidade de volume, μ_3 é proporcional ao volume total dos cristais por unidade de volume. A área e o volume dos cristais por unidade de volume podem ser obtidos multiplicando-se os momentos μ_2 e μ_3 pelos respectivos fatores de forma. Os demais momentos de ordem, não possuem significados físicos relacionados com o número, comprimento, área e volume dos cristais.

O crescimento dos cristais variando linearmente com o tamanho pode ser escrito conforme a equação 3.3 (RANDOLPH & LARSON, 1971):

$$G = G_0(1 + aL) \quad (3.3)$$

Em que G é velocidade de crescimento do cristal; G_0 é velocidade de crescimento do cristal de tamanho $L \approx 0$; a é uma constante de dependência do crescimento com o tamanho dos cristais. Quando o crescimento independe do tamanho tem-se $a = 0$.

Utilizando-se as equações 3.2 e 3.3 e multiplicando-se a equação 3.1 por $L^j dL$ e integrando de 0 a infinito é obtida a equação 3.4, com o balanço do momento de ordem j (RANDOLPH & LARSON, 1971):

$$\frac{d\mu_j}{dt} + \mu_j \frac{d(\log V)}{dt} = jG_0(\mu_{j-1} + a\mu_j) + 0^j B^0 - \sum_k^N \frac{Q_k \mu_{j,k}}{V} + \bar{B} - \bar{D} \quad (3.4)$$

Em que B^0 é o número de cristais criados de tamanho $L = 0$, ou seja, na cristalização é a taxa de nucleação; $\mu_{j,k}$ é o j -ésimo momento do fluxo k ; \bar{B} é a taxa de nascimento dos cristais em relação ao momento μ_j ; \bar{D} é a taxa de destruição de cristais em relação ao momento μ_j .

Moldoványi (2008) desenvolveu um modelo dinâmico para um cristalizador evaporativo a vácuo a partir do balanço de momentos para simular a implementação de controladores MPC (*Model predictive control*). A qualidade dos cristais produzidos (tamanho médio, desvio padrão e volume de cristais por unidade de volume),

relacionados a curva de distribuição de tamanhos, foi mensurada a partir dos momentos de acordo com as equações 3.5 a 3.7:

$$\text{Tamanho médio} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.5)$$

$$\text{Desvio padrão} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Volume} = \mu_3 k_v \quad (3.7)$$

Em que k_v é o fator de forma dos cristais. Quando $k_v = 1$ o cristal é de forma cúbica.

A curva de distribuição dos cristais também pode ser estimada a partir dos momentos, discretizando a equação 3.2 (RANDOLPH & LARSON, 1971):

$$\mu_j = \sum_{d=1}^D n_d L_d^j \Delta L_d \quad (3.8)$$

Em que D é o número de classes discretizadas; n_d é o número de cristais na classe de tamanho entre $L_d - \frac{\Delta L_d}{2}$ e $L_d + \frac{\Delta L_d}{2}$; L_d é o tamanho central da classe; ΔL_d é a largura da classe.

Segundo Randolph e Larson (1971) a quantidade de classes e momentos necessários para estimar a curva de distribuição dos cristais deve ser determinada a partir de experimentos numéricos, mas preliminarmente, a utilização de 8 a 10 momentos reproduz de maneira satisfatória a curva original.

3.8.3. Taxa de Nucleação e Crescimento

As taxas de nucleação e crescimento podem ser estimadas em função da supersaturação, que pode ser definida de diferentes maneiras, conforme descrito nas equações 3.9, 3.10 ou 4.1 (MULLIN, 2001):

$$\Delta c = c - c_s \quad (3.9)$$

Em que Δc é a diferença de concentração; c a concentração de soluto no cristalizador; c_s a concentração de saturação do soluto.

$$S = \frac{c}{c_s} \quad (3.10)$$

Em que S é a razão de supersaturação.

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c_s} = S - 1 \quad (3.11)$$

Em que σ é a supersaturação relativa.

A taxa de nucleação primária pode ser estimada em função da supersaturação do cristalizador pelo modelo de Volmer (VOLMER, 1939) conforme a equação 3.12:

$$B_p = k_p \varepsilon e^{\left(\frac{k_e}{\ln^2(S)}\right)}, S \geq 1 \quad (3.12)$$

Em que B_p é a taxa de nucleação primária; $k_p > 0$ e $k_e > 0$ são parâmetros cinéticos; $0 < \varepsilon \leq 1$ é a fração do volume ocupada pelo fluido (solvente e soluto dissolvido, sem cristais).

A taxa de nucleação primária é usualmente simplificada por uma relação exponencial conforme a equação 4.1 (RANDOLPH & LARSON, 1971; RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002):

$$B_p = k_i S^{k_s} \quad (3.13)$$

Em que k_i e k_s são parâmetros cinéticos, sendo normalmente um valor grande para o expoente com $k_s > 20$.

A taxa de nucleação secundária (B_b) pode ser estimada em função da supersaturação e do volume de cristais presentes no cristalizador, conforme a equação 3.14 (RANDOLPH & LARSON, 1971; LAKATOS, SAPUNDZHIEV & GARSIDE, 2007):

$$B_b = k_b \sigma^b M_T^r, \sigma > 0 \quad (3.14)$$

Em que B_b é a taxa de nucleação secundária; $k_b > 0$, $b > 0$ e $r \geq 0$ são parâmetros cinéticos, normalmente com $r = 1$ e $1 < b < 2$; M_T é a concentração de cristais.

A taxa de crescimento dos cristais de tamanho $L \approx 0$ depende da supersaturação do cristizador conforme a equação 3.15 (RANDOLPH & LARSON, 1971 e MULLIN, 2001):

$$G_0 = k_g \sigma^g, \sigma > 0 \quad (3.15)$$

Em que $k_g > 0$ e $g > 0$ são parâmetros cinéticos.

Substituindo a equação 3.15 em 3.3, obtemos a equação 3.16 para crescimento dos cristais dependente do tamanho:

$$G = k_g \sigma^g (1 + aL), \sigma > 0 \quad (3.16)$$

Caso $a = 0$, temos $G = G_0$, ou seja, a taxa de crescimento é independente do tamanho.

Nos cristalizadores tipo CMSMPR (*continuous mixed suspension, mixed product removal*), ou seja, mistura perfeita nos fluxos e no cristizador com alimentação e remoção contínua, a taxa de nucleação e crescimento podem ser calculadas a partir de dados experimentais da operação em regime estacionário, assumindo as seguintes considerações (RANDOLPH & LARSON, 1971):

- Mistura perfeita no cristizador;
- Inexistência de classificação na saída;
- Quebra e aglomeração desprezível;
- Fator de forma uniforme;
- Alimentação isenta de cristais;
- Crescimento dos cristais independente do tamanho;

Dessa forma, utilizando-se a equação 3.1 e estas considerações, a distribuição dos cristais em estado estacionário é representada pela equação 3.17 (RANDOLPH & LARSON, 1971):

$$n(L, \infty) = n^0 e^{\left(\frac{-L}{G\tau}\right)} \quad (3.17)$$

Em que $n(L, \infty)$ é a densidade populacional de cristais em estado estacionário; n^0 é a densidade populacional de núcleos, ou seja, cristais de menor tamanho $L \approx 0$ no estado estacionário; τ é o tempo de residência do cristalizador.

O tempo de residência é definido pela equação 3.18:

$$\tau = \frac{V}{q_{out}} \quad (3.18)$$

Em que q_{out} é o vazão volumétrica de saída do cristalizador.

A taxa de nucleação em estado estacionário é descrita pela equação 3.19:

$$B^0 = n^0 G \quad (3.19)$$

As taxas de nucleação e crescimento podem ser obtidas plotando-se em um papel semilogarítmico a distribuição de tamanhos em estado estacionário $n(L, \infty)$ obtida experimentalmente. O valor n^0 é obtido diretamente no gráfico, no ponto no qual a reta intercepta o eixo das ordenadas e a taxa de crescimento é obtida pela equação 3.20:

$$G = -\frac{1}{s\tau} \quad (3.20)$$

Em que s é a inclinação da reta do gráfico semilogarítmico.

O gráfico da Figura 3.24 mostra a ordem de grandeza da taxa de crescimento e nucleação de diferentes substâncias. Em termos práticos (pois em teoria não existiria limitação), o tamanho máximo dos cristais obtido em cristalizadores é mostrado na Figura 3.25.

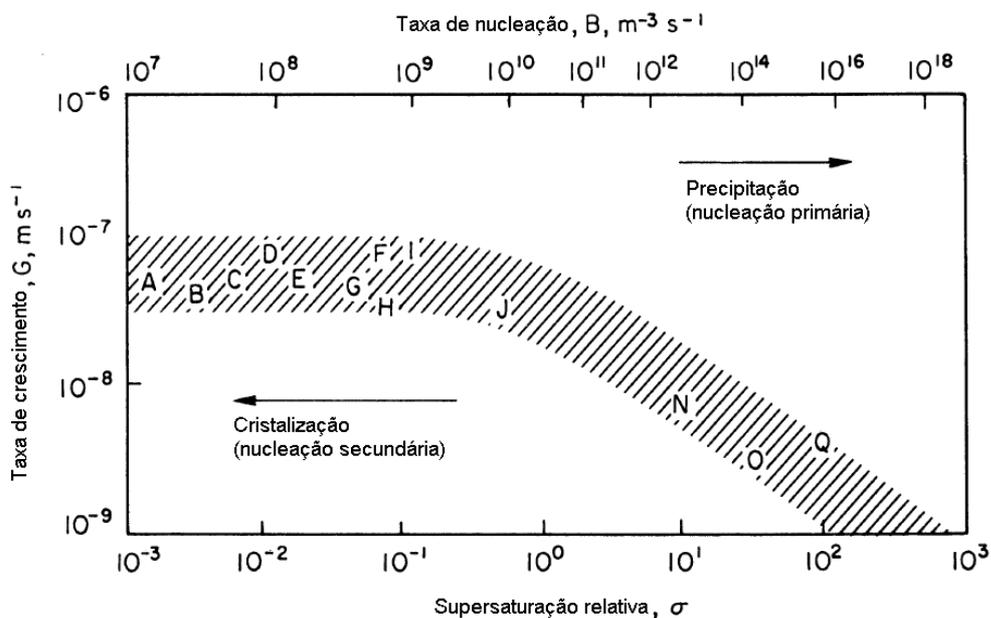


Figura 3.24 - Taxa de nucleação e crescimento em cristalizadores CMSMPR dos seguintes cristais: (A) KCl; (B) NaCl; (C) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$; (D) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (E) KNO_3 ; (F) Na_2SO_4 ; (G) K_2SO_4 ; (H) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$; (I) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; (J) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; (N) CaCO_3 ; (O) TiO_2 ; (Q) BaSO_4 (MULLIN, 2001)

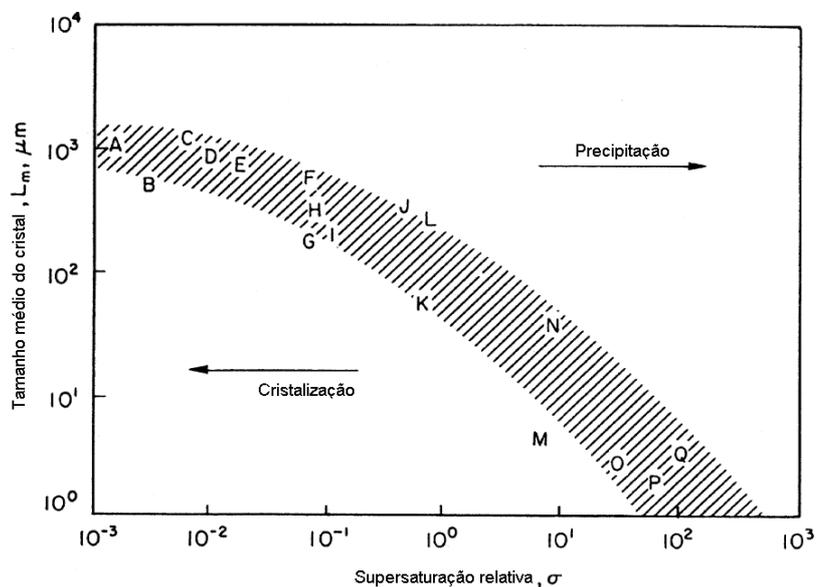


Figura 3.25 - Máximo tamanho médio obtido em cristalizadores CMSMPR dos seguintes cristais: (A) KCl; (B) NaCl; (C) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$; (D) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (E) KNO_3 ; (F) Na_2SO_4 ; (G) K_2SO_4 ; (H) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$; (I) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; (J) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; (K) KClO_3 ; (L) $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (M) BaF_2 ; (N) CaCO_3 ; (O) TiO_2 ; (P) CaF_2 ; (Q) BaSO_4 (MULLIN, 2001)

3.8.4. Cristalização isotérmica

O cristalizador isotérmico do tipo CMSMPR é ilustrado na Figura 3.26. Nesse cristalizador a temperatura e, conseqüentemente, a concentração de saturação são constantes. Não existe evaporação de solvente e a solução de entrada deve ser supersaturada para manter a concentração do cristalizador acima da saturação.

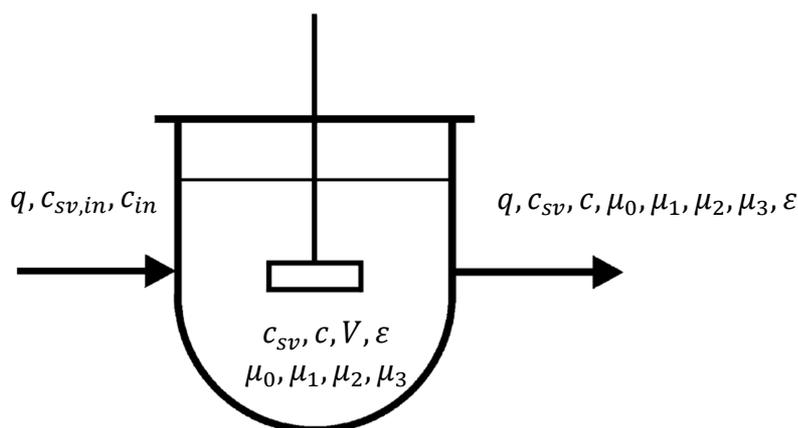


Figura 3.26 - Cristalizador contínuo isotérmico (Adaptada de ULBERT & LAKATOS, 2005)

O modelo matemático para cristalizadores é obtido a partir do balanço populacional dos cristais, balanço de massas do solvente, balanço de massas do soluto e balanço energético. Para o modelo do cristalizador isotérmico da Figura 3.26, apresentado a seguir, foram assumidas as seguintes suposições (LAKATOS, SAPUNDZHIEV & GARSIDE, 2007):

- Temperatura e concentração de saturação constantes;
- Fluxo de alimentação supersaturado e isento de cristais;
- Volume de solução dentro do cristalizador constante;
- Fluxo de saída igual ao fluxo de entrada;
- Os cristais podem ser definidos apenas em função do tamanho linear;
- O tamanho dos novos cristais formados é próximo a zero;
- Não existe quebra ou aglomeração de cristais;

- Não existe evaporação de solvente.

A partir dessas considerações a equação 3.1 do balanço populacional dos cristais é simplificada conforme a equação 3.21:

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + \frac{\partial [Gn(L, t)]}{\partial L} = -\frac{q}{V}n(L, t), t > 0, L > 0 \quad (3.21)$$

Em que q é a vazão volumétrica de entrada e saída do cristalizador isotérmico.

A equação 3.21 está sujeita às restrições e condições iniciais das equações 3.22 a 3.24:

$$n(L, 0) = n_0(L), L \geq 0, \quad (3.22)$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} Gn(L, t) = B_p(c, c_s) + B_b(c, c_s), \quad v = p, b, \quad t \geq 0 \quad (3.23)$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} n(L, t) = 0, t \geq 0 \quad (3.24)$$

Em que n_0 é a densidade populacional inicial do cristalizador.

O balanço de massa da substância cristalizada é dado pela equação 3.25:

$$\frac{d[\varepsilon c + (1 - \varepsilon)\rho_c]}{dt} = \frac{q}{V}[c_{in} - (\varepsilon c + (1 - \varepsilon)\rho_c)] \quad (3.25)$$

Em que ρ_c é a densidade do cristal (solute); c_{in} é a concentração de soluto na entrada.

A fração do volume ocupada pelo fluido é dada pela equação 3.26:

$$\varepsilon(t) = 1 - k_v \mu_3(t) = 1 - k_v \int_0^{\infty} L^3 n(L, t) dL \quad (3.26)$$

O balanço de massa do solvente é dado pela equação 3.27:

$$\frac{d(\varepsilon c_{sv})}{dt} = \frac{q}{V}(c_{sv, in} - \varepsilon c_{sv}) \quad (3.27)$$

Em que $c_{sv, in}$ é a concentração de solvente na entrada; c_{sv} a concentração de solvente no cristalizador.

A equação 3.21 do balanço populacional do cristalizador isotérmico pode ser simplificada pelo balanço de momentos. Utilizando-se as premissas na equação 3.4, e a

taxa de crescimento da equação 3.3, obtém-se as equações 3.28 a 3.31 com o balanço de momentos para o cristalizador isotérmico:

$$\frac{Vd\mu_0}{dt} = -q\mu_0 + V(B_p + B_b), \quad v = p, b \quad (3.28)$$

$$\frac{Vd\mu_1}{dt} = -q\mu_1 + VG_0(\mu_0 + a\mu_1) \quad (3.29)$$

$$\frac{Vd\mu_2}{dt} = -q\mu_2 + 2VG_0(\mu_1 + a\mu_2) \quad (3.30)$$

$$\frac{Vd\mu_3}{dt} = -q\mu_3 + 3VG_0(\mu_2 + a\mu_3) \quad (3.31)$$

Utilizando-se a equação 3.31, a equação 3.25 pode ser reescrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{q}{V\varepsilon}(c_{in} - c) - \frac{1}{\varepsilon}3k_vG_0(\rho_c - c)(\mu_2 + a\mu_3) \quad (3.32)$$

E a equação 3.27 pode ser reescrita como:

$$\frac{dc_{sv}}{dt} = \frac{q}{V\varepsilon}(c_{sv,in} - c_{sv}) + \frac{1}{\varepsilon}3k_vG_0c_{sv}(\mu_2 + a\mu_3) \quad (3.33)$$

O conjunto de equações diferenciais 3.28 a 3.33 definem o comportamento dinâmico do cristalizador isotérmico.

3.8.5. Cristalização a vácuo

O cristalizador a vácuo do tipo CMSMPR é mostrado na Figura 3.27. A solução entra aquecida no cristalizador. Devido à baixa pressão, o solvente evapora a uma temperatura mais baixa do que a pressão atmosférica. Dentro do cristalizador a solução permanece supersaturada e ocorre a formação de cristais. O modelo do cristalizador a vácuo é parecido com o cristalizador isotérmico, mas o fluxo de vapor e o balanço térmico devem ser considerados.

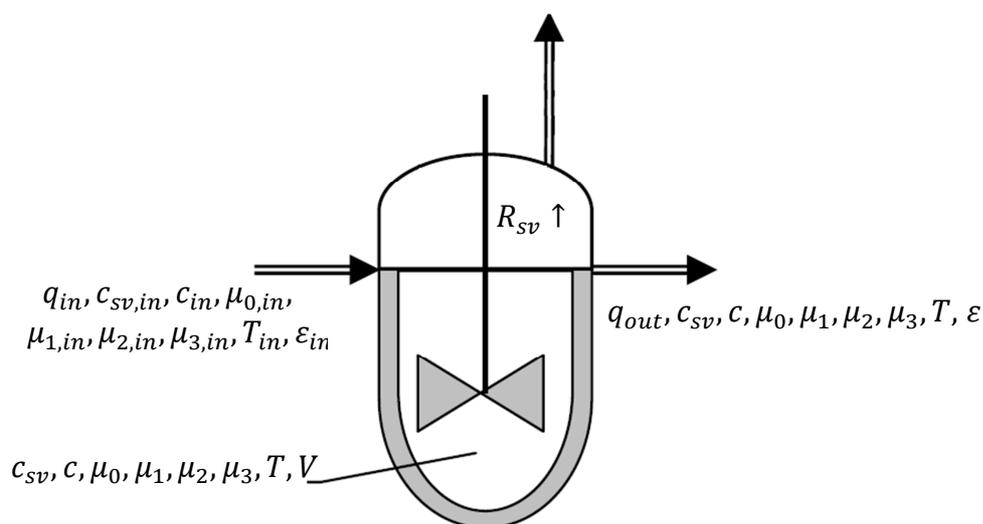


Figura 3.27 - Cristalizador a vácuo (Adaptada de MOLDOVÁNYI, 2008)

O modelo desenvolvido para o cristalizador a vácuo proposto considera as seguintes condições (MOLDOVÁNYI, 2008 e ULBERT & LAKATOS, 1999):

- Volume de solução dentro do cristalizador variável;
- Os cristais podem ser definidos apenas em função do tamanho linear;
- O crescimento dos cristais independe do tamanho ($a = 0$);
- O tamanho dos novos cristais formados é próximo a zero;
- Não existe quebra ou aglomeração de cristais;
- Pressão constante dentro do cristalizador.

A vazão mássica de evaporação é calculada pela equação 3.34 (LUYBEN, 1996):

$$R_{sv} = k(p - p_v) \quad (3.34)$$

R_{sv} é a vazão mássica de evaporação de solvente; k é o coeficiente de transferência de massa; p_v a pressão do cristalizador ajustada pela bomba de vácuo; p a pressão de vapor da fase líquida dentro do cristalizador.

A pressão de vapor da fase líquida dentro do cristalizador é calculada pela equação 3.39 de Antoine (LUYBEN, 1996):

$$\log p = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.35)$$

Em que, A, B e C são constantes da equação de Antoine; T a temperatura da solução no cristalizador.

A variação do volume dentro do cristalizador (cristais + solvente + soluto) é definida pela equação 3.36:

$$\frac{dV}{dt} = q_{in} - q_{out} - \frac{R_{sv}}{\rho_{sv}} \quad (3.36)$$

Em que q_{in} é a vazão volumétrica de entrada do cristalizador; q_{out} vazão volumétrica de saída do cristalizador.

O balanço de momentos da equação 3.4 simplificado de acordo com as premissas e a equação 3.36 é mostrado nas equações 3.37 a 3.40:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B_p + B_b + \frac{q_{in}}{V} (\mu_{0,in} - \mu_0) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}} \mu_0 \quad (3.37)$$

Em que $\mu_{0,in}$ é o momento de ordem 0 no fluxo entrada do cristalizador; ρ_{sv} é a densidade do solvente.

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G_0\mu_0 + \frac{q_{in}}{V} (\mu_{1,in} - \mu_1) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}} \mu_1 \quad (3.38)$$

Em que $\mu_{1,in}$ é o momento de ordem 1 no fluxo entrada do cristalizador.

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G_0\mu_1 + \frac{q_{in}}{V} (\mu_{2,in} - \mu_2) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}} \mu_2 \quad (3.39)$$

Em que $\mu_{2,in}$ é o momento de ordem 2 no fluxo entrada do cristalizador.

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G_0\mu_2 + \frac{q_{in}}{V} (\mu_{3,in} - \mu_3) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}} \mu_3 \quad (3.40)$$

Em que $\mu_{3,in}$ é o momento de ordem 3 no fluxo entrada do cristalizador.

A equação 3.41 define o balanço de massa do soluto:

$$\varepsilon \frac{dc}{dt} = \frac{q_{in}\varepsilon_{in}}{V}(c_{in} - c) - 3k_v G_0 \mu_2 (\rho_c - c) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}c \quad (3.41)$$

Em que ε_{in} é a fração do volume ocupada pelo fluido no fluxo de entrada (solvente e soluto dissolvido, sem cristais).

A equação 3.42 define o balanço de massa de solvente:

$$\varepsilon \frac{dc_{sv}}{dt} = \frac{q_{in}\varepsilon_{in}}{V}(c_{sv,in} - c_{sv}) + 3k_v G_0 \mu_2 c_{sv} + \frac{R_{sv}}{V}\left(\frac{c_{sv}}{\rho_{sv}} - 1\right) \quad (3.42)$$

A temperatura da solução dentro do cristalizador obtida a partir do balanço energético é representada pela equação 3.43:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q_{in}((1 - \varepsilon_{in})\rho_c C_{p,c} + \varepsilon_{in}c_{in}C_{p,c} + \varepsilon_{in}c_{sv,in}C_{p,sv})(T_{in} - T) + \rho_c V 3k_v G_0 \mu_2 (-\Delta H_c) - R_{sv}\Delta H_v}{V[(1 - \varepsilon)\rho_c C_{p,c} + \varepsilon c C_{p,c} + \varepsilon c_{sv} C_{p,sv}]} \quad (3.43)$$

Em que $C_{p,c}$ é o calor específico do cristal (igual ao do soluto); $C_{p,sv}$ é o calor específico do solvente; T_{in} é a temperatura de entrada; ΔH_c é o calor de cristalização; ΔH_v é o calor de vaporização do solvente.

O conjunto de equações diferenciais 3.36 a 3.43 definem o comportamento do cristalizador a vácuo ao longo do tempo e devem ser resolvidas em conjunto para simulação dinâmica do processo.

4. METODOLOGIA

4.1. Unidade piloto

Uma unidade piloto de cristalização foi desenvolvida pela empresa GEA Engenharia de Processos e instalada na Refinaria Gabriel Passos, pertencente à Petrobras, para a realização de testes visando o tratamento do concentrado salino da EDR e descarte zero de efluentes líquidos. A unidade piloto possibilitará conhecer diversas características do processo, tais como: a taxa de recuperação de água; efetividade da cristalização para tratamento de efluentes; eficiência energética; período de operação sem limpezas; variabilidade das características e vazão do efluente da EDR e consequentes impactos na cristalização.

A unidade piloto foi projetada para ser operar continuamente. A Figura 4.1 ilustra o fluxograma da unidade cuja foto e a maquete são mostradas na Figura 4.2 e seus principais equipamentos detalhados na Tabela IV.1.

Devido ao tamanho da unidade e à fragilidade dos equipamentos, parte da montagem foi realizada na refinaria. Também foi interligada a unidade piloto energia elétrica e os fluxos de água, vapor, ar, alimentação, dreno, condensado e concentrado.

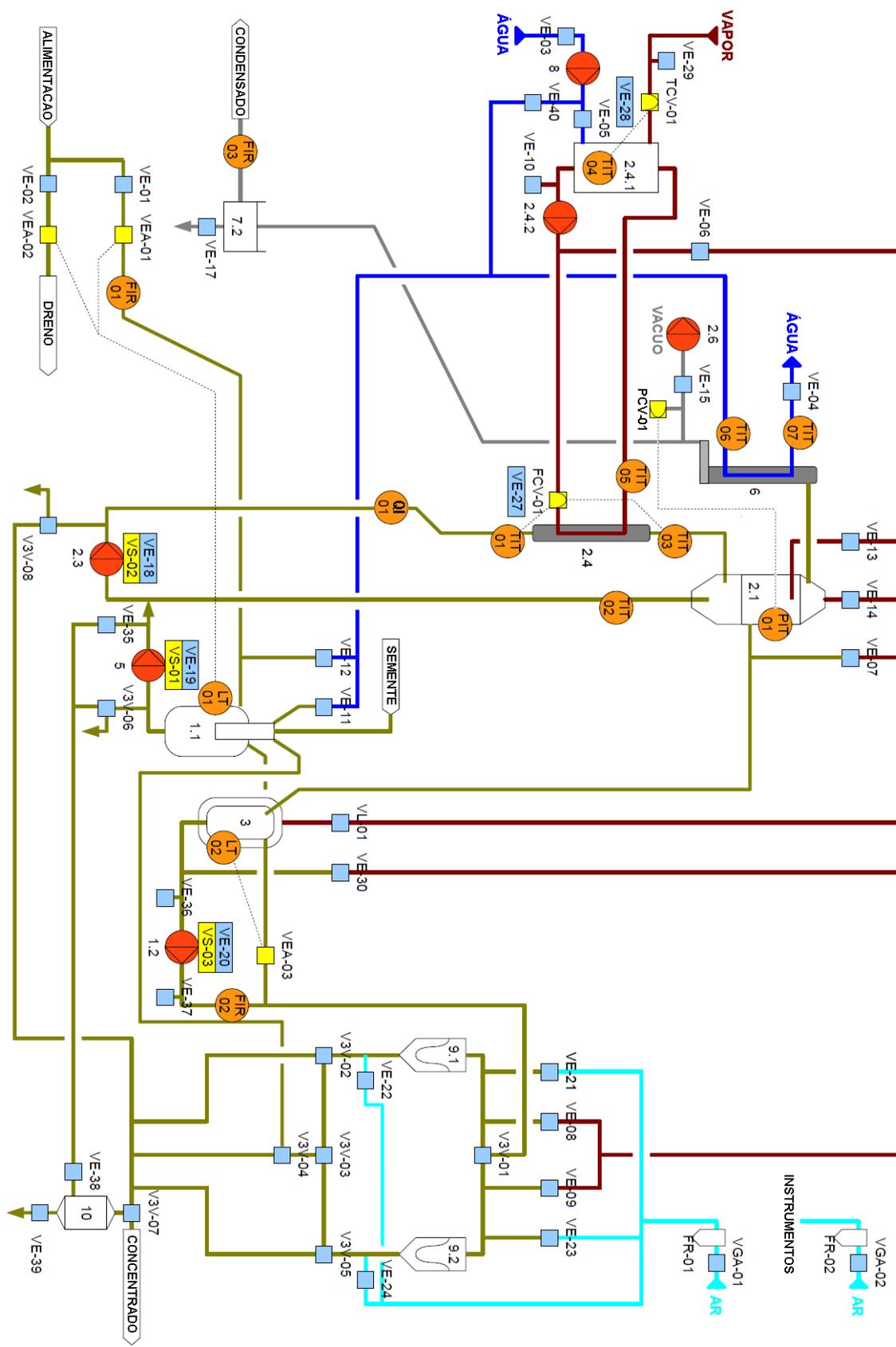


Figura 4.1 - Fluxograma da unidade piloto (Adaptada de GEA, 2013)



Figura 4.2 - Maquete e foto da unidade piloto instalada na Refinaria Gabriel Passos

Tabela IV.1 - Principais equipamentos da unidade piloto

Equipamento	Descrição
VE	Válvula esfera manual
VEA	Válvula esfera automática
VS	Válvula solenoide
V3V	Válvula 3 vias
VGA	Válvula gaveta
VL	Válvula agulha
TCV	Válvula controladora de temperatura
PCV	Válvula controladora de pressão
FVC	Válvula controladora de vazão
QI	Transmissor/indicador de vazão mássica
FIR	Transmissor/indicador de vazão volumétrica
TIT	Transmissor/indicador de temperatura

Equipamento	Descrição
LT	Transmissor de nível
1.2	Bomba pneumática de solução de cristais
2.3	Bomba pneumática de recirculação
5	Bomba pneumática de alimentação
2.4.2	Bomba centrífuga magnética de água quente
2.6	Bomba de vácuo de membrana
8	Bomba centrífuga de água de resfriamento.
1.1	Tanque de solução
2.1	Cristalizador
2.4	Aquecedor
2.4.1	Tanque de água quente
3	Tanque de solução de cristais
6	Condensador
7.2	Caixa barométrica
9.1 e 9.2	Filtros
10	Tanque de concentrado

4.1.1. Automação e Controle da Unidade Piloto

Os sensores, válvulas de controles e válvulas automáticas mostradas na Figura 4.1 e na Tabela IV.1 estão conectados a um PLC (*Programmable logic controller*), no qual estão programados as lógicas de partida, parada e intertravamentos. A planta também contém uma HMI (*Human-machine interface*) com um supervisório com o fluxograma de processo juntamente com as medidas dos sensores. Como se trata de uma unidade piloto existem diversas tarefas e ajustes realizados manualmente pelo operador. Além disso, algumas medidas são amostradas e enviadas para o laboratório. Para auxiliar o operador, na partida e na parada da planta são exibidas no supervisório todas as ações que devem ser executadas manualmente. Os dados dos sensores são armazenados e podem ser utilizados posteriormente para realização de estudos e análises. As malhas de controle existentes são mostradas na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Malhas de controle existentes na unidade piloto

Malha	Medidor(es)	Atuador(es)	Descrição
LC-01	LT-01	VEA-01 e VEA-02	Controle de nível do tanque 1.1. Nível abaixo de 30%: abre VEA-01 e fecha VEA-02. Nível acima de 60%: fecha VEA-01 e abre VEA-02.
LC-02	LT-02	VEA-03	Controle de nível do tanque 3. Nível abaixo de 40%: abre VEA-03. Nível acima de 80%: fecha VEA-03.
TC-01	TIT-01 e TIT-03	FCV-01	Controle do aumento de temperatura na recirculação.
TC-04	TIT-04	TCV-01	Controle de temperatura da água do tanque 2.4.1.
PC-01	PIT-01	PCV-01	Controle de pressão do cristalizador 2.1.

4.1.2. Funcionamento da Unidade Piloto

O efluente gerado pela etapa de EDR que alimenta a unidade piloto pode ser direcionado para o tanque 1.1 ou para o dreno de acordo com a posição das válvulas VEA-01 e VEA-02. O nível no tanque 1.1 é mantido automaticamente dentro de uma faixa pela malha LC-01 (Tabela IV.2).

No tanque 1.1 pode ser adicionado algum tipo de sólido para atuar como sementes tais como gesso ou mesmo cloreto de sódio para aumentar a concentração da solução, caso necessário acelerar o alcance de condições favoráveis à cristalização mais rapidamente durante a partida da unidade.

A solução do tanque 1.1 é bombeada por uma bomba pneumática 5 (rotação ajustada manualmente) e misturada a recirculação do cristalizador, bombeada pela bomba pneumática 2.3 (rotação ajustada manualmente), passando pelo aquecedor 2.4 e retornando ao cristalizador 2.1. O aumento de temperatura da solução ao passar pelo aquecedor é controlado pela malha TC-01 (Tabela IV.2) pela variação da vazão de água quente.

A temperatura de água quente do tanque 2.4.1 é controlada pela malha TC-04 (Tabela IV.2) variando a vazão de vapor. Como no tanque 2.4.1 não existe nenhuma malha para

controle de nível, o operador deverá ajustar manualmente a vazão de entrada de água fria.

No cristalizador 2.1 a pressão é inferior a atmosférica. A malha de controle de pressão PC-01 (Tabela IV.2) ajusta a válvula PCV-01 de entrada de ar atmosférico na sucção da bomba de vácuo 2.6.

Devido à baixa pressão, a solução é evaporada ao entrar no cristalizador 2.1 e conseqüentemente ocorre um resfriamento da solução.

O vapor gerado passa por um filtro separador de névoa para remover possíveis gotículas de solução salina arrastada pelo vapor. Em seguida é resfriado no condensador 6, e retirado da planta a pressão atmosférica, isso após passar pela perna e caixa barométrica 7.2.

O tanque 3 de solução de cristais recebe o transbordo do cristalizador 2.1 por meio de uma perna barométrica, visto que o tanque 3 está sob pressão atmosférica.

O tanque 3 é mantido aquecido pela recirculação de água quente e agitado por um agitador. O nível é mantido automaticamente dentro de uma faixa pela malha LC-02 (Tabela IV.2). Quando nível estiver baixo, a válvula VEA-03 é aberta e a solução com cristais é recirculada. Quando o nível estiver alto, a válvula VEA-03 é fechada e a solução com cristais é enviada para filtração pela bomba pneumática 1.2. Caso ocorra transbordo no tanque 3 ele será recirculado ao tanque 1.1.

Os filtros 9.1 e 9.2 não operam simultaneamente. Por meio da válvula V3V-01, o operador seleciona qual filtro receberá a solução com cristais. Cada filtro possui um manômetro. Quando a pressão subir, o operador deverá iniciar a remoção e limpeza do filtro. Para não interromper o funcionamento da unidade piloto durante esse procedimento o outro filtro é colocado em operação.

Após a passagem pelos filtros, o operador pode posicionar a válvula V3V-04 para recircular a solução para tanque 1.1 ou enviar o material para saída de concentrado da unidade piloto.

Os equipamentos e tubulações da unidade piloto possuem um dreno interligado ao tanque 10. Caso ocorra alguma interrupção na operação, a solução deve ser drenada dos equipamentos e pode ficar armazenada nesse tanque.

Nos equipamentos com maior probabilidade de ocorrência de incrustações, existe a disponibilidade de água quente para limpeza manual do sistema pelo operador. Também existe ar próximo aos filtros para auxiliar na limpeza.

Os tanque de solução 1.1, cristalizador 2.1, tanque de água quente 2.4.1 e o tanque de solução de cristais 3 são feitos de vidro para facilitar o acompanhamento da operação, visualização da formação e crescimento dos cristais, ocorrência de incrustações e espuma.

4.1.3. Monitoramento da unidade piloto

A unidade piloto deve permanecer em operação contínua na refinaria durante o período de avaliação do processo. Para realização dos estudos, foi elaborada uma rotina para coleta de amostras, registro de medidas manuais pelos operadores e armazenamento de dados pelo PLC. A Tabela IV.3 apresenta as medidas e amostras que serão monitoradas na unidade piloto quando estiver operando em regime permanente.

Tabela IV.3 - Monitoramento das variáveis da unidade piloto (Adaptada de ROCHA & BECHELENI, 2013)

Local	Instrumento	Frequência (amostras/dia)	Grandeza	Variável
Água quente	FIRC 01	Inline	Vazão	Vazão de água quente na entrada do aquecedor 2.4
Água quente	TIT 04	Inline	Temperatura	Temperatura de água quente na entrada do aquecedor 2.4
Água quente	TIT 05	Inline	Temperatura	Temperatura de água quente na saída do aquecedor 2.4
Alimentação	FIR 01	Inline	Vazão	Vazão da salmoura alimentada ao tanque de alimentação 1.1
Alimentação	TI 01	3	Temperatura	Temperatura da salmoura alimentada ao tanque de alimentação 1.1

Local	Instrumento	Frequência (amostras/dia)	Grandeza	Variável
Alimentação	saída EDR	1	Concentração fase líquida	Composição completa da salmoura de alimentação
Alimentação	LT-01	3	Nível	Nível do tanque de alimentação
Alimentação	FR-03	6	Vazão	Vazão de alimentação da unidade
Recirculação	QI 01	inline	Vazão	Vazão da bomba de recirculação 2.3
Recirculação	TIT 01	inline	Temperatura	Temperatura da recirculação na entrada do aquecedor 2.4
Recirculação	TIT 03	inline	Temperatura	Temperatura da recirculação na saída do aquecedor 2.4
Recirculação	TIT 02	inline	Temperatura	Temperatura da recirculação na saída do cristalizador
Recirculação	V3V-08	3	Teor de sólidos	Teor de sólidos na recirculação com cone inhoff
Recirculação	V3V-08	1	Teor de sólidos	Teor de sólidos cone inhoff porosidade da suspensão densidade do sólido densidade do líquido composição do sólido, composição
Recirculação	V3V-08	Ocasional	Vazão	Volume de purga, composição completa (purga é uma solução sem sólidos)
Condensador	FIR 03	Inline	Vazão	Vazão de condensado
Condensador	VE-17	1	Concentração fase líquida	Composição do condensado.
Condensador	TI 02	3	Temperatura	Temperatura do condensado
Condensador	PI-02A/B	3	Vazão	Vazão de água de resfriamento
Condensador	TIT 06	Inline	Temperatura	Temperatura de água de resfriamento na entrada do condensador

Local	Instrumento	Frequência (amostras/dia)	Grandeza	Variável
Condensador	TIT 07	inline	Temperatura	Temperatura de água de resfriamento na saída do condensador
Cristalizador	PIT 01	inline	Pressão	Pressão no cristalizador
Filtro	filtro 9.1	por batelada	Vazão	Massa de sólidos por batelada
Filtro	filtro 9.1	por batelada	Teor de sólidos	Umidade da torta do filtro
Filtro	filtro 9.1	1	Composição sólidos	Natureza dos sólidos
Filtro	PI-02A/B	por batelada	Pressão	Pressão no filtro ao longo da filtração, pelo menos 3 vezes por batelada
Retirada	FIR 02	inline	Vazão	Vazão de retirada de suspensão do tanque de cristais 3 (bomba 1.2)
Retirada	VE-36	6	Teor de sólidos	Teor de sólidos no tanque de cristais 3
Retirada	LT-02	inline	Nível	Nível do tanque de cristais 3
Tanque 2.4.1	PI 01	-	Pressão	Pressão da água de resfriamento na rede
Tanque 2.4.1	PI 02	-	Pressão	Pressão da água de resfriamento após bomba 8
Tanque 2.4.1	PI 03	-	Pressão	Pressão do vapor alimentado ao tanque 2.4.1
Tanque 3	FI 01	-	Vazão	Vazão de água na entrada do tanque de cristais 3
Tanque 1.1	FI 02	-	Vazão	Vazão de água na entrada do tanque de alimentação 1.1

4.1.4. Dados operacionais da unidade piloto

Os dados operacionais previstos para operação, de acordo com o manual da unidade piloto são apresentados na Tabela IV.4 (GEA, 2013).

Tabela IV.4 - Dados operacionais da unidade piloto (GEA, 2013)

Variável	Valor estimado
Vazão de alimentação	50kg/h
Concentração de alimentação	0,5 a 2%
Temperatura de alimentação	40°C
Pressão de alimentação	1,2 bar abs
Vazão de saída de concentrado	10 a 13kg/h
Temperatura de saída	75 a 85°C
Vazão de saída de condensado	37 - 40kg/h
Temperatura de condensado	75 a 85°C
Consumo estimado de vapor	60kg/h
Pressão fornecida do vapor	4.5 bar abs
Temperatura do vapor	150°C
Consumo estimado de água para resfriamento	3000kg/h
Pressão de entrada da água de resfriamento	3.0 bar abs
Temperatura máxima de entrada da água de resfriamento	30°C
Temperatura máxima de saída da água de resfriamento	40°C

4.1.5. Caracterização da alimentação da unidade piloto

Amostras do efluente da EDR foram caracterizadas para a realização de um estudo prévio em escala de laboratório. As características do efluente são mostradas nas Tabelas IV.5 a IV.7. As análises de COT (carbono orgânico total), CI (carbono inorgânico) e NT (nitrogênio total) das amostras dos dias 9 e 24/8/12 não foram realizadas porque o equipamento não estava operando normalmente. Nota-se uma grande variabilidade nas características do concentrado salino da EDR, conforme destacado no gráfico da Figura 4.3 com os valores das análises da Tabela IV.5 normalizado.

As características dos cristais, do concentrado e do condensado obtidos em ensaios de cristalização em batelada foram analisadas e comentadas detalhadamente por Becheleni (2012).

Tabela IV.5 - Parâmetros químicos do concentrado da EDR (ROCHA, BECHELENI & SECKLER, 2012)

Determinação	Resultados (mg/l)							Média	Desv. Pad.
	23/4/12	18/6/12	26/6/12	24/7/12	9/8/12	24/8/12			
Bário	0,60	0,66	0,71	0,80	1,09	1,04	0,82	0,21	
Bicarbonato (CaCO ₃)	186,00	105,00	89,00	237,00	271,00	134,00	170,33	73,52	
Cálcio	124,00	208,60	137,90	294,16	289,47	292,37	224,42	79,41	
Cloreto	818,00	1497,00	177,00	1350,00	1278,00	1398,00	1086,33	504,17	
Estrôncio	2,49	5,16	2,96	4,23	7,47	7,93	5,04	2,27	
Fosfato	2,93	7,85	0,23	10,82	8,93	11,05	6,97	4,42	
Magnésio	13,00	24,64	17,60	25,43	28,57	25,53	22,46	5,89	
Nitrogênio Amoniacal	36,08	2,34	26,60	4,56	15,29	13,58	16,41	12,95	
Nitrato	44,80	55,60	7,70	61,50	12,70	71,71	42,34	26,42	
Potássio	23,50	22,74	38,69	30,96	31,76	29,69	29,56	5,89	
Sílica	15,30	10,20	14,70	31,70	47,40	10,10	21,57	14,95	
Sódio	612,00	889,50	729,90	553,75	557,12	513,19	642,58	142,45	
Sulfatos	283,00	183,00	19,00	543,00	415,00	490,00	322,17	199,18	

Tabela IV.6 - COT, CI e NT do concentrado da EDR (ROCHA, BECHELENI & SECKLER, 2012)

Parâmetros	Resultados (mg/L)							Média	Desv. Pad.
	23/4/12	18/6/12	26/6/12	24/7/12	9/8/12	24/8/12			
COT	27,88	28,17	25,78	26,89	-	-	27,18	1,08	
CI	35,08	31,33	20,99	15,88	-	-	25,82	8,91	
NT	109,60	110,90	113,05	140,55	-	-	118,53	14,75	

Tabela IV.7 - Parâmetros físico-químicos do concentrado da EDR (ROCHA, BECHELENI & SECKLER, 2012)

Parâmetros	23/04/12	18/06/12	26/06/12	24/07/12	09/08/12	Média	Desv. Pad.
pH	8,25	6,68	6,76	7,50	7,20	7,30	0,64
Condutividade (mS/cm)	4,07	6,66	5,17	6,07	5,51	5,50	0,98
STD (ppm)	2033	3323	2573	2746	2760	2687	462

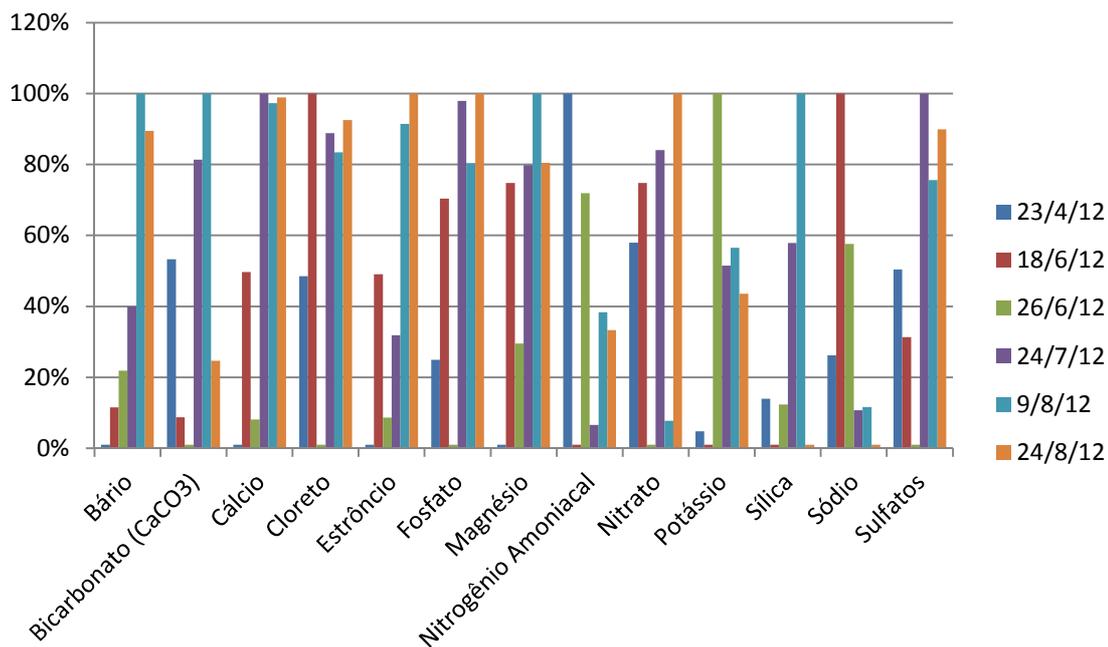


Figura 4.3 - Parâmetros químicos do concentrado EDR normalizado

4.1.6. Balanço de massa e energia

Seckler (2013) desenvolveu os balanços de massa e energia para a unidade piloto instalada atualmente na Refinaria Gabriel Passos. Para o desenvolvimento dos balanços foi considerada uma operação contínua, com remoção de massa constante nos filtros com 100% de eficiência e saída contínua dos tanques (diferentemente da filtração por batelada e dos controladores de nível tipo liga e desliga existentes na unidade). Também não foi considerado a energia fornecida para o tanque 3 de solução de cristais apresentado na Figura 4.1 e Tabela IV.1. Nas Figuras 4.4 e 4.5 foram apresenta-se os fluxogramas com os balanços de massa e energia respectivamente.

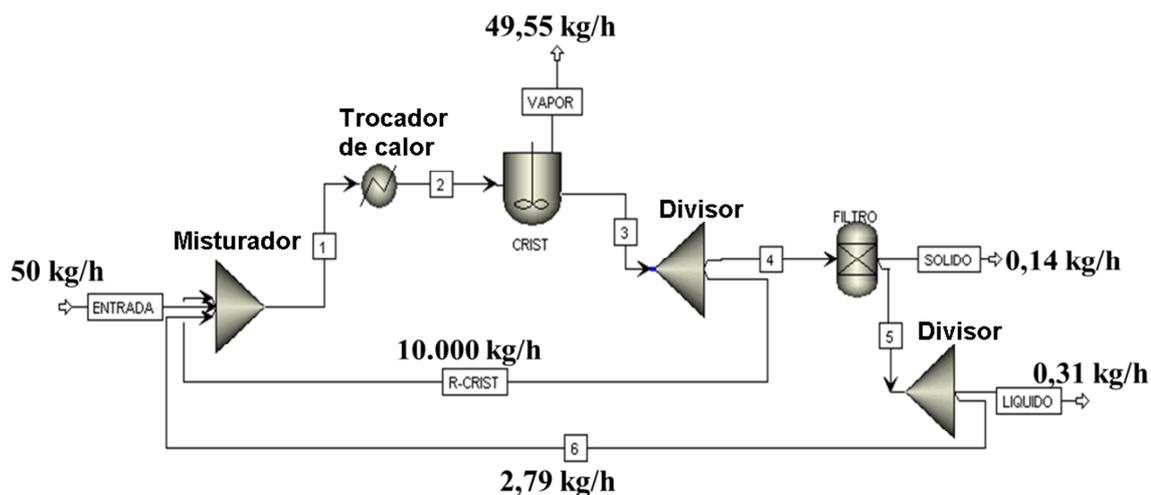


Figura 4.4 - Balanço de massa da unidade piloto (SECKLER, 2013)

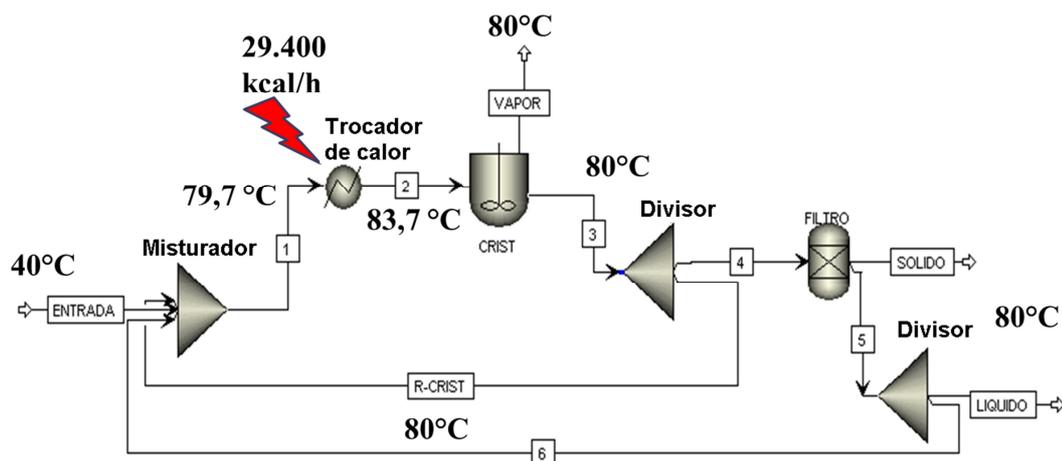


Figura 4.5 - Balanço de energia da unidade piloto (SECKLER, 2013)

As premissas e o resultado dos balanços de massas e energia são mostrados na Tabela IV.8. A composição do vapor, da purga e dos cristais foram obtidas através da simulação pelo software PHREEQC Interactive versão 2.18.3.5570. A composição dos cristais é estimada a partir das características do concentrado da EDR e da taxa de evaporação. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas IV.9 a IV.11 (SECKLER, 2013).

Tabela IV.8 - Balanço de massas e energia da unidade piloto (SECKLER, 2013)

Premissas	
Temperatura da alimentação	40°C
Temperatura do cristalizador	80°C
Porcentagem de evaporação	99,6%
Ganho no trocador de calor	4°C
Resultados	
Pressão no cristalizador	0,34 atm
Energia fornecida pelo aquecedor	29400kcal/h
Vazão mássica de reciclo	10000kg/h
Vazão mássica de evaporação	49,55kg/h
Vazão mássica de Purga	0,31kg/h
Vazão mássica de sólidos	0,14kg/h

Tabela IV.9 - Composição do vapor (SECKLER, 2013)

Componente	Porcentagem
H ₂ O	99,7%
CO ₂	0,03%
NH ₃	69ppm

Tabela IV.10 - Composição da purga (SECKLER, 2013)

Componente	Porcentagem
H ₂ O	68,95%
Na ⁺¹	10,94%
Cl ⁻¹	15,73%
SO ₄ ⁻²	1,92%
K ⁺¹	0,73%
NO ₃ ⁻¹	0,63%
SiO ⁻²	0,01%
Ca ⁺²	0,01%
Outros	1,08%

Tabela IV.11 - Composição dos sólidos (SECKLER, 2013)

Componente	Teor(%)
NaCl	42,1
Na ₂ SO ₄	24,1
CaSO ₄	18,7
CaCO ₃	11,4
MgOH ₂	2,6
SrSO ₄	0,5
SiO ₂	0,3
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	0,3
BaSO ₄	0,1

4.2. Simulador da unidade piloto

A utilização de simuladores possibilita a realização e comparação de ensaios em diferentes condições operacionais de maneira mais rápida e simples quando comparada aos resultados reais. O simulador dinâmico desenvolvido no presente trabalho foi obtido a partir das condições operacionais e os balanços de massas e energia previstos para unidade piloto.

4.2.1. Fluxograma do simulador

O simulador proposto para representar a cristalização na unidade piloto foi desenvolvido a partir do fluxograma da Figura 4.6 com o respectivo descritivo dos fluxos mostrado na Tabela IV.12. O efluente salino da EDR é desviado para alimentar a unidade (fluxo w1). O aquecimento do cristalizador é realizado pela recirculação da suspensão (fluxo w3) após passar por um trocador de calor aquecido por vapor. No cristalizador, o vapor formado é (fluxo w6) condensado em outro trocador de calor resfriado com água (fluxo w12). A solução saturada (fluxo w7) é retirada do cristalizador com os cristais formados, a qual é filtrada, obtendo-se os cristais (fluxo w8) e a solução saturada (fluxo w9). A solução saturada pode ser parcialmente retirada para remoção de substâncias não cristalizáveis- purga (fluxo w10) e o restante retornada ao cristalizador (fluxo w11).

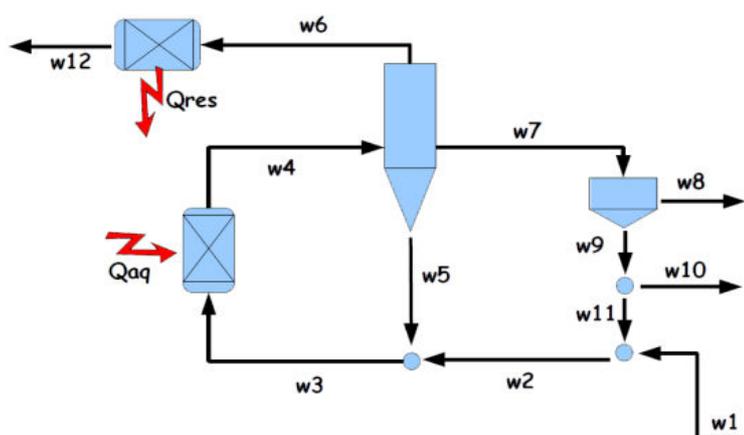


Figura 4.6 - Fluxograma do simulador da unidade piloto de cristalização (SECKLER, 2011)

Tabela IV.12 - Fluxos da unidade piloto

Fluxo	Descritivo
w1	Alimentação da unidade (efluente salino)
w2	Alimentação da recirculação
w3	Recirculação com alimentação sem aquecimento
w4	Recirculação com alimentação com aquecimento
w5	Recirculação sem alimentação
w6	Vapor
w7	Saída do cristalizador (solução saturada + cristais)
w8	Cristais
w9	Solução saturada filtrada (sem cristais)
w10	Purga (opcional para remoção de substâncias não cristalizadas)
w11	Recirculação de solução saturada sem cristais
w12	Condensado

4.2.2. Modelo proposto para o simulador

O modelo dinâmico da unidade piloto foi desenvolvido a partir do fluxograma da Figura 4.6 utilizando as equações do cristalizador a vácuo conforme descrito na Tabela IV.13 e as premissas da seção 3.8.5 da cristalização a vácuo. O fluxograma da Figura 4.6 foi redesenhado conforme mostrado na Figura 4.7 para utilizar as equações 3.36 a 3.43 do cristalizador a vácuo, sendo a vazão do fluxo w7 calculada conforme a equação 4.1:

$$q_{w7} = k_d(V - V_T), V > V_T \quad (4.1)$$

Em que q_{w7} é a vazão volumétrica do fluxo w7; k_d é o coeficiente de descarga do cristalizador; V_T é o volume a partir do qual inicia o transbordo no cristalizador.

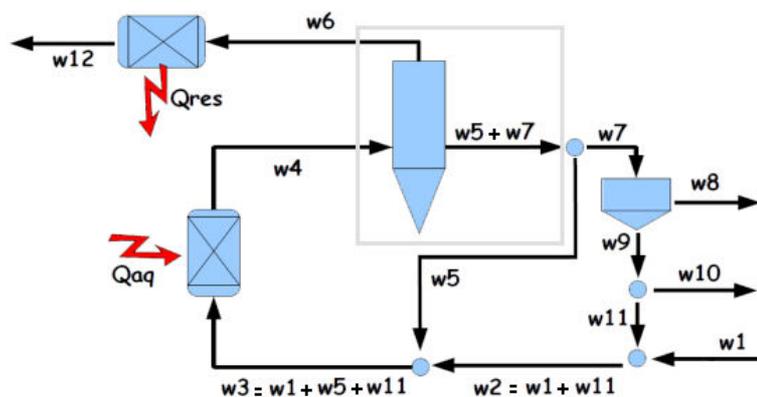


Figura 4.7 - Fluxograma redesenhado do simulador da unidade piloto de cristalização (Adaptada de SECKLER, 2011)

Tabela IV.13 - Equações do modelo proposto para unidade piloto

Equação	Número
$B_p = k_i S^{k_s}$	(3.13)
$B_b = k_b \sigma^b M_T^r, \sigma > 0$	(3.14)
$G_0 = k_g \sigma^g, \sigma > 0$	(3.15)
$R_{sv} = k(p - p_v)$	(3.34)
$\log p = A - \frac{B}{T + C}$	(3.35)
$\frac{dV}{dt} = q_{in} - q_{out} - \frac{R_{sv}}{\rho_{sv}}$	(3.36)
$\frac{d\mu_0}{dt} = B_p + B_b + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{0,in} - \mu_0) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_0$	(3.37)
$\frac{d\mu_1}{dt} = G_0\mu_0 + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{1,in} - \mu_1) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_1$	(3.38)
$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G_0\mu_1 + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{2,in} - \mu_2) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_2$	(3.39)
$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G_0\mu_2 + \frac{q_{in}}{V}(\mu_{3,in} - \mu_3) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}\mu_3$	(3.40)
$\varepsilon \frac{dc}{dt} = \frac{q_{in}\varepsilon_{in}}{V}(c_{in} - c) - 3k_v G_0 \mu_2 (\rho_c - c) + \frac{R_{sv}}{V\rho_{sv}}c$	(3.41)
$\varepsilon \frac{dc_{sv}}{dt} = \frac{q_{in}\varepsilon_{in}}{V}(c_{sv,in} - c_{sv}) + 3k_v G_0 \mu_2 c_{sv} + \frac{R_{sv}}{V}\left(\frac{c_{sv}}{\rho_{sv}} - 1\right)$	(3.42)
$\frac{dT}{dt} = \frac{q_{in}((1 - \varepsilon_{in})\rho_c c_{p,c} + \varepsilon_{in}c_{in}c_{p,c} + \varepsilon_{in}c_{sv,in}c_{p,sv})(T_{in} - T) + \rho_c V 3k_v G_0 \mu_2 (-\Delta H_c) - R_{sv}\Delta H_v}{V[(1 - \varepsilon)\rho_c c_{p,c} + \varepsilon c c_{p,c} + \varepsilon c_{sv} c_{p,sv}]}$	(3.43)
$q_{w7} = k_d(V - V_T), V > V_T$	(4.1)

As características gerais de cada fluxo utilizada na simulação são apresentadas na Tabela IV.14 e as características da solução e cristais no cristalizador apresentadas na Tabela IV.15.

Tabela IV.14 - Características dos fluxos da unidade piloto

Símbolos	Descrição
$c_{sv,wx}$	Concentração de solvente
c_{wx}	Concentração de soluto
$\mu_{0,wx}, \mu_{1,wx}, \mu_{2,wx}, \mu_{3,wx}$	Momentos
T_{wx}	Temperatura
q_{wx}	Vazão volumétrica
w_{wx}	Vazão mássica

Tabela IV.15 - Características da solução e cristais no cristalizador

Símbolos	Descrição
c_{sv}	Concentração de solvente
c	Concentração de soluto
$\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3$	Momentos
T	Temperatura
V	Volume

Os parâmetros da simulação, dependentes do solvente e soluto, são mostrados na Tabela IV.16 e as variáveis de entradas da simulação, dependente das condições operacionais, são mostradas na Tabela IV.17.

Tabela IV.16 - Parâmetros da simulação

Símbolos	Descrição
B_p	Taxa de nucleação primária, # m ⁻³ h ⁻¹
B_b	Taxa de nucleação secundária, # m ⁻³ h ⁻¹
c_s	Concentração de saturação do soluto $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$
$C_{p,c}$	Calor específico do cristal, J kg ⁻¹ K ⁻¹
$C_{p,sv}$	Calor específico do solvente, J kg ⁻¹ K ⁻¹
G	Taxa de crescimento, m h ⁻¹
A, B e C	Constantes da equação de Antoine
ΔH_c	Calor de cristalização, J kg ⁻¹
ΔH_v	Calor de vaporização do solvente, J kg ⁻¹
ρ_c	Densidade do cristal, kg m ⁻³
ρ_{sv}	Densidade do solvente, kg m ⁻³
k_v	Fator de forma dos cristais, sem un.

Tabela IV.17 - Variáveis de entrada da simulação

Símbolos	Descrição
$c_{sv}(0), c(0), \mu_0(0), \mu_1(0), \mu_2(0), \mu_3(0), T(0), V(0)$	Condições iniciais do cristalizador
$c_{svw1}, c_{w1}, \mu_{0w1}, \mu_{1w1}, \mu_{2w1}, \mu_{3w1}, T_{w1}, q_{w1}, w_{w1}$	Características da alimentação (fluxo w1)
w_{w1}	Vazão mássica de recirculação
ΔT	Ganho de temperatura no aquecedor
p_v	Pressão do cristalizador
w_{w10}	Vazão mássica da purga (desvio do fluxo w _{w9})

4.2.3. Estratégia de simulação

O programa para simulação da unidade piloto foi desenvolvido no software *Matlab*. A partir dos parâmetros da Tabela IV.16 e das variáveis de entrada da Tabela IV.17 os fluxos são calculados e as equações diferenciais 3.36 a 3.43 do cristalizador a vácuo são resolvidas simultaneamente pela função *ODE15S* durante um intervalo de tempo configurável. O resultado da simulação pode ser utilizado como condições iniciais para uma nova simulação. A cada intervalo da integração numérica, os parâmetros das equações diferenciais são calculados em função das condições operacionais do cristalizador.

Dependendo da configuração das entradas da simulação, podem ocorrer problemas de convergências, como por exemplo, se o nível do cristalizador ficar nulo. A simulação é interrompida quando ocorre este tipo de problema. O fluxograma explicando o funcionamento da simulação é mostrado na Figura 4.9.

Para o cálculo dos fluxos foram desenvolvidas duas classes, sendo uma com os parâmetros da solução e outras com os parâmetros e métodos dos fluxos, conforme mostrado no diagrama UML (*Unified Modeling Language*) da Figura 4.8. Os métodos desenvolvidos na *Classfluxo* possibilitam somar e copiar fluxos, filtração (remoção da solução líquida), obter o tamanho médio e desvio padrão dos cristais e diversas outras conversões e cálculos conforme mostrado nas Tabelas IV.18 e 19 com os atributos e métodos de cada classe.

Os diversos cenários para unidade piloto serão simulados modificando-se os valores dos parâmetros da Tabela IV.17.

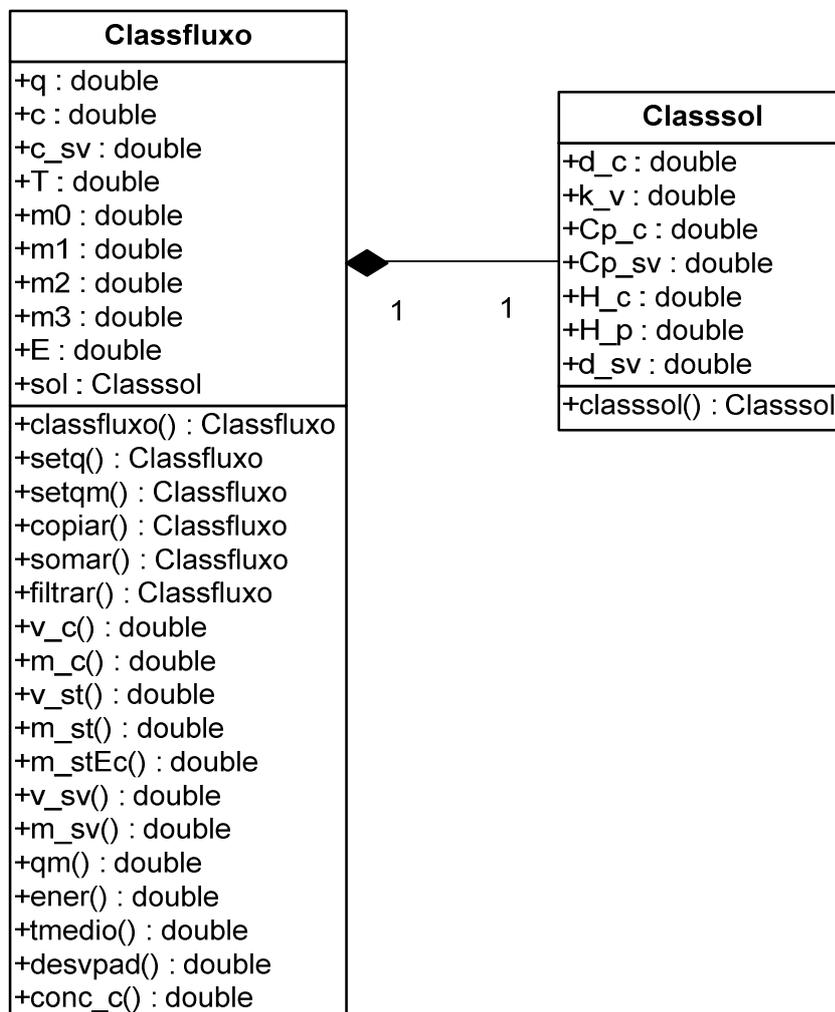


Figura 4.8 - Diagrama UML das classes *Classfluxo* e *Classsol*

Tabela IV.18 - Atributos e métodos das classes *Classsol*

Atributos/Métodos	Descrição
+d_c:double	Densidade do cristal (igual a densidade do soluto), $kg\ m^{-3}$
+k_v:double	Fator de forma dos cristais – sem un.
+Cp_c:double	Calor específico do cristal (igual ao do soluto), $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
+Cp_sv:double	Calor específico do solvente, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
+H_c:double	Entalpia de cristalização, $J\ kg^{-1}$
+H_p:double	Entalpia de vaporização, $J\ kg^{-1}$
+d_sv:double	Densidade do solvente no estado líquido, $kg\ m^{-3}$
+classsol():Classsol	Construtor do objeto da <i>Classsol</i>

Tabela IV.19 - Atributos e métodos das classes *Classfluxo*

Atributos/Métodos	Descrição
+q:double	Vazão volumétrica do fluxo, $m^3 h^{-1}$
+c:double	Concentração (massa soluto/volume da solução), $kg m^{-3}$
+c_sv:double	Concentração de solvente (massa de solvente/volume da solução), $kg m^{-3}$
+T:double	Temperatura da suspensão, K
+m0:double	Momento 0, $\# m^{-3}$
+m1:double	Momento 1, $m m^{-3}$
+m2:double	Momento 2, $m^2 m^{-3}$
+m3:double	Momento 3, $m^3 m^{-3}$
+E:double	Fração do volume ocupada pelo solvente + soluto dissolvido, sem un.
+sol:Classsol	Objeto da <i>Classsol</i> com propriedades da solução
+classfluxo():Classfluxo	Construtor do objeto da <i>Classfluxo</i>
+setq():Classfluxo	Alterar vazão do fluxo fornecendo vazão volumétrica em $m^3 h^{-1}$
+setqm():Classfluxo	Alterar vazão do fluxo fornecendo vazão mássica em $kg h^{-1}$
+copiar():Classfluxo	Copiar todas as propriedades para outro objeto <i>Classfluxo</i>
+somar():Classfluxo	Somar 2 fluxos(sem considerar dissolução dos cristais)
+filtrar():Classfluxo	Filtrar um fluxo, separando a solução dos cristais
+v_c():double	Vazão volumétrica de cristais, $m^3 h^{-1}$
+m_c():double	Vazão mássica de cristais, $kg h^{-1}$
+v_st():double	Vazão volumétrica de soluto dissolvida, $m^3 h^{-1}$
+m_st():double	Vazão mássica de soluto dissolvido, $kg h^{-1}$
+m_stEc():double	Vazão mássica de soluto dissolvido e cristais, $kg h^{-1}$
+v_sv():double	Vazão volumétrica de solvente, $m^3 h^{-1}$
+m_sv():double	Vazão mássica de solvente, $kg h^{-1}$
+qm():double	Vazão mássica do fluxo, $kg h^{-1}$
+ener():double	Energia do fluxo, $J h^{-1}$
+tmedio():double	Tamanho médio dos cristais, m
+desvpad():double	Desvio padrão do tamanho dos cristais, m
+conc_c():double	Concentração dos cristais (volume de cristais por volume de suspensão), $m^3 m^{-3}$

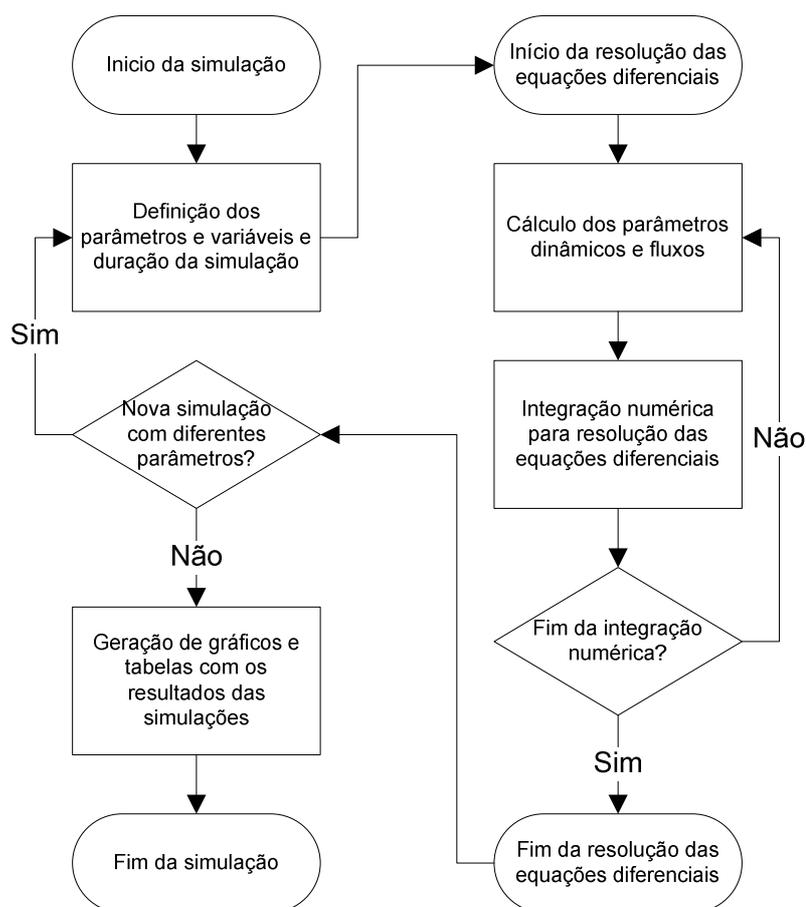


Figura 4.9 - Fluxograma com as etapas da simulação

4.3. Cristalização em escala de laboratório

Ensaios de cristalização evaporativa a pressão atmosférica em sistema semi-contínuo e em batelada foram realizados por Becheleni (2012).

A montagem do sistema (Figura 4.10) consiste em um cristalizador de vidro aquecido por uma manta térmica. Um controlador de temperatura ligado a um termopar em contato com a solução liga/desliga a manta, mantendo a temperatura no valor desejado. O vapor é resfriado em um condensador de bolas, coletado e medido. Para um ensaio semi-contínuo, é frequentemente adicionado ao cristalizador uma pequena quantidade de solução para repor o volume evaporado. Durante o ensaio em batelada nenhuma alimentação é adicionada.

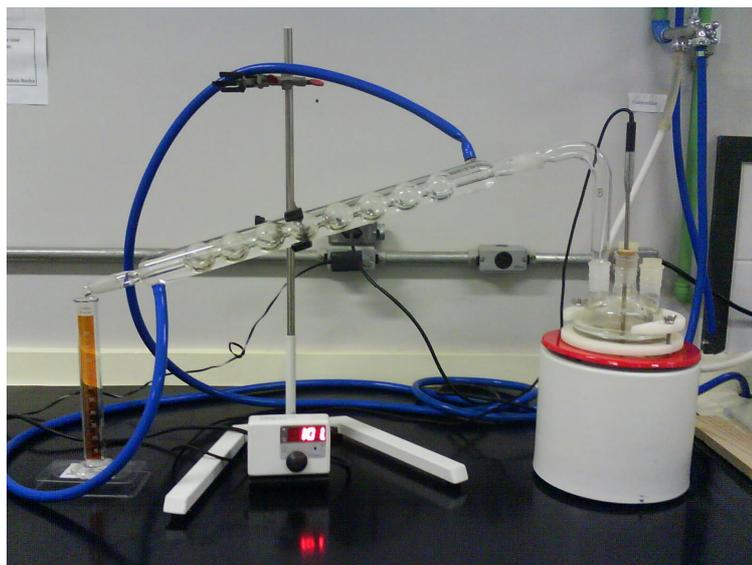


Figura 4.10 – Sistema de Cristalização por evaporação em escala de laboratório

O modelo desenvolvido para unidade piloto também pode ser utilizado para a cristalização em laboratório, realizando-se uma pequena modificação na equação 3.43 relacionada ao balanço térmico, obtendo a equação 4.2:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q_{in}((1 - \varepsilon_{in})\rho_c C_{p,c} + \varepsilon_{in} c_{in} C_{p,c} + \varepsilon_{in} c_{sv,in} C_{p,sv})(T_{in} - T) + \rho_c V 3k_v G \mu_2 (-\Delta H_c) - R_{sv} \Delta H_v + Q_{ext}}{V[(1 - \varepsilon)\rho_c C_{p,c} + \varepsilon c C_{p,c} + \varepsilon c_{sv} C_{p,sv}]} \quad (4.2)$$

Em que Q_{ext} é o calor fornecido por uma fonte externa, diretamente no cristalizador.

De acordo com o fluxograma Figura 4.7, quando os fluxos w_4 , w_5 e w_7 são nulos, a cristalização simulada será tipo batelada, devendo ser apenas configurado as condições iniciais desejadas.

4.3.1. Procedimento dos ensaios

Os ensaios realizados em laboratórios foram utilizados por Becheleni (2012) para estudos preliminares do comportamento do concentrado da EDR na cristalização preliminarmente à operação da unidade piloto. Conforme mostrado na Tabela IV.5 (composição do efluente da EDR) e Tabela IV.11 (composição esperada para os cristais) o cloreto de sódio (NaCl) é a substância com maior concentração encontrada na alimentação e, conseqüentemente, nos cristais formados na unidade piloto. Dessa forma, utilizou-se nas simulações uma solução com esta substância, pois o modelo desenvolvido contempla a existência de apenas um soluto dissolvido.

Tendo em vista que nem a unidade piloto ainda está em fase de pré-operação, foram realizados ensaios em bateladas em conjunto com a simulação dinâmica para visualizar a estimativa de diversas variáveis de difícil medição ao longo do tempo.

Os ensaios de cristalização evaporativa foram realizados no sistema apresentado na Figura 4.10 com 1l de solução de NaCl (200g/l), o qual foi aquecido a uma temperatura de 105°C. A agitação foi realizada pelas bolhas formadas durante o processo de ebulição. A taxa de evaporação foi determinada por meio da coleta do condensado por uma proveta. Foram realizados 3 ensaios distintos com condições semelhantes, variando-se apenas a duração de cada experimento, com 100, 150 e 180 minutos (após atingir 105°C) para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Os tempos foram determinados de modo que ao término dos ensaios obtenham-se cristais e solução (não ocorra evaporação de todo o solvente).

Após o tempo de cada ensaio, o aquecimento foi desligado e após o resfriamento natural, a suspensão foi filtrada a vácuo, em membrana de nitrocelulose de 0,22µm para a separação dos cristais. Durante a filtração, os cristais foram lavados com acetona visando reduzir a aglomeração. Em seguida, foram secados em estufa à 60°C por 24h e armazenados em um dessecador. Após secos, foram medidas as massas e coletadas imagens, com microscópio digital Miview DM-130U com aumento de 80 vezes, dos cristais de NaCl obtidos em cada ensaio. Também foram medidos os pH e condutividade elétrica das soluções no início do experimento e da água mãe obtida no término do experimento.

4.3.2. Simulação com dados dos ensaios

Os parâmetros utilizados para simulação dinâmica em batelada do NaCl foram retirados da literatura conforme mostrado na Tabela IV.20, sendo a expressão da solubilidade do NaCl em função da temperatura obtida a partir da regressão polinomial dos dados da Tabela IV.21, obtendo-se um valor de $R^2 = 0,9992$.

Tabela IV.20 - Parâmetros da simulação retirados da literatura

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
Fator de forma dos cristais (k_p)	1	-	(NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001)
Densidade do NaCl (ρ_c)	2163	$kg\ m^{-3}$	(PERRY, 1999)
Calor específico do NaCl ($C_{p,c}$)	1161,3	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	(PERRY, 1999)
Densidade do solvente (ρ_{sv})	1000	$kg\ m^{-3}$	(PERRY, 1999)
Calor específico do solvente ($C_{p,sv}$)	4200	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	(PERRY, 1999)
Entalpia de cristalização (ΔH_c)	-114420	$J\ kg^{-1}$	(NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001)
Entalpia de vaporização (ΔH_v)	2257300	$J\ kg^{-1}$	(PERRY, 1999)
Solubilidade do NaCl (c_s)	$10^{-6}(T - 273)^3 + 10^{-4}(T - 273)^2 + 0,0159(T - 273) + 35,665$	$\frac{g\ de\ soluto}{100g\ de\ água}$ (sendo T em Kelvin)	(PERRY, 1999)
Pressão calculada pela Equação de Antoine para salmoura (p)	$10^{\left(7,8783 - \left(\frac{1701,1}{(T-273)+231,78}\right)\right)}$	$mmHg$ (sendo T em Kelvin)	(SILVA, 2012)

Tabela IV.21 - Solubilidade do NaCl (PERRY, 1999)

Temperatura ($^{\circ}C$)	Solubilidade $\left(\frac{g\ de\ soluto}{100g\ de\ água}\right)$
0	35.7
10	35.8
20	36.0
30	36.3
40	36.6
50	37.0
60	37.3
70	37.8
80	38.4
90	39.0
100	39.8

Os parâmetros da Tabela IV.22 foram ajustados para aproximar a simulação aos dados experimentais e ao comportamento das diversas variáveis ao longo do tempo como descrito na literatura. A taxa de nucleação e crescimento estão relacionadas com o tipo do soluto e com as condições do experimento. Para o NaCl, a taxa de nucleação normalmente encontra-se entre 10^6 e 10^8 partículas/ $m^3.s$ e a taxa de crescimento entre 10^{-8} e 10^{-7} m/s (AKAL et al., 1986; MULLIN, 2001, SECKLER, 2013). O comportamento da taxa de nucleação primária e secundária deve ser parecido com o gráfico qualitativo da Figura 3.15.

Os parâmetros relacionados ao calor fornecido e a taxa de evaporação foram ajustados para obter na simulação valores de temperatura e volume de condensado próximos aos valores experimentais. A pressão atmosférica foi consultada em METEOPROG (2013). As condições iniciais da simulação são mostradas na Tabela IV.23.

Tabela IV.22 - Parâmetros ajustados para simulação

Parâmetro	Valor	Unidade
Taxa de nucleação primária (B_b)	$3600S^{300}$	# m^3h^{-1} sendo S calculado com a concentração em $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$
Taxa de nucleação secundária (B_b)	$7,75 \cdot 10^{11}M_T\sigma^{1.4}$	# m^3h^{-1} sendo σ calculado com a concentração em $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$ e M_T a concentração de cristais $\left(\frac{kg \text{ de cristais}}{m^3 \text{ de solução}}\right)$
Taxa de crescimento (G)	$0,0360\sigma$	$m h^{-1}$ sendo σ calculado com a concentração em $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$
Taxa de evaporação (R_{sv})	$0,0142(p - p_v)$	$kg h^{-1}$ sendo p e p_v em $mmHg$
Calor externo (Q_{ext})	612000	$J h^{-1}$
Pressão do cristizador (p_v)	677	$mmHg$

Tabela IV.23 - Condições iniciais da simulação

Parâmetro	Valor	Unidade
Momento 0 (μ_0)	0	$\# m^{-3}$
Momento 1 (μ_1)	0	$m m^{-3}$
Momento 2 (μ_2)	0	$m^2 m^{-3}$
Momento 3 (μ_3)	0	$m^3 m^{-3}$
Concentração de soluto (massa de soluto/volume da solução) (c)	200	$kg m^{-3}$
Concentração de solvente (massa de solvente/volume da solução) (c_s)	907,54	$kg m^{-3}$
Temperatura da solução (T)	298	K
Volume da solução (V)	0,001	m^3

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O simulador desenvolvido pode ser utilizado em diferentes modos operacionais de cristalizadores evaporativos: contínuos, semi-contínuos ou em batelada; pressão atmosférica ou reduzida por uma bomba de vácuo. Dessa maneira a simulação foi realizada em conjunto com ensaios de cristalização, em escala laboratorial, de forma a correlacionar os resultados experimentais com os resultados da simulação.

5.1. Validação do modelo com dados dos ensaios

Os resultados obtidos nos ensaios de cristalização são apresentados nas Tabela V.1 e V.2

Tabela V.1 - Tempo dos ensaios, massa de cristais e volume de condensado ao final do experimento

Ensaio	Tempo de cristalização (min)	Massa de cristais (g)	Volume de condensado (ml)
1	100	43,09	453
2	150	127,78	650
3	180	151,98	783

Tabela V.2 - pH e condutividade inicial da solução e final da água-mãe e condensado

Ensaio	pH			Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		
	Solução Inicial	Água-Mãe	Cond.	Solução Inicial	Água-Mãe	Condensado
1	6,98	7,95	6,83	448,9	550,3	5,8
2	7,40	8,08	6,35	448,9	549,6	7,4
3	7,00	8,44	6,28	448,9	553,8	11,2

De acordo com os dados da Tabela V.2 o valor da condutividade aumenta quando comparada a solução inicial devido ao aumento da concentração provocado pela evaporação do solvente. No final do experimento, a concentração da água-mãe deve ser próxima à saturação, conforme mostrados pelos valores de condutividade nos 3 ensaios. No ensaio 3 o valor de condutividade do condensado é um pouco superior aos demais, o que pode indicar uma pequena contaminação causada pelo arraste de solução. Na simulação, o condensado é considerado água pura. A evaporação média foi de 4,4ml/min de acordo com o volume de condensado obtido apresentado na Tabela V.1.

As imagens capturadas pelo microscópio digital são mostradas nas Figuras 5.1 a 5.3 e correspondem respectivamente aos ensaios 1, 2 e 3. Observando-se os cristais é possível

notar a predominância do formato cúbico, característico do NaCl. A aglomeração manteve intensa mesmo após a lavagem com acetona, principalmente nos ensaios 2 e 3 de maior duração. A aglomeração deve ser resultante da baixa agitação do sistema, incapaz de dispersar bem as partículas. Devido à aglomeração, as amostras não foram enviadas para análise da distribuição granulométrica.

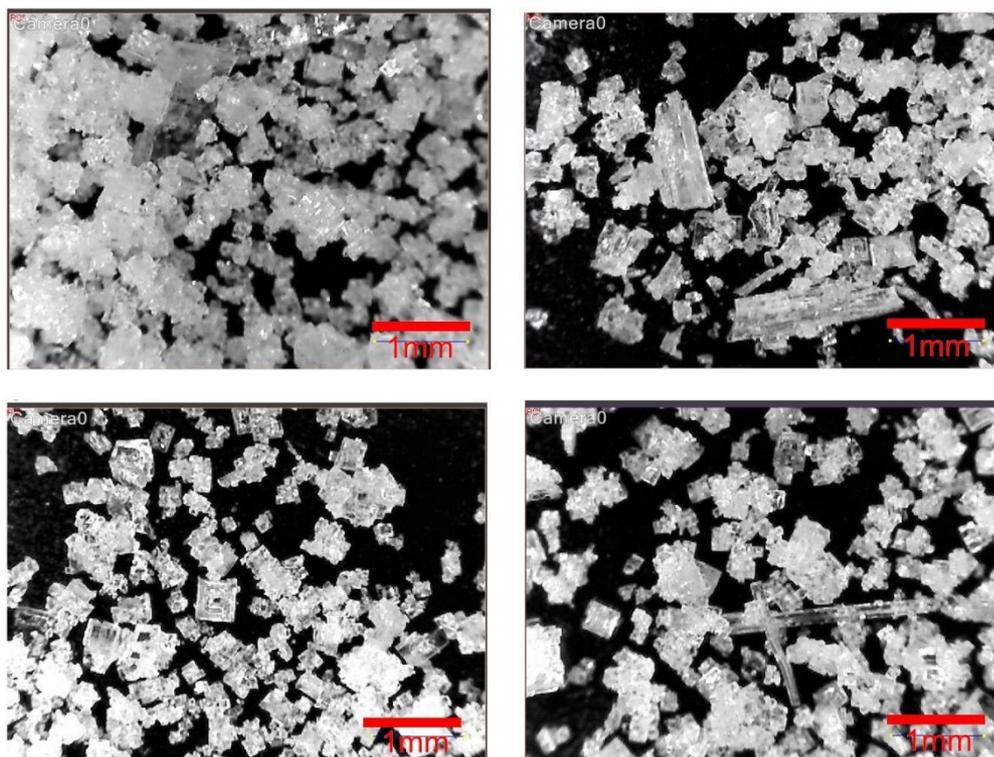


Figura 5.1 – Cristais de NaCl obtidos no ensaio 1.

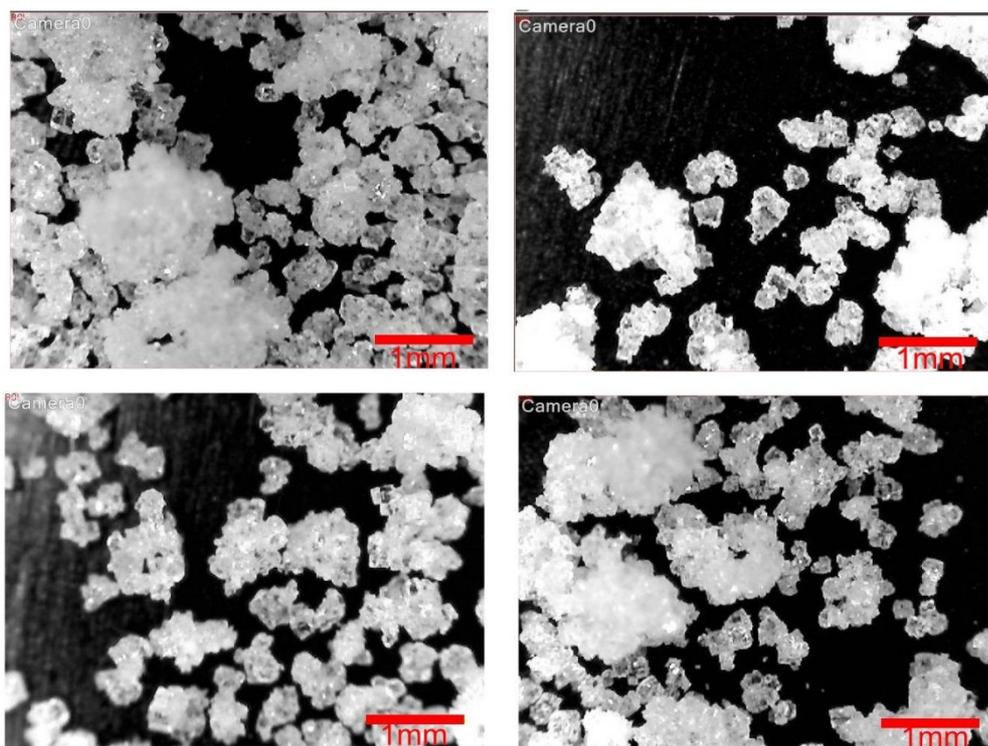


Figura 5.2 - Cristais de NaCl obtidos no ensaio 2.

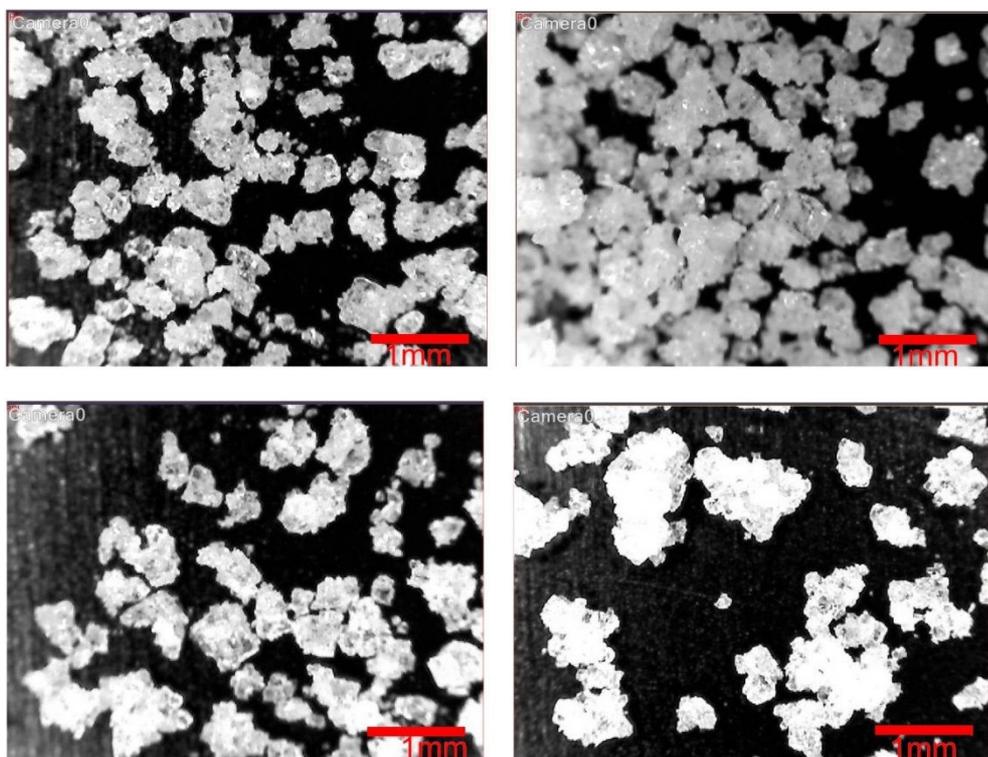


Figura 5.3 – Cristais de NaCl obtidos no ensaio 3.

A simulação dinâmica foi realizada para os ensaios em batelada com os parâmetros apresentados nas Tabelas IV.19, IV.21 e IV.22. Na Figura 5.4 são mostradas as taxas de nucleação primária e secundária (com $M_T = 400\text{kg}/\text{m}^3$) em função da supersaturação relativa utilizadas na simulação, com comportamento semelhante a teoria apresentada na Figura 3.15. A nucleação primária ocorre apenas em valores elevados de supersaturação e com alta intensidade. Os resultados da simulação são apresentados nas Figuras 5.5 a Figura 5.13.

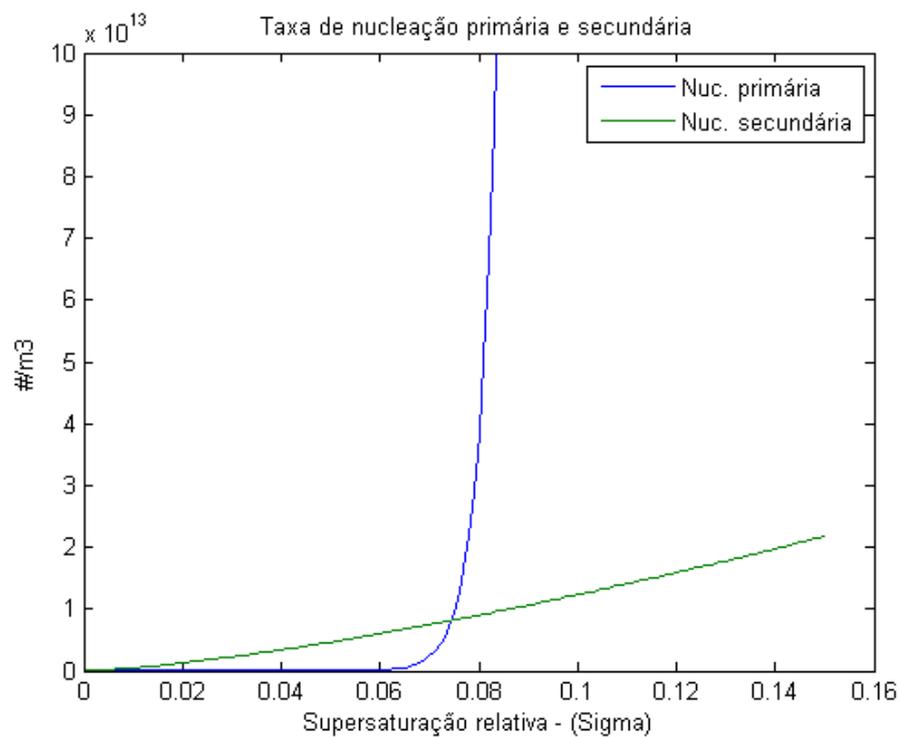


Figura 5.4 - Taxas de nucleação primária e secundária

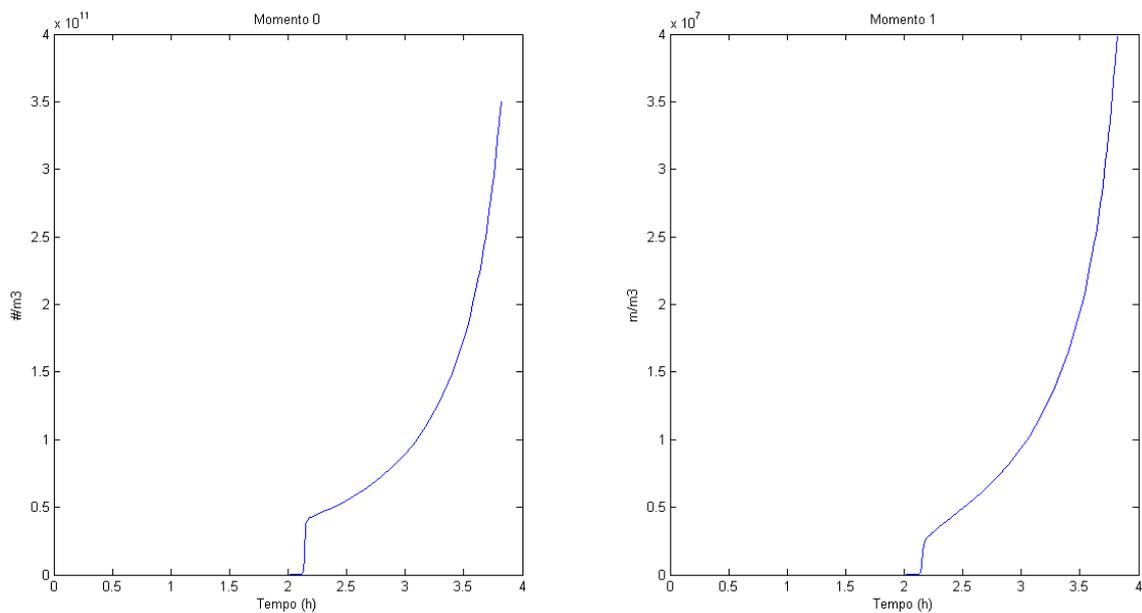


Figura 5.5 - Momento 0 (relacionado ao número) e momento 1 (relacionado ao comprimento) dos cristais

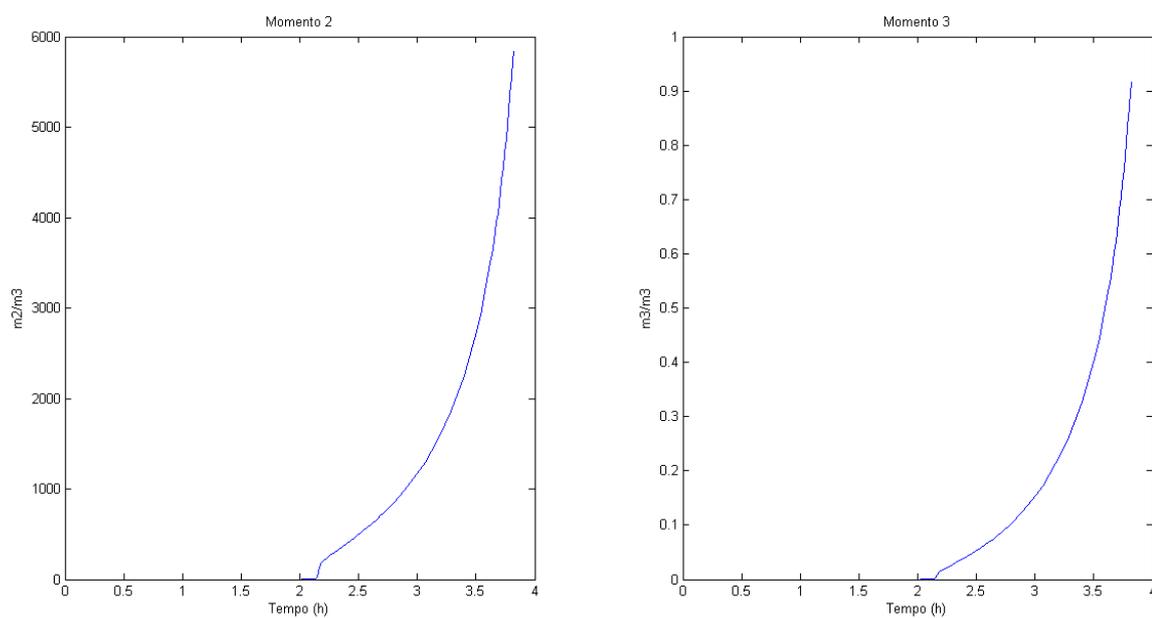


Figura 5.6 - Momento 2 (relacionado à área) e momento 3 (relacionado ao volume) dos cristais

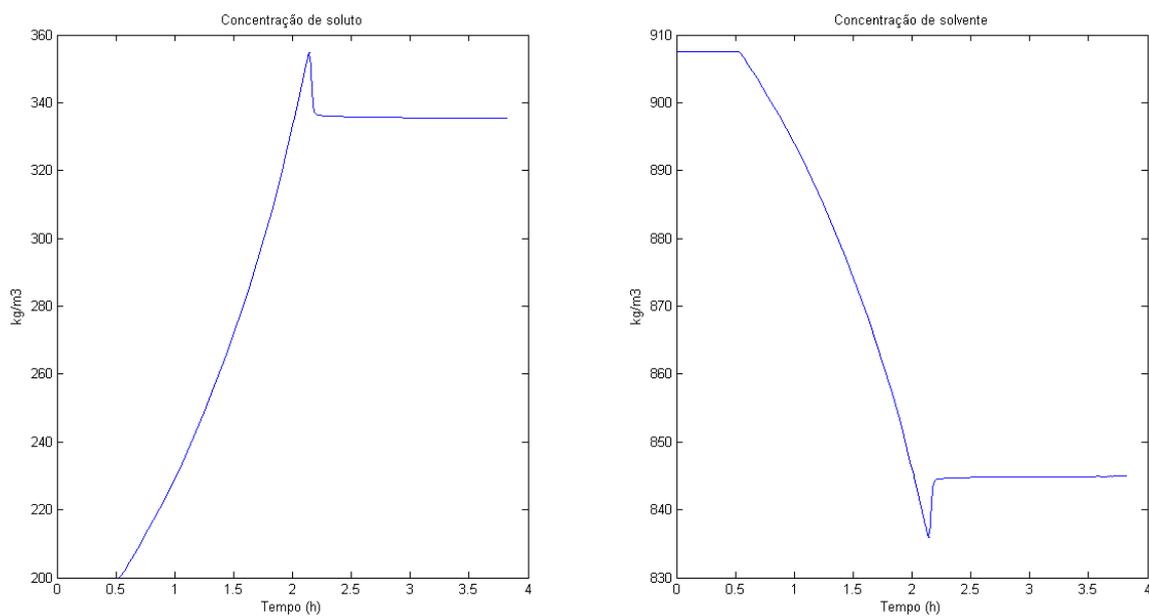


Figura 5.7 - Concentração do soluto e solvente no cristizador.

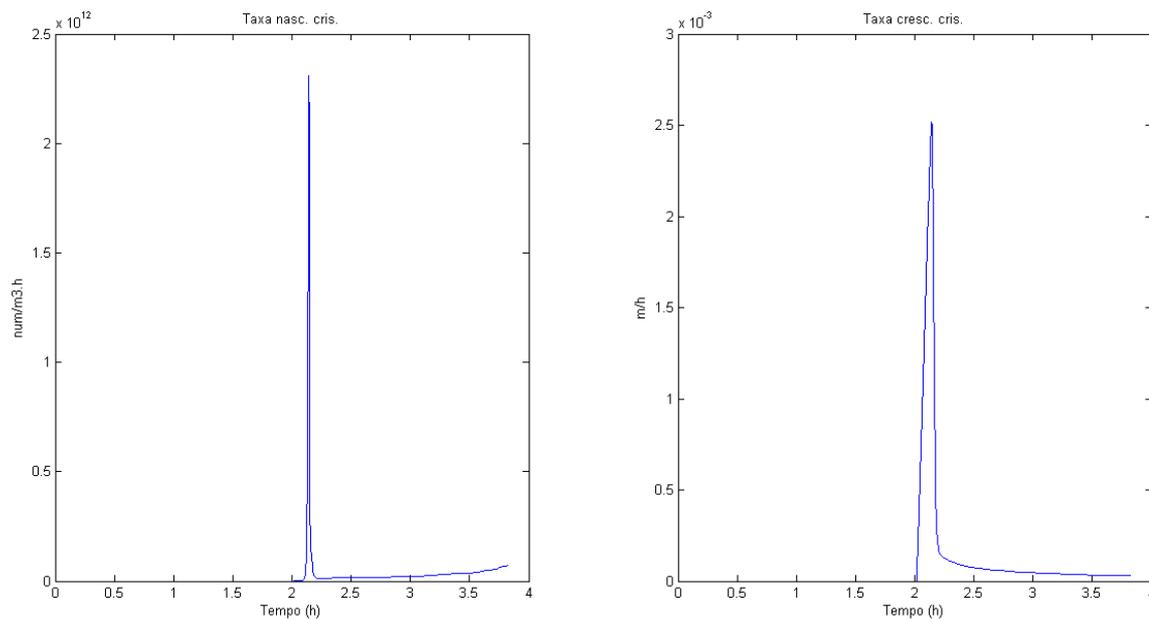


Figura 5.8 - Taxas de nascimento e crescimento dos cristais.

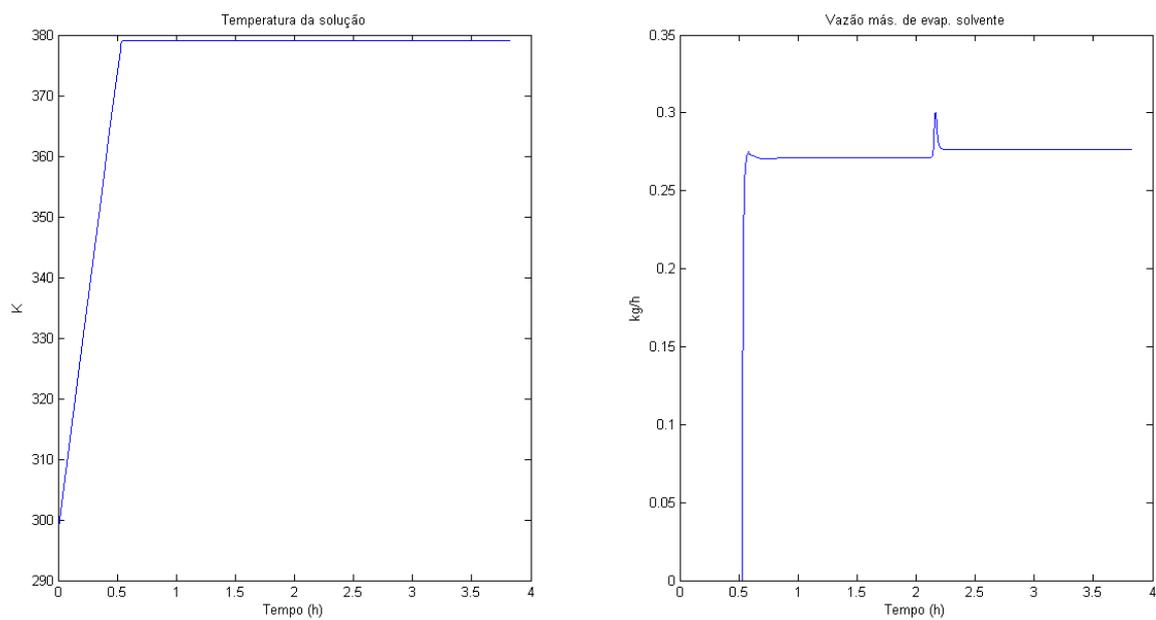


Figura 5.9 - Temperatura da solução e vazão mássica de evaporação.

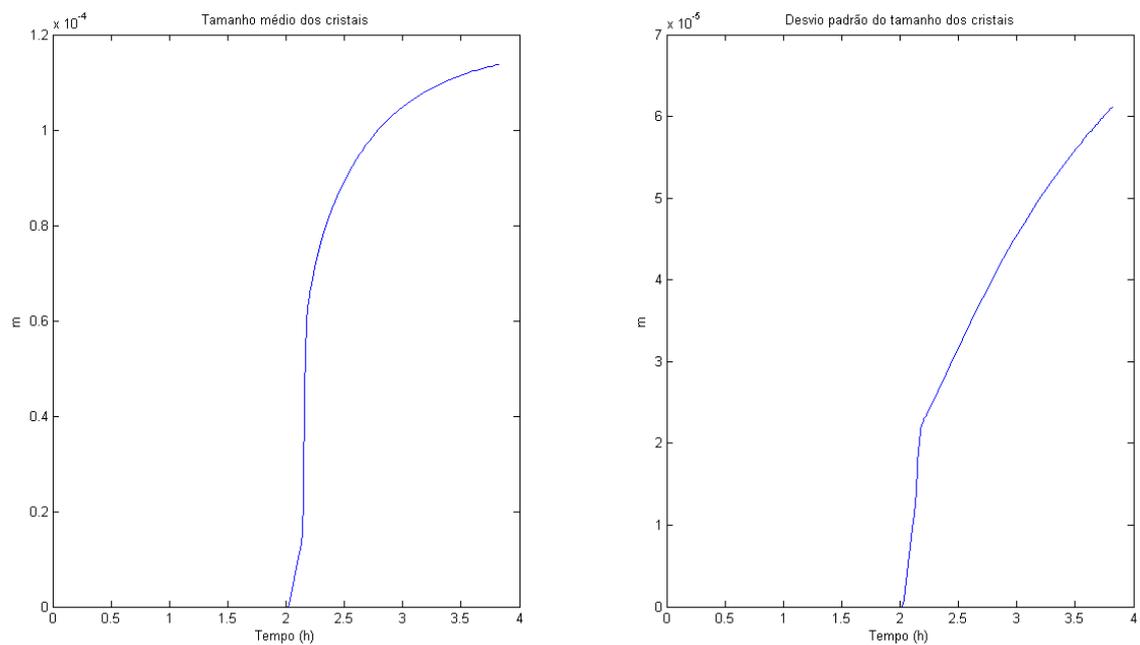


Figura 5.10 - Média e desvio padrão dos tamanhos dos cristais.

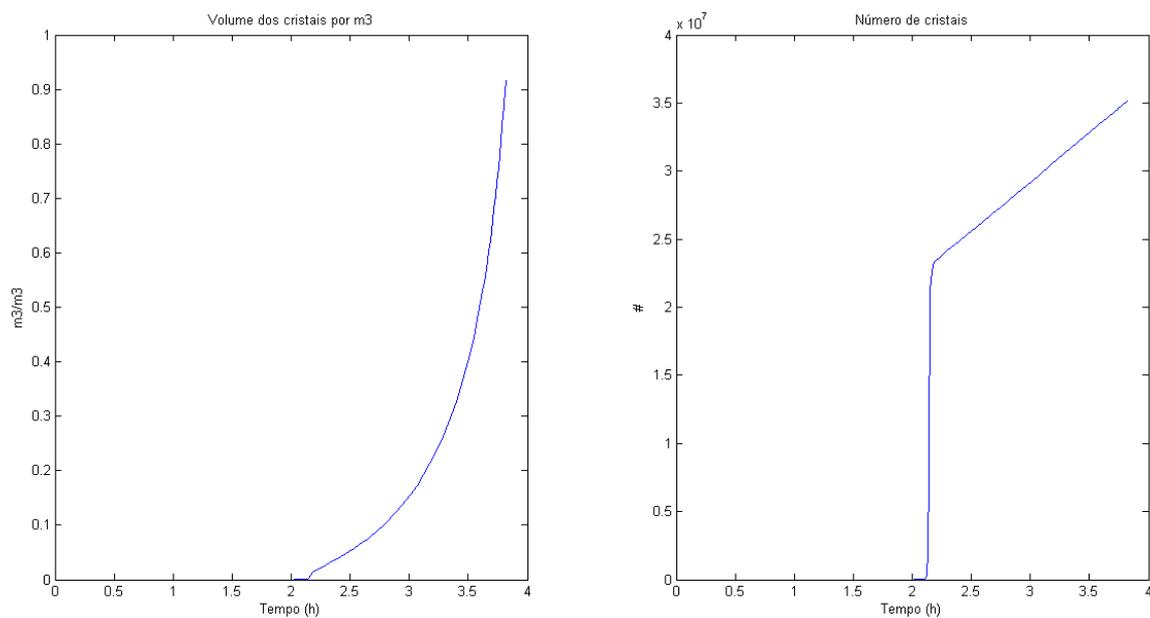


Figura 5.11 - Volume e número de cristais.

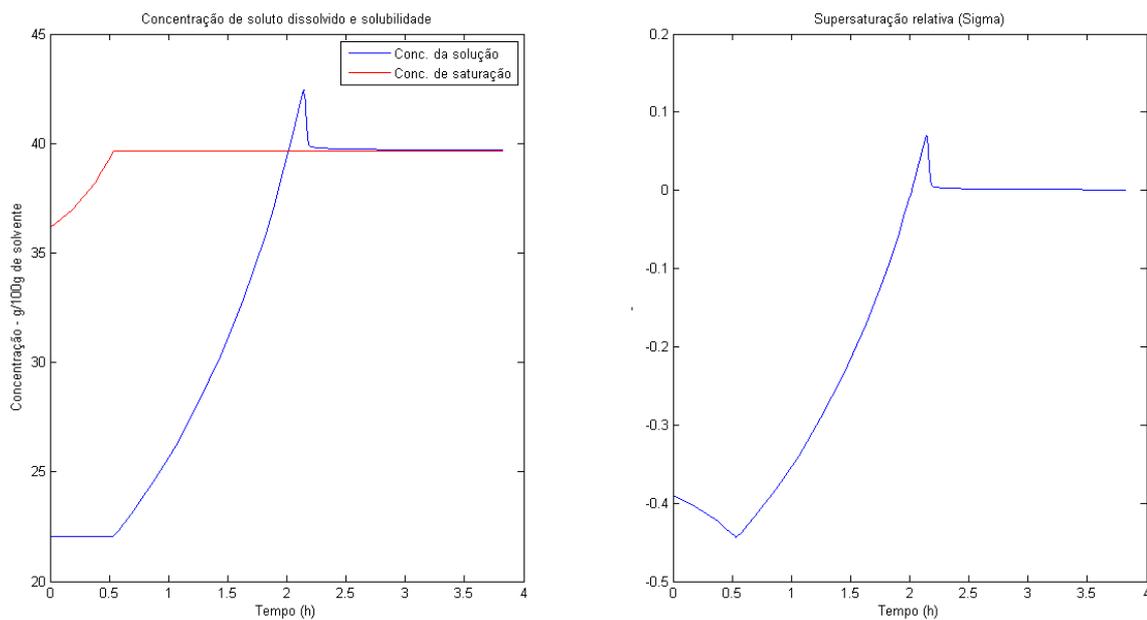


Figura 5.12 - Concentração de soluto, solubilidade e supersaturação relativa

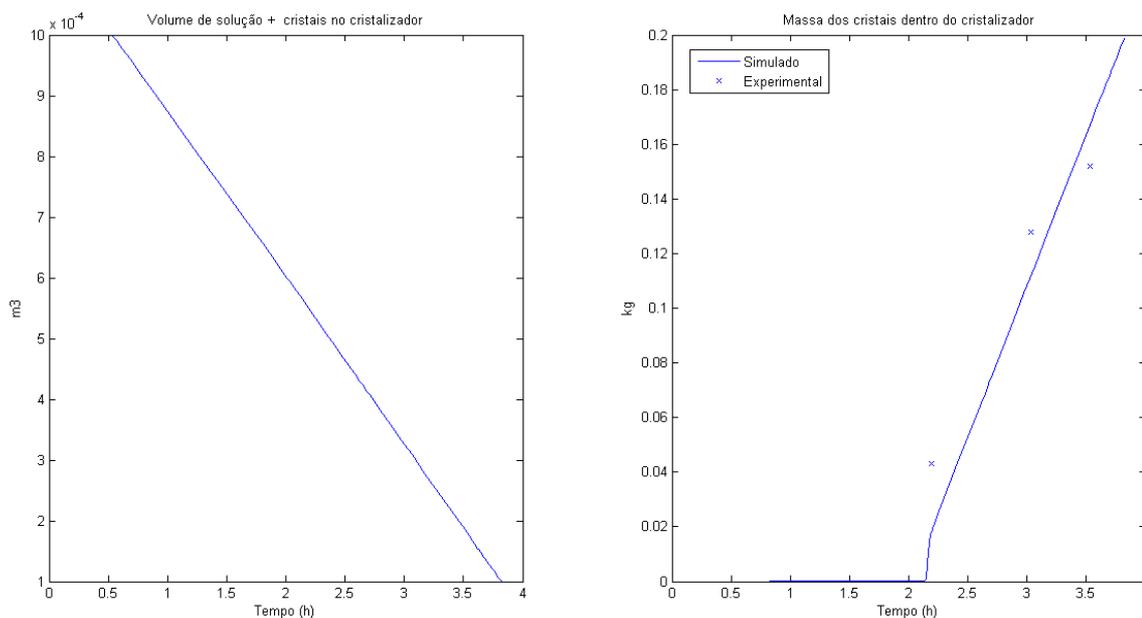


Figura 5.13 - Volume de solução no cristizador e massa de cristais

Pode-se visualizar na Figura 5.9 que no início do experimento ocorre um aumento da temperatura até aproximadamente $t = 0,5 h$, quando inicia-se a evaporação da água. Durante esse início do experimento, a concentração de saturação aumenta um pouco (devido ao aumento da temperatura), mas a concentração da solução permanece constante (ainda não ocorreu evaporação) conforme mostrado na Figura 5.12.

A partir de $t = 0,5h$ inicia-se o processo de evaporação, reduzindo-se o volume (Figura 5.13), aumentando-se a concentração do soluto e diminuindo-se a concentração do solvente, conforme Figura 5.7. Como a temperatura permanece constante, a solubilidade também permanece inalterada (Figura 5.12).

Próximo de $t = 2h$ a solução atinge a supersaturação. Entretanto não existem núcleos dentro do cristizador, impedindo a ocorrência de nucleação secundária. Dessa forma a concentração da solução continua aumentando até que aproximadamente em $t = 2,1h$ a nucleação primária ocorre gerando um grande número de núcleos, conforme apresentado nas Figuras 5.8 e 5.11, com um tempo de indução de alguns minutos. A liberação de energia gerada pela nucleação pode ser vista na forma de um pico e seguida de um pequeno aumento na taxa de evaporação mostrada na Figura 5.9. Após a nucleação primária, inicia-se o processo de crescimento e nucleação secundária, na qual a supersaturação relativa fica próxima de 0,002, a taxa de nucleação $2 \cdot 10^{10} \text{ \#}/h$ (ou

$5,6 \cdot 10^6 \text{ \#}/s$) e a taxa de crescimento $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}/h$ (ou $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}/s$). A média e desvio padrão do tamanho dos cristais aumentam com o tempo conforme Figura 5.10.

O aumento da massa de cristais simulado foi plotado junto com a massa obtida nos 3 ensaios na Figura 5.13. Os valores experimentais e simulados são apresentados na Tabela V.3. O desvio entre a massa de cristais obtida experimentalmente e a simulada é maior no ensaio 1, sendo a simulada aproximadamente 56% menor. Sugere-se a realização de outros ensaios em triplicatas com diferentes durações, para analisar o desvio em número maior de amostras.

Tabela V.3 - Massa de cristais dos dados reais e simulados

Ensaio	Tempo de cristalização (min)	Massa de cristais (g) – Dados experimentais	Massa de cristais (g) – Dados simulados
1	100	43,09	19,10
2	150	127,78	115,50
3	180	151,98	165,20

Apesar do desvio existente entre as medidas, as tendências das variáveis apresentadas e simuladas estão coerentes com a literatura. Zhao et al. (2011) utilizou um interferômetro de Mach–Zehnder, composto por um feixe de laser, colimadores, lentes, espelhos, filtros e um sensor para captura das imagens, para acompanhar o crescimento e medir a supersaturação do NaCl em uma cristalização evaporativa. Na Figura 5.14 é mostrada a supersaturação da solução calculada conforme a equação 3.9. Na Figura 5.14-A, obtida da literatura, a linha foi destacada a partir de $t = 280min$, momento que se iniciou a nucleação. A tendência é semelhante a apresentada na simulação na Figura 5.12, na qual após o início da nucleação supersaturação continua a aumentar até um limite máximo, diminuindo e estabilizando em um patamar inferior, conforme destacado na Figura 5.14-B.

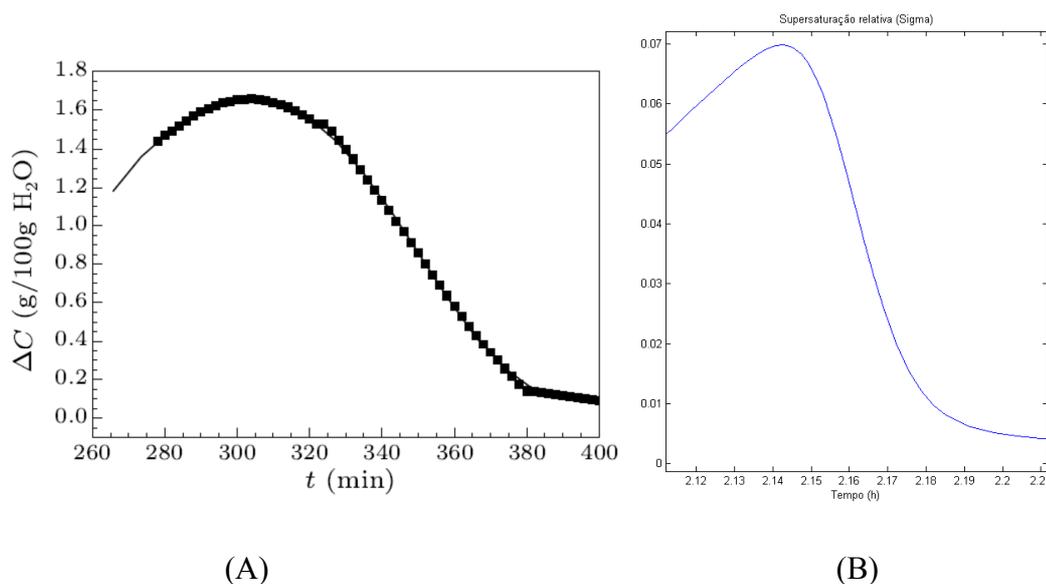


Figura 5.14 - Supersaturação do NaCl, com destaque após a ocorrência da nucleação (A) Obtido da literatura (ZHAO et al., 2011); (B) Resultado da simulação.

Os parâmetros foram ajustados observando os valores da taxa de evaporação, temperatura, taxa de nucleação, taxa de crescimento, tamanhos dos cristais, pressão, massa de cristais e supersaturação, buscando obter valores coerentes com a literatura e os experimentos conforme apresentado anteriormente na Tabela IV.22. A cristalização em batelada sem a presença inicial de cristais aumenta ainda mais a imprecisão da simulação, devido à ocorrência da nucleação primária, difícil de controlar e mensurar. Ensaios de cristalização tipo CMSMPR, com uma agitação capaz de dispersar sem quebrar os cristais, possibilitarão mensurar a curva de tamanho dos cristais e consequentemente as taxas de nucleação e crescimento dos cristais.

5.2. Simulação da unidade piloto

A alimentação da unidade piloto apresenta uma baixa concentração de diferentes tipos de sais conforme mostrado na Tabela IV.5. Como o simulador desenvolvido considera uma solução binária, apenas um soluto dissolvido, optou-se por utilizar nas simulações uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl), devido ao fato de ser este o composto majoritário da solução e dos cristais.

A parametrização do simulador foi efetuada de acordo com as condições operacionais dos balanços de massas e energia das Figuras 4.2 e 4.3 respectivamente. Os parâmetros

retirados da literatura foram semelhantes aos utilizados para a simulação dos ensaios em batelada conforme a Tabela IV.20. Os parâmetros ajustados são apresentados na Tabela V.4, sendo que a taxa de crescimento, nucleação primária e secundária também foram similares aos valores apresentados na Tabela IV.22. As características da alimentação são apresentadas na Tabela V.5 e as condições iniciais do processo na Tabela V.6. Os resultados das simulações são apresentados nas Figuras 5.15 a 5.30 e os balanços de massa e energia, com os resultados da simulação, nas Figuras 5.31 e 5.32.

Tabela V.4 - Parâmetros ajustados para simulação da unidade piloto

Parâmetro	Valor	Unidade
Taxa de nucleação primária (B_b)	$3600S^{300}$	# $m^3 h^{-1}$ sendo S calculado com a concentração em $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$
Taxa de nucleação secundária (B_b)	$7,75 \cdot 10^{11} M_T \sigma^{1.4}$	# $m^3 h^{-1}$ sendo σ calculado com a concentração em $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$ e M_T a concentração de cristais $\left(\frac{kg \text{ de cristais}}{m^3 \text{ de solução}}\right)$
Taxa de crescimento (G)	$0,0360\sigma$	$m h^{-1}$ sendo σ calculado com a concentração em $\left(\frac{g \text{ de soluto}}{100g \text{ de água}}\right)$
Taxa de evaporação (R_{sv})	$0,5(p - p_v)$	$kg h^{-1}$ sendo p e p_v em $mmHg$
Ganho de temperatura na recirculação (ΔT)	3,66	K
Calor máximo fornecido pelo aquecedor	122890000	$J h^{-1}$ (o calor máximo restringe o ΔT)
Pressão do cristalizador (p_v)	258,4	$mmHg$
Vazão mássica de Purga (w_{w10})	$0,1w_{w9}$	$kg h^{-1}$
Vazão volumétrica de saída do cristalizador (q_{w7})	$2(V - V_T)$	$m^3 h^{-1}$, sendo V em m^3
Volume do cristalizador (V)	0,04	m^3
Vazão mássica de recirculação (w_{w5})	10000	$kg h^{-1}$

Tabela V.5 - Características da alimentação na simulação

Parâmetro	Valor	Unidade
Vazão mássica da alimentação (w_{w1})	50	$kg\ h^{-1}$
Concentração na alimentação de soluto dissolvido (c_{w1})	4,5	$kg\ m^{-3}$
Concentração de solvente ($c_{sv_{w1}}$)	997,9196	$kg\ m^{-3}$
Temperatura da alimentação	313	K
Momento 0 da alimentação ($\mu_{0_{w1}}$)	0	$\#\ m^{-3}$
Momento 1 da alimentação ($\mu_{1_{w1}}$)	0	$m\ m^{-3}$
Momento 2 da alimentação ($\mu_{2_{w2}}$)	0	$m^2\ m^{-3}$
Momento 3 da alimentação ($\mu_{3_{w3}}$)	0	$m^3\ m^{-3}$

Tabela V.6 - Condições iniciais do cristalizador na simulação

Parâmetro	Valor	Unidade
Momento 0 (μ_0)	0	$\#\ m^{-3}$
Momento 1 (μ_1)	0	$m\ m^{-3}$
Momento 2 (μ_2)	0	$m^2\ m^{-3}$
Momento 3 (μ_3)	0	$m^3\ m^{-3}$
Concentração de soluto (massa soluto/volume da solução) (c)	0	$kg\ m^{-3}$
Concentração de solvente (massa de solvente/volume da solução) (c_s)	1000	$kg\ m^{-3}$
Temperatura da solução (T)	352	K
Volume da solução (V)	0,038	m^3

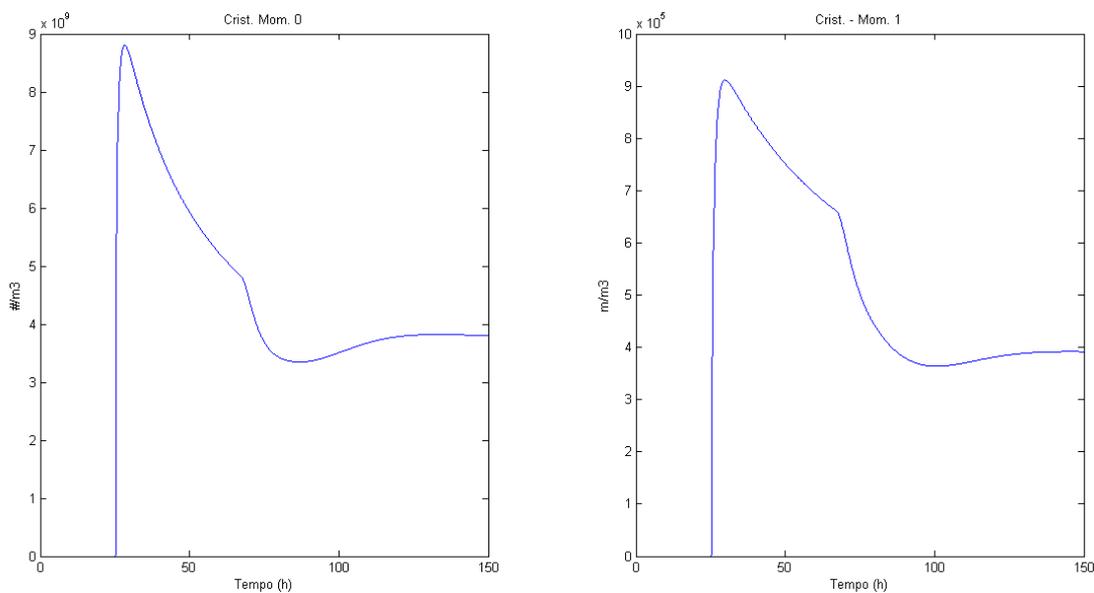


Figura 5.15 - Momento 0 (relacionado ao número) e momento 1 (relacionado ao comprimento) dos cristais

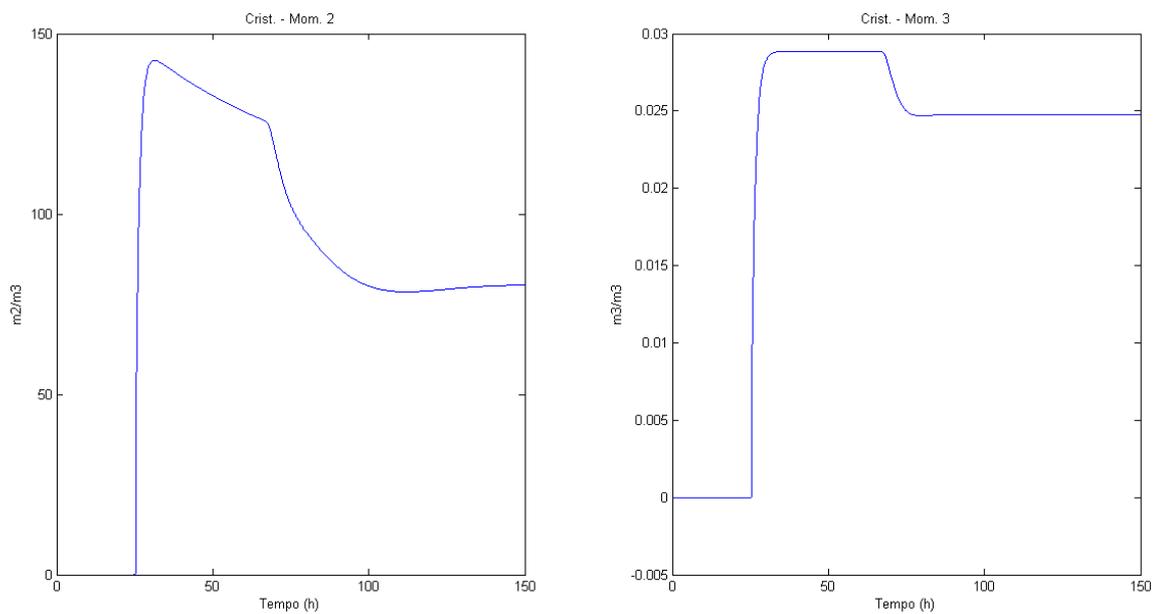


Figura 5.16 - Momento 2 (relacionado à área) e momento 3 (relacionado ao volume) dos cristais

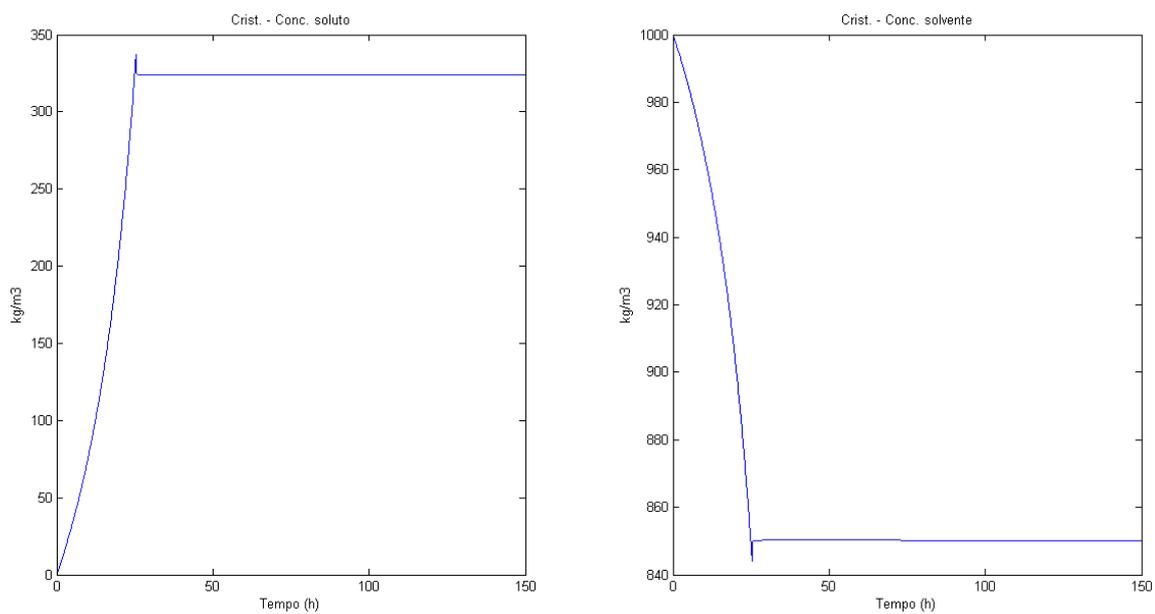


Figura 5.17 - Concentração do soluto e do solvente no cristalizador

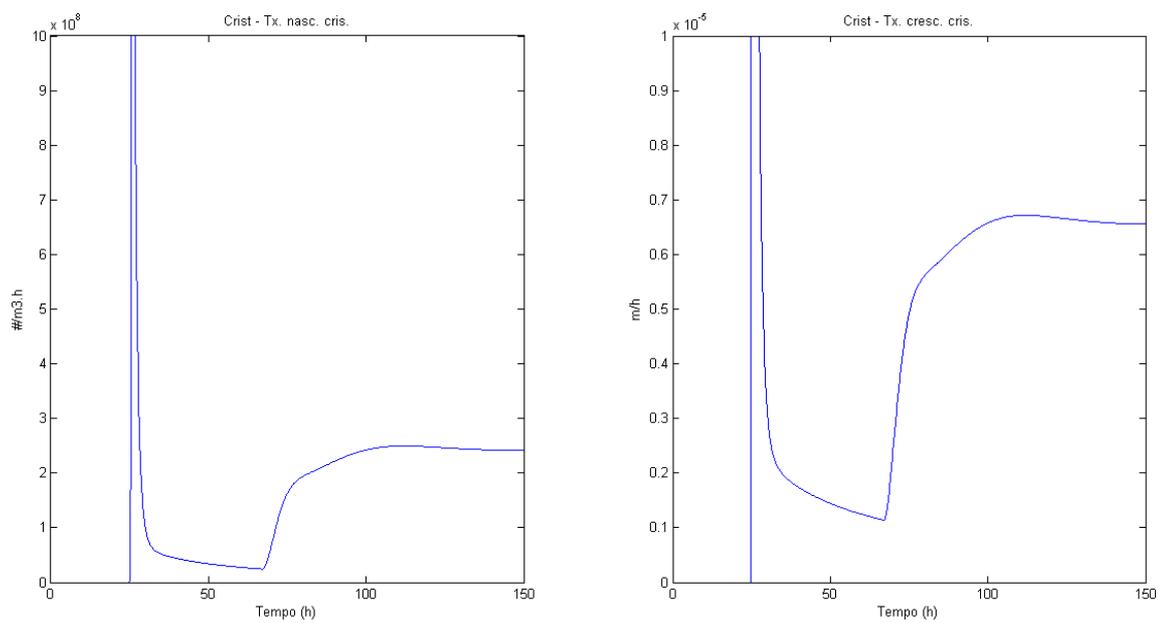


Figura 5.18 - Taxa de nucleação e crescimento

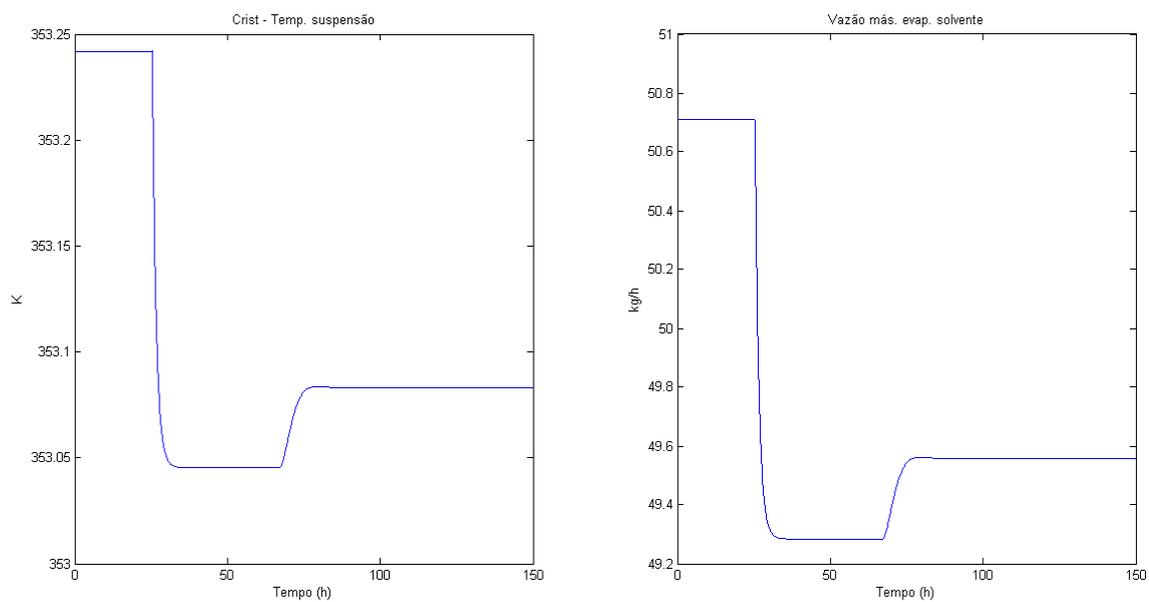


Figura 5.19 - Temperatura da suspensão e vazão mássica de evaporação do solvente

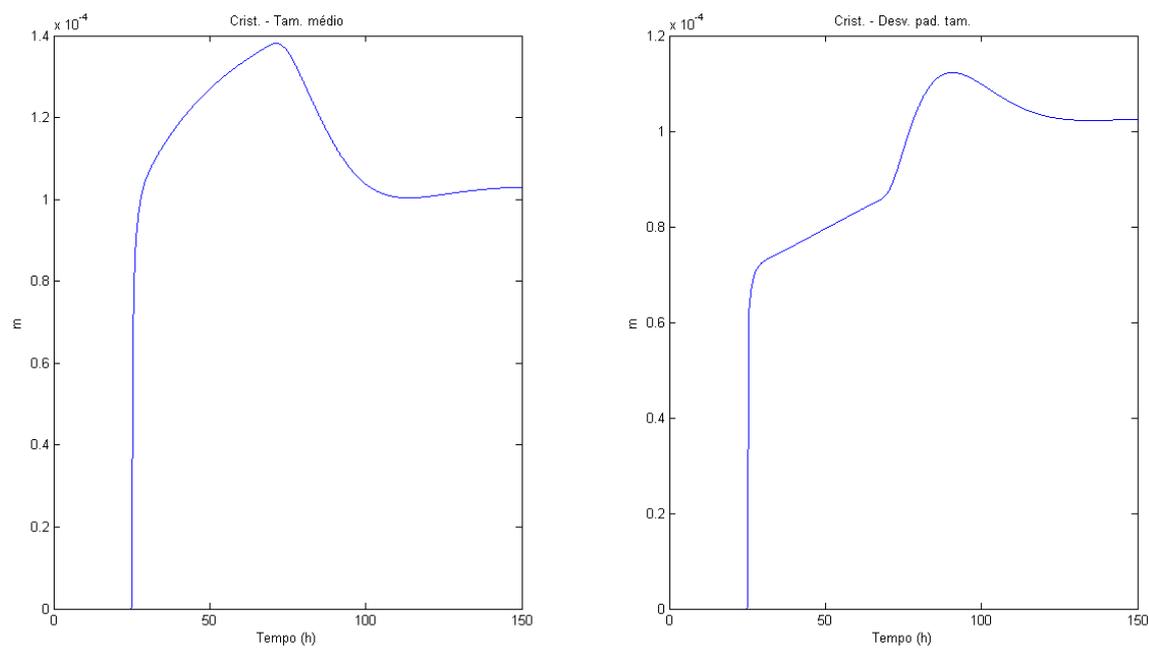


Figura 5.20 - Média e desvio padrão do tamanho dos cristais

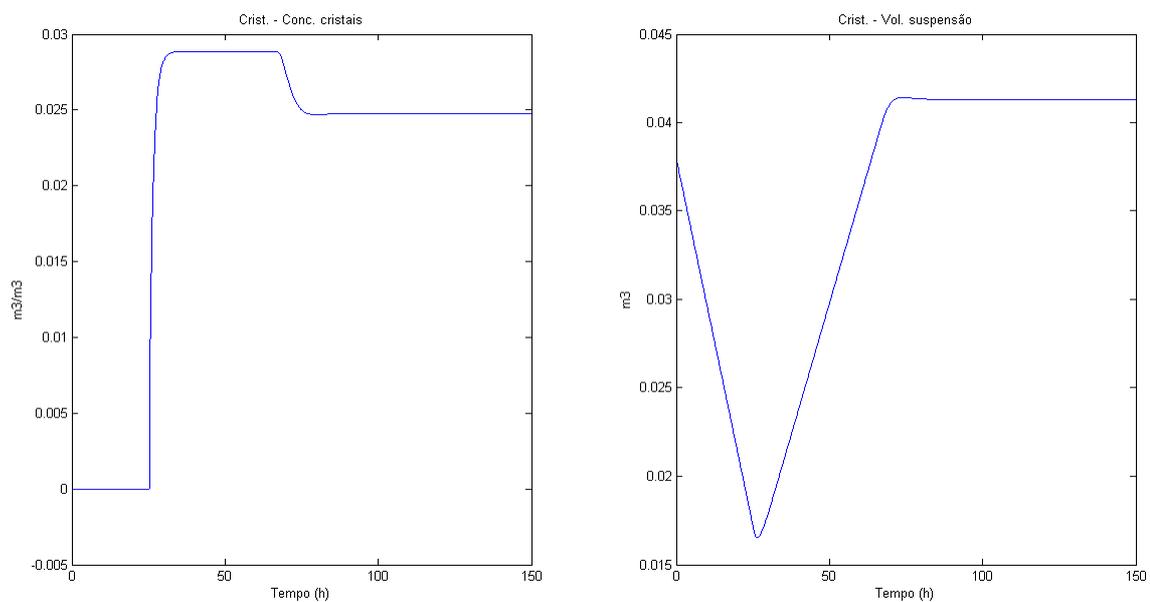


Figura 5.21 - Concentração de cristais e volume do cristalizador

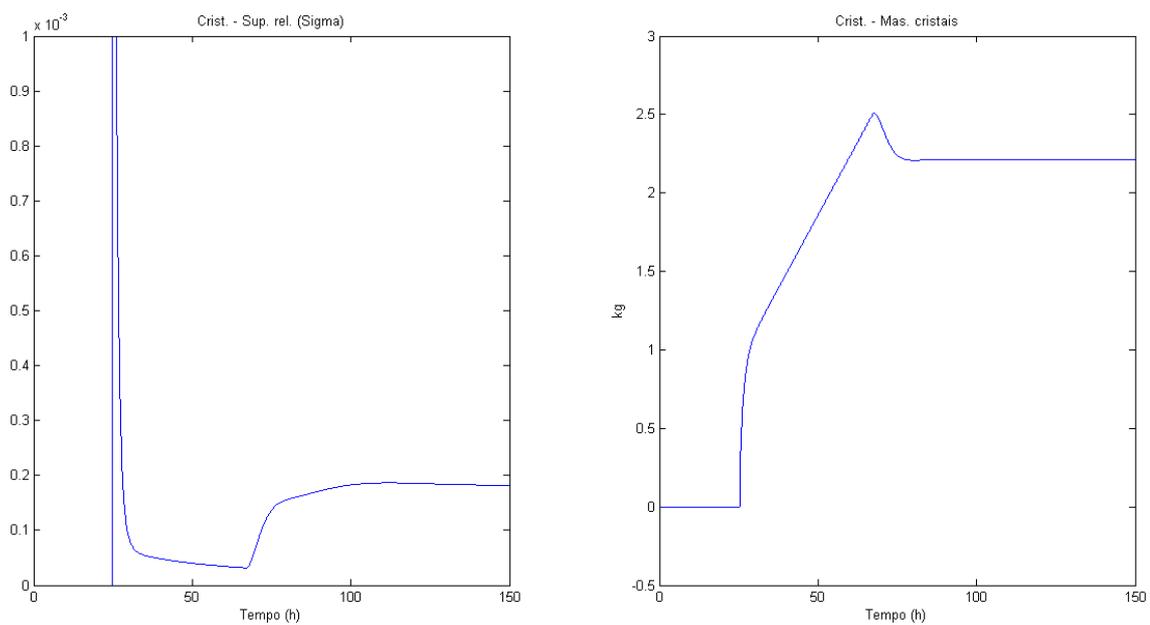


Figura 5.22 - Supersaturação relativa e massa de cristais no cristalizador

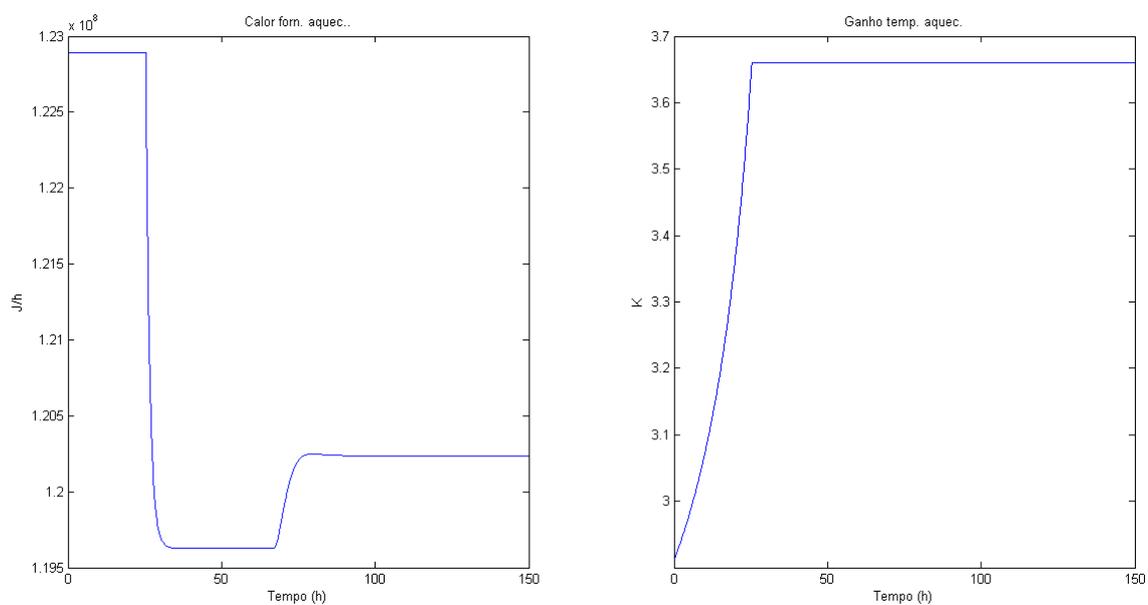


Figura 5.23 - Calor e ganho de temperatura no aquecedor

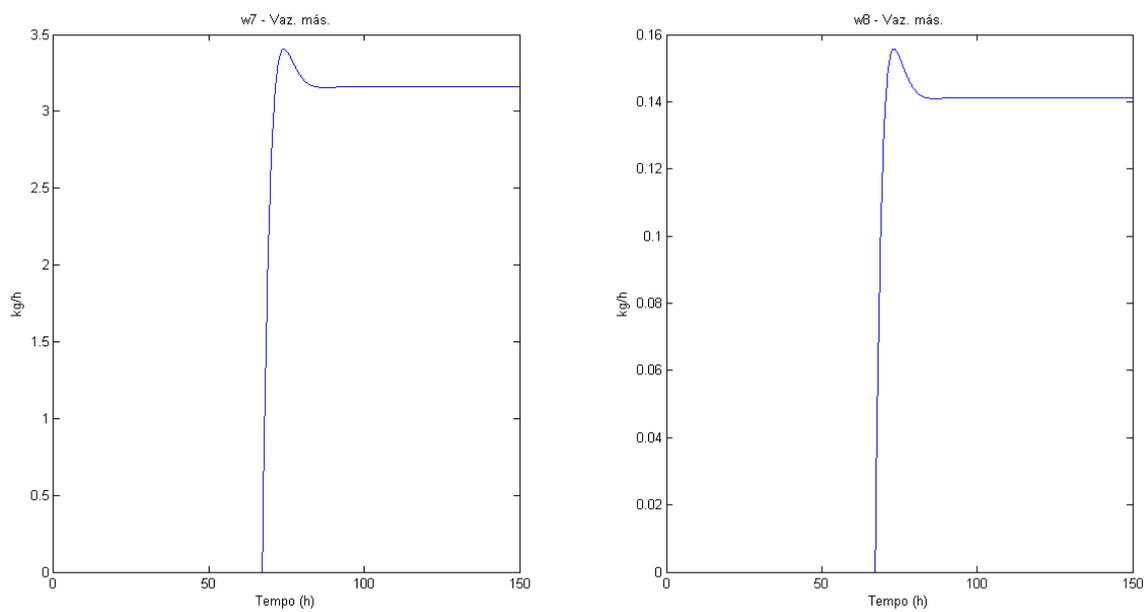


Figura 5.24 - Vazão mássica do fluxo w7 (Saída do cristalizador) e w8 (Cristais)

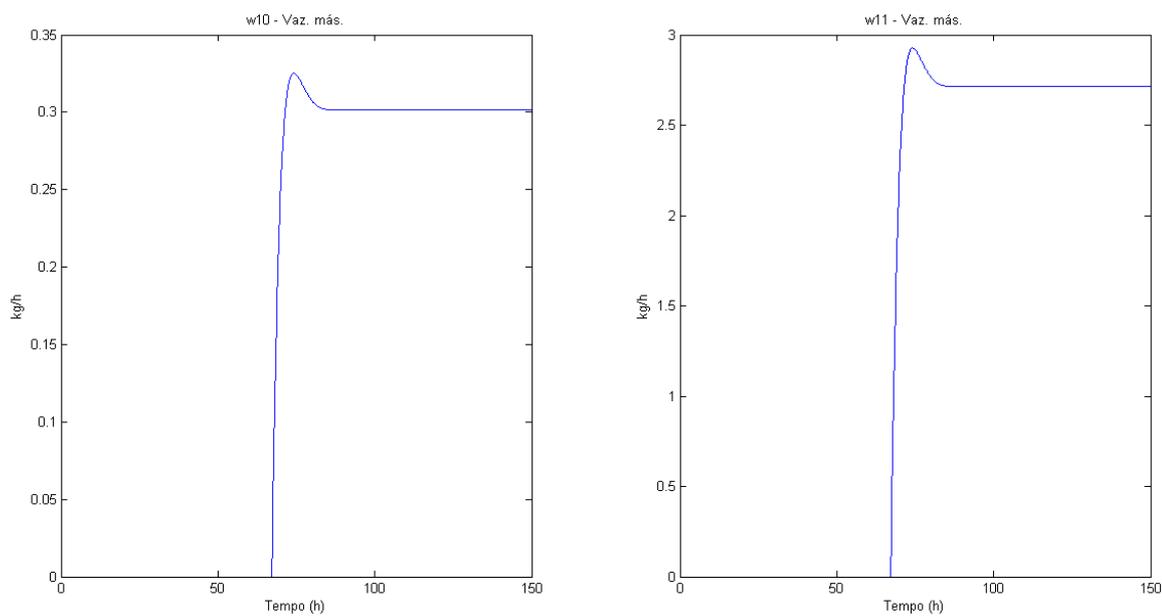


Figura 5.25 - Vazão mássica do fluxo w10 (Purga) e w11 (Recirculação de solução saturada sem cristais)

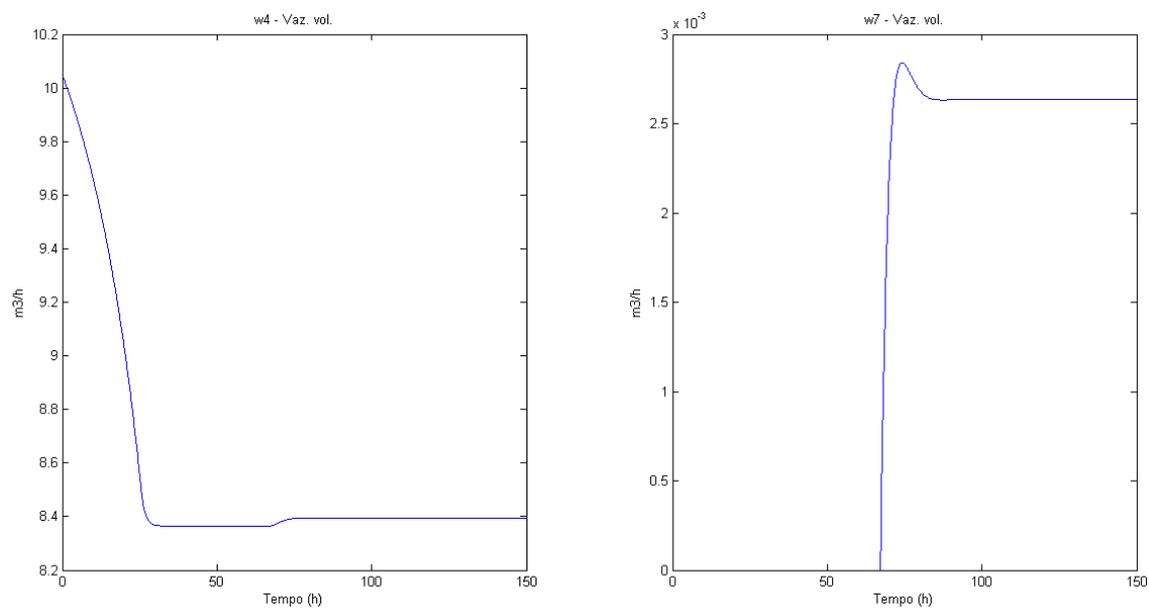


Figura 5.26 - Vazão volumétrica do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento) e w7 (Saída do cristalizador)

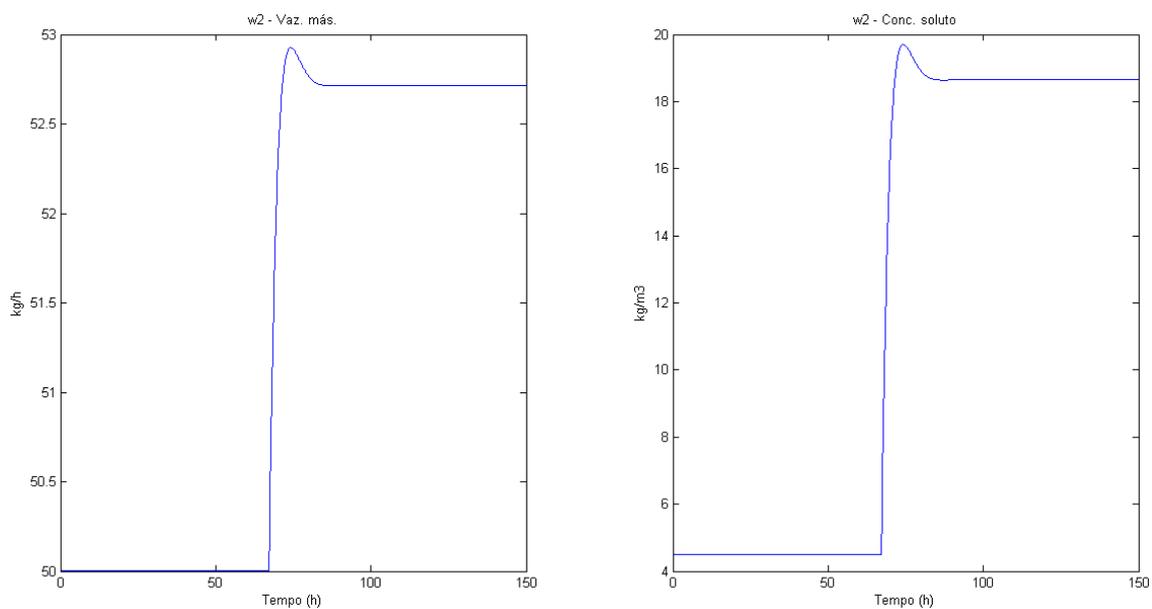


Figura 5.27 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w2 (Alimentação na recirculação)

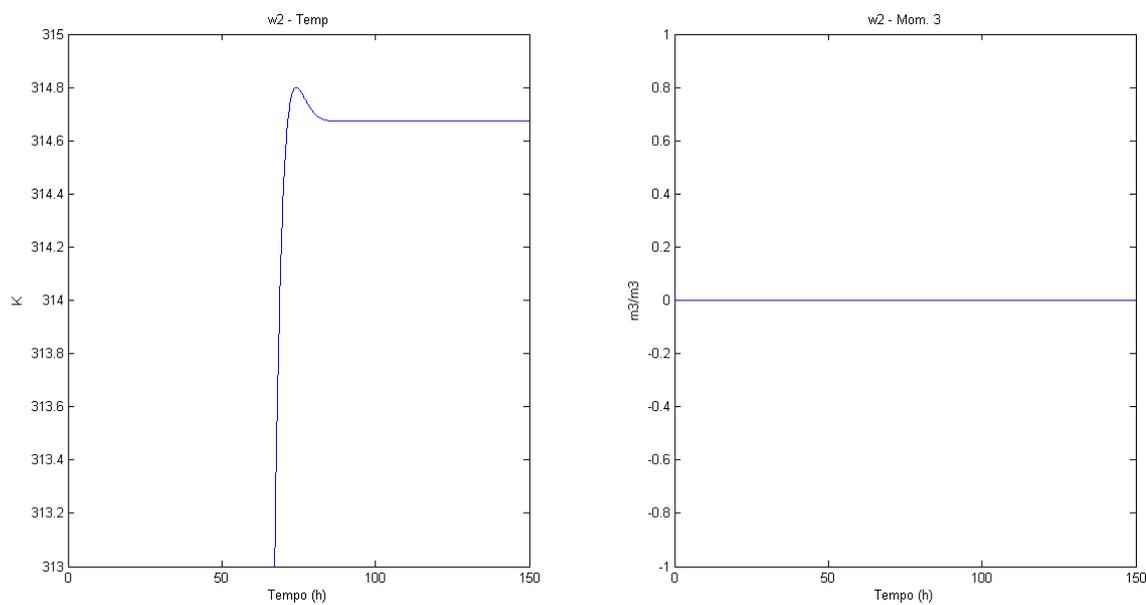


Figura 5.28 - Temperatura e momento 3 do fluxo w2 (Alimentação na recirculação)

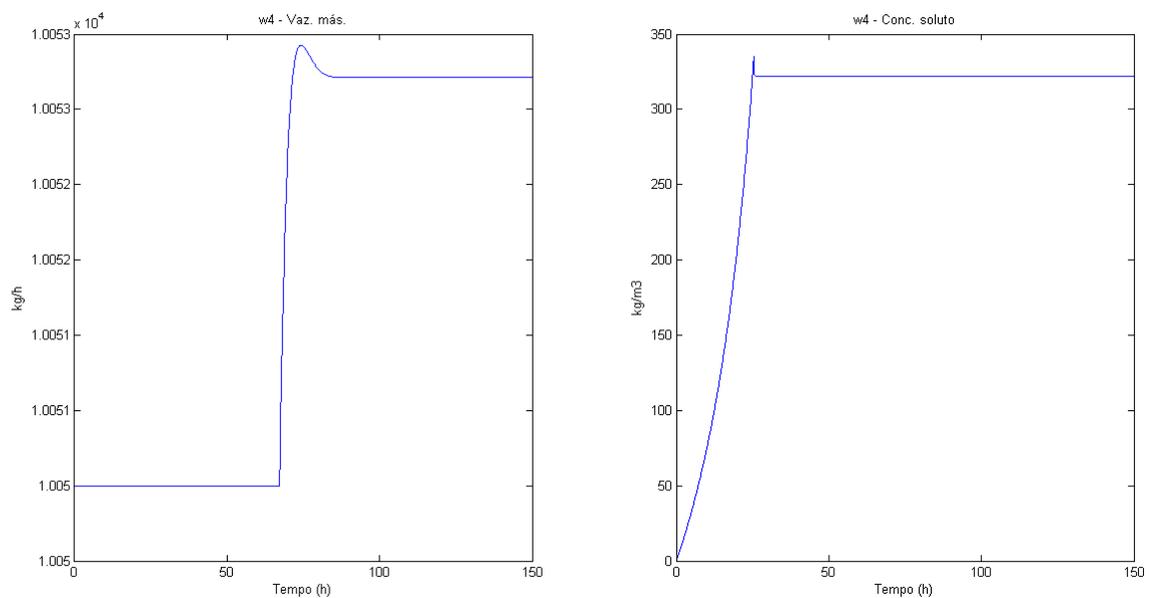


Figura 5.29 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento)

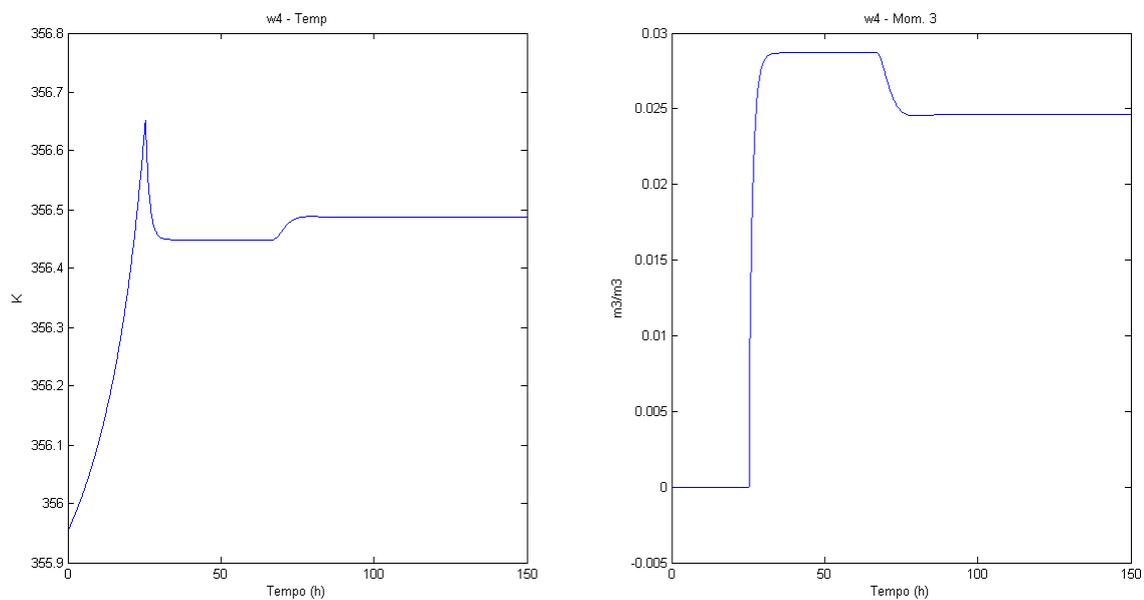


Figura 5.30 - Temperatura e momento 3 do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento)

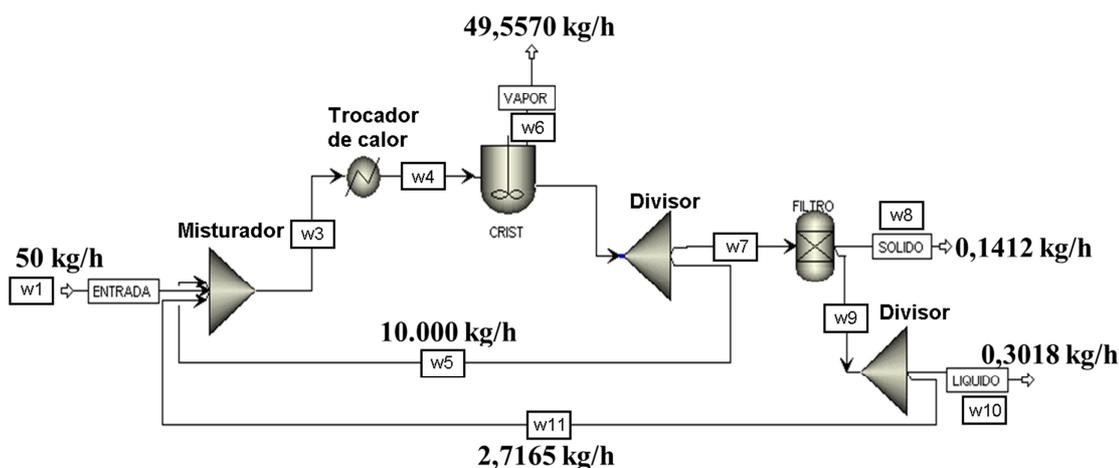


Figura 5.31 - Balanço de massa com dados da simulação em estado estacionário

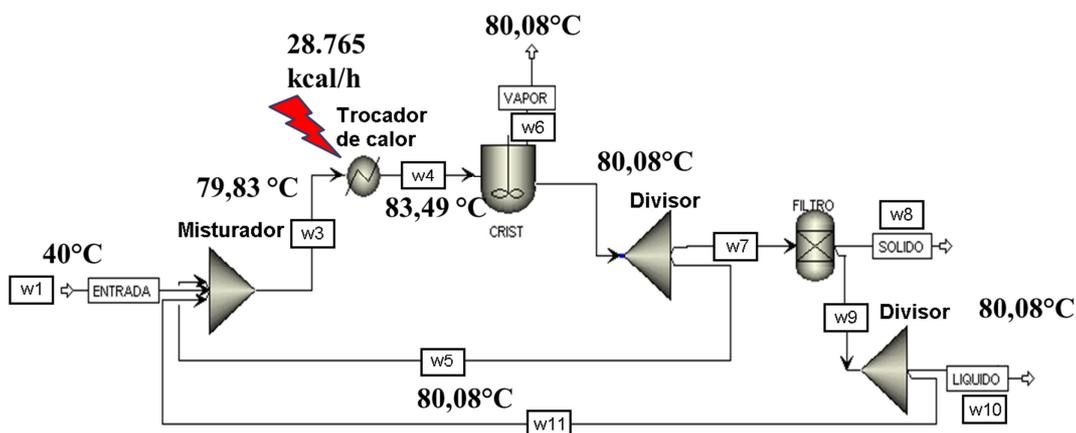


Figura 5.32 - Balanço de energia com dados da simulação em estado estacionário

Os dados dos balanços de massas e energia foram retirados do final da simulação, quando o cristalizador já estava operando em estado estacionário e o resultado ficou próximo aos balanços das Figuras 4.2 e 4.3 como era desejado.

No início da simulação, a concentração de soluto no cristalizador era nula, o volume um pouco inferior ao transbordo e a temperatura próxima a de operação conforme apresentado anteriormente na Tabela V.6. A vazão volumétrica do fluxo w4 começa a diminuir a medida que a concentração da solução no cristalizador aumenta conforme Figura 5.26. O ganho de temperatura no aquecedor não atinge o valor desejado, pois o calor fornecido é limitado. A evaporação é maior que a entrada, reduzindo o volume no cristalizador mostrado na Figura 5.21. Próximo a $t = 25h$ ocorre um pico de

concentração da solução, causando a nucleação primária. Após o pico, os valores de supersaturação, nucleação e crescimento reduzem, iniciando o processo de nucleação secundária e crescimento dos cristais conforme Figuras 5.18 e 5.22. Mesmo mantendo o ganho de temperatura, a energia fornecida pelo aquecedor diminui em consequência da concentração da solução e redução da vazão volumétrica de w_4 . Com a diminuição da energia a evaporação é reduzida e o volume de solução no cristalizador começa a aumentar conforme Figura 5.21. Quando o volume ultrapassa o limite de transbordo, a vazão dos fluxos w_7 , w_8 , w_9 , w_{10} e w_{11} , conforme Figuras 5.24 e 5.25, deixam de ser nulas, iniciando a retirada dos cristais, purga e o retorno da solução saturada para cristalizador. Como a vazão do fluxo w_4 volta a aumentar, a energia fornecida pelo aquecedor também aumenta e, conseqüentemente, a evaporação cresce, reduzindo novamente um pouco o valor do fluxo w_7 (Figuras 5.19, 5.23 e 5.26). Com a redução do tempo de residência causado pelo início do transbordo, o tamanho médio e a massa dos cristais diminuem conforme Figuras 5.20 e 5.22. Com o decorrer do tempo os fluxos estabilizam e o cristalizador entra em regime permanente.

Para as próximas simulações, foram utilizadas como condições iniciais, a unidade piloto operando nesta condição, com as alterações descritas na Tabela V.7. O resultado das simulações é apresentado nas Figuras 5.33 a 5.48.

Tabela V.7 - Variáveis alteradas em cada simulação

Simulação	Alteração
Simulação 1	Aumento de 0,5% na vazão mássica de recirculação (w_{w5})
Simulação 2	Redução de 1% na vazão mássica de alimentação (w_{w1})
Simulação 3	Aumento de 20% na concentração de alimentação ($w_{c_{w1}}$)

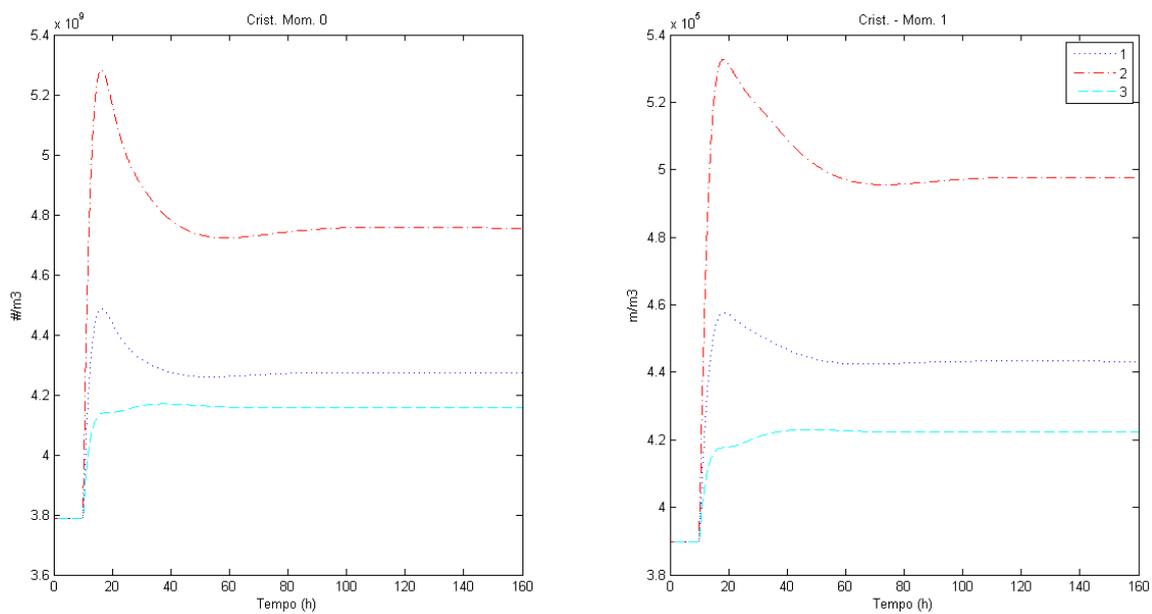


Figura 5.33 - Momento 0 (relacionado ao número) e momento 1 (relacionado ao comprimento) dos cristais

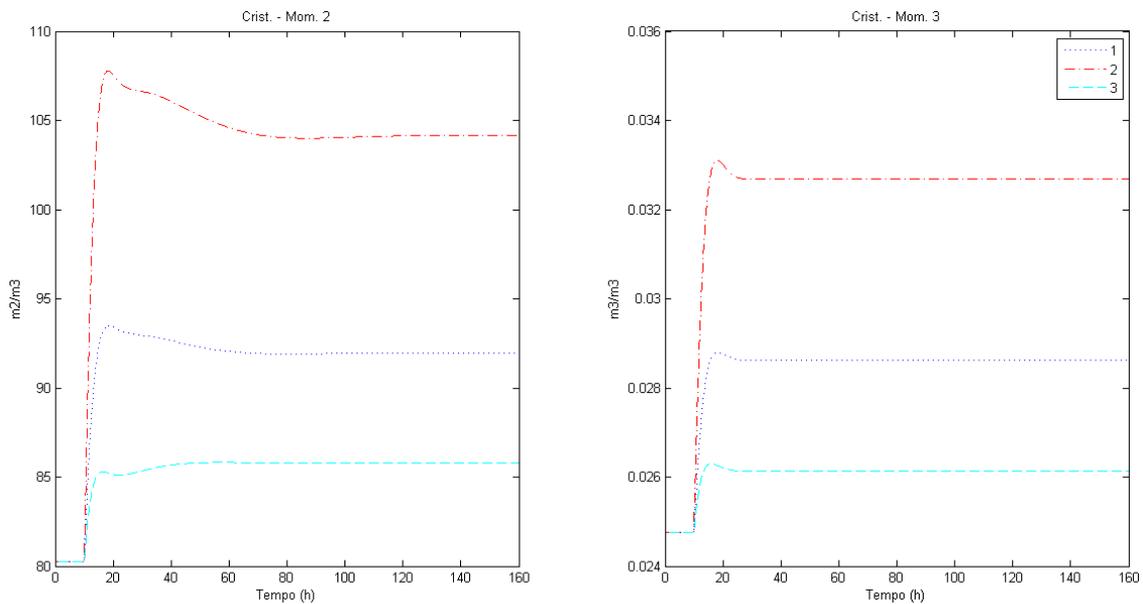


Figura 5.34 - Momento 2 (relacionado à área) e momento 3 (relacionado ao volume) dos cristais

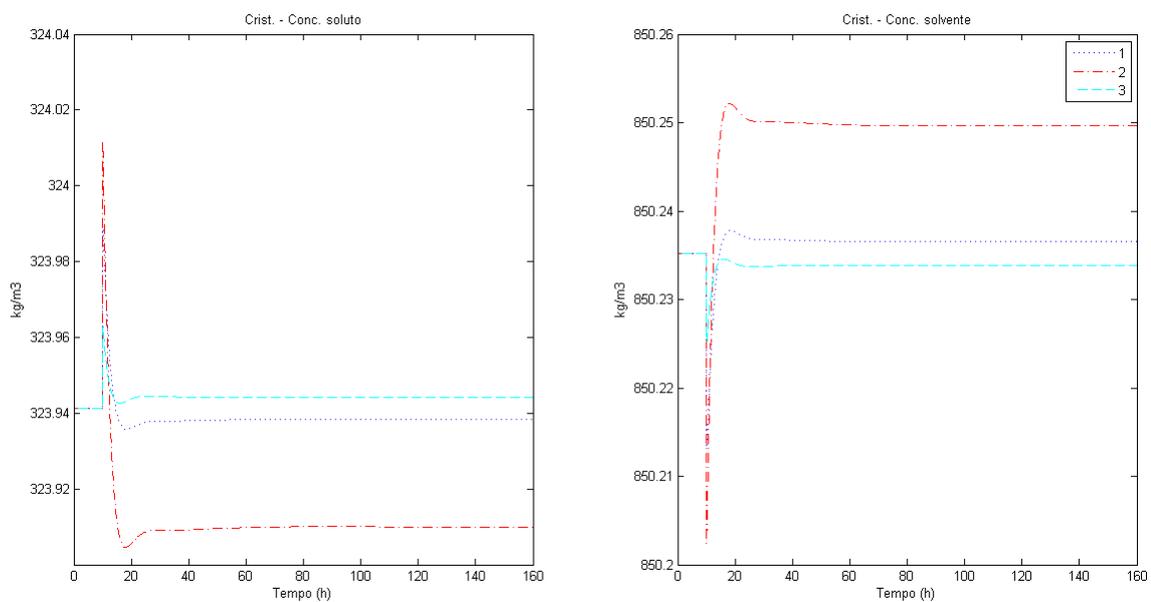


Figura 5.35 - Concentração do soluto e do solvente no cristalizador

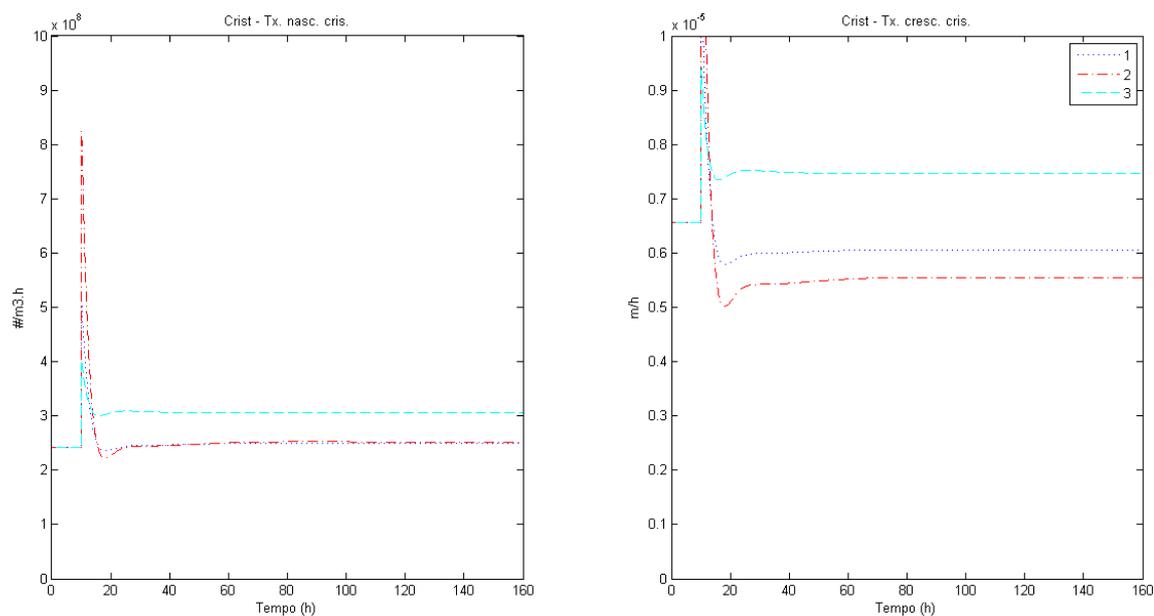


Figura 5.36 - Taxas de nucleação e crescimento

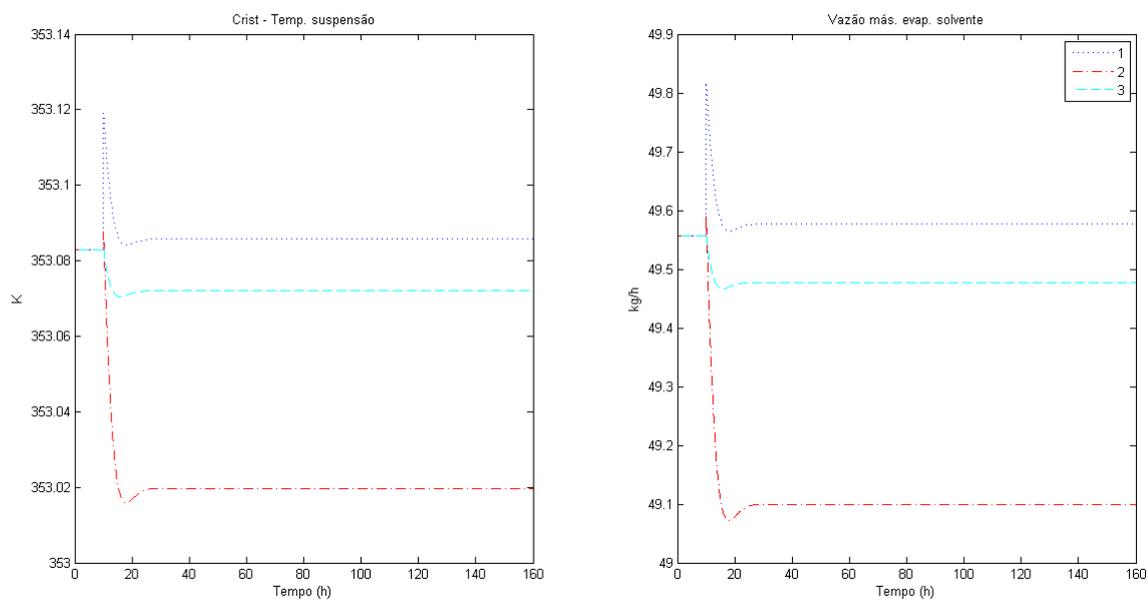


Figura 5.37 - Temperatura da suspensão e vazão mássica de evaporação do solvente

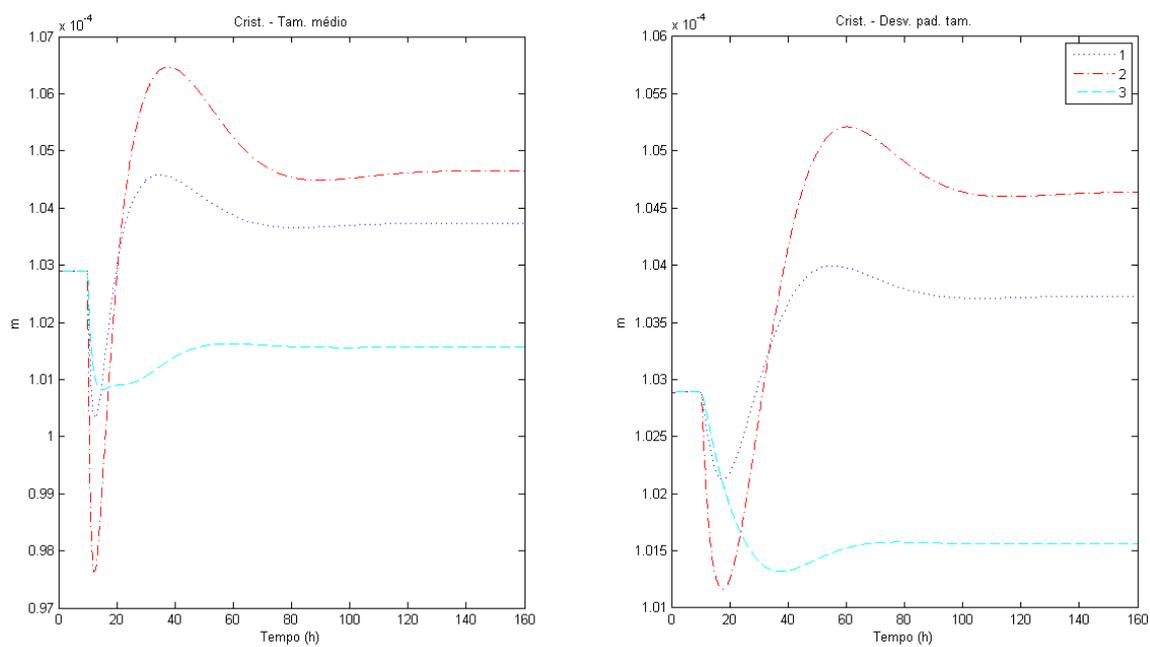


Figura 5.38 - Média e desvio padrão do tamanho dos cristais

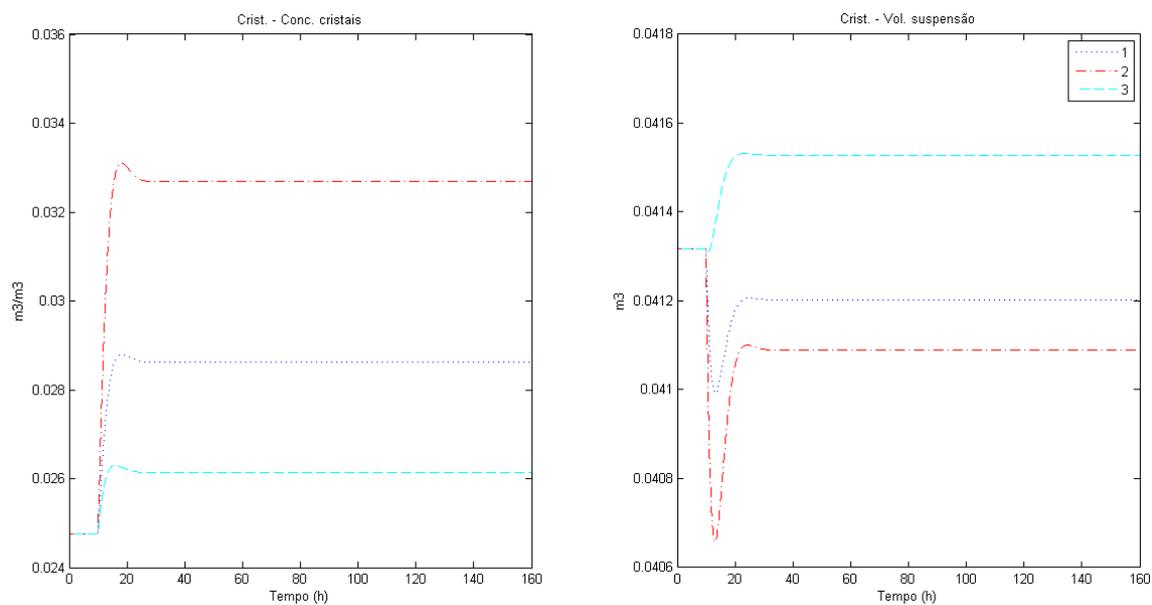


Figura 5.39 - Concentração de cristais e volume do cristalizador

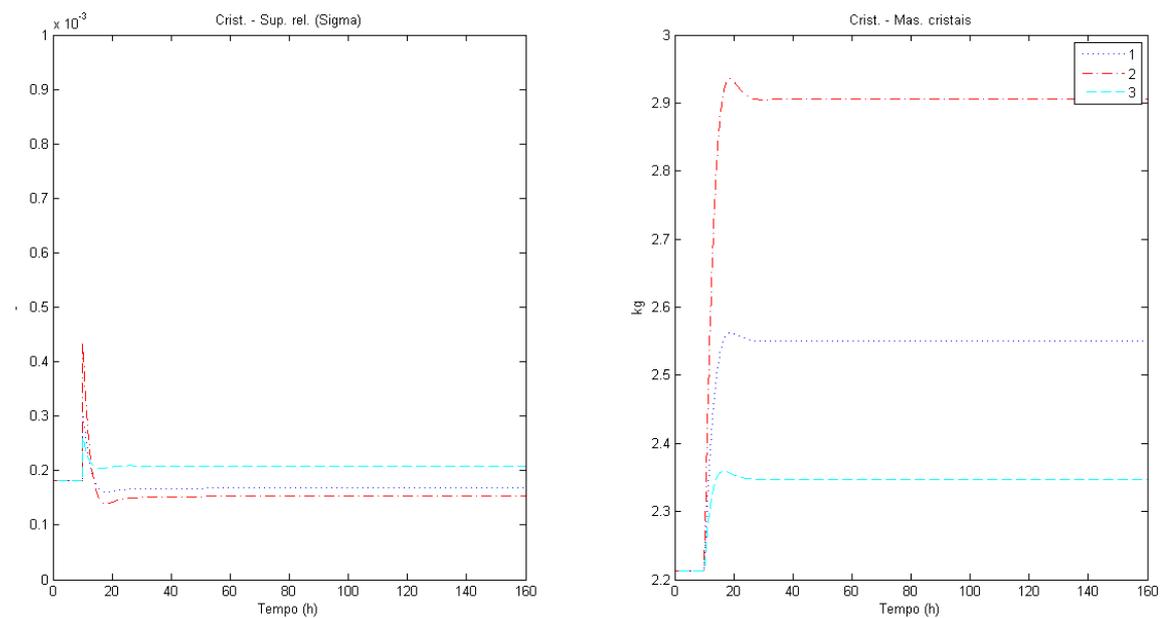


Figura 5.40 - Supersaturação relativa e massa de cristais no cristalizador

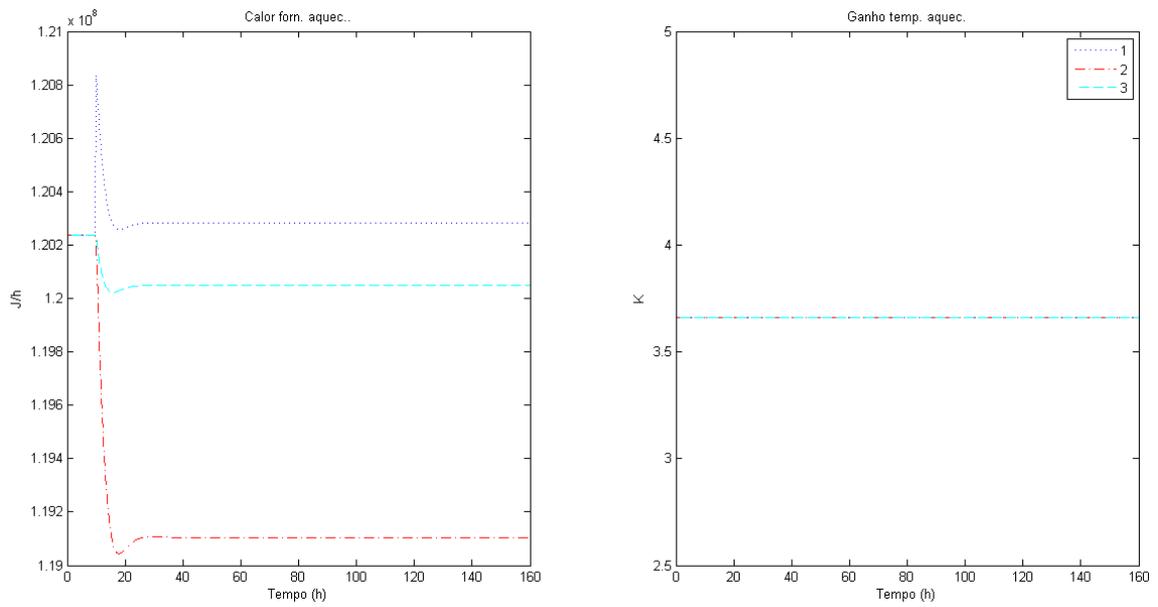


Figura 5.41 - Calor e ganho de temperatura no aquecedor

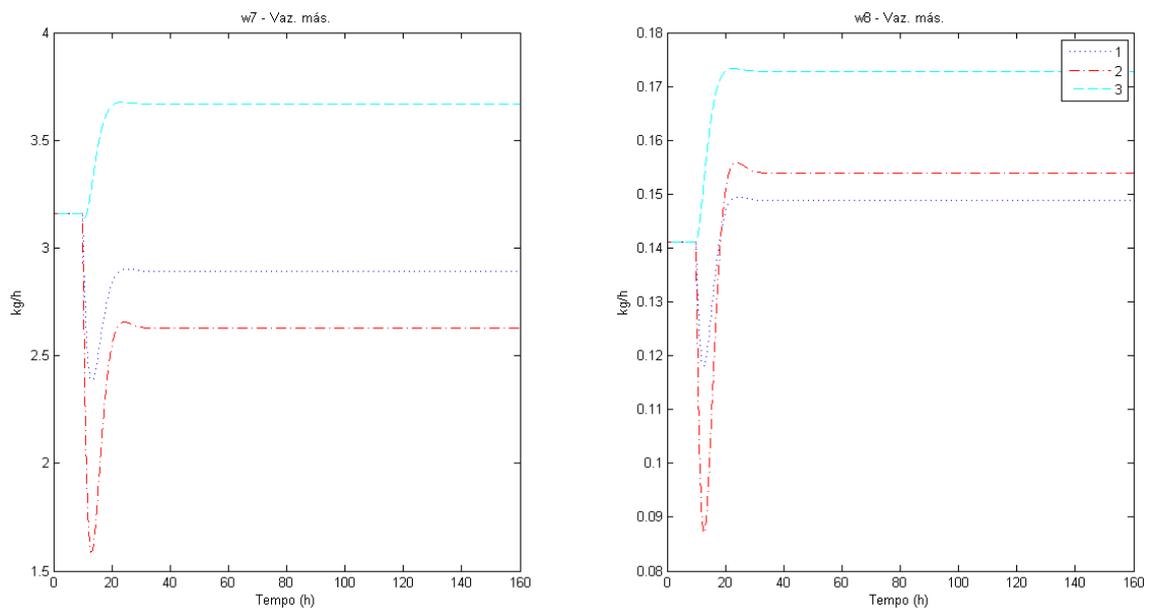


Figura 5.42 - Vazão mássica do fluxo w7 (Saída do cristalizador) e w8 (Cristais)

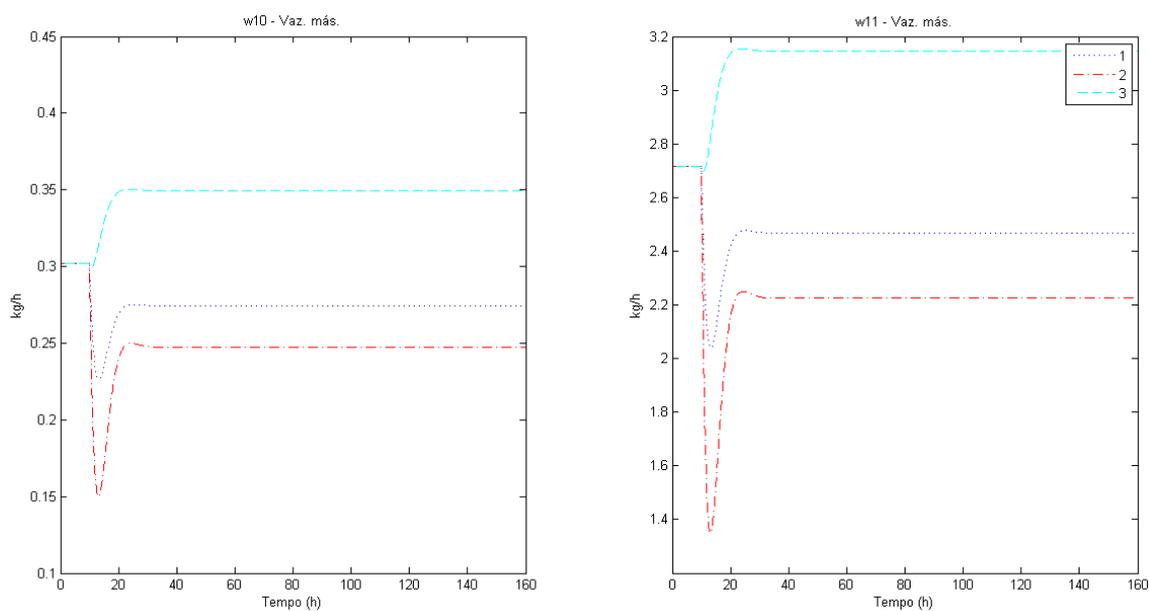


Figura 5.43 - Vazão mássica do fluxo w10 (Purga) e w11 (Recirculação de solução saturada sem cristais)

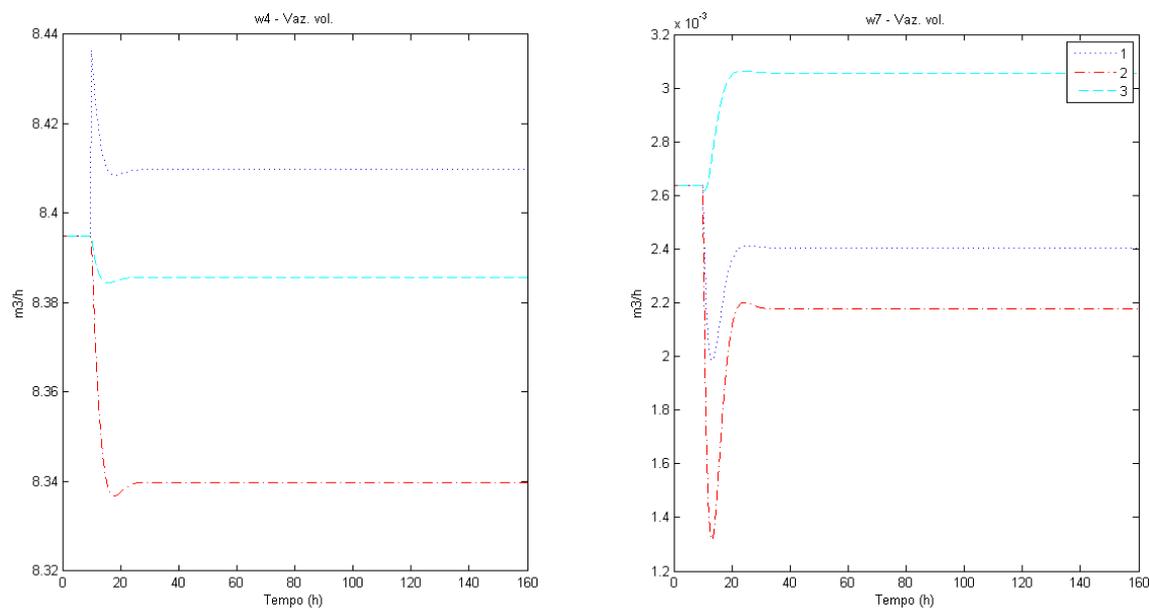


Figura 5.44 - Vazão volumétrica do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento) e w7 (Saída do cristalizador)

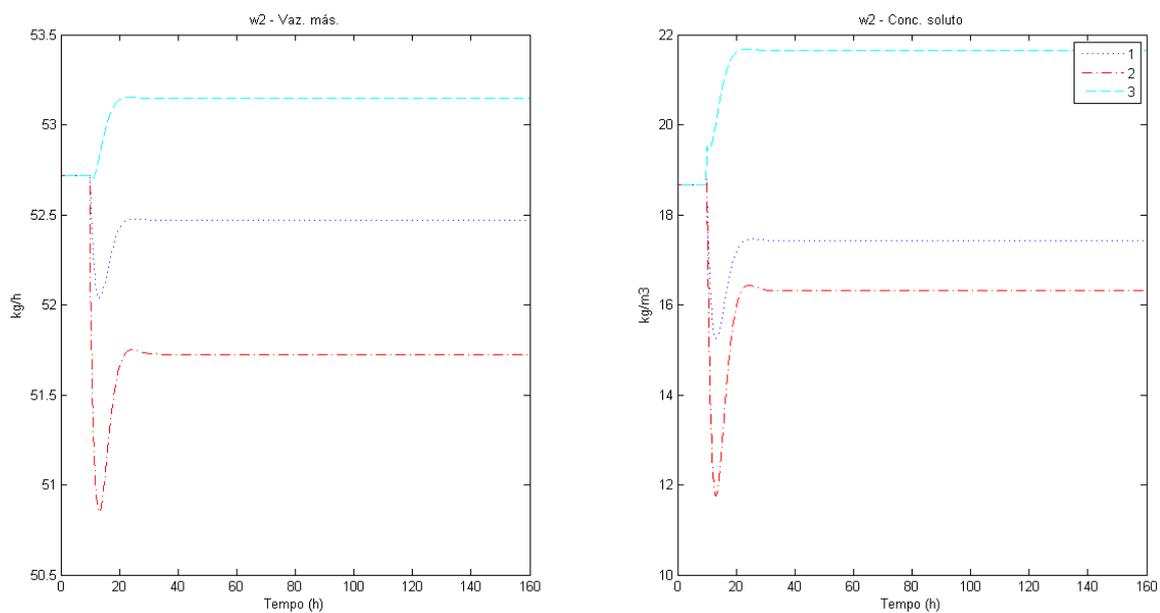


Figura 5.45 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w2 (Alimentação na recirculação)

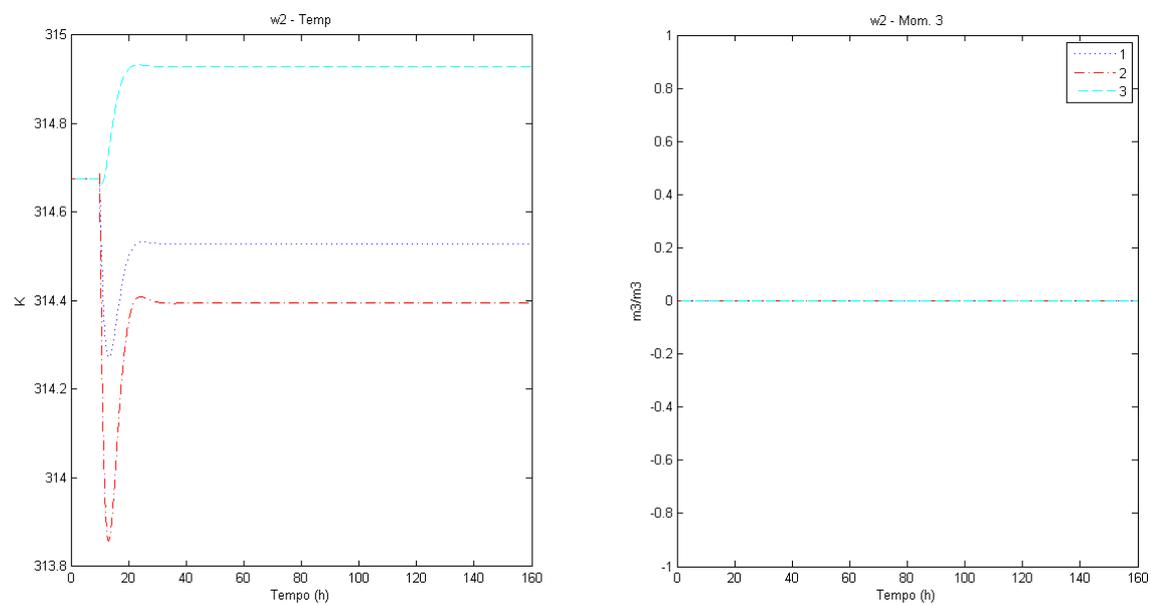


Figura 5.46 - Temperatura e momento 3 do fluxo w2 (Alimentação na recirculação)

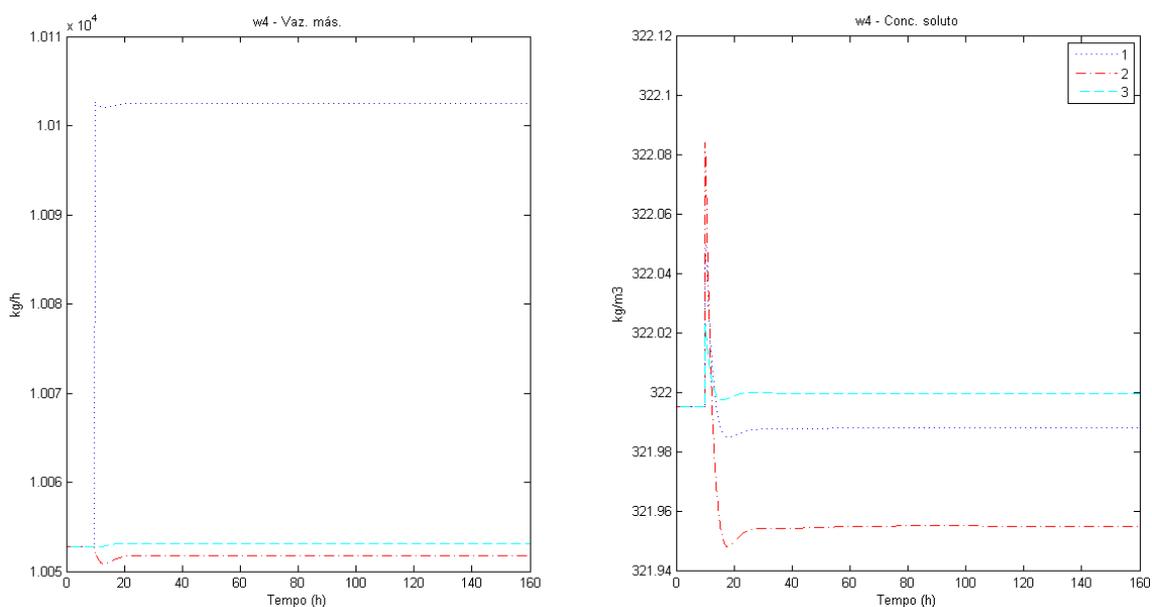


Figura 5.47 - Vazão mássica e concentração do soluto do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento)

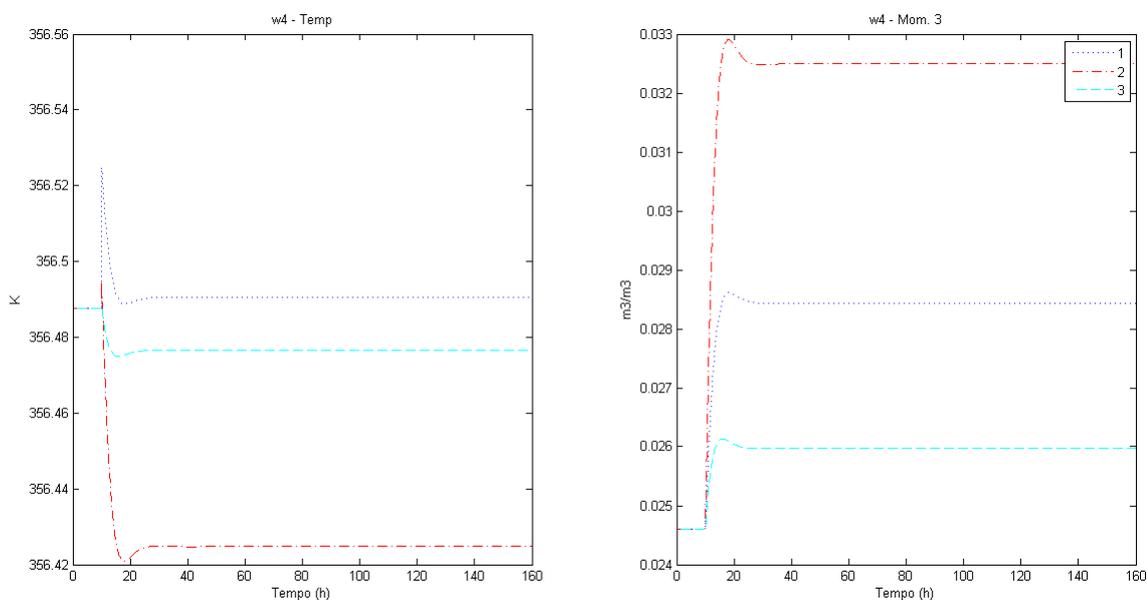


Figura 5.48 - Temperatura e momento 3 do fluxo w4 (Recirculação com alimentação com aquecimento)

Nas simulações as alterações dos parâmetros ocorrem em $t = 10h$. Na simulação 1, com o aumento da vazão mássica do fluxo w5, inicialmente aumentam-se a temperatura do fluxo w4 e a taxa de evaporação cristalizador conforme Figuras 5.37 e 5.48. Consequentemente, a vazão do fluxo w7 diminui, reduzindo a recirculação pelo fluxo

w11 e a purga pelo w10, conforme Figuras 5.42 e 5.43. O tamanho médio dos cristais aumenta (Figura 5.38), (favorecido pelo aumento no tempo de residência) e a massa de cristais do fluxo w8 aumenta (favorecido pela redução do fluxo w9 e consequentemente da vazão de purga w10) conforme Figura 5.42.

Na simulação 2, com a redução da vazão mássica de alimentação a vazão do fluxo w7 também diminui conforme Figura 5.42. Em seguida a redução do fluxo w4 (Figura 5.47) reduz o calor fornecido pelo aquecedor (Figuras 5.41 e 5.44) e consequentemente a evaporação (Figura 5.37), que aumenta um pouco a vazão fluxo w7 (Figura 5.42), mas ao final ainda estabiliza em um patamar inferior ao inicial. O tamanho médio dos cristais aumenta (Figura 5.38), (favorecido pelo aumento no tempo de residência) e a massa de cristais do fluxo w8 aumenta (favorecido pela redução do fluxo w9 e consequentemente da vazão de purga w10) conforme Figura 5.42.

Na simulação 3, o aumento da concentração da alimentação reflete na concentração do cristalizador (Figura 5.39), reduzindo a vazão volumétrica de recirculação fluxo w4 (Figura 5.44) e o calor fornecido pelo aquecedor (Figura 5.41). Consequentemente a evaporação diminui (Figura 5.37) e a vazão do fluxo w7 aumenta (Figura 5.42). O tamanho médio dos cristais diminui (Figura 5.38), (favorecido pela diminuição no tempo de residência) e a massa de cristais do fluxo w8 aumenta (favorecido pelo aumento da concentração de cristais e vazão do fluxo w7, mesmo com aumento da vazão de purga w10) conforme Figura 5.42.

Nas Figuras 5.49 e 5.50 apresentam-se os balanços de massa e energia das simulações 1, 2 e 3 no início (S0) e em estado estacionário (S1, S2 e S3), e na Tabela V.8 a massa de soluto e cristais na alimentação e saídas das simulações da unidade piloto.

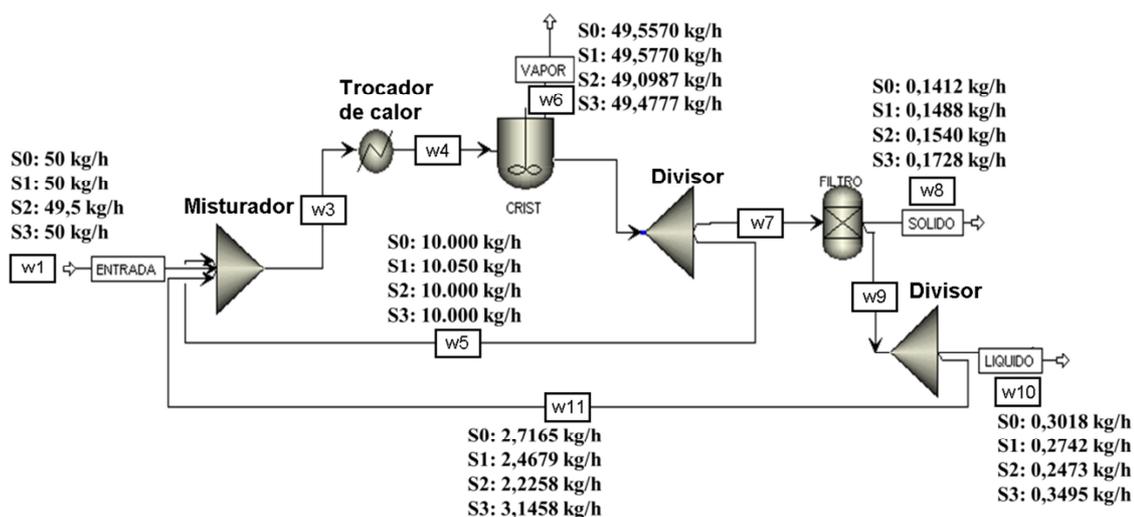


Figura 5.49 - Balanço de massas inicial (S0) e final (S1, S2 e S3) das simulações em estado estacionário

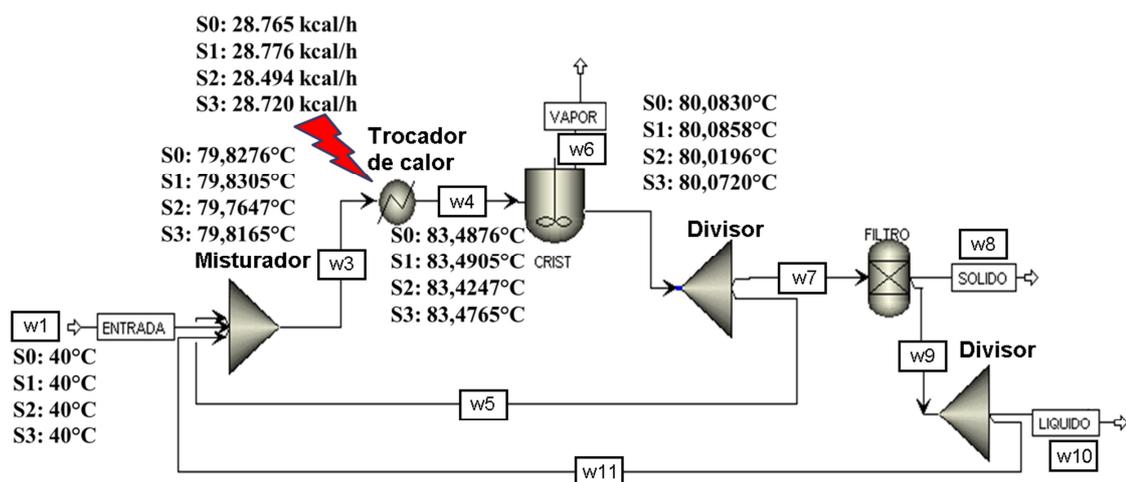


Figura 5.50 - Balanço de energia inicial (S0) e final (S1, S2 e S3) das simulações em estado estacionário

Tabela V.8 - Vazão mássica de soluto e cristais na entrada (w1) e saídas (cristais em w8 e purga em w10) da unidade piloto no início (S0) e final das simulações (S1, S2 e S3)

Simulação	w1 ($kg h^{-1}$)	w8 ($kg h^{-1}$)	w10 ($kg h^{-1}$)	w10/w1
S0	0,2245	0,1412	0,0833	0,3710
S1	0,2245	0,1488	0,0756	0,3370
S2	0,2222	0,1540	0,0682	0,3070
S3	0,2692	0,1728	0,0964	0,3582

Na Tabela V.8 é possível visualizar a relação entre a massa na alimentação da unidade piloto (fluxo w_1) e na saída da purga (fluxo w_{10}). O ideal seria operar sem purga, cristalizando todo o material presente na alimentação, entretanto isso pode não ser viável devido à presença de contaminantes que não cristalizam, acumulando dentro da unidade piloto. Nas simulações foi considerada uma purga de 10% do fluxo w_9 . Com esse cenário, todas as simulações contribuíram para reduzir a relação w_{10}/w_1 , sendo apenas a simulação 3 com redução do tamanho médio e desvio padrão dos cristais.

Conforme observado nas simulações e nos balanços de massa e energia das Figuras 5.49 e 5.50, pequenas variações percentuais na vazão de recirculação e alimentação causam alterações significativas no processo de cristalização. O percentual de variação da concentração da alimentação simulado foi maior, entretanto ela deverá sofrer grandes flutuações devido ao seu baixo valor e flutuações do processo anterior (EDR). Não foram inclusos no modelo da unidade piloto os tanques de alimentação e cristais, que ajudam a atenuar as variações bruscas. Para mensurar o efeito da variabilidade na massa e tamanho dos cristais, foram realizadas simulações variando-se a concentração da alimentação entre 3,6 a 5,4 $kg\ m^{-3}$ e mantendo-se constantes os outros parâmetros conforme Tabelas V.4 e V.5. O resultado das simulações é apresentado na Tabela V.9 e na Figura 5.51.

Tabela V.9 - Vazão mássica de soluto e cristais na entrada (w_1) e saídas (cristais em w_8 e purga em w_{10}) da unidade piloto, média e desvio padrão do tamanho dos cristais, em consequência das variações nas concentrações de alimentação

Conc. ($kg\ m^{-3}$)	w_1 ($kg\ h^{-1}$)	w_8 ($kg\ h^{-1}$)	w_{10} ($kg\ h^{-1}$)	w_{10}/w_1	Tam. Médio (m)	Desv. Pad. (m)
3,6	0.1797	0.1105	0.0692	0.3851	1.0460E-04	1.0460E-04
4,05	0.2021	0.1257	0.0764	0.3779	1.0369E-04	1.0369E-04
4,5	0.2245	0.1412	0.0833	0.3710	1.0289E-04	1.0289E-04
4,95	0.2468	0.1569	0.0900	0.3644	1.0219E-04	1.0219E-04
5.4	0.2692	0.1728	0.0964	0.3582	1.0156E-04	1.0156E-04

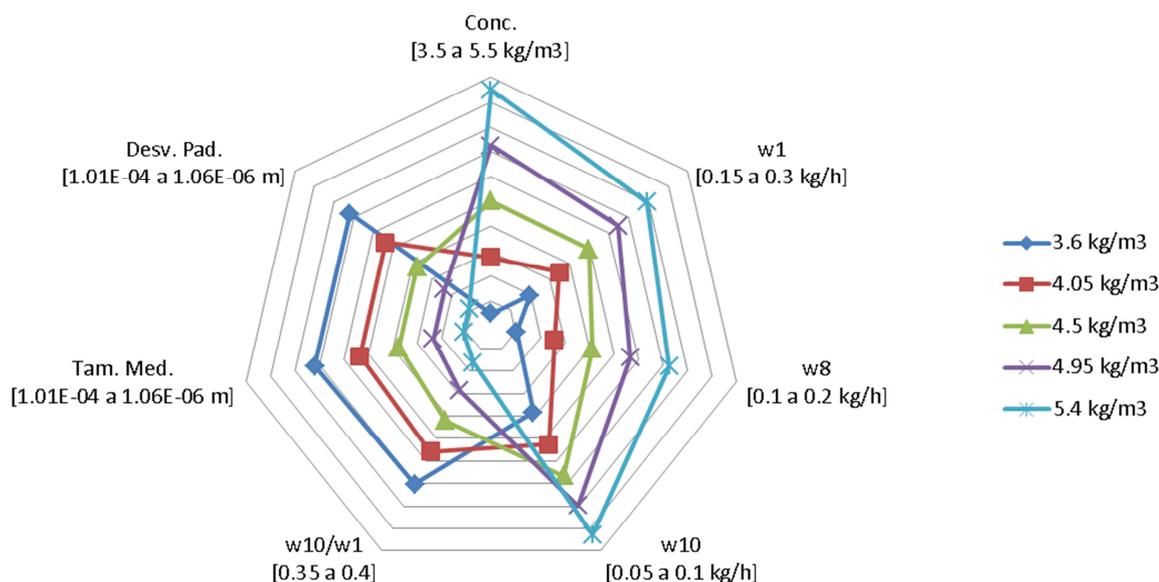


Figura 5.51 - Principais alterações em decorrência da variação da concentração de alimentação

É possível verificar que com aumento da concentração de soluto na alimentação existe a tendência de aumentar a massa de cristais (w_8). A relação entre a massa de soluto contida na purga em relação a massa de soluto da alimentação diminui (w_{10}/w_1), reduzindo a proporção de massa descartada pela purga (w_{10}). Também ocorre redução da média e desvio padrão do tamanho dos cristais.

Alterando os parâmetros da unidade piloto, é possível encontrar outros pontos de operação e, conseqüentemente, com outras características para os cristais. Por exemplo, caso a concentração de alimentação aumente, os tamanhos dos cristais diminuirão. Conforme as simulações da Tabela V.7, o operador da unidade pode realizar ações para aumentar novamente o tamanho dos cristais, como por exemplo, aumentar a vazão de recirculação ou reduzir a vazão mássica de alimentação.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo dinâmico para um cristalizador evaporativo de uma unidade piloto destinada à realização de testes para viabilizar o tratamento do concentrado salino da EDR da Refinaria Gabriel Passos, refinaria de petróleo pertencente ao grupo Petrobras, visando descarte zero de efluentes líquidos.

No modelo desenvolvido, do tipo fenomenológico, foi utilizado o balanço de momentos, uma solução do balanço populacional quando se deseja conhecer apenas médias e quantidades totais das características das partículas e não existe a necessidade de obter a distribuição detalhada da população.

O modelo contempla a existência de uma solução contendo um único tipo soluto dissolvido. Dessa forma foram utilizadas nas simulações as propriedades do cloreto sódio, substância presente em maior concentração no concentrado salino da EDR e nos cristais, conforme testes e caracterizações realizadas em laboratório.

O simulador com as equações diferenciais com o balanço dos momentos, massa e energia foi desenvolvido no software *Matlab*, que possibilita a resolução simultânea de todas as equações. Os parâmetros do simulador foram ajustados a partir da comparação de dados de ensaios laboratoriais com dados simulados.

Os balanços de massa e energia teóricos desenvolvidos para unidade piloto foram utilizados como condições iniciais para três diferentes simulações: aumento de 0,5% na vazão mássica de recirculação, redução de 1% na vazão mássica de alimentação e aumento de 20% na concentração de alimentação.

Nos resultados das simulações foi possível visualizar como as vazões de recirculações e a baixa concentração da alimentação dificultam a operação e estabilização da unidade piloto, visto que pequenas alterações causam variações no processo de cristalização.

Como é esperada uma grande variação na concentração de alimentação da unidade, também foram realizadas simulações para verificar o impacto desta variação nas condições operacionais e sugeridas possíveis ações que podem ser tomadas pelo operador para manter as características dos cristais.

A utilização da simulação dinâmica ajuda na compreensão e análises de fenômenos que podem ocorrer durante os testes na unidade, visto que várias das medidas simuladas não são continuamente mensuradas. Além disso, com a simulação é possível conseguir repetir inúmeros testes, com condições iniciais semelhantes e sem perturbações, o que nem sempre é conseguido experimentalmente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros, realizar ensaios em laboratório de cristalização evaporativa contínua com a medição da distribuição granulométrica dos cristais para determinação das taxas de nucleação e crescimento. A simulação realizada em conjunto com os ensaios, possibilitará comparar posteriormente os valores experimentais e os simulados.

A unidade piloto ainda encontra-se em pré-operação, sem dados para análise. Sugere-se após a estabilização, comparar os dados práticos e os simulados para mensurar as divergências existentes nos modelos. As taxas de nucleação e crescimento também podem ser determinadas a partir de testes na unidade piloto.

Tendo em vista que o concentrado salino proveniente da EDR contém vários solutos e que modelo desenvolvido considera a existência de apenas um soluto, seria interessante desenvolvê-lo para incorporar a existência de outros solutos.

O simulador desenvolvido também pode ser utilizado como base de trabalhos para estudo de controladores, treinamento de pessoas, sensores virtuais e outros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE, L. A. I. Modelagem matemática. In: _____. **Introdução à identificação de Sistemas: técnicas lineares e não-lineares aplicadas a sistemas reais**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2000. p.37-74.

AKAL, M. M. et al. Secondary Nucleation rate of sodium chloride under different stirring conditions. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, n. 78, p.528-532, Sep. 1986.

AMORIN, R. S. **Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: Caso REPLAN**. 2005. 193 p. Dissertação, Mestrado em Sistema de Gestão - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 1º de maio de 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=65746>>. Acesso em: 15 ago. 2013

BARBOSA, F. L. **Regulamentação do reúso da água em refinarias: Análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional**. 2007. 265 p. Dissertação, Mestrado em Ciências em Planejamento Energético - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BATISTA, C. S. **Solução de Equações de Balanço Populacional Usando a Técnica da Transformada de Laplace e Filtro de Partículas**. 2011. 198p. Tese, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

BECHELENI, E. M. A. **Dessalinização de efluente industrial por cristalização evaporativa**. 2012. 55p. Proposta de Teste, Doutorado em Tecnologia Mineral - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BORISSOVA A., General systems modeling of multi-phase batch crystallization from solution. **Chemical Engineering and Processing**, v.48, 2009, p.268-278.

BRUINSMA, J. The Resource Outlook to 2050: By How Much do Land, Water and Crop Yields Need to Increase by 2050? In: FAO Expert Meeting on “How to Feed the World in 2050”, 2009, Roma: 2009, p.24-26.

BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. **Philosophical Transactions**, A243, 1951, p.299-358.

CARVALHO, J. H. S. **Conservação de Água, Tratamento, Reúso e Reciclo de Efluentes em Refinaria de Petróleo**. 2006. 85 p. Dissertação, Mestrado em Ciências - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

EEK, R. A.; HOOGENBOEZEM, A. J.; BOSGRA O. H. Design issues related to the control of continuous crystallizers, **Computers & Chemical Engineering**, Delft , v.20, n.4, p.427-435, 1996.

FAO AQUASTAT, Water withdrawal by sector, Disponível em: <<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>>. Acesso em 31/07/2013.

FRANK, F.C. Symposium on Crystal Growth, Discussions of the Faraday Society, no. 5, 1949.

GEA, Equipment & Solutions - Technologies – Crystallization - Type of crystallizers, Disponível em: <<http://www.geape.fr/nfruk/cmsdoc.nsf/WebDoc/webb822gyf>>. Acesso em: 13 out. 2012.

GEA, Manual de operação, Unidade Piloto de Cristalização, 2013, 53p.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. 2004. 81 p. Apostila (Efluentes Industriais) - Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

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

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA, Tecnologia da Cristalização, Apostila 2007.

JAGER, J. et al. Estimation of nucleation kinetics from crystal size distribution transients of a continuous crystallizer, **Chemical Engineering Science**, Netherlands, v.46, n.3, p.807-818, 1991.

KOSSEL, W. Zur Energetik von Oberflächenvorgängen. **Annalen de Physik**, 21, 1934, p.457-480

KRAMER, H. J. M., et al. Modeling of industrial crystallizers for control and design purposes, **Powder Technology**, Delft, v.108, p.185-191, 2000.

LAKATOS, B. G.; SAPUNDZHIEV, T. J.; GARSIDE J. Stability and dynamics of isothermal CMSMPR crystallizers, **Chemical Engineering Science**, Veszprém, n.62, p4348-4364, May 2007.

LUYBEN, W. L. Mathematical Models of Chemical Engineering Systems In: _____. **Process modeling simulation and control for chemical engineers**. 2nd ed. Bethlehem: McGRAW-HILL, 1996, p.15-85.

MACHADO, M. B. **Avaliação do Processo de Eletrodiálise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. 2008. 177 p. Dissertação, Mestrado em Ciência dos Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 279 p. Dissertação, Mestrado em Ciências em Planejamento Energético - COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MERSMANN, A.; HEYER C.; EBLE A. Activated Nucleation In: MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2001. Chapter 2.

MERSMANN, A. Quality of Crystalline Products In: MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2001. Chapter 7.

METEOPROG, Meteogramas da temperatura de ar, velocidade de vento e precipitações. Disponível em: <<http://www.meteoprog.com.br/pt/meteograms/BeloHorizonte/>>. Acesso em: 3 jun. 2013.

MOLDOVÁNYI N., **Model Predictive Control of Crystallisers**, 2008, 103p. Phd Thesis - School of Chemical Engineering Sciences, University of Pannonia, Veszprém, 2008.

MOTZ, S. et al. Modeling, simulation and stabilizing H_{∞} -control of an oscillating continuous crystallizer with fines dissolution, **Chemical Engineering Science**, Stuttgart, n.58, p3473-3488, Apr. 2003.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.

MYERSON, A. S.; GINDE, R. Crystals, crystal growth, and nucleation. In: MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2nd ed. Chicago: Elsevier, 2001. p.33-65.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos: Editora da UFSCar, 2001.

OHARA, M.; REID, R. C. **Modeling Crystal Growth Rates from Solution**, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1973.

PAENGJUNTUEK, W.; THANASINTHANA, L., ARPORNWICHANOP, A., Neural network-based optimal control of a batch crystallizer, **Neurocomputing**, Patumthani, v.83, p.158-164, 2012

PERRY R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed., United States: Mc Graw Hill, 1999.

PETROBRAS, Plano de Negócios 2013 - 2017, Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia-corporativa/plano-de-negocios/>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

RAMKRISHNA, D. **Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering**. Indiana: Academic Press, 2000.

RANDOLPH, A. D., Effect of Crystal Breakage on Crystal Size Distribution from a mixed suspension Crystallizer, **Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals**, v.8, p.58-69, 1969.

RANDOLPH A. D.; LARSON M. A. **Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization**. Arizona: Academic Press, 1971.

RAWLINGS, J. B.; SINK C. W.; MILER S. M. Control of crystallization processes In: MYERSON. A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2nd ed. Chicago: Elsevier, 2001. p.201-230.

REDMAN, T.; ROHANI, S.; STRATHDEE, G. Control of the crystal mean size in a pilot plant potash crystallizer, **ICHEME**, Saskatoon, v.75, p.183-192, Feb. 1997.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Chemical Engineering: Particle Technology & Separation Processes**, 5th ed. Great Britain: Butterworth-Heinemann: 2002.

ROHANI, S. Challenges in and an Overview of the Control of Crystallizers In: MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2001. Chapter 10.

ROCHA, S. D. F. **Cristalização**. 2013. Nota de aula - Escola de Engenharia, Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ROCHA, S. D. F.; BECHELENI, E. M. A. Cristalização Evaporativa à pressão atmosférica do C-EDR: Acompanhamento da implantação, Planejamento experimental, Plano de Testes Operacionais e Metodologias de Amostragem e Análises Químicas/Físico-Químicas para a Planta Piloto de Cristalização. 2013. 12 p. Terceiro Relatório, Escola de Engenharia, Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ROCHA S. D. F.; BECHELENI, E. M. A.; SECKLER M. M. Cristalização Evaporativa à pressão atmosférica do C-EDR: Caracterização dos Produtos – Escala Laboratório, Métodos de Análises Químicas, Planejamento de Amostragem - Planta Piloto. 2012. 43 p. Segundo Relatório, Escola de Engenharia, Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SANTIAGO, V. M. J. Pesquisas e Implantação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reúso de Efluentes Hídricos em Refinarias. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 7, 2010, Porto Alegre. Apresentação digital... Porto Alegre: 2010, 53p.

SANTO, C. A Indústria de Refinação de Petróleo - Características e Tratamento das Águas Residuais. **e-LP Engineering and Technology Journal**, América do Norte, 1, Set. 2010. Disponível em: <<http://revistas.ulusofona.pt/index.php/revistae-lp/article/view/1542>>. Acesso em: 16 ago. 2013.

SANTOS, F. P. **Resolução da equação de balanço populacional pelo método de quadratura direta baseado em momentos generalizados**. 2010. 96 p. Dissertação, Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SECKLER M. M. *Balancos de Massa e Energia*. In: APRESENTAÇÃO DOS ESTUDOS PRELIMINARES, 2011, Belo Horizonte. *Apresentação digital*. Belo Horizonte: 2011, 7p.

SECKLER M. M. *Balancos de Massa e Energia*. In: APRESENTAÇÃO DOS ESTUDOS PRELIMINARES, 2013, Belo Horizonte. *Apresentação digital*. Belo Horizonte: 2013, 11p.

SEKIA, H.; AMANO, S.; EMOTO, G. Modeling and control system design of an industrial crystallizer train for para-xylene recovery, **Journal of Process Control**, Yokohama, v.20, p.999-1008, Jun. 2010.

SCHWARTZ A. M.; MYERSON A. S. Solutions and solution properties In: MYERSON. A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2nd ed. Chicago: Elsevier, 2001. p.1-31.

SHIKLOMANOV I. A., World fresh water resources In: GLEICK, P. H. **Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources**. New York: Oxford University Press, 1993. p.13-24.

SIDEM. Desalination by distillation. Disponível em: <<http://www.sidem-desalination.com/en/Process/>>. Acesso em: 26 jan. 2014

SILVA, A. L. N. **Dinâmica e controle de um sistema de cristalização por evaporação múltiplo-efeito**. 2012. 124 p. Dissertação, Mestrado em Engenharia Química - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento 2011, Divulgado em Julho de 2013, Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/situacao-do-saneamento-no-brasil>>. Acesso em: 5 ago. 2013.

SZKLO, A. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciências, 2005.

UNEP/GRID-Arendal. **Vital Water Graphics: An Overview of the State of the World's Fresh and Marine Waters**, 2nd ed. Nairobi: UNEP, 2008.

UNESCO, Water demand: What drives consumption? In: UNESCO, **The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk: Executive Summary**. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2012. p.13-18.

UNITED NATIONS, World Population Prospects: The 2008 Revision, Highlights, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, Working Paper No. ESA/P/WP.210, New York, 2009.

ULBERT, Z.; LAKATOS, B. G. Simulation of CMSMPR vacuum crystallizers, **Computers and Chemical Engineering Supplement**, Veszprém, p.435-438, 1999.

ULBERT, Z.; LAKATOS, B. G. Modelling and simulation of crystallisers under non-perfect micromixing condition, **Chemical Engineering Science**, Veszprém, n.60, p3525-3536, Apr. 2005.

VOLLMER, U.; RAISCH, J. H_{∞} -Control of a continuous crystallizer, **Control Engineering Practice**, Magdeburg, n.9, p837-845, Mar. 2001.

VOLMER, M., Kinetic der Phasenbildung. Steinkopff, Leipzig, 1939.

WILSON, D. I., et al. Advanced control of a sugar crystallizer, **Journal of Process Control**, Queensland, v.1, p.197-206, Aug. 1991.

WWAP. In: **United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World**. Paris: UNESCO Publishing/Earthscan, 2009.

ZHAO, J. et al. In Situ Observation of NaCl Crystal Growth by the Vapor Diffusion Method with a Mach–Zehnder Interferometer, **Chinese Physics Letters**, v.20, n.10, p108102-1-108102-4, 2011.