

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Bruna Fernanda de Sousa Roque

**“MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UM COZEDOR CONTÍNUO DE
AÇÚCAR (CVP) PARA MASSA B APLICADO EM USINAS BRASILEIRAS”**

São Carlos – SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Bruna Fernanda de Sousa Roque

**“MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UM COZEDOR CONTÍNUO DE
AÇÚCAR (CVP) PARA MASSA B APLICADO EM USINAS BRASILEIRAS”**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestra em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadores: Prof. Dr. André Bernardo
Prof. Dr. João Paulo S. Queiroz

São Carlos – SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Bruna Fernanda de Sousa Roque, realizada em 08/03/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Andre Bernardo (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Calmanovici (Atvos)

Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

À minha família e amigos queridos por todo apoio. Em especial, eu agradeço ao incentivo dado pela Amanda, a minha amada irmã, a quem eu sempre recorri nos momentos de incerteza e insegurança e que, mesmo sem saber nada de Engenharia, decidiu ler este trabalho (ou parte dele).

Aos meus avós, Jacira e José Bento, que são meu alicerce e meu exemplo de vida. Aos meus amados irmãos, Léo e Vitor. Ao Henrique, meu companheiro, por caminhar ao meu lado nesta jornada. Aos meus pais, João e Rosi, por me apoiarem e acreditarem tanto em mim.

Ao Prof. Dr. André Bernardo, que aceitou orientar este trabalho, me incentivando e sendo tanto um excelente orientador, quanto também um mentor na minha carreira. O seu “*Continue a nadar*” evitou que eu me afogasse nos dias difíceis.

Ao Prof. Dr. João Paulo Queiroz pela dedicação na orientação, ideias, correções e questionamentos importantes que contribuíram imensamente para este trabalho.

Ao convidado participante da banca, Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura: um excelente mestre com didática descomplicada e atitudes inspiradoras que marcaram minha trajetória.

Ao convidado participante da banca, Dr. Carlos Calmanovici, cuja experiência é importante para construção de um trabalho à altura das necessidades do setor sucroenergético.

Aos suplentes da banca, Dr. Silas Derenzo e Prof. Dr. Felipe Furlan por aceitarem o convite à suplência e estarem dispostos a contribuir.

Ao Departamento de Engenharia Química de Universidade Federal de São Carlos e ao CNPq que possibilitaram a realização deste projeto.

À São Martinho S. A. que durante três anos foi minha casa e apoiou a realização desta pesquisa fornecendo dados industriais e compartilhando conhecimento. Agradeço em especial às equipes da Fábrica de Açúcar e Laboratório Central pelo acolhimento, apoio, conversas e por se engajarem nos longos ensaios experimentais.

À Rhodia Brasil, empresa do grupo Solvay, por compreender a importância deste projeto e possibilitar que ele fosse realizado.

A todos os colegas que contribuíram de alguma forma com o meu desenvolvimento, direta ou indiretamente, meu “Muito Obrigada”.

RESUMO

Consolidado como o maior produtor mundial de sacarose, o Brasil vem investindo em ampliações de capacidade aliadas à busca por maior eficiência energética e modernização de suas fábricas de açúcar, dando lugar aos cozedores contínuos em substituição à tradicional cristalização em bateladas alimentadas. O objetivo desta pesquisa é modelar, simular e analisar a operação de um cozedor contínuo (CVP) de Massa B, através da resolução de seus balanços de massa, de energia e populacional aplicando modelos cinéticos presentes na literatura. O cozedor estudado é um equipamento horizontal de tubos verticais com doze compartimentos operando a vácuo, semelhante àquele aplicado em uma indústria de produção de açúcar da São Martinho S. A. no estado de São Paulo. Desta forma, dados industriais foram usados para realização de análise dos principais fatores que influenciam a produção de Massa B, bem como avaliação da granulometria e qualidade dos cristais produzidos câmara a câmara.

Duas modelagens em regime estacionário foram elaboradas e comparadas para o cozedor contínuo. O Modelo 1 compreende o CVP como tanques de mistura perfeita em série com adição de cristais, enquanto o Modelo 2 assume o cozedor contínuo como um tubo de fluxo pistonado com alimentações ao longo de seu comprimento. Os balanços de massa, de energia e populacional dos dois modelos foram executados no software comercial Microsoft Excel aplicando a linguagem VBA (Visual Basic for Applications), usando como entrada um conjunto de dados fornecidos pela São Martinho. Os resultados de balanço de massa e energia resolvidos por duas propostas de modelagem foram confrontados com as respostas de teor de pureza do mel final, enquanto se buscou ajustar o balanço populacional por meio de amostragem dos cristais, medidos por peneiramento, no equipamento industrial. Os modelos ajustados foram validados com um conjunto de dados reais, sendo constatada a capacidade de simular a operação do cozedor contínuo estudado e feita a escolha pelo Modelo 2, com os parâmetros ajustados que melhor representaram a porcentagem de cristais e granulometria do açúcar ao longo do equipamento.

Uma vez definido o modelo, foram simuladas as condições de operação típicas das usinas brasileiras avaliando a influência do teor de pureza do Mel A no desempenho do CVP e o papel do brix total de cada câmara na produtividade e qualidade do açúcar B, selecionando a curva de brix mais vantajosa. Por fim, uma breve análise sobre a operação de apenas um dos lados do CVP foi feita em comparação com a operação das 12 câmaras em marcha reduzida.

Palavras-chave: cristalização contínua, sacarose, modelagem, simulação, Massa B.

ABSTRACT

Known as the world's largest producer of crystallized sucrose, Brazil has been investing and increasing production capacities as well as seeking for greater energy efficiency and modernization of its sugar factories. In this context, continuous crystallization processes are replacing the traditional batch vacuum pans. This work aims to model, simulate and analyze a continuous vacuum pan (CVP) of B Masecuite, by solving its mass, energy and population balances and applying kinetic models from literature. The studied CVP is a horizontal equipment of vertical tubes with twelve compartments operating under vacuum, which is similar to the equipment applied in São Martinho sugar production industry located in São Paulo state. In this way, an analysis of the industrial data was performed to define the main factors that influence the production of B Masecuite, as well as investigating the size distribution and crystal characteristics of crystal produced in each compartment.

Then, two stationary models were developed and compared for the continuous vacuum pan. The first model (Model 1) comprises CVP as a set of perfectly agitated tanks in series, while Model 2 assumes the equipment as a plug flow crystallizer. The mass, energy and population balances of the two models were performed using Microsoft Excel software applying the VBA (Visual Basic for Applications) language and a set of entry data provided by São Martinho. The results of mass and energy balance calculated via the two models were compared with the experimental B Molasses purity, while trying to adjust the population balance using experimental data from the industrial equipment, such as crystal content and average size from each one of the 12 compartments. The adjusted models were validated using a set of real data, being verified the ability to simulate the operation of the studied continuous vacuum pan and the choice by Model 2 was made, with adjusted parameters to best represent the crystal content and average size inside the equipment.

The typical operating conditions of Brazilian raw sugar industries were simulated in order to understand the influence of the raw material purity on the CVP performance. The contribution of the brix value set for each compartment for productivity and quality of B Masecuite was studied and an optimal total brix curve was selected to increase production without compromising the sugar quality. Finally, a brief analysis on the operation of only one side of the CVP was performed in comparison with the operation of the 12 compartments with a lower production.

Keywords: Continuous Crystallization, Sucrose, Modeling, Simulation, B Masecuite

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
NOMENCLATURA	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Fundamentos de Cristalização de Sacarose	3
2.2. Processo Tradicional de Cristalização Industrial de Sacarose	15
2.3. Cozedores Contínuos	19
2.4. Cozedor Contínuo Horizontal de Tubos Verticais e 12 Estágios	21
2.5. Modelagem do Cozedor Contínuo	24
3. METODOLOGIA APLICADA	26
3.1. Coleta e Análise de Dados Industriais	26
3.2. Análise de Porcentagem de Cristais	29
3.3. Análise de Granulometria	31
3.4. Resolução dos Balanços usando Visual Basic for Applications	32
3.5. Análises estatísticas usando Minitab	42
4. AVALIAÇÃO DOS DADOS INDUSTRIAIS	44
4.1. Avaliação dos dados industriais – Médias diárias	44
4.2. Avaliação das análises de porcentagem de cristais	49
4.3. Avaliação das análises de granulometria	51
4.4. Avaliação do fenômeno de aglomeração no CVP	56
5. ANÁLISE E COMPARAÇÃO ENTRE MODELAGENS DO CVP	61
5.1. Modelo 1: Tanques de Mistura Perfeita	61
5.2. Modelo 2: Tubo de fluxo pistonado	64
5.3. Comparativo entre Modelos 1 e 2	68
5.4. Comparativo entre dados selecionados para ajuste dos Modelos 1 e 2	76
6. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA OPERAÇÃO DO CVP DE MASSA B	78
6.1. Análise da Influência do teor de pureza na Velocidade de Crescimento dos Cristais	78
6.2. Análise da Curva de Brix Total	79
6.3. Análise do Número de Câmaras	87

7. CONCLUSÕES	91
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
BIBLIOGRAFIA	94
<i>ANEXO I: Equações auxiliares aplicadas para modelagem de cozedor contínuo</i>	98
<i>ANEXO II: Resultados de Testes de Aproximação dos Dados à Distribuição Normal</i>	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: A Progressão da Produção Brasileira de Açúcar	1
Figura 1.2: Cozedor Contínuo (CVP) Bosch	2
Figura 2.1. Curva típica de solubilidade de uma substância. As setas BA, CA e DA demonstram respectivamente a cristalização por resfriamento, por evaporação isotérmica e por evaporação adiabática	4
Figura 2.2. Curva de solubilidade da sacarose em função do teor de pureza	5
Figura 2.3: Curva de saturação da sacarose em solução aquosa pura	8
Figura 2.4: Mecanismo de Cristalização da Sacarose	9
Figura 2.5: Comparativo de Velocidade de Crescimento da Sacarose	11
Figura 2.6: Esquema de Esgotamento de Massas	17
Figura 2.7: Esquema de Cozedor Batelada Alimentada	18
Figura 2.8: Exemplos de Cozedores Contínuos	20
Figura 2.9: Esquema de um cozedor contínuo horizontal de tubos verticais	21
Figura 2.10: Sistema de alimentação de méis do CVP Bosch	22
Figura 2.11: Distribuição do vapor do CVP Bosch	23
Figura 2.12: Perfil do Projeto de CVPs Gigantes (200 a 300 m ³) patenteado Bosch	23
Figura 3.1: Centrífuga Utilizada para Ensaio de Porcentagem de Cristais	30
Figura 3.2: Esquema de resolução dos balanços de massa, de energia e populacional.	33
Figura 3.3: Esquema de tanques de mistura perfeita em série	34
Figura 3.4: Esquema de tubo de área da seção circular unitária e fluxo pistonado com alimentações e saídas laterais.	38
Figura 4.1: Gráfico de probabilidade do teor de pureza do Mel B experimental	45
Figura 4.2: Correlação entre teor de pureza do Mel B versus teor de pureza do Mel A, brix da câmara 12 e vazão de vapor do lado B.	46
Figura 4.3: Correlação entre delto teor de pureza dos méis versus teor de pureza do Mel A	47
Figura 4.4: Comparativo temporal entre o teor de pureza do Mel A, Mel B experimental e Mel B calculado através da regressão linear	48
Figura 4.5: Comparativo em forma de boxplot dos brix praticados em cada câmara	48
Figura 4.6: Comparativo de porcentagem de cristais câmara a câmara	49
Figura 4.7: Comparativo de porcentagem de cristais por brix	50
Figura 4.8: Avaliação de $\ln(n)$ em função de L para o Lado A do CVP	54
Figura 4.9: Avaliação de $\ln(n)$ em função de L para o Lado B do CVP	55

Figura 4.10: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 2 do CVP	57
Figura 4.11: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 6 do CVP	57
Figura 4.12: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 8 do CVP	58
Figura 4.13: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 12 do CVP	58
Figura 4.14: Avaliação morfológica de imagens das massas das câmaras 5 (esquerda) e 8 (direita).	59
Figura 5.1: Comparativo teor de pureza Mel B estimado em função do teor de pureza Mel B experimental – Ajuste do Modelo 1	61
Figura 5.2: Comparativo da velocidade de crescimento linear dos cristais (m/h) em função da supersaturação na câmara	62
Figura 5.3: Comparativo entre teor de pureza Mel B estimado pelo Modelo 1 e teor de pureza Mel B experimental – validação	63
Figura 5.4: Comparativo temporal das teor de purezas do Mel A e B experimental e teor de pureza do Mel B estimadas através do Modelo 1	63
Figura 5.5: Comparativo entre teor de pureza Mel B estimado pelo Modelo 2.1 e teor de pureza Mel B experimental – Validação	65
Figura 5.6: Comparativo entre teor de pureza Mel B estimado pelo Modelo 2.2 e teor de pureza Mel B experimental – Validação	66
Figura 5.7: Comparativo temporal das teor de purezas do Mel A e B experimental e teor de pureza do Mel B estimadas através do Modelo 2.2	67
Figura 5.8: Histograma comparativo de teor de pureza do Mel B.	68
Figura 5.9: Comparativo de médias (96 pontos) do teor de pureza do Mel B usando ANOVA.	69
Figura 5.10: Comparativo entre teor de pureza média do Mel B estimada pelo Modelo 1, 2 e regressão em comparação ao experimental em função do teor de pureza do Mel A	70
Figura 5.11: Distribuição de frequência de teor de purezas do Mel A dos dados experimentais usados para ajuste dos Modelos.	71
Figura 5.12: Comparativo de Porcentagem de Cristais entre Modelos 1, 2.1 e 2.2.	72
Figura 5.13: Comparativo de Tamanho dos Cristais (AM) entre Modelos 1, 2.1 e 2.2.	72
Figura 5.14: Comparativo de CV dos Cristais entre Modelos 1, 2.1 e 2.2.	72
Figura 5.15: Comparativo de vazão mássica de cristais calculada ao longo do CVP.	74
Figura 6.2: Distribuição de brix total da câmara 12	80
Figura 6.3: Regressão linear do brix da câmara 12 em função do teor de pureza do Mel A	81

Figura 6.4: Comparativo de Porcentagem de Cristais variando o método de seleção do brix da Câmara 12	81
Figura 6.5: Curvas de brix total avaliadas	82
Figura 6.6: Representação gráfica das curvas de brix total avaliadas	82
Figura 6.7: Comparativo normalizado da distribuição de porcentagem de cristais para as curvas de brix propostas	83
Figura 6.8: Comparativo normalizado da distribuição de Vazão de Cristais de Sacarose para as curvas de brix propostas	84
Figura 6.9: Comparativo normalizado da distribuição de Tamanho Médio dos Cristais para as curvas de brix propostas	85
Figura 6.10: Gráfico de Intervalo de Confiança entre Médias das distribuições normalizadas de tamanho médio dos cristais (AM).	86
Figura 6.11: Brix total médio câmara a câmara original.	86
Figura 6.12: Comparativo normalizado das principais variáveis do cenário 1 – cozedor contínuo operando com 6 câmaras e marcha reduzida.	88
Figura 6.13: Comparativo normalizado das principais variáveis do cenário 2 – cozedor contínuo operando com 12 câmaras e marcha reduzida.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Equações de agregação de Kernel	13
Tabela 3.1: Comparativo normalizado entre Safra 1 e Safra 2 para a São Martinho S.A.	26
Tabela 3.2: Conjunto de dados e informações cedidas pela São Martinho S.A.	27
Tabela 3.3: Filtros aplicados aos dados cedidos pela São Martinho S.A.	28
Tabela 3.4: Distribuição do conjunto de pontos aplicado para Ajuste dos Modelos 1 e 2.	29
Tabela 3.5: Abertura do Conjunto de Peneiras Aplicado no Ensaio de Granulometria	31
Tabela 4.1: Resumo de correlação entre o teor de pureza do Mel B e variáveis manipuladas	45
Tabela 4.2: Resultado do Peneiramento das Amostras de outubro de 2017.	52
Tabela 4.3: Estimativa de velocidade de crescimento linear a partir do método gráfico.	55
Tabela 5.1: Correlação entre o teor de pureza do Mel B e variáveis manipuladas – Modelo 1	64
Tabela 5.2: Correlação entre o teor de pureza do Mel B e variáveis manipuladas – Modelo 2.2.	67
Tabela 5.3. Comparativo de erros absolutos entre as diferentes abordagens discutidas.	69
Tabela 5.4. Resultados Teste T Pareado para Porcentagem de Cristais.	73
Tabela 5.5. Resultados comparativos do valor da velocidade de crescimento linear (G) em média logarítmica dos cristais em m/h.	74
Tabela 5.6. Comparativo de resultados dos modelos discutidos.	75
Tabela 5.7. Distribuição dos conjuntos de pontos testados para ajuste dos Modelos 1 e 2.	77
Tabela 5.7. Resultados comparativos de ajuste de parâmetros do Modelos 1	77
Tabela 5.8. Resultados comparativos de ajuste de parâmetros do Modelos 1	77
Figura 6.1: Comparativo da média logarítmica da velocidade linear de crescimento dos cristais em função do teor de pureza do Mel A alimentado ao CVP	79
Tabela 6.1. Comparação de resultados das curvas de brix propostas.	87

NOMENCLATURA

A – constante ajustável

A_{cr} – área total dos cristais (m^2)

AM – tamanho individual médio dos cristais (m^2)

A_p – área individual média do cristal de sacarose (m^2)

A_{tubos} – área superficial dos tubos (m^2)

B – constante ajustável

b – constante para ajuste de solubilidade

B_a – função de aglomeração e quebra relativa ao surgimento de cristais

B_0 – taxa de nucleação dos cristais (1/s)

brix – fração mássica de sólidos solúveis por massa total de solução (kg/kg)

c – constante para ajuste de solubilidade

Cond – Vazão de vapor/condensado para aquecimento do equipamento (kg/h)

C_p – capacidade calorífica (kJ/kg/°C)

C_{sac} – concentração de sacarose em solução (kg sacarose/ kg água)

C_{sac}^{sat*} – concentração de equilíbrio da sacarose na solução (kg sacarose/ kg água)

CV – coeficiente de variação (%)

CVP – cozedor contínuo

D – difusividade da sacarose na solução (m^2/s)

D_g – dispersão da velocidade de crescimento (m^2/s)

D_a – função de aglomeração e quebra relativa ao desaparecimento de cristais

EA – energia de ativação (kJ/kg)

E_k – vazão de água evaporada (kg/h)

F_k – vazão de solução alimentada/retirada (kg/h)

G – taxa de crescimento linear de cristais (m/h)

H_{vap} – calor de vaporização (kJ/kg)

k – indicador do número da câmara do CVP

K – Kernel de aglomeração
 k_a – fator de forma da área
 k_c – constante experimental da cinética de geração dos cristais ($m^3/m^2/h$)
 k_d – constante calculada de dissolução dos cristais ($m^3/m^2/h$)
 K_{dg} – constante experimental da dispersão de velocidade linear de crescimento
 k_g – constante experimental da velocidade linear de crescimento dos cristais
 k_{gg} – constante experimental da velocidade linear de crescimento dos cristais
 k_n - constante cinética de nucleação dos cristais ($h\#/m/kg$)
 K_0 – constante experimental relativa à atividade para cálculo de cinética de cristalização
 k_v – fator de forma do volume
 L – tamanho característico dos cristais (m)
 m – constante para ajuste de solubilidade
 M – concentração molar de orgânicos não-sacarose
 \dot{m}_{cr} - vazão mássica de cristais gerados/dissolvidos (kg/h)
 $MLDT$ – média logarítmica de temperatura ($^{\circ}C$)
 M_k – vazão de Mel A (kg/h)
 n – densidade populacional (l/m)
 N – número total de cristais
 $\frac{NS}{W}$ – massa de impureza em solução por massa de água (kg/kg)
 P – pressão (bar)
 pureza – fração mássica de sacarose aparente pela massa de sólidos solúveis (%)
 Q – taxa de calor transferido ao cozedor contínuo (kJ/h)
 R – função auxiliar para solução do balanço de massa
 r – raio do cozedor tubular de fluxo pistonado (m)
 r_c – taxa de crescimento/geração dos cristais ($kg/m^2/h$)
 r_d – taxa de dissolução dos cristais ($kg/m^2/h$)
 Re – número de Reynolds

S – função auxiliar para solução do balanço de massa
 Sh – número de Sherwood
 Sc – número de Schimdt
 T – temperatura
 u – velocidade (m/s)
 \bar{U} – coeficiente global de transferência de calor ($\text{kJ/m}^2/^\circ\text{C}$)
 V – volume da mistura (m^3)
 V_{cr} – volume total dos cristais (m^3)
 v_k – vazão volumétrica de entrada ou saída (m^3/h)
 V_p – volume individual média do cristal de sacarose (m^3)
 x_k^1 – fração mássica de sacarose (kg/kg)
 x_k^2 – fração mássica de água (kg/kg)
 x_k^3 – fração mássica de impurezas (kg/kg)
 x_{sac}^{sat} – fração mássica de sacarose em solução pura saturada (kg/kg)
 Y_k – vazão mássica de cristais (kg/h)
 y – fração mássica de cristais na massa (kg/kg)

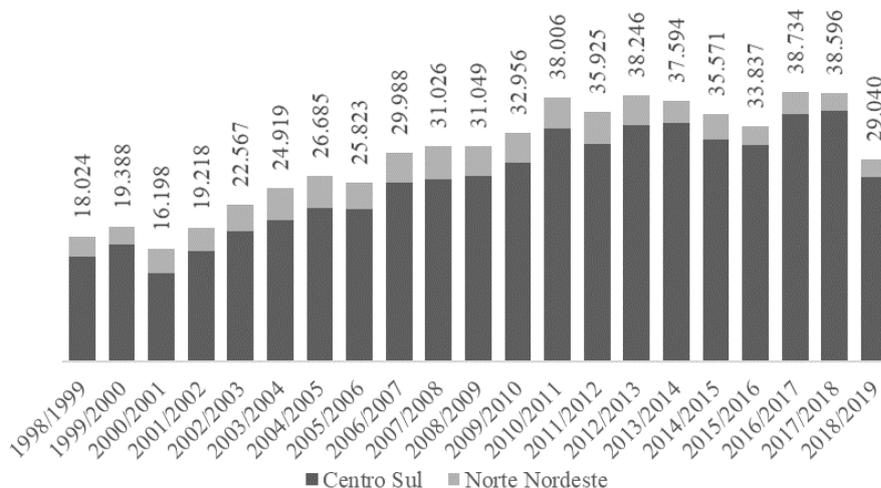
α – expoente de taxa de reação
 α_0 – atividade
 β – fator de efetividade da impureza
 σ - supersaturação (C_{sac}/C_{sac}^{sat*})
 ρ – densidade (kg/m^3)
 μ_i – momento de ordem i do balanço populacional ($\text{m}^i\#/ \text{kg}$)
 ψ – parâmetro ajustável
 ε – porosidade (%)
 π – força iônica

1. INTRODUÇÃO

Desde a colonização, a cana-de-açúcar ocupa lugar de destaque na produção agrícola brasileira. Segundo estudo do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), os canaviais ocupam o equivalente a 13,5% das áreas plantadas no território nacional, ficando atrás apenas das culturas de soja e milho. Estima-se que somente a cadeia produtiva da cana-de-açúcar seja responsável por aproximadamente 20% do PIB (Produto Interno Bruto) do agronegócio brasileiro, setor este que corresponde a cerca de 1/5 do PIB do país (IBGE, 2017).

A indústria açucareira brasileira também preserva sua importância econômica, colocando o Brasil na posição de maior produtor mundial de sacarose, acompanhado de perto pela Índia. Conforme dados da UNICA (União da Indústria de Cana de Açúcar), o maior volume de produção se concentra principalmente na região centro-sul do país, sendo que somente o estado de São Paulo é responsável por mais de 60% da produção brasileira (UNICA, 2019).

Figura 1.1: A Progressão da Produção Brasileira de Açúcar



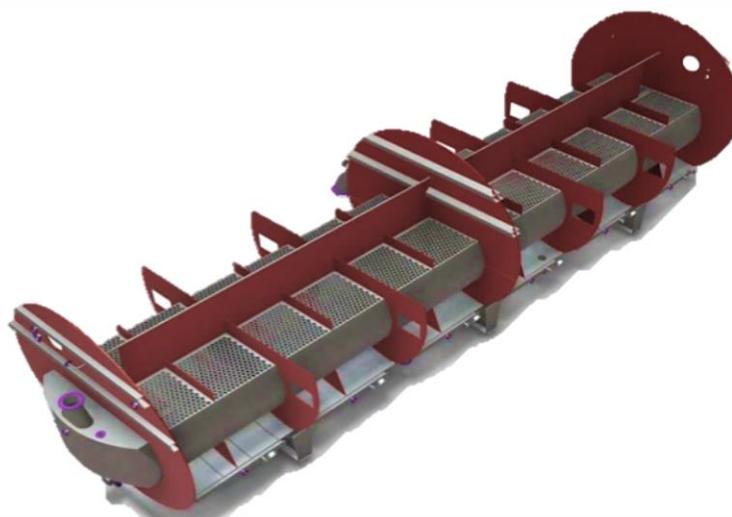
Fonte: Adaptado de ÚNICA, 2019.

Analisando os dados apresentados na Figura 1.1, é possível afirmar que nos últimos vinte anos a produção açucareira dobrou no Brasil, com expressivas ampliações na região centro-sul. A necessidade de ampliação e modernização, associada à busca por redução do consumo energético e facilidade de operação levaram à implementação de cozedores contínuos, os CVPs (continuous vacuum pan), em substituição aos processos em batelada (Rein, 1996), sendo que de acordo com o site da empresa de Engenharia Procknor, desde a década de 1990 mais de cinquenta destes equipamentos já foram instalados no Brasil (Procknor, 2019).

No entanto ainda há poucas informações referentes à sua operação e desempenho, tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial. Dentre os trabalhos publicados mais relevantes está uma tese de PhD na qual é apresentada a modelagem dinâmica de um cozedor contínuo na sul-africana Tongaat Hulett, seguida de sugestões para atingimento de estabilidade na operação do equipamento estudado (Love, 2002). Outro trabalho de destaque é a publicação de uma modelagem e simulação estacionária de um cozedor contínuo instalado no Marrocos (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001). Ambos os trabalhos tomaram como base equipamentos industriais operando com Massa A e modelados como tanques de mistura perfeita em série.

Compreendendo a importância da produção de açúcar para o Brasil e visando a geração de esclarecimento sobre a operação dos cozedores contínuos em cenários típicos das usinas brasileiras, o presente trabalho tem como objetivo modelar e analisar a operação de um cozedor CVP de tubos verticais com doze compartimentos empregado para produção de Massa B da Usina São Marinho de Pradópolis – SP usando a linguagem VBA (Visual Basic for Applications) através da elaboração e comparação de duas modelagens: a primeira delas entendendo o equipamento como tanques de mistura perfeita em série e a segunda assumindo equipamento tubular de fluxo pistonado. Neste estudo serão realizados os balanços de massa, energia e populacional do equipamento para simular as condições de uma típica usina brasileira, abordando os efeitos do teor de pureza do material a ser cristalizado, curvas de brix total inseridas para controle do CVP, bem como a influência da operação com apenas um lado do cozedor. O equipamento tratado neste projeto é similar ao Cozedor comercial da Bosch apresentado na Figura 1.2.

Figura 1.2: Cozedor Contínuo (CVP) Bosch



Fonte: Moor & Hulley, 2012.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fundamentos de Cristalização de Sacarose

A cristalização é um processo de separação através do qual uma substância, ou um conjunto de substâncias nas fases líquida, vapor e/ou sólido amorfo são levadas a se aproximarem e se reorganizarem em estruturas tridimensionais regulares, passando ao estado cristalino (Costa & Giuliatti, 2010). Esta operação está presente nas indústrias farmacêuticas, na produção de ureia, na cadeia de produtos têxteis, e na fabricação de alimentos como o açúcar, sendo comumente aplicada quando há a exigência de extração de um produto sólido de alto teor de pureza a partir de uma solução líquida (Costa & Giuliatti, 2010).

Do processo de cristalização resulta um espectro de partículas sólidas de tamanhos diversos. As características relacionadas ao tamanho destes cristais, denominadas como granulometria, bem como o teor de impurezas do produto, irão variar de acordo com as condições de execução da cristalização daquele soluto na solução da qual pretende extraí-lo. (Jancic & Grootsholten, p. 1-14, 1984).

2.1.1. Supersaturação e Cinética

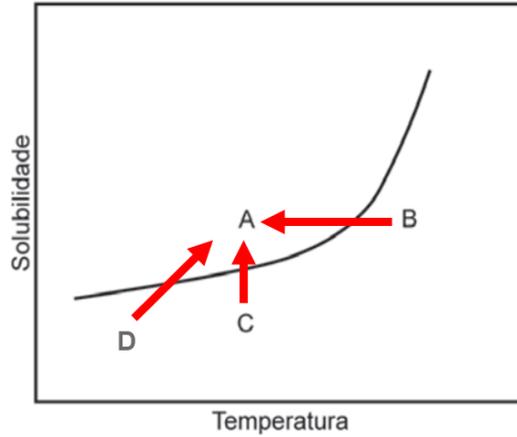
A transformação de um componente dissolvido em solução para a fase sólida ocorre devido a um estado de supersaturação. Quando uma solução contém mais soluto dissolvido do que aquele determinado pela concentração de equilíbrio, a solução é dita supersaturada (Costa & Giuliatti, 2010). Em geral, a concentração de equilíbrio, também chamada de solubilidade, é encontrada na literatura na forma de um gráfico, valor ou equação em função da temperatura. A diferença entre a concentração do soluto de interesse em solução e a sua solubilidade é a força motriz para a mudança de fase.

Para atingir o estado de supersaturação do soluto, o meio industrial utiliza-se das seguintes técnicas ilustradas na Figura 2.1: resfriamento da solução (linha B-A), evaporação isotérmica da solução (linha C-A) e a evaporação adiabática (linha D-A). Além disso, outra forma de cristalização se dá através da adição de um antisolvente, substância em que o soluto tenha baixa solubilidade, modificando a concentração de equilíbrio no meio (Jancic & Grootsholten, p. 1-14, 1984).

Devido à baixa variação da solubilidade da sacarose com a temperatura, é comum que o processo de cristalização deste açúcar se dê por meio de evaporação isotérmica (Love, 2002). Assim, a cristalização ocorre em equipamentos de cristalização por evaporação a até 80 °C para

evitar a degradação térmica da sacarose, obrigando a evaporação a ser realizada a pressões de vácuo (Chorão, 1995).

Figura 2.1. Curva típica de solubilidade de uma substância. As setas BA, CA e DA demonstram respectivamente a cristalização por resfriamento, por evaporação isotérmica e por evaporação adiabática



Fonte: Acervo Pessoal.

A determinação da curva de solubilidade para a sacarose é objeto de estudo de diversos autores desde a década de 1940. Para a solubilidade de sacarose em meio puro (em fração mássica) é aceita mundialmente a estimativa apresentada pela *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*, ICUMSA (2011) a temperaturas de até 100°C:

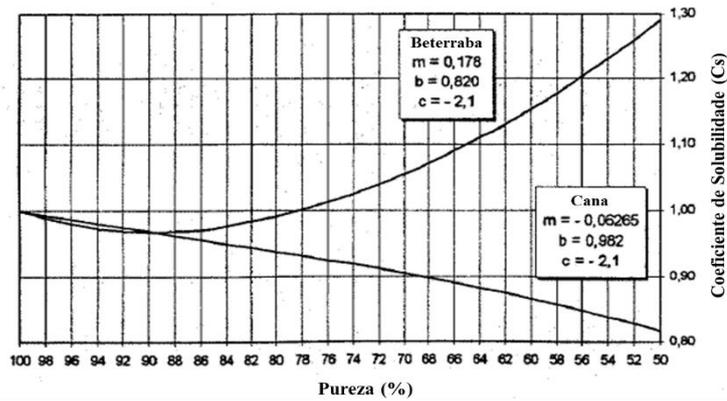
$$x_{sac}^{sat} = 64,447 + 0,08222 T + 1,66169 \times 10^{-3} T^2 - 1,558 \times 10^{-6} T^3 - 4,63 \times 10^{-8} T^4 \quad \text{Eq. 01}$$

No entanto, a cristalização industrial para produção de sacarose a partir da cana-de-açúcar ou da beterraba acontece em meios complexos com a presença de impurezas como monossacarídeos, polissacarídeos e sais que afetam a solubilidade da sacarose em meios impuros (C_{sac}^{sat*} em kg sacarose/kg de água). Os trabalhos de Rozsa (2000), Love (2002), Giorgieva et al (2003), Martins, Rocha & Rein (2005) e Crestani et al (2018) apresentam propostas de correção da solubilidade da sacarose em meio puro (C_{sac}^{sat} em kg sacarose/kg de água) multiplicando-o a um coeficiente de solubilidade (Cs) calculado em função do teor de impurezas por água (NS/W). Entre as publicações citadas, Rozsa (2000) apresentou uma proposta de parâmetros ajustados contemplando um conjunto de dados com relação entre não-sacarose e água (NS/W) variando entre 0,4 a 2,5, o que considera meios impuros típicos de cristalização para recuperação de méis:

$$C_{sac}^{sat*} = C_{sac}^{sat} Cs = C_{sac}^{sat} \left(m \frac{NS}{W} + b + (1 - b) e^{-c \frac{NS}{W}} \right) \quad \text{Eq. 02}$$

Os valores propostos para ajuste da Equação 2 a temperaturas entre 70°C e 80°C são $m = -0,06265$, $b = 0,9820$ e $c = -2,1$, tal qual apresentado na Figura 2.2, através da qual é possível inferir que as impurezas presentes no caldo de cana-de-açúcar atuam de modo a reduzir a solubilidade da sacarose no meio.

Figura 2.2. Curva de solubilidade da sacarose em função do teor de pureza



Fonte: Adaptado de Rózsa, 2000.

Conforme citado anteriormente, a supersaturação é a força motriz da cristalização, determinando o ponto de equilíbrio ao qual uma solução deve tender. A velocidade em que o crescimento em massa dos cristais se dá é conhecida como a cinética de cristalização (r_c em $\text{kg/m}^2/\text{h}$) e possui paralelos com a teoria de cinética de reações.

Conforme apresentado em Van Hook (1944), a variação de massa de cristais de sacarose (m_{cr}) em meio puro em função do tempo, multiplicada pela área dos cristais (A_{cr}) pode ser representada como:

$$r_c = \frac{1}{A_{cr}} \frac{dm_{cr}}{dt} = k_c (C_{sac} - C_{sac}^{sat})^\alpha \quad \text{Eq. 03}$$

No trabalho de Van Hook (1944) é esclarecido que a Equação 03 é considerada de primeira ordem quanto à concentração da sacarose ($\alpha = 1$) e a constante cinética k_c obedece à Lei de Arrhenius. A diferença de concentração desta equação também pode ser escrita em termos da supersaturação (σ).

$$\sigma = C_{sac} / C_{sac}^{sat} \quad \text{Eq. 04}$$

Anos mais tarde, a partir do estudo de cristalização da sacarose em soluções reais de cana-de-açúcar e beterraba, Van Hook (1948) concluiu que há uma relação entre a velocidade de crescimento em meio puro e em solução ideal, conforme representado na Equação 05:

$$\log \left(\frac{r_c^* + K_0 \alpha_0}{r_c + K_0 \alpha_0} \right) = \psi \times \pi + A \times M \quad \text{Eq. 05}$$

Sendo os valores de K_0 , ψ e A constantes ajustadas para cada meio estudado, enquanto α_0 é a atividade da sacarose, π é a concentração de sais no meio (força iônica) e M trata da concentração molar de orgânicos não-sacarose. Ainda de acordo com o autor, o fator de correção (K_{000}), embora tenha se mostrado importante em soluções artificiais e a baixas velocidades, pode ser desprezado no equacionamento da velocidade de cristalização de sacarose em soluções reais, bem como, se considerado que a força iônica do meio deve sofrer poucas alterações ao longo da cristalização. Desta forma, com base no teor de sacarose aparente por sólidos solúveis totais (*pureza*), a Equação 05 pode ser rearranjada para:

$$r_c = k_c C_{sac}^{sat*} (\sigma - 1) \times 10^{-(A(1-pureza)+B)} \quad \text{Eq. 06}$$

Uma equação semelhante é aplicada no trabalho de Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001) e em Martins, Rocha & Rein (2005) que lançam mão da Equação 07, proposta em Wright & White (1974) em função da massa de impurezas dividida pela massa de água (NS/W):

$$r_c = C_{sac}^{sat*} (\sigma - 1) e^{-\left(A \left(\frac{NS}{W}\right) + B\right)} \quad \text{Eq. 07}$$

2.1.2. Balanço Populacional

Durante o processo de cristalização, há a ocorrência de diversas transformações simultâneas que afetam tanto o tamanho dos cristais quanto o número de partículas. Em um balanço conhecido como o balanço populacional, são mensuradas as entradas e saídas de cristais do sistema: sendo modelados os efeitos de formação de novos núcleos sólidos de diâmetro pequeno, crescimento dos cristais, quebra e aglomeração dos cristais, solubilização dos núcleos pequenos e a entrada e a saída de cristais do sistema (Jancic & Grootsholten, p. 1-14, 1984).

Devido às diversas transformações simultâneas, os cristais produzidos não possuem o mesmo tamanho, de modo que uma população de cristais é caracterizada por uma curva de granulometria em que o número de cristais (N) é dado em função do tamanho dos cristais. Assim, para a cristalização, define-se o conceito de densidade populacional (n) como o número de cristais (N) que possuem um tamanho entre L e $(L+\Delta L)$, com ΔL tendendo a zero:

$$n = \frac{dN}{dL} \quad \text{Eq. 08}$$

Os cristais são caracterizados por uma forma e dimensão característicos, sendo que o tamanho do cristal (L) é uma dimensão característica do sólido que deve variar de acordo com a sua forma de obtenção. Para correlacionar o real volume (V_p) e área (A_p) das partículas a cubos de tamanho característico “ L ”, são introduzidos os fatores de forma volumétrico e de área (k_v e k_a , respectivamente):

$$k_a = A_p/L^2 \quad \text{Eq. 09}$$

$$kv = V_p/L^3 \quad \text{Eq. 10}$$

Para cristalização de sacarose da beterraba e de cana-de-açúcar, os valores de kv e ka adotados são respectivamente 0,75 e 5,02 (Schlumbach, Schwenkler & Flöter, 2018). Caso a curva de granulometria seja obtida, por exemplo, através de peneiramento dos cristais, o valor de n será dado pela Equação 11 em função da massa retida na peneira (Δm) e do tamanho característico e faixa de tamanho entre as peneiras (ΔL):

$$n = \frac{\Delta m}{k_v \rho_{cr} L^3 (\Delta L)} \quad \text{Eq. 11}$$

Na literatura, é comum que o balanço populacional seja descrito da seguinte forma:

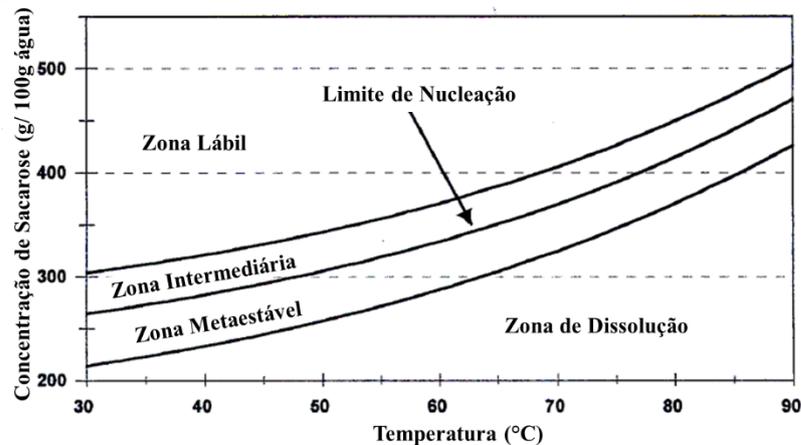
$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{n}{V} \frac{\partial V}{\partial t} + D_a(L) - B_a(L) + \sum_k \frac{v_k n_k}{V} = 0 \quad \text{Eq. 12}$$

Para esta equação, os termos transientes $\frac{\partial n}{\partial t}$ e $\frac{n}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$, representam o acúmulo de cristais no sistema em função do tempo e a variação volumétrica do sistema, respectivamente. Já o termo $\frac{\partial(Gn)}{\partial L}$ está relacionado à taxa de crescimento linear dos cristais em função de seu tamanho, enquanto $D_a(L) - B_a(L)$ está relacionado às taxas de quebra e aglomeração. Por fim, $\sum_k \frac{v_k n_k}{V}$ traduz a entrada (alimentação) e saída (retirada) de cristais do sistema (Rasmuson, 2019).

2.1.3. Nucleação

Embora a supersaturação seja necessária ao surgimento de cristais em uma solução, ela não é condição suficiente. Assim como em sistemas reacionais, há a necessidade de atingimento de uma determinada energia de ativação para que o soluto dissolvido passe para a fase sólida. Assim, desde o ponto de saturação até que a solução atinja este nível energético necessário para a transição de fases, o sistema estará em estado metaestável. Para concentrações acima daquela de surgimento de cristais, o processo passa a operar na zona lábil (Jancic & Grootcholten, p. 15-37, 1984), como exemplificado na Figura 2.3.

Figura 2.3: Curva de saturação da sacarose em solução aquosa pura



Fonte: Adaptado de Love, 2002.

Denomina-se nucleação o processo em que os pequenos agregados de soluto em fase cristalina são formados em meio à solução. Este processo pode ser conhecido como nucleação primária quando o surgimento dos cristais se dá em meio à ausência de cristais na solução ou quando a presença de cristais exerce uma influência desprezível sobre o sistema (Jancic & Grootsholten, p. 15-37, 1984), de modo que a alta supersaturação leve à formação de núcleos cristalinos estáveis. A taxa de nucleação primária depende fortemente da condição de supersaturação e temperatura, de modo que em geral a velocidade de nucleação aumenta exponencialmente com a supersaturação. Porém na prática, há um equilíbrio dependente da viscosidade do meio (influenciada pela temperatura), uma vez que o meio pode se tornar tão viscoso que impede a formação dos cristais através de cristalização primária (Myerson, Erdemir & Lee, 2019).

Para os casos em que os cristais são influenciados pela presença de uma superfície que não aquela dos cristais (exemplo: lamelas ou paredes do equipamento), a nucleação primária é dita heterogênea, enquanto ela é conhecida como homogênea quando não há superfícies diferentes daquela dos cristais que influenciem a formação dos núcleos cristalinos (Jancic & Grootsholten, p. 15-37, 1984).

A nucleação secundária, comum em processos industriais de produção açucareira, ocorre quando há adição de cristais no meio a ser cristalizado, de modo a induzir a formação de outros aglomerados cristalinos orientando seu formato e tamanho, o que confere maior uniformidade ao produto. A necessidade de padronização dos cristais com granulometria adequada às etapas posteriores de centrifugação e secagem explicam a preferência das usinas produtoras de açúcar pela nucleação secundária, contando com a adição de cristais pequenos de açúcar, as chamadas

“sementes” (Love, 2002). A taxa de nucleação secundária dependerá tanto da relação entre quantidade de semente alimentada e volume do sistema, quanto da supersaturação e da velocidade de agitação do sistema (Chorão, 1995). Opções de estimativa da nucleação são apresentadas na Equação 13 (Chorão, 1995; Castro et al, 2019) e Equação 14 (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001), em que B_0 é a taxa de nucleação dos cristais (l/s), que poder ser dependente de uma constante (k_n):

$$\frac{B_0}{V_n} = k_n 2,894 \times 10^{12} G^{0,51} \left(\frac{\mu_3}{V_n}\right)^{0,53} \quad \text{Eq. 13}$$

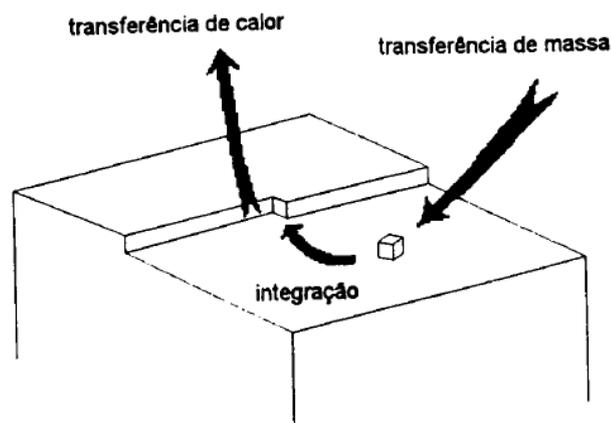
$$B_0 = 118.08 \times 10^{20} \mu_5 (\sigma - 1)^3 \quad \text{Eq. 14}$$

2.1.4. Velocidade de Crescimento

O crescimento dos cristais é um processo superficial que se dá pela deposição do soluto na superfície dos cristais existentes, de modo a torná-los maiores em massa e dimensões. Este processo é geralmente caracterizado pelas seguintes etapas principais, conforme ilustrado na Figura 2.4.

- Transferência de massa: transporte do soluto até a superfície do cristal;
- Integração superficial: adsorção do soluto na superfície do cristal;
- Transferência de calor: dissipação do calor liberado durante a integração superficial.

Figura 2.4: Mecanismo de Cristalização da Sacarose



Fonte: Chorão, 1995.

Para a maioria dos processos, as etapas de transferência de massa e integração são limitantes e, portanto, regem a velocidade de crescimento. Também é aceito que as duas primeiras etapas são fortemente dependentes da diferença de concentrações (Jancic & Grootscholten, p. 39-62, 1984).

Por se tratar do mecanismo mais aparente nos processos de cristalização de açúcar, o estudo do fenômeno de crescimento cristalino da sacarose é um assunto largamente abordado na literatura científica. O trabalho de Van Hook (1944) apresentou ensaios com sacarose pura que comprovaram que para o meio estudado a integração era a etapa mais lenta e, portanto, aquela limitante, sendo que Mathlouthi & Genotelle (1997) demonstraram que a etapa de dissociação da água de hidratação para a incorporação superficial é uma etapa limitante, sendo que a viscosidade do meio e transferência de massa não apresentaram influência relevante na velocidade de crescimento. A limitação imposta pela etapa de integração do cristal explica por que a cinética de cristalização tem similaridades com equacionamento de reações catalisadas superficiais.

A velocidade de crescimento dos cristais pode ser apresentada na forma da velocidade de crescimento linear dos cristais (G), em m/h. Este valor pode depender de fatores como a supersaturação, teor de pureza do meio, o tamanho dos cristais, velocidade de agitação e temperatura. Para a cristalização industrial da sacarose, no entanto, é aplicável lançar mão da simplificação de que G não é função do tamanho característico dos cristais (L), nem da agitação do meio, sendo comumente representado na literatura pela Equação 15 (Chorão, 1995) a qual depende da supersaturação (σ), teor de pureza do meio, relação entre o volume de cristas e volume da solução (V_{cr}/V) e de uma constante de crescimento K_g . Para produção de açúcar branco (soluções de alto teor de pureza), o valor de K_g recomendado é 887 m/s (Chorão, 1995; Castro et al, 2019) para valores de G em (m/s).

$$G = K_g e^{-\frac{EA}{RT}} (\sigma - 1) e^{-8 \times (1 - \text{pureza})} \left(1 + \frac{2V_{cr}}{V}\right) \quad \text{Eq. 15}$$

Em diversos trabalhos que modelam de forma bem sucedida a cristalização da sacarose (Chorão, 1995, Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001; Love, 2002; Martins, Rocha & Rein, 2005; Castro et al, 2019), assume-se que o crescimento linear se dá numa velocidade média em todas as faces do cristal, desta forma, há uma relação linear entre a velocidade de crescimento linear dos cristais (G) e sua cinética de crescimento ou dissolução mássico (r_c ou r_d em $\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$), apresentada na Equação 16, conforme recentemente demonstrado para cristalização em meios impuros por Schlumbach, Schwenkler & Flöter (2018). Esta equação depende dos fatores de forma k_v e k_a bem como da densidade do sólido (ρ_s):

$$G = \frac{r_c/dk_a}{3k_v\rho_s} \quad \text{Eq. 16}$$

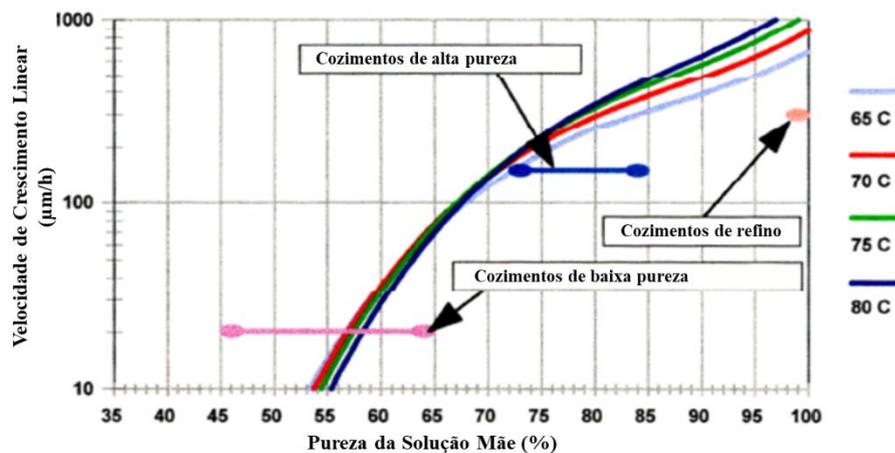
A velocidade de crescimento linear não é única para toda a população de cristais, de modo que se observa que cristais de uma mesma substância submetidos às mesmas condições de supersaturação, temperatura e hidrodinâmica, apresentam velocidade de crescimento diferentes.

Para a modelagem deste fenômeno para a cristalização de sacarose Randolph & White (1977) propõem a adoção de uma velocidade de crescimento média, compreendendo que o valor real de G para cada cristal deve variar ao redor desta média, adotando um parâmetro de dispersão da velocidade de crescimento D_g dependente do teor de pureza do meio, da velocidade de crescimento e da constante K_{dg} , conforme apresentado na Equação 17. Esta abordagem é aplicada com resultados positivos nos trabalhos de cristalização em batelada de Chorão (1995) e Castro e colaboradores (2019) com valor de $K_{dg} = 5 \times 10^{-5}$.

$$D_g = K_{dg} (2 \text{ pureza} - 1)G \quad \text{Eq. 17}$$

No trabalho de Castro e colaboradores (2019), são simuladas condições de cristalização em batelada de sacarose em meios de maior e menor teor de pureza (Massa A e B, respectivamente). Neste trabalho o autor aponta que em sua simulação a velocidade de crescimento linear variou entre $1,2 \times 10^{-4}$ m/s para Massa B e $1,5 \times 10^{-4}$ m/h para Massa A. Em Schlumbach, Schwenkler & Flöter (2018), em ensaios de cristalização para refino de sacarose obtida a partir de caldo de beterraba e de cana-de-açúcar, foram mensuradas velocidades de crescimento linear experimental variando entre $1,8 \times 10^{-4}$ m/h e $7,2 \times 10^{-3}$ m/h. A Figura 2.5 foi extraída da dissertação de Love (2002) e apresenta um gráfico comparativo da velocidade de crescimento linear ($\mu\text{m/h}$) montado pelo autor a partir de dados de produção de sacarose na Austrália apresentados nos trabalhos de White & Wright. A partir da análise da Figura 2.5, nota-se que para cristalizações de baixo teor de pureza, como na produção de Massa B, é esperada uma velocidade inferior àquela de cristalizações de alto teor de pureza (Massa A) ou de refino, sendo apresentado um valor para a velocidade de crescimento linear dos cristais de aproximadamente $20 \mu\text{m/h}$, o equivalente a cerca de 2×10^{-5} m/h.

Figura 2.5: Comparativo de Velocidade de Crescimento da Sacarose



Fonte: Adaptado de Love, 2002.

2.1.5. Outros Efeitos: Aglomeração e dissolução

A aglomeração se refere à atração de duas ou mais partículas que se mantêm unidas de forma estável, de modo a formar cristais de formatos irregulares e deslocar a curva de tamanho dos cristais para a direita com seu alargamento, isto porque mantêm-se a massa de sólidos aumentando o tamanho dos cristais, porém reduzindo o número de cristais presente no volume de controle (Jancic & Grootscholten, p. 1-14, 1984).

Para a modelagem da aglomeração, são consideradas as probabilidades de encontro dos cristais e a probabilidade de os cristais permanecerem unidos devido ao surgimento de uma ponte cristalina entre as partículas. Para misturas binárias é comum desprezar a probabilidade de encontro (Chorão, 1995). Em trabalho de observação e modelagem da aglomeração na cristalização de oxalato de cálcio, Hartel & Randolph (1986) colocam que a agregação de duas partículas de tamanho (L_1) e ($L - L_1$) a uma partícula de tamanho (L_2) pode ser escrita como as Equações 18 e 19 em função do kernel de aglomeração/agregação (K) correspondente ao mecanismo de aglomeração que representa o sistema: movimento browniano, difusão laminar ou turbulenta, ou precipitação gravitacional. As possíveis equações para K são apresentadas na Tabela 2.1 (Hartel & Randolph, 1986):

$$B_a = \frac{1}{2} \int_0^L K(L_1, L - L_1) n(L_1, t) n(L - L_1, t) dL_1 \quad \text{Eq. 18}$$

$$D_a = n(L, t) \int_0^\infty K(L_1, L) n(L_1, t) dL_1 \quad \text{Eq. 19}$$

Para a sacarose, os trabalhos de modelagem e simulação de cristalização industrial elaborados tanto para cozedores do tipo batelada (Chorão, 1995; Castro et. al., 2019) quanto para cozedores contínuos (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001; Love, 2002) adotam como premissa que os efeitos de agregação de partículas são desprezíveis.

Embora a aglomeração seja um fator importante a ser considerado, ela agrega complexidade ao modelo uma vez que a estratégia comum de resolução do balanço populacional parte da abordagem de momentos de distribuição, que se vale da variação linear de tamanho dos cristais. Como a resolução das equações de aglomeração se dá em base volumétrica, ao adicionar este fator, o modelo ganha muita complexidade e pode perder a possibilidade de solução analítica, a depender das hipóteses simplificadoras adotadas (Chorão, 1995).

Tabela 2.1: Equações de agregação de Kernel

Movimento Browniano	$K(u, v) = \frac{2T}{3\mu} [u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}}][u^{-\frac{1}{3}} + v^{-\frac{1}{3}}]$
Cisalhamento Laminar	$K(u, v) = \frac{4}{3} Sh [u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}}]^3$
Difusão Turbulenta	$K(u, v) = k_1 U [u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}}]^3$
Inércia turbulenta	$K(u, v) = 0,2 \frac{\rho \epsilon^{\frac{3}{4}}}{\rho \nu^{\frac{4}{5}}} \times E_i \left(u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}} \right)^2 \left(u^{\frac{2}{3}} - v^{\frac{2}{3}} \right)$
Sedimentação gravitacional (L < 50 µm)	$K(u, v) = C_A E_i \left(u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}} \right)^2 \left(u^{\frac{2}{3}} - v^{\frac{2}{3}} \right)$
Sedimentação gravitacional (L > 50 µm)	$K(u, v) = C_A E_i \left(u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}} \right)^2 \left(u^{\frac{1}{3}} - v^{\frac{1}{3}} \right)$
Formulação semiempírica	$K(u, v) = C_A E_i (v)^2 / (u + v)$

Fonte: Adaptado de Hartel & Randolph, 1986

Em seu trabalho, Chorão (1995) parte os estudos aplicando uma modelagem contínua assumindo aglomeração desprezível, porém os altos desvios (em especial no coeficiente de variação) o fazem revisar o modelo proposto, assumindo a sua discretização para incluir a aglomeração.

Por outro lado, as simulações de cozedores contínuos parecem ter sucesso em assumir a hipótese simplificadora de que a aglomeração seria desprezível, sendo capaz de estimar a distribuição granulométrica usando modelos menos refinados (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001; Love, 2002). Para o presente trabalho, análises de fotografias dos cristais presentes na literatura e fotografias de cada câmara do cozedor contínuo horizontal de tubos verticais foram usadas para embasar a decisão de não incluir a aglomeração nos modelos propostos.

A dissolução pode se tratar do processo inverso ao crescimento, quando a concentração local da solução é inferior àquela de saturação para aquelas condições de temperatura e teor de pureza, havendo a redução do tamanho dos cristais. Quando os cristais de pequenas dimensões são dissolvidos novamente à solução e desaparecem, a dissolução atua como o inverso da nucleação, auxiliando na remoção de finos. (Jancic & Grootscholten, p. 1-14,1984).

A cinética de dissolução dos cristais é regida pela difusão da sacarose da superfície do cristal de volta para o seio da solução, sendo modelada conforme as Equações 20 a 24 (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001):

$$r_d = k_d (C_{sac}^{sat*} - C_{sac}) \quad \text{Eq. 20}$$

$$k_d = \frac{Sh D}{AM} \quad \text{Eq. 21}$$

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 22}$$

$$Re = \frac{u \times AM \rho_{sol}}{\eta_{sol}} \quad \text{Eq. 23}$$

$$Sc = \frac{\eta_{sol}}{\rho_{sol} D} \quad \text{Eq. 24}$$

Os valores de viscosidade da solução (η_{sol} em Pa.s), velocidade relativa das partículas (u em m/s), porosidade (ε) e difusividade (D) da sacarose na solução (m²/s) são calculados em Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001) através das Equações 25 a 28, respectivamente:

$$\eta_{sol} = \exp\left(22,46\beta - 0,114 + \frac{30-T}{91+T} (1,1 + 41,3\beta^{1,25} (0,85 + 0,15Pureza))\right) \quad \text{Eq. 25}$$

$$\text{Onde: } \beta = \frac{(brix (0,915+(1-0,915)pureza))}{19} - 1800(brix (0,915 + (1 - 0,915)pureza))$$

$$u = \left(\frac{(0,065 (\rho_{cris} - \rho_{sol}) g AM^2)}{\eta_{sol}}\right) \varepsilon^{5,1} \quad \text{Eq. 26}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{y/\rho_{cris}}{\frac{y}{\rho_{cris}} + \frac{1-y}{\rho_{mas}}} \quad \text{Eq. 27}$$

$$D = 1,665 \times \frac{10^{-15}(T+273)}{\eta_{sol}} \quad \text{Eq. 28}$$

2.1.6. Momentos de Distribuição

A equação de balanço populacional anteriormente apresentada (Equação 12) pode ser reescrita na Equação 29 para o sistema de cristalização contínua de sacarose, assumindo as seguintes hipóteses como verdadeiras:

- Regime estacionário
- Mistura perfeita
- A velocidade de crescimento (G) independe do tamanho do cristal (L)
- Há uma dispersão (Dg) da velocidade de crescimento linear de cristais ao redor de uma média.

Portanto:

$$G \frac{dn}{dL} - Dg \frac{dn^2}{d^2L} + \sum_k \frac{v_k n_k}{V} = 0 \quad \text{Eq. 29}$$

O balanço populacional, portanto, é uma equação diferencial parcial e por esta razão sua resolução analítica não é simples, de modo que em geral são aplicados os momentos de distribuição (μ_j), definidos como:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} n L^j dL \quad \text{Eq. 30}$$

Desta forma, a partir da inserção do conceito de momento de distribuição à Equação 29, o balanço populacional pode ser reescrito como a Equação 31 para “j” inteiro representando o índice do momento de distribuição a ser calculado e “k” como índice da corrente de entrada (k-1) ou de saída (k):

$$(j G \mu_{j-1,k} + B^0 (L_0)^j) + (j(j-1)D_g \mu_{j-2,k}) + \frac{F_{k-1}\mu_{j,k-1}}{m_{k-1}} - \frac{F_k\mu_{j,k}}{m_k} = 0 \quad \text{Eq. 31}$$

Os momentos de distribuição μ_0 e μ_1 se traduzem no número total de cristais e comprimento total dos cristais, respectivamente. Embora os demais momentos de distribuição por si só não tenham um significado físico estando relacionados à massa e volume dos cristais, eles são usados para o cálculo de algumas propriedades como o tamanho médio mássico dos cristais (AM) e o coeficiente de variação da distribuição granulométrica (CV):

$$AM = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad \text{Eq. 32}$$

$$CV = \left(\left(\frac{\mu_3 \mu_5}{(\mu_4)^2} \right) - 1 \right)^{0,5} \quad \text{Eq. 33}$$

2.2. Processo Tradicional de Cristalização Industrial de Sacarose

O processo de fabricação do açúcar no Brasil varia de usina a usina, porém, suas etapas principais são semelhantes. As etapas descritas a seguir se aproveitam dos conceitos apresentados na literatura (Hugot, 1986, Chorão, 1995, Love, 2002) misturados à experiência adquirida em empresas do setor sucroenergético.

Para este trabalho, define-se como “cozedor” o equipamento em que se dá a cristalização da sacarose a partir da evaporação da solução submetida a vácuo. Algumas usinas costumam chamar estes equipamentos também de “tachos” ou “vácuos” e tratam-se de equipamentos em batelada alimentada ou contínuos. Já os cristalizadores são equipamentos de cristalização da massa por resfriamento. Também é importante determinar os seguintes termos que devem ser aplicados neste trabalho:

- Cozimento: denominação dada ao processo de cristalização por evaporação
- Brix: porcentagem, em massa, de sólidos solúveis na solução analisada. O brix é determinado através de um refratômetro digital com correção automática de temperatura, segundo procedimento padronizado descrito em Oliveira (2013).
- Pol: porcentagem, em massa, de sacarose aparente na solução analisada. A Pol é uma medida indireta determinada usando um sacarímetro. Para esta medida

utiliza-se como clarificante uma mistura à base de alumínio, conforme procedimento padronizado no setor e descrito em Oliveira (2013).

- Pureza: porcentagem mássica de sacarose aparente dividida pela concentração mássica de sólidos solúveis totais.
- Massa: mistura dos cristais de sacarose em meio à solução que os deram origem. A massa pode ser denominada Massa A ou Massa B a depender da sua origem e teor de pureza.
- Mel: solução de sacarose após cristalização, removido da massa através do processo de centrifugação. Também pode ser conhecido como Melaço.
- Xarope: caldo de cana evaporado que alimenta a fábrica de açúcar com composição próxima à saturação.
- Semente: açúcar finamente moído em meio a etanol anidro.

A produção de açúcar tradicionalmente se inicia com a etapa conhecida no meio industrial como a “granagem”. Nesta etapa, uma solução rica em sacarose é evaporada em um cozedor batelada até atingir a concentração de zona metaestável, entre 80% e 85% de fração mássica de sólidos solúveis. Neste momento, realiza-se uma nucleação secundária a partir da adição da “semente” a este meio supersaturado. A “semente” são cristais de sacarose finamente moídos, com tamanho médio de 5 a 10 μm , misturados a etanol anidro para facilitar sua dispersão no meio. Após a adição da semente, em geral alimenta-se água ao equipamento por alguns minutos, em uma taxa compensatória à taxa de evaporação, para promover a distribuição dos cristais da semente dentro do equipamento.

Terminada a granagem, os cristais passam por etapas de predominante crescimento com adição de caldo de cana-de-açúcar evaporado (xarope) ou melaço (mel) e simultânea evaporação da água presente no meio, de modo a manter a mistura em concentração de 1,1 a 1,40 vezes a concentração de saturação da sacarose no meio, mantendo a cristalização na zona metaestável, conforme apresentada na Figura 2.2.

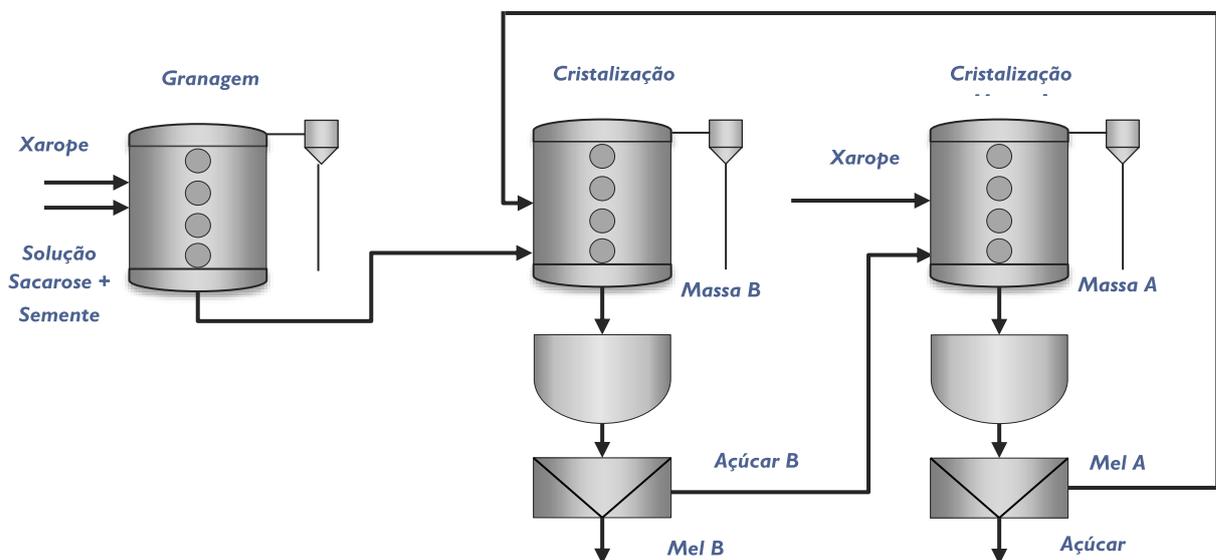
Espera-se que em uma cristalização bem controlada a zona lábil não seja atingida e, portanto, não haja a nucleação espontânea que comprometeria a granulometria do produto. Assim, o principal mecanismo de cristalização industrial da sacarose é o crescimento (Van Hook, 1944), de modo que a sacarose presente na solução difunde para a superfície dos cristais existentes no meio, libera a água na qual está ligada e se liga à sacarose do cristal, liberando calor e ampliando a granulometria dos cristais existentes.

Para que o processo seja economicamente viável, é preciso garantir que ao menos cerca de 70% da sacarose que entrou na fábrica de açúcar foi retida através da cristalização, restando um mel mais impuro que é destinado à produção de etanol. Para tanto, é comum que as primeiras etapas de crescimento dos cristais aconteçam com a alimentação de materiais menos ricos em sacarose, buscando esgotá-los, enquanto as etapas finais são realizadas com o xarope, cujo teor de pureza é mais alto.

Assim, conforme apresentado na Figura 2.6, o Mel A (mel da separação do açúcar final) com cerca de 72 a 78% de teor de pureza (teor de sacarose aparente dividido por sólidos totais), é usado para cristalizar uma massa menos pura e com cristais menores, chamada de Massa B. A Massa B, quando centrifugada, se separa no Mel B e nos cristais, que são conhecidos como Açúcar B ou Magma B. O Magma B segue para outro cozedor, onde os cristais devem crescer com a alimentação e evaporação do xarope até atingir o tamanho adequado dos cristais. Ao final deste processo, a Massa A é centrifugada separando-se em Açúcar e Mel A. O açúcar passará ainda por etapas de secagem, enquanto o Mel A é aproveitado na produção da Massa B.

Para algumas usinas brasileiras, o Mel B que havia sido separado da Massa B é um material esgotado com teor de pureza entre 55 e 60% que é enviado para a produção de etanol. No entanto, para uma maior recuperação, algumas unidades produtoras adicionam outra etapa de cristalização, chamada de massa C, com o objetivo de enviar o mel esgotado com a menor teor de pureza possível em sacarose.

Figura 2.6: Esquema de Esgotamento de Massas



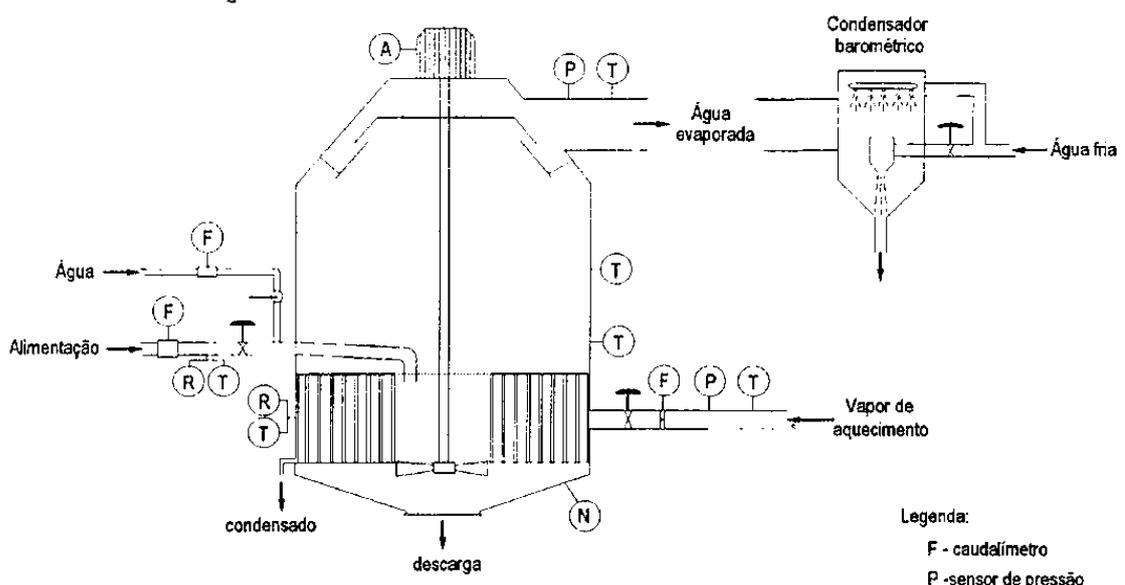
Fonte: Acervo Pessoal.

Para atingir o desenvolvimento granulométrico esperado para cada massa, é trabalhado o tempo de residência nos equipamentos. Nos processos de cristalização em bateladas, o tempo de cristalização de cada massa é controlado através do número de cortes. Assim, ao preencher o volume do cozedor na batelada alimentada, parte do material é alimentada a outro equipamento vazio e se segue o processo de alimentação e evaporação da solução. A este processo de transferência da Massa para aumento do tempo de residência e maior desenvolvimento dos cristais, é denominado “corte”.

Conforme mencionado anteriormente, o processo de cristalização da sacarose por evaporação tradicionalmente se dá em cozedores do tipo batelada alimentada, equipamentos de evaporação similares a evaporadores de calandras, operados a vácuo com alimentação contínua de material rico em sacarose (xarope ou mel) a ser cristalizado, com construção similar àquela apresentada na Figura 2.7.

Devido à sua simplicidade, estes cozedores conservam a vantagem de serem robustos e necessitarem para sua operação de um baixo nível de automação, o que explica sua tradicional aplicação, haja vista que nos primórdios da indústria açucareira, todo o processo de cristalização do açúcar era manual, sendo desenvolvido a partir da amostragem da massa e experiência do operador para a tomada de decisão, para o processo batelada seriam suficientes as medições de pressão e temperatura para controle da cristalização.

Figura 2.7: Esquema de Cozedor Batelada Alimentada



Fonte: CHORÃO, 1995.

Os cozedores do tipo batelada também garantem maior flexibilidade da fábrica, pela possibilidade de serem usados em múltiplos propósitos (granagem, cristalização de Massa A, B ou C) e adicionam a possibilidade de higienização constante dos equipamentos para os produtores de produto alimentício. No entanto, embora a operação em batelada tenha suas vantagens, ela também acarreta problemas de produção e qualidade tais quais:

- Necessidade de realização de manobras e tomadas de decisão do operador, requerendo maior empenho operacional.
- Maior variabilidade das características granulométricas entre bateladas.
- Dificuldade em gerenciar os tempos de cristalização dos diversos cozedores, acarretando ociosidade de equipamentos ou descarga simultânea de mais cozedores do que a capacidade de centrifugação permitiria.
- Dificuldade de ganho de escala do equipamento devido às características de transferência de massa e energia.

2.3. Cozedores Contínuos

Considerando as dificuldades apontadas no item anterior quanto à operação dos cozedores convencionais, a cristalização batelada passou, a dar lugar ao processo estacionário em cozedores contínuos (Love, 2002). Embora o primeiro CVP comercial tenha sido instalado na África do Sul em 1976, há patentes registradas deste processo desde a década de 1930, demonstrando a longa trajetória necessária ao desenvolvimento da tecnologia (Love, 2002).

O primeiro cozedor contínuo foi instalado para produção de Massa C na unidade de Maidstone da companhia sul-africana Tongaat Hulett Sugar (THS). O equipamento contava com design da Fives-Cail Babcock de calandras com tubos horizontais e, embora demonstrasse o potencial da operação estacionária, autores relatam uma performance inferior às expectativas devido a dificuldades de transferência de calor e fluidodinâmica (Love, 2002, Rein, 1986).

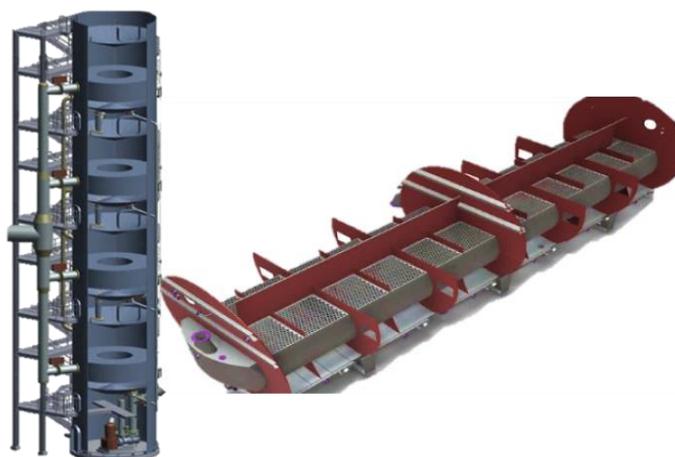
Estudos e tentativas posteriores da Tongat Hulett Sugar em adaptação de cozedores do tipo batelada alimentada para contínuos, demonstraram que a utilização de tubos verticais melhorava as características de transferência de calor, enquanto modificações na distribuição da massa acarretaram melhorias na fluidodinâmica do equipamento (Love, 2002, Rein, 1986).

Uma vez comprovada a operação dos CVPs para produção de materiais de baixo teor de pureza (Massas B e C), os esforços foram feitos em testar a aplicação da tecnologia para a produção de açúcar final, sendo que desta vez o desafio a ser vencido foi a alta taxa de incrustação (Love, 2002, Rein,1990).

Ao longo das décadas subsequentes, novos desafios foram superados: os trabalhos do final de 1980 e início dos anos de 1990, além de apresentarem os estudos realizados para os avanços em transferência de calor, massa e aplicação de materiais de alto teor de pureza, também demonstram os primeiros estudos de simulação do equipamento (Hoekstra, 1985) em estado estacionário e a busca por desenvolvimento de estratégias de controle e automação, aplicando medições indiretas de concentração de sólidos em solução através da elevação do ponto de ebulição, condutividade e radiofrequência (Love, 2002).

Fornecedoras de equipamentos para o setor sucroenergético passaram, a partir de meados dos anos 2000 a publicar também trabalhos relatando o aprimoramento de seus respectivos modelos. Nestas publicações são apresentados resultados de performance dos equipamentos estudados (BMA, 2005, Moor & Hulley, 2012, Bosch, 2016).

Figura 2.8: Exemplos de Cozedores Contínuos



Fonte: Adaptado de BMA, 2005 e Moor & Hulley, 2012.

Os CVPs atualmente comercializados prometem maior padronização do processo, redução de consumo de utilidades (água e vapor), facilidade de operação, bem como uma melhor transferência de calor e de massa (BMA, 2005, Bosch, 2016, Procknor, 2019). Devido a estas vantagens, estes equipamentos vêm ganhando o mercado brasileiro, sendo que de acordo com a empresa de projetos revendedora da fabricante Fives, atualmente há mais de cinquenta CVPs instalados no país (Procknor, 2019).

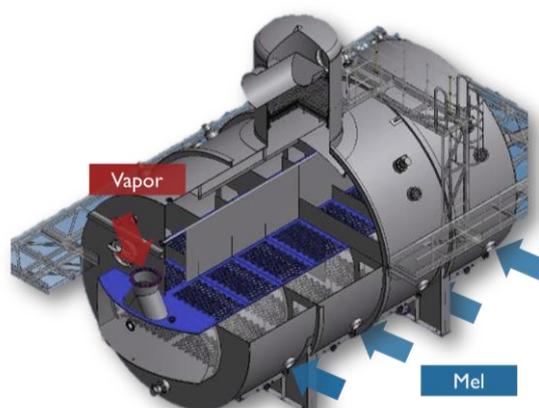
Os modelos e tecnologias dos cozedores contínuos variam conforme o fabricante. Há disponíveis no mercado os equipamentos horizontais de múltiplos compartimentos, como das fabricantes Bosch, Fives-Cail Babcock (FCB) e SRI – Sugar Research Institute, os quais contam com um sistema de aquecimento na forma de calandra com feixes de tubos horizontais ou verticais, sendo que sua principal característica é a aproximação a um modelo plug-flow a partir de inserção de diversos estágios de equilíbrio ordenados com agitação por convecção natural (Rein, 1996, Moor & Hulley, 2012, Bosch, 2016). Outro popular formato de equipamento disponível no mercado são os cozedores verticais, que assim como os horizontais também são compostos por uma série de estágios de equilíbrio ordenado. Os cozedores verticais são comercialmente defendidos pela alemã BMA e utilizam agitadores para garantir as propriedades de troca de calor e transferência de massa esperadas (BMA, 2005).

Embora haja no mercado mundial outras tecnologias disponíveis (Rein, 1996, Love, 2002), no Brasil os modelos de múltiplos estágios são os mais populares no setor sucroenergético. Estes modelos se aproximam do modelo de fluxo pistonado e por esta razão garantem melhor aproveitamento do volume do equipamento e maior padronização dos cristais (MOOR, 2007).

2.4. Cozedor Contínuo Horizontal de Tubos Verticais e 12 Estágios

A tecnologia do cozedor contínuo horizontal de tubos verticais instalado nas usinas da São Martinho S. A. no interior de São Paulo é fornecida pela empresa sul-africana Bosch. O equipamento estudado neste trabalho trata-se de um cozedor contínuo horizontal de alta capacidade com doze estágios e tubos verticais, com duas alimentações de vapor, conforme ilustrado na Figura 1.2 e Figura 2.9.

Figura 2.9: Esquema de um cozedor contínuo horizontal de tubos verticais



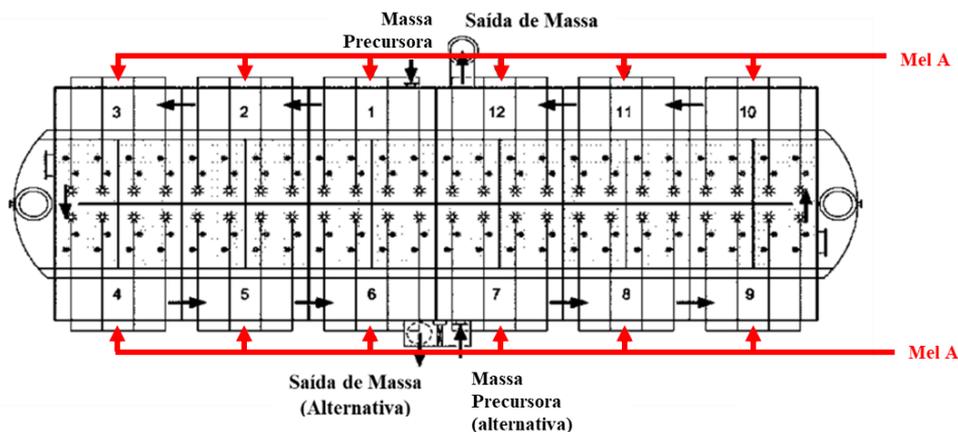
Fonte: Adaptado de Bosch, 2016.

Este equipamento opera com alimentação de Mel A e de uma massa precursora cristalizada na “granagem” porém ainda não completamente desenvolvida, para a produção de Massa B. É comum que a massa precursora seja uma Massa B depois de um ou dois cortes. Desta forma, para a operação deste CVP, sempre é necessária a preparação da massa precursora em um cozedor de batelada alimentada.

A alimentação da massa precursora se dá na primeira câmara e em todas as 12 câmaras há transmissores de brix microprocessado SD-3000/AL (fabricante DLG) que são usados em malha fechada para controlar a alimentação de Mel A, mantendo uma curva pré-determinada pela operação. A alimentação de massa precursora é regida por um fator com base na alimentação total de mel do equipamento, conforme apresentado na Figura 2.10.

O transmissor de brix SD-3000 é um transmissor de sinais proporcionais ao brix (proporção de sólidos solúveis por massa se solução) usando tecnologia de rádio frequência e sendo desenvolvido especificamente para aplicações em processos de fabricação de açúcar. Uma vez que os cozedores contínuos não possuem etapa de vaporização frequente, os modelos de transmissores instalados nestes equipamentos contam com a função “auto limpante” (AL) que consiste na instalação de injeção programável de água no sensor para evitar o acúmulo de massa no receptor, que fica submerso no meio (DLG AUTOMAÇÃO, 2017).

Figura 2.10: Sistema de alimentação de méis do CVP Bosch

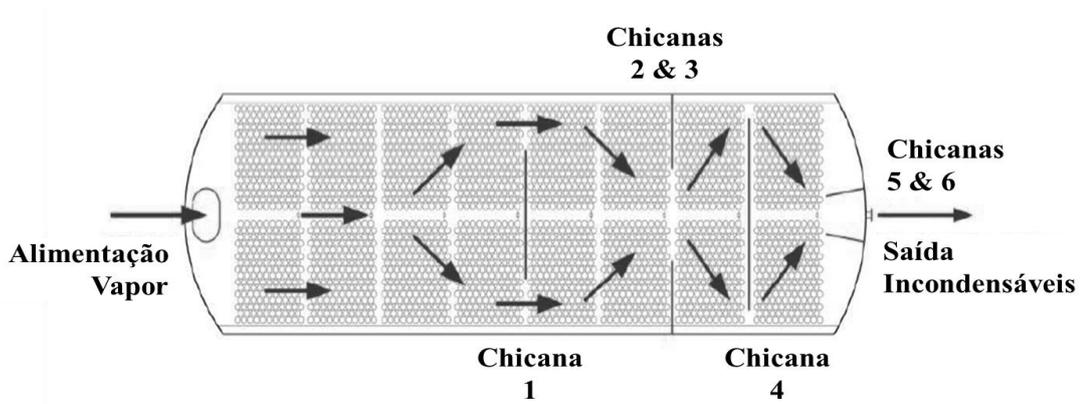


Fonte: Adaptado de Moor & Hulley, 2012.

Quanto ao vapor, neste equipamento é utilizado vapor vegetal V2 (vindo da primeira caixa de evaporação), suplementado com vapor V1 (vindo dos pré evaporadores). O equipamento é submetido a vácuo de 22 a 25 inHg, ou seja, uma pressão absoluta de vácuo entre 0,75 a 0,85bar. A pressão é atingida e controlada através de sistema de condensador barométrico com bomba a vácuo para retirada dos incondensáveis. A distribuição do vapor é

apresentada na Figura 2.11, demonstrando a aplicação de chicanas para garantir uma distribuição uniforme do calor e a prevenção de zonas mortas.

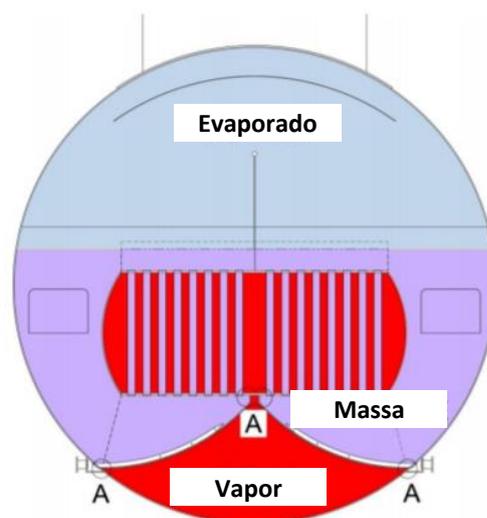
Figura 2.11: Distribuição do vapor do CVP Bosch



Fonte: Moor & Hulley, 2012.

A Figura 2.12 a seguir ilustra um corte na seção circular do CVP, possibilitando a visualização esquemática de duas câmaras do equipamento. Conforme ilustrado na Figura 2.12, em cada uma das câmaras, o mel ou xarope é alimentado ao fundo do equipamento através de um sistema de distribuição demarcado pela letra "A". Devido à sua geometria, o distribuidor de alimentação de cada câmara garante a boa mistura do Mel Alimentado com a massa presente no fundo do equipamento, reduzindo a ocorrência de zonas mortas e aproximando à condição de mistura perfeita.

Figura 2.12: Perfil do Projeto de CVPs Gigantes (200 a 300 m³) patenteado Bosch



Fonte: Adaptado de Moor & Hulley, 2012.

O vapor distribuído abaixo da calandra aquece a massa, reduzindo a sua densidade e iniciando a sua evaporação, o que facilita a circulação natural (Moor, 2007). A massa em ebulição sobe através do conjunto de tubos verticais trocando calor e liberando o vapor, o que garante as condições de supersaturação adequadas para o crescimento dos cristais. Ao atingir a parte superior do feixe de tubos, o vapor é despreendido e a massa segue para a câmara seguinte pela diferença de nível. A retirada da última câmara através da sucção de uma bomba de deslocamento positivo proporciona toda a movimentação da massa entre as câmaras. A alimentação de massa precursora é dada como um fator em função do mel total dosado.

De acordo com a publicação de Moor (2007), cozedores contínuos de múltiplos estágios bem projetados são capazes de se aproximar a equipamentos de fluxo pistonado, sendo que em seu artigo é demonstrado que um CVP horizontal de tubos verticais da Bosch de 8 câmaras possui um perfil de tempo de residência que se assemelha ao de 18 tanques em série (Moor, 2007). Em outra publicação anos depois, são apresentadas as modificações necessárias para construção de CVPs gigantes com até 300 m³ para garantir que o comportamento semelhante ao fluxo pistonado fosse mantido (Moor & Hulley, 2012).

Para este trabalho, serão avaliadas duas possíveis modelagens para o cozedor contínuo horizontal de tubos verticais da São Martinho. No primeiro modelo, com base nos trabalhos anteriores de modelagem de cozedores contínuos para Massa A (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002), os balanços devem ser construídos compreendendo o CVP como 12 tanques de mistura perfeita em série. Já no segundo modelo, inspirado nas constatações de que o cozedor contínuo da Bosch busca se aproximar a um equipamento de fluxo pistonado (Moor, 2007), o CVP será equacionado como um tubo de fluxo pistonado com 12 entradas de mel e 12 saídas de vapor igualmente distribuídas ao longo do volume do equipamento.

2.5. Modelagem do Cozedor Contínuo

Os esforços para modelagem de cozedores contínuos se iniciaram em meados dos anos 1980 (Hoekstra, 1985), porém foi somente por volta dos anos 2000 que as pesquisas nesta área se popularizaram e avançaram. Assim, surgiram pesquisas visando à simulação dinâmica e estacionária de cozedores de múltiplos estágios operando para Massa A (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002).

Comparando os trabalhos de simulação ao longo dos anos, fica evidente o avanço dos recursos computacionais e teóricos para modelagem do cozedor contínuo, bem como a importância da instrumentação para coleta de dados que possibilite o ajuste e validação de modelos. Para a correta simulação de um cristalizador, faz-se necessário o adequado

conhecimento dos perfis de supersaturação e como eles afetam a cinética da cristalização e o crescimento populacional. Em um meio impuro como o caldo de cana-de-açúcar, os desafios para adequada modelagem desta cinética se tornam maiores (Love, 2002).

Para a resolução dos balanços de massa, energia e populacional, pode-se optar pela divisão das equações cinéticas de acordo com a supersaturação para abarcar os efeitos de crescimento, nucleação e dissolução (Chorão, 1995, Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001):

- Para $\sigma < 1$: Efeito de dissolução (rd);
- Para $\sigma \geq 1$: Efeito de crescimento (rc);
- Para $\sigma > \sigma_{\text{limite}}$: Efeito de nucleação ($B_0 \neq 0$).

Assim, a velocidade de crescimento linear dos cristais (G) é função da taxa de crescimento dos cristais (rc) quando a supersaturação é superior a 1 (Chorão, 1995). Quando a supersaturação exceder o valor preestabelecido da zona lábil, como por exemplo, 1,4, a nucleação também seria representada no balanço populacional, sendo considerada irrelevante nos demais casos (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001).

Como em geral o efeito dominante para o balanço populacional dos cristais de sacarose em processos de cristalização industrial com adição de semente é o crescimento, alguns trabalhos propõem a resolução do balanço populacional ajustando as velocidades de crescimento e nucleação, sendo que o balanço de massa é um resultado dependente das variáveis ajustadas para o balanço populacional (Love, 2002).

A resolução do balanço populacional em todos os trabalhos avaliados (Hoekstra, 1985, Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002) se dá através da abordagem dos momentos, a qual visa a simplificação matemática das equações diferenciais parciais resultantes do balanço populacional. Quanto à modelagem do balanço de massa, os trabalhos avaliados (Hoekstra, 1985, Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002) aplicaram a premissa de que o cozedor contínuo multiestágios poderia ser simulado como uma série de cristalizadores de mistura perfeita, sendo que esta afirmação foi comprovada em algumas publicações (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Moor, 2007).

Conforme discutido anteriormente, cozedores contínuos de múltiplos estágios são projetados de modo a se aproximarem do desempenho de equipamentos de fluxo pistonado, de modo que algumas referências demonstraram que o número de tanques em série do CVP é inclusive superior ao número de câmaras em série (Moor, 2007, Rein et al., 1985). Desta forma, embora não se tenha encontrado trabalhos que modelem o cozedor contínuo como um “*plug flow*”, há indícios de que esta também pode ser uma modelagem possível.

3. METODOLOGIA APLICADA

3.1. Coleta e Análise de Dados Industriais

Os valores alimentados nos modelos propostos, para realização de seus ajustes de variáveis e para sua posterior validação, são importantes para uma correta simulação e consequentemente para sugestões de melhoria que se traduzam em ganhos reais para o setor sucroenergético brasileiro. Sendo assim, para a realização deste trabalho, dados de duas safras, identificadas como Safra 1 e Safra 2, de um cozedor contínuo idêntico ao estudado foram cedidos pelas agroindústrias da São Martinho S.A.

As duas safras foram escolhidas por serem safras subsequentes que se deram após uma reestruturação agroindustrial da usina, possibilitando maior capacidade produtiva. As duas safras foram açucareiras, ou seja, privilegiaram a máxima produção possível de açúcar, de modo que o cozedor contínuo operou a maior parte do tempo em condição próxima à máxima capacidade. Informações comparativas entre as Safras 1 e 2 fornecidas através de relatórios de sustentabilidade do grupo São Martinho S. A. são apresentadas na Tabela 3.1. Por questões de sigilo, os valores desta tabela foram normalizados de modo que a Safra 1, que antecedeu a Safra 2, é a referência (valor 100%).

Tabela 3.1: Comparativo normalizado entre Safra 1 e Safra 2 para a São Martinho S.A.

	Safra 1	Safra 2
Moagem Total Cana	100%	115%
Produção Total Açúcar	100%	108%
ATR (Açúcar total recuperável) Médio	100%	108%

Fonte: Acervo Pessoal

A comparação entre as duas safras escolhidas demonstra que a Safra 2 apresentou moagem 15% superior com ATR (açúcar total recuperável) médio 8% acima da referência, a Safra 1. Embora a moagem tenha sido 15% maior que aquela do ano anterior, a produção de açúcar na Safra 2 foi 8% maior. Estes dados evidenciam que a capacidade produtiva de açúcar estava tomada tanto na Safra 1 quanto na Safra 2 e, desta forma, o aumento de produção de açúcar se deu por melhor qualidade da matéria-prima e não por maior desvio de caldo para a fábrica de açúcar. A Safra 2 foi mais alcooleira quando comparada à Safra 1, uma vez que o acréscimo de moagem converteu-se em produção de etanol.

Para a análise e simulação do cozedor contínuo, as informações de entrada escolhidas se basearam naquelas que de fato são mensuradas em uma unidade produtiva, de modo a

privilegiar a utilização deste simulador nas decisões cotidianas de uma usina. As informações usadas para a elaboração deste trabalho são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Conjunto de dados e informações cedidas pela São Martinho S.A.

Valores fixos de referência
Porcentagem cristais massa precursora = 15%
Brix massa precursora = 83%
Temperatura do Mel = 70°C
Brix do Mel = 66%
Nível CVP = 74%
Médias Diárias
Brix câmara a câmara (12 câmaras)
Vazão de massa precursora
Pressão de vapor (lado A e lado B)
Vazão de vapor (lado A e lado B)
Pressão do CVP (lado A e lado B)
Pureza do Mel A
Pureza do Mel B

Fonte: Acervo Pessoal

O conjunto de dados de “Valores Fixos de Referência” são valores que não são medidos na rotina industrial e que, portanto, devem ser assumidos como fixos de acordo com referência de operação, dados de projeto e acompanhamentos menos frequentes realizados pela empresa. Já as “Médias Diárias – Safras” contemplam um conjunto de dados de duas safras distintas condensados em suas médias diárias.

As análises de brix e teor de pureza são de responsabilidade do Laboratório Central da Usina São Martinho S.A. A análise de brix, que expressa a porcentagem mássica de sólidos solúveis em solução, é realizada aplicando procedimento padronizado de dissolução e avaliação usando refratômetro com correção de temperatura conforme descrito em Oliveira (2013).

O teor de pureza determina a porcentagem mássica de sacarose aparente entre os sólidos solúveis e é dada pela razão entre o Pol dividido pelo brix. Para tanto, analisa-se o Pol da amostra, que identifica a fração mássica de sacarose aparente, através de procedimento que inclui a clarificação da amostra usando mistura à base de alumínio e a medição da pol usando sacarímetro conforme também descrito por Oliveira (2013).

Os valores de brix câmara a câmara, nível do CVP, vazão de massa precursora, pressão de vapor e pressão do CVP são captados do sistema de supervisor do equipamento instalado, sendo historiados através de software comercial usado pela São Martinho S.A., passando por algumas regras de compressão e aquisição especificadas pela própria empresa. Uma vez que

trabalham-se com dados de médias diárias, as variações devido à forma de aquisição dos dados não têm impacto relevante sobre a análise deste estudo.

Os valores de teor de pureza do Mel A e Mel B são resultados analíticos de análises realizadas três vezes ao dia. Estes dados são armazenados usando o software comercial fornecido pela SAP SE, de modo a serem recuperáveis.

Os dados cedidos pela São Martinho S.A. são sigilosos e por esta razão não deverão ser publicados neste trabalho. Para sua utilização, os dados brutos passaram por um filtro com a finalidade de excluir paradas, partidas, valores inconsistentes e operações anormais do equipamento, permitindo a análise do cozedor contínuo em regime permanente. Para a realização deste filtro, contou-se com a experiência dos profissionais da Unidade de Pradópolis, definindo valores comuns de operação que identificassem a operação normal do CVP, conforme apresentado na Tabela 3.3 a seguir:

Tabela 3.3: Filtros aplicados aos dados cedidos pela São Martinho S.A.

Filtro dos dados		
	Mín	Máx
Brix câmara a câmara	80%	95%
Brix câmara 12	89,5%	95%
Pressão do Vapor (psig)	0,005	-
Vazão de Vapor (t/h)	10	-
Pressão do CVP (inHg)	22	25

Fonte: Acervo Pessoal

Um conjunto de 368 dados foram cedidos a princípio, sendo metade deles relacionados à Safra 1 e a outra metade relacionado à Safra 2, sendo coletadas médias diárias de maio a outubro de dois anos consecutivos. Os dados foram filtrados de modo que restaram 33 médias diárias da Safra 1 e 113 médias diárias da Safra 2.

A maior parte das médias diárias filtradas na Safra 1 foram desconsideradas devido a uma possível dificuldade de medição ou de armazenamento de dados, pois observaram-se nos dados desta safra, períodos em que a pressão do vapor alimentada é inferior a 0,005 psig. Como este é um dado importante de entrada para os cálculos, optou-se por excluir os pontos que não se enquadrassem neste padrão, mesmo que isso significasse uma perda considerável de informações.

Dentre os 113 pontos da Safra 2, foram selecionados 50 pontos (através de sorteio usando a função “ALEATORIOENTRE” no Excel) para o ajuste dos modelos propostos neste trabalho,

equivalente a 44% dos pontos da Safra 2. Os demais 63 pontos acrescido de 33 pontos da Safra 1 foram aplicados para a validação da modelagem.

Os 50 pontos selecionados para ajuste se distribuíram ao longo dos meses da Safra 2 conforme demonstrado na Tabela 3.4 a seguir. A partir da Tabela 3.4 é possível notar que há uma presença maior de pontos em maio e julho. A fim de testar a sensibilidade dos parâmetros ajustados para os dois modelos em função dos pontos escolhidos para o ajuste, é apresentado ao final do Capítulo 5 uma análise de sensibilidade dos Modelos 1 e 2 em função das médias diárias escolhidas para este ajuste.

Tabela 3.4: Distribuição do conjunto de pontos aplicado para Ajuste dos Modelos 1 e 2.

	Ajuste	Validação	Safra 2	Proporção para Ajuste
Maio	12	11	23	52%
Junho	8	11	19	42%
Julho	11	11	22	50%
Agosto	7	10	17	41%
Setembro	7	14	21	33%
Outubro	5	6	11	45%
Total	50	63	113	44%

Fonte: Acervo Pessoal.

Para a validação da modelagem e comparação dos dois modelos inicialmente propostos, é comparado o erro absoluto médio e máximo entre o teor de pureza do Mel B experimental e aquela calculada para cada um dos 96 pontos selecionados para a validação.

3.2. Análise de Porcentagem de Cristais

Para a validação da simulação, fez-se necessária a avaliação do crescimento mássico do material cristalizado em cada etapa do equipamento. Desta forma, três análises de porcentagem de cristais foram realizadas em todas as câmaras do cozedor, seguindo a mesma metodologia empregada na Usina São Martinho e descrita em seu plano analítico.

Figura 3.1: Centrífuga Utilizada para Ensaio de Porcentagem de Cristais



Fonte: Acervo Pessoal.

A análise de porcentagem de cristais é comum no setor sucroenergético e, para sua realização, requer a utilização dos seguintes materiais:

- Centrífuga de Bancada
- Béqueres
- Refratômetro
- Balança

A metodologia de medição da porcentagem de cristais consiste basicamente na separação do material sólido do líquido não cristalizado e posterior pesagem dos sólidos. Para sua execução, seguem-se as seguintes etapas:

1. Pesagem do cesto vazio da centrífuga e do recipiente vazio de amostra
2. Amostragem do material - feita pelo operador (cerca de 300 ml de massa)
3. Separação de parte da massa amostrada para medição de brix
4. Pesagem da massa amostrada
5. Mistura da massa amostrada com uma solução saturada de sacarose a fim de tornar a massa mais fluída, facilitando a distribuição de massa dentro da centrífuga batelada do laboratório.

6. Alimentação da mistura a uma centrífuga de bancada operando em cerca de 1500 rpm de rotação.
7. Elevação da rotação para 3500 rpm, centrifugando por cerca de 5 min
8. Lavagem dos cristais com cerca de 50 ml de etanol anidro
9. Pesagem do cesto com os cristais retidos

Ao final da centrifugação seguida da pesagem do cesto com os cristais retidos, uma parte do açúcar do cesto foi recolhido e deixado em condições ambientes para a secagem. Este material posteriormente foi usado em análises de granulometria. Uma dificuldade presente neste ensaio está relacionada à possível perda dos cristais pequenos através da malha da peneira do cesto, bem como a dificuldade de separação completa dos méis devido à sua alta viscosidade, sobrando mel em meio ao material centrifugado retido no cesto.

3.3. Análise de Granulometria

Conforme destacado no subitem anterior, as amostras retiradas do cesto das centrífugas do laboratório durante o ensaio de Porcentagem de Cristais foram secas à temperatura ambiente. Uma das corridas de 12 amostras de açúcar seco foi submetido a análises de granulometria por peneiramento. Estas amostras foram coletadas durante um momento de operação estável do CVP em outubro de 2017. Para realização das análises de granulometria foi usado o conjunto de peneiras da São Martinho S.A. com as aberturas apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Abertura do Conjunto de Peneiras Aplicado no Ensaio de Granulometria

Peneira ABNT	Abertura (mm)	Tamanho Médio (mm)
14	1,40	1,40
16	1,18	1,29
18	1,00	1,09
20	0,85	0,93
25	0,71	0,78
30	0,60	0,66
35	0,50	0,55
40	0,42	0,46
45	0,35	0,39
70	0,21	0,28
Fundo	0,00	0,11

Fonte: Acervo Pessoal.

A realização das análises de granulometria deve subsidiar a discussão comparativa dos resultados de granulometria obtidos através de simulação. No entanto, para analisar os

resultados do ensaio de peneiramento, foi preciso estar atento ao fato de que devido à dificuldade para a remoção dos méis durante a centrifugação em bancada, é comum que haja empedramento dos cristais durante a sua secagem, de modo que o material retido na primeira peneira (abertura 1,40 mm) foi desconsiderado para os cálculos, uma vez que ele era majoritariamente composto de pedras de açúcar. Para as amostras analisadas, em média 10% da massa recolhida era retida na primeira peneira (abertura 1,40 mm), o que deformaria a distribuição granulométrica caso esta massa não fosse desconsiderada.

3.4. Resolução dos Balanços usando Visual Basic for Applications

O Visual Basic for Applications (VBA) é a linguagem de programação dos programas do pacote Microsoft Office, entre eles, o Excel. Por se tratar de uma ferramenta acessível e presente na maior parte das empresas, ela foi escolhida como a plataforma a suportar os cálculos necessários à modelagem do CVP, de modo que ao final deste trabalho, tenha-se como produto um simulador do cozedor contínuo acessível às empresas que utilizam tal tecnologia. Além disso, o VBA trabalha com linguagem de alto nível e plataforma amigável e simples, se valendo da comunicação com Excel, de modo que os dados de entrada podem ser inseridos em uma planilha para serem incluídos na simulação.

Neste trabalho foram testadas duas propostas distintas de modelagem: aplicação de um modelo de tanques de mistura perfeita em série e um modelo de tubos de fluxo pistonado, de modo que as equações auxiliares usadas estão disponíveis ao final do trabalho no Anexo I para consulta e replicação.

Para ambos os modelos propostos, a princípio, é adotada a hipótese simplificadora de que a aglomeração e quebra são desprezíveis. Esta simplificação também é adotada em outros trabalhos de modelagem e simulação de cristalizações contínuos (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002) e sua validade será avaliada ao final do capítulo relativo à Avaliação dos Dados Industriais, através da análise de imagens dos cristais do cozedor contínuo.

Para a avaliação do nível de aglomeração dos cristais, o trabalho publicado por Faria e Colaboradores (2003) foi tomado como base. Nesta publicação, são apresentadas fotografias de cristais de açúcar sobre microscópio demonstrando através de imagens o que seriam cristais sem aglomeração, e com níveis de aglomeração pequena, média e grande.

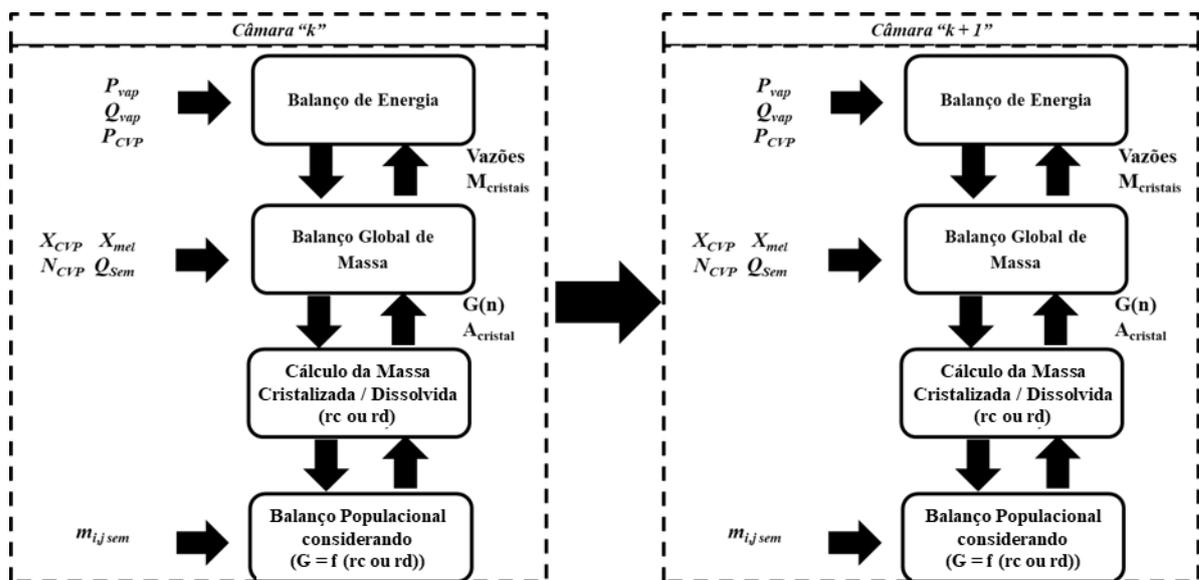
As duas modelagens propostas neste trabalho seguem equações constitutivas semelhantes às aquelas propostas em Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001) para a simulação em regime estacionário de um cozedor contínuo de Massa A. Para estes modelos, os balanços de massa,

de energia e populacional são resolvidos usando um conjunto de equações para estimativa da velocidade de crescimento mássico (r_c), velocidade de dissolução (r_d) e incorporando o fenômeno de nucleação, levando em conta o valor de supersaturação (σ).

Para $\sigma < 1,0$ entende-se que o fenômeno dominante no CVP é a dissolução dos cristais existentes, adotando as Equações 20 a 28 para estimativa da massa de cristais perdida por dissolução. Já para $\sigma \geq 1,0$, o aumento da massa de cristais é predominante, sendo a Equação 06 aplicada para cálculo de cinética de massa cristalizada com adição da Equação 13 para os pontos em que há supersaturação suficiente para surgimento de cristais espontâneos ($\sigma > 1,4$).

Uma vez estimada a velocidade de crescimento mássico (r_c ou r_d), a velocidade de crescimento linear dos cristais (G) pode ser calculada como função da cinética a partir da Equação 16. Desta forma, os balanços de massa, de energia e populacional podem ser resolvidos de forma iterativa para cada uma das câmaras conforme esquema representado na Figura 3.2.

Figura 3.2: Esquema de resolução dos balanços de massa, de energia e populacional.



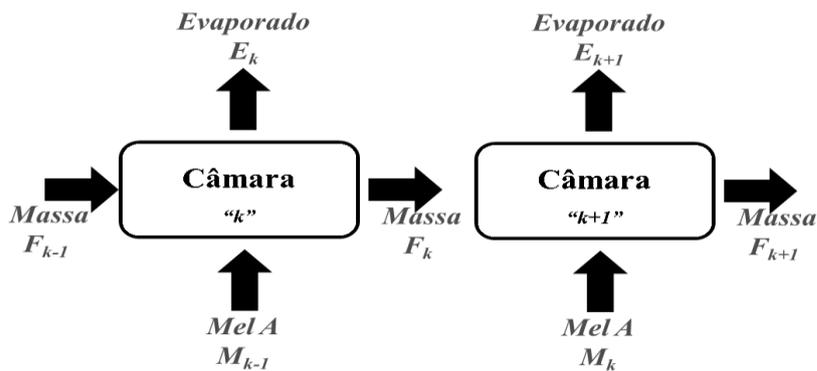
Fonte: Acervo Pessoal.

Para o ajuste dos parâmetros ajustáveis da Equação 06 ("A" e "B"), utilizaram-se 50 pontos aleatoriamente selecionados de operação do CVP industrial na Safra 2. O ajuste de variáveis visou à minimização do erro absoluto médio, associado a um acompanhamento da tendência dos valores estimados versus os dados industriais. Para ajuste das constantes "A" e "B" da Equação 06, assumiu-se valor de " k_c " (constante cinética de cristalização da sacarose em solução pura) como o valor 46,8 (em 100g água/m²/h) levantado a partir das curvas apresentadas em Hook (1944).

3.4.1. Modelo 1: Tanques de Mistura Perfeita:

Assumindo que o cozedor contínuo de múltiplos estágios pode ser modelado como uma série de tanques de mistura perfeita em regime estacionário, o produto da câmara “k-1” pode ser usado como dado de entrada para resolução dos balanços de massa, de energia e populacional da câmara seguinte denominada “k” (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001; Love, 2002). Desta forma, os balanços de cada câmara devem ser resolvidos em sequência como exemplificado na Figura 3.3:

Figura 3.3: Esquema de tanques de mistura perfeita em série



Fonte: Acervo Pessoal.

Para a resolução dos balanços usando VBA foram adotadas algumas hipóteses simplificadoras, sendo elas:

1. Operação em regime estacionário;
2. Cada câmara é um tanque de mistura perfeita;
3. O vapor alimentado de cada lado (A ou B) do equipamento se distribui de acordo com a temperatura de cada câmara, considerando-se um coeficiente global de troca térmica (U) médio para cada lado.
4. Perdas de calor desprezíveis;
5. A velocidade de crescimento (G) independe do tamanho do cristal (L), para um dado grau de supersaturação;
6. Há uma dispersão (Dg) da velocidade de crescimento linear de cristais ao redor de uma média;
7. O efeito de aglomeração e quebra dos cristais dentro do CVP pode ser desprezado;
8. Mistura de três componentes: sacarose (1), água (2) e impurezas (3);
9. Impurezas são consideradas inertes e totalmente solúveis em água, de modo que o cristal de sacarose seria puro.

Desta forma, a primeira etapa da modelagem é descrita pela aquisição dos dados de entrada, sendo informados para o simulador os valores das variáveis iniciais apresentadas na Tabela 3.2. Uma vez alimentados os dados de entrada da simulação, através de um laço do tipo “For... Next” são resolvidos os balanços de energia (Equação 34), balanço de massa global (Equação 35), balanço de sólidos solúveis ou brix (Equação 36), balanço de massa de água (Equação 37) e balanço de massa de sacarose (Equação 38), bem como o balanço populacional através da simplificação dos momentos de distribuição (Equação 31) para cada uma das 12 câmaras.

Para as Equações 34 a 38 define-se E_k como a vazão mássica de água evaporada (t/h), F_k como a vazão de Massa B (t/h) que entra ou sai da câmara, Y_k é a vazão mássica de cristais (t/h) M_{k-1} seria a vazão de Mel A alimentado à câmara “k” (t/h). Já H_{vap} trata da entalpia de vaporização (kJ/kg), T é a temperatura da câmara “k” ou do vapor alimentado “vap” em °C e C_p é a capacidade calorífica da mistura (kJ/kg/°C). Por fim, x_1 e x_2 são as frações mássicas de sacarose e de água na solução, respectivamente. O subscrito “m” trata de uma variável do Mel A, enquanto “k” ou “k-1” indica que a variável se refere à mistura da câmara “k” ou “k-1”.

$$E_k H_{vap,k} - \bar{U} \left(\frac{A_{tubos}}{12} (T_{vap} - T_k) \right) - (Y_k - Y_{k-1}) E_a + F_{k-1} C_{p_{k-1}} (T_{k-1} - T_k) + M_{k-1} C_{p_m} (T_m - T_k) = 0 \quad \text{Eq. 34}$$

$$F_{k-1} + M_{k-1} - E_k - F_k = 0 \quad \text{Eq. 35}$$

$$F_{k-1} brix_{k-1} + M_{k-1} brix_m - F_k brix_k = 0 \quad \text{Eq. 36}$$

$$(F_{k-1} - Y_{k-1}) x_{2_{k-1}} + M_{k-1} x_{2_m} - (F_k - Y_k) x_{2_k} - E_k = 0 \quad \text{Eq. 37}$$

$$(F_{k-1} - Y_{k-1}) x_{1_{k-1}} + M_{k-1} x_{1_m} + Y_{k-1} - (F_k - Y_k) x_{1_k} - Y_k = 0 \quad \text{Eq. 38}$$

Os balanços de massa e energia podem ser resolvidos com auxílio de equações constitutivas apresentadas nas Equações 39 a 45, equações auxiliares presentes no Anexo I e informações de entrada como pressão e vazão do vapor, pressão do CVP, alimentação de massa cristalizada com seu brix e porcentagem de cristais, brix câmara a câmara e temperatura e brix do Mel A.

O cálculo da massa de sacarose cristalizada (Y_k) deve ser feito através da estimativa e ajuste da taxa de crescimento mássico dos cristais (rc) para cálculo de Y_k , com a velocidade de crescimento linear (G) como função desta taxa.

Uma vez que é suposto que a operação do CVP se dá em regime estacionário, o balanço de massa, de energia e populacional resulta em um conjunto de equações lineares. Desta forma, optou-se por uma abordagem matemática na forma modular sequencial com as equações sendo

manipuladas de modo a terem uma variável desconhecida por equação. Ainda assim, é possível notar que há interdependência entre os balanços, de modo que a massa cristalizada (Y_k) deve afetar o balanço de energia, enquanto a área dos cristais (A_{cr}) obtida através do balanço populacional também afeta a cinética de cristalização e conseqüentemente o balanço de massa. Assim, aplicando método iterativo com base em um laço do tipo “Do...Loop Until”, os valores de Y_k e A_{cr} são substituídos em cada iteração até que seus erros absolutos somados sejam inferiores a 1%.

Para a execução do balanço de energia, faz-se necessário estimar o coeficiente global de troca térmica de cada lado do CVP. Embora alguns autores apresentem relações para estimativa do coeficiente global de troca térmica ($\bar{U}_{A/B}$) em função do brix da mistura e temperatura, é preciso estar atento ao fato de que em um cozedor contínuo operando na indústria, o valor do coeficiente global de troca térmica varia ao longo do tempo de acordo com a incrustação dos tubos. Este fenômeno afeta o calor trocado no equipamento ($Q_{A/B}$), de modo que se optou por estimar o valor de um coeficiente global médio de troca térmica para cada um dos lados do cozedor de acordo com a temperatura de ebulição na câmara com base na média logarítmica de temperaturas $(MLDT)_{A/B}$, de modo a distribuir o vapor consumido ($Cond_{A/B}$) entre as “k” câmaras de acordo com a temperatura da câmara (T_k). Para a estimativa de $\bar{U}_{A/B}$, as Equações 39 a 42 foram aplicadas. Para estas equações, $P_{vac A/B}$ trata da pressão do CVP e H_{vap} diz respeito à entalpia de vaporização do vapor alimentado em suas condições de pressão considerando o vapor saturado.

A Equação 40 diz respeito ao cálculo de temperatura da massa (T_k), que seria a temperatura de ebulição da água na pressão da câmara ($T_{vac A/B}$) acrescida da Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) calculado através de uma relação dada por Hugot (1986).

$$Q_{A/B} = Cond_{A/B}/1000 \times (H_{vap}) \quad \text{Eq. 39}$$

$$T_k = T_{vac A/B} + 0,025 brix_k \frac{(30 + brix_k)}{(103,6 - brix_k)} \left(1 - \frac{(0,54 * P_{vac A/B})}{(229 - P_{vac A/B})} \right) \quad \text{Eq. 40}$$

$$(MLDT)_{A/B} = \sum(T_{vap A/B} - T_k) / 6 \quad \text{Eq. 41}$$

$$\bar{U}_{A/B} = \frac{Q_{A/B}}{(MLDT)_{A/B} \times A_{tubos}/12} \quad \text{Eq. 42}$$

Para o balanço de massa, é imprescindível a estimativa adequada da solubilidade da sacarose no meio estudado. A Equação 02 aplicando os parâmetros propostos por Rozsa (2000) e apresentados na Figura 2.2 foram aplicados.

A fim de facilitar a resolução dos balanços de massa de água e sacarose (Equação 37 e 38), foram criados dois parâmetros R e S:

$$R = (F_{k-1} - Y_{k-1})x_{2_{k-1}} + M_{k-1}x_{2_m} - E_k \quad \text{Eq. 43}$$

$$S = (F_{k-1} - Y_{k-1})x_{1_{k-1}} + M_{k-1}x_{1_m} + Y_{k-1} \quad \text{Eq. 44}$$

Desta forma, a supersaturação pode ser expressa como:

$$\sigma = (S - Y_k)/(R \times C_{sac}^{sat*}) \quad \text{Eq. 45}$$

3.4.2. Modelo 2: Fluxo pistonado tubular

Em discussões de cristalizadores contínuos na literatura, é comum que sejam apresentados os modelos de cristalizadores CMSMPR (*Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product Removal* - que se assemelham a tanques ideais de mistura perfeita) ou os cristalizadores DTB (*Draft Tube Baffle* - com circulação forçada e seleção granulométrica). No entanto, em meios viscosos como aquele encontrado nas soluções de sacarose, as condições de mistura perfeita e seleção de cristais por sedimentação não são realistas (Gros, Kilpiö & Nurmi, 2001).

Os cristalizadores CMSMPR são amplamente aplicados em ensaios para estimativa de parâmetros cinéticos e seu modelo simplificado é usado como base para simulações, sendo o ponto de partida das modelagens conhecidas para cozedores contínuos de sacarose (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002). Apesar disso, nas condições de alta viscosidade, os cozedores contínuos de circulação natural dificilmente atingem a mistura perfeita preconizada para aproximação a um CMSMPR (Gros, Kilpiö & Nurmi, 2001).

Conforme discutido anteriormente, há uma preferência pela busca de aproximar os cozedores contínuos tanto quanto possível às condições de operação de fluxo pistonado (“plug flow”) para garantir maior uniformidade da qualidade dos cristais (Moor & Hullet, 2012). Equipamentos tubulares de fluxo pistonado são caracterizados por tubos que se aproximam da condição de mistura perfeita no sentido radial enquanto se considera fluxo pistonado no sentido do deslocamento do produto. Esta geometria também facilita a troca de calor por garantir uma elevada área de contato para aquecimento ou resfriamento (Besenhard, 2017).

Em Rivera & Randolph (1978) é apresentado um dos primeiros equacionamentos de cristalizadores de fluxo pistonado, sendo aplicado à cristalização de Tetranitrato de Pentaeritritol (PETN) em meio à acetona, usando um misturador estático do tipo Kenics. Este processo foi adequadamente descrito por um modelo de *plug flow* com dispersão. Anos mais tarde, Alvarez & Myerson (2010) usaram também um misturador estático para avaliar a cristalização de compostos farmacêuticos por adição de antisolventes, comprovando a eficácia da estratégia de adição de antisolvente em múltiplos pontos ao longo do comprimento do misturador estático para controle do tamanho dos cristais. O trabalho se dedicou ao

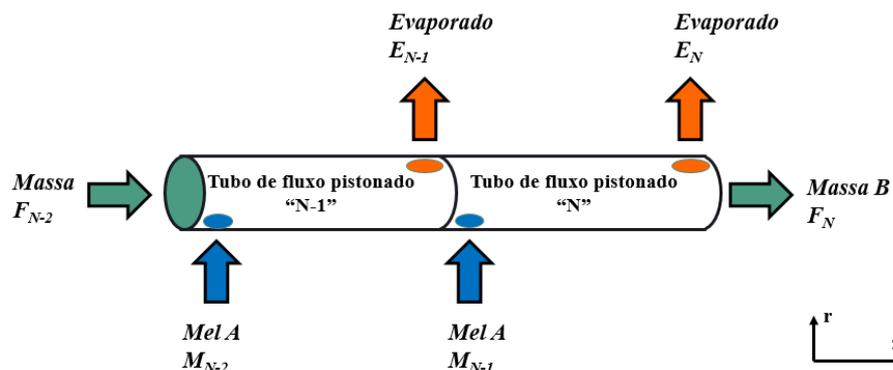
desenvolvimento de um modelo de fluxo pistonado com dispersão da velocidade linear de crescimento dos cristais para descrever o processo experimentado.

Dentro das aplicações de operações “*plug flow*” em cristalização de sacarose, destaca-se o trabalho de Gros, Kilpiö & Nurmi (2001) que se dedicaram a modelar um cristizador de fluxo pistonado para a cristalização por resfriamento de sacarose em solução pura, com a finalidade de explorar as vantagens da aplicação de cristalizadores verticais do tipo torre para produtos viscosos com cinética lenta. O equipamento descrito, no entanto, se assemelha mais aos cristalizadores verticais contínuos, outra classe de equipamentos fornecidos para um posterior resfriamento da massa após cristalizada nos cozedores, a fim de incrementar a porcentagem de cristais. Este tipo de equipamento é apresentado em Moor & Huttley (2012).

Quanto aos cozedores contínuos horizontais de múltiplos estágios, não foram encontrados trabalhos que se dedicaram a modelar estes equipamentos como “*plug flow*”. No entanto, entende-se que o equacionamento aplicado à cristalização de produtos farmacêuticos, pode ser transportado para a avaliação da produção de sacarose. Desta forma, baseando-se nos trabalhos de Rivera & Randolph (1978) e Alvarez & Myerson (2010), uma modelagem foi proposta para o CVP estudado, entendendo o equipamento como um tubo de área da seção circular unitária e volume igual àquele do equipamento atual, com entradas de mel e saídas de vapor posicionadas ao longo do tubo, conforme apresentado na Figura 3.4.

Para os cálculos do Modelo 2 assumindo um cozedor contínuo tubular de fluxo pistonado, definiu-se que o equipamento teria área da seção circular unitária ($\pi r^2 = 1\text{m}^2$) com volume idêntico àquele do equipamento original, de modo que $\Delta V (\text{m}^3) = \Delta z (\text{m})$, de modo que a área circular seja pequena em comparação ao comprimento do equipamento.

Figura 3.4: Esquema de tubo de área da seção circular unitária e fluxo pistonado com alimentações e saídas laterais.



Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 3.4 ilustra a distribuição de alimentação de Mel A ao longo do equipamento, bem como a distribuição de saídas pontuais de evaporado de modo que cada seção do cristalizador tubular se iniciaria no ponto de entrada do Mel A e terminaria no ponto de escape da água evaporada. Como no CVP estudado o mel é alimentado em 12 pontos, um para cada câmara, sendo que eles estão igualmente distribuídos ao longo do equipamento, para a adaptação do CVP para um sistema *plug flow*, são adotadas 12 seções de volumes idênticos aos volumes de massa das câmaras do cozedor contínuo horizontal a ser simulado.

O tubo de fluxo pistonado está envolto por uma camisa por onde o vapor vegetal corre trocando calor latente, promovendo a evaporação da água presente na massa para atingir a condição de supersaturação. Além disso, o equipamento apresentado na Figura 3.4 está submetido a vácuo, tal qual o CVP original. Para simplificar a modelagem do cozedor contínuo horizontal de múltiplos estágios como um tubo de fluxo pistonado de mesmo volume, as seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas:

1. Operação em regime estacionário;
2. As fases sólido, líquido e vapor se movimentam com mesma velocidade através do equipamento, de modo que não há pontos de acúmulo;
3. O meio viscoso não permite sedimentação dos cristais, de modo que eles não sofrem influência da gravidade;
4. A pressão não varia ao longo do tubo;
5. O diâmetro do tubo é pequeno em comparação ao seu comprimento, de modo que se pode assumir que a mistura é perfeita no sentido radial;
6. O regime de escoamento é turbulento e a velocidade é constante, de modo que o fluxo é pistonado (*plug flow*);
7. O Mel A alimentado é instantaneamente misturado à massa de modo a formar uma mistura homogênea;
8. O vapor alimentado ao equipamento se distribui de acordo com a temperatura de cada câmara, considerando-se um coeficiente global de troca térmica (U) médio para cada lado;
9. Perdas de calor são desprezíveis. O calor liberado pela cristalização e aquele usado para correções de temperatura também pode ser considerado pois eles representam menos de 0,1% do calor trocado no sistema;
10. A velocidade de crescimento (G) independe do tamanho do cristal (L) para um dado grau de supersaturação;

11. Há uma dispersão (D_g) da velocidade de crescimento linear de cristais ao redor de uma média;
12. O efeito de aglomeração e quebra dos cristais dentro do CVP pode ser desprezado;
13. Mistura de três componentes: sacarose (1), água (2) e impurezas (3);
14. Aplicação de coordenadas cilíndricas para resolução dos balanços.
15. Impurezas são consideradas inertes e totalmente solúveis em água, de modo que o cristal de sacarose seria puro;

Assim como para o Modelo 1, a primeira etapa da modelagem *plug flow* também é descrita pela aquisição dos dados de entrada das variáveis iniciais apresentadas na Tabela 3.2. Uma vez alimentados os dados de entrada da simulação, através de um laço do tipo “For... Next” são resolvidos, para cada segmento de tubo relativo a uma câmara, os balanços de energia (Equação 46), balanço de massa global (Equação 47), balanço de sólidos solúveis ou brix (Equação 48), balanço de massa de água (Equação 49) e balanço de massa de sacarose (Equação 50), assim como a cinética de crescimento mássico dos cristais (Equação 51) para cada uma das 12 câmaras.

Para a construção dos balanços apresentados nas Equações 46 a 51, define-se que as condições de temperatura, brix, composição, supersaturação, calor trocado, vazões de mel, massa e evaporado variam ao longo de um comprimento infinitesimal do tubo ($\Delta z \rightarrow 0$), mas não na direção radial (r e θ). Como os tubos possuem raio constante, o comprimento infinitesimal pode ser entendido como um volume infinitesimal ao multiplicar pela área constante da seção circular ($\Delta V = \pi r^2 \Delta z$). O valor de temperatura \bar{T}_k (em °C) e \bar{A}_{cr} (em m²) dizem respeito à temperatura média e área média de cristais no volume infinitesimal ($\Delta V \rightarrow 0$) avaliado, respectivamente.

$$\frac{dE}{dV} = \frac{2\bar{U}}{r} (T_{vap} - \bar{T}_k) \quad \text{Eq. 46}$$

$$\frac{dE}{dV} + \frac{dF}{dV} = 0 \quad \text{Eq. 47}$$

$$\frac{d(F \text{ brix}_k)}{dV} = 0 \quad \text{Eq. 48}$$

$$\frac{d(F-y)x_2}{dV} + \frac{dE}{dV} = 0 \quad \text{Eq. 49}$$

$$\frac{d(F-y)x_1}{dV} + \frac{dy}{dV} = 0 \quad \text{Eq. 50}$$

$$\frac{dy}{dV} = \frac{d(r_c A_{cr})}{dV} = k_c \bar{A}_{cr} \times 10^{-(A(1-pureza)+B)} \frac{d(C_{sac} - C_{sac}^{sat*})}{dV} \quad \text{Eq. 51}$$

Com base no equacionamento apresentado em Rivera & Randolph (1978) e no trabalho de Alvarez & Myerson (2010), o balanço populacional é descrito conforme apresentado na Equação 52 para um equipamento tubular de fluxo pistonado com dispersão da velocidade de crescimento linear dos cristais para aglomeração e quebra desprezíveis.

$$\frac{F_k}{\rho_{massa}} \frac{\partial n}{\partial V} + G \frac{\partial n}{\partial L} = (\pi R^2)^2 D \frac{\partial^2 n}{\partial V^2} \quad \text{Eq. 52}$$

Os balanços de massa e de energia apresentados nas Equações 46 a 51, ao contrário do caso do Modelo 1, são equações diferenciais ordinárias que se enquadram em problemas de valor inicial, sendo necessária a aplicação de métodos numéricos baseados na série de Taylor para sua resolução. Entre os métodos mais comuns, destacam-se o método de Euler, Euler modificado e Runge Kutta de segunda e quarta ordem. Entre eles o método de Euler é mais simples e costuma oferecer resultados precisos para equações de primeira e segunda ordem, quando um número baixo de interações é necessário.

Para resolver um problema de valor inicial usando o método de Euler, é fundamental a escolha de passos (“h”) que sejam pequenos o suficiente para uma boa aproximação à solução analítica (Bequette, 1998). Neste trabalho, avaliaram-se a utilização de 1000 passos ($h = V/1000$) ou 100 passos ($h = V/100$). Como os resultados de porcentagem de cristais câmara a câmara apresentaram erro inferior a $1e-6$ entre os dois incrementos “h”, bem como os resultados de granulometria câmara a câmara para as duas condições variou menos que 2%, concluiu-se que as 100 iterações seriam suficientes. As iterações foram construídas em laços do tipo “For..Next” no VBA.

Para a solução de problemas de valor inicial, é necessário também que as condições iniciais sejam conhecidas. Para o caso do CVP, muitas informações são dadas de antemão, como a vazão de massa que entra na câmara (F_{k-1}) e sua respectiva massa de cristais (y_k). No entanto, a vazão de Mel A alimentada (M_{k-1}) e água evaporada (E_k), sendo dadas apenas o brix final da câmara e a vazão de vapor de aquecimento. O valor de E_k é calculado através de um balanço global de energia (Equação 53) desconsiderando a energia liberada na formação dos cristais e o calor sensível trocado para aquecimento do mel. Já a vazão de mel alimentado é obtida resolvendo os balanços globais de massa de brix (Equação 35 e 36).

$$E_k = \int_{V=(k-1)V}^{V=kV} E dV = \frac{\bar{U} \left(\frac{A_{tubos}}{12} (T_{vap} - T_k) \right)}{H_{vap,k}} \quad \text{Eq. 53}$$

Apoiando-se na hipótese simplificadora (7) de que o mel e a massa se misturam perfeita e instantaneamente, o valor de F (vazão de massa) e brix para o início da câmara “k” ($V = (k - 1)V$) é descrito pela mistura do mel e massa demonstrado nas Equações 54 e 55:

$$F_{(V=(k-1)V)} = F_{k-1} + M_{k-1} \quad \text{Eq. 54}$$

$$brix_{(V=(k-1)V)} = (F_{k-1}brix_{k-1}) + (M_{k-1}brix_m) \quad \text{Eq. 55}$$

Desta forma, afinal, os balanços podem ser resolvidos a partir da forma discretizada das equações constitutivas apresentadas nas Equações 39 a 45, equações auxiliares presentes no Anexo I, as informações de entrada como pressão e vazão do vapor, pressão do CVP e aplicando o método de Euler.

Avaliou-se o cálculo da massa de sacarose cristalizada (y_k) tanto aplicando os parâmetros “A” e “B” ajustados para o caso de tanques de mistura perfeita em série (Modelo 1) como também ajustando novamente os parâmetros “A” e “B” para a aplicação de *plug flow*.

3.5. Análises estatísticas usando Minitab

Para a análise dos resultados da simulação, tanto para comparação qualitativa entre modelos quanto para a avaliação do impacto das variáveis, aplicou-se como ferramenta estatística o software comercial Minitab. Através deste software foi possível realizar facilmente a construção de tabelas de estatística básica, comparativos temporais, distribuição de frequência em histogramas aproximados pela distribuição normal, gráficos do tipo *box plot*, entre outros, de modo a tornar a análise dos resultados mais simples e visual.

Para analisar o conjunto de dados industriais filtrados, bem como os resultados das simulações através dos dois modelos propostos, lançou-se mão de alguns conhecimentos do campo da estatística, como a regressão linear simples e múltipla, técnicas de inferência sobre as populações a partir de amostras e testes de hipótese variados. Estas análises são bastante simplificadas a partir da aplicação de um software estatístico como o Minitab, que dispõe de uma ampla biblioteca de testes e modelos.

Os conhecimentos citados nesta seção podem ser encontrados em maior profundidade em Gilbert & Peterka (2019). Nesta publicação, os autores tratam da aplicação do software Minitab para análise de dados, visando a aplicação da metodologia Seis Sigma.

A regressão linear simples ou múltipla diz respeito a um conjunto de técnicas estatísticas para a construção de modelos estatísticos lineares correlacionando uma ou mais variáveis de entrada em uma equação, a fim de descrever o comportamento de uma variável resposta. Aplicando-se o método dos mínimos quadrados, busca-se construir uma equação que minimize o quadrado do desvio ponto a ponto entre a resposta calculada e aquela experimental.

A inferência estatística, por sua vez, visa inferir informações generalizadas sobre uma população a partir de dados extraídos de amostras desta população. Quando os dados amostrados se aproximam a uma distribuição normal, o conjunto de dados pode ser

representado apenas por dois valores: a média e desvio padrão das amostras. A partir destes valores, pode-se estimar o intervalo em que a média e desvio padrão da população possivelmente se encontram. Estes intervalos são conhecidos como “intervalos de confiança”.

Desta forma, através de resultados de amostras, usando inferência estatística, é possível comparar duas ou mais populações de modo a testar se são estatisticamente iguais, ou seja, se suas médias e/ou desvios padrão estão contidos em um mesmo intervalo de confiança. Estes testes são conhecidos como “testes de hipótese” e são aplicados para a comparação de médias, variâncias e diferenças.

Neste trabalho, alguns testes de hipótese foram implicitamente realizados pelo Minitab, como por exemplo quando aplicou-se o teste de Anderson-Darling, o qual avalia se a distribuição dos dados amostrados é igual a uma distribuição normal. Além disso, ao construir regressões lineares no Minitab, automaticamente são realizados testes de hipótese individuais para os coeficientes da regressão a fim de determinar se cada variável de entrada é importante para o modelo de regressão. Se o *p-value* é menor que o grau de confiança estabelecido (em geral 0,05), a hipótese nula é descartada, o que significa que aquele parâmetro impacta no modelo e deve ser levado em consideração.

Um teste de hipótese bastante aplicado neste trabalho foi o teste T pareado cuja aplicação vale-se da possibilidade de aproximar os conjuntos de dados estudados a distribuições normais. Este teste, baseado na distribuição T de Student, é aplicado para avaliar dois conjuntos de amostras quando eles são dependentes, ou seja, quando uma mesma amostra é submetida a dois tratamentos diferentes e busca-se comparar se os tratamentos geraram o mesmo resultado, isto é, se a diferença entre os resultados deles é igual, maior ou menor que zero. Neste trabalho, o teste T pareado foi aplicado para avaliação dos modelos propostos, comparando-os aos valores experimentais ou comparando-os dois a dois para verificar se seus resultados eram estatisticamente iguais.

Por fim, neste trabalho também lançou-se mão de análises de uma coletânea de modelos estatísticos de análise de variância, conhecida como ANOVA, usados para avaliar principalmente a diferença entre efeitos no resultado das amostras. Destaca-se aqui o uso da técnica ANOVA One-way, a qual se baseia no teste F para inferir, simultaneamente, se todas as médias de duas ou mais populações são iguais ou se ao menos uma das médias é diferente das demais. Combinadas a técnicas de comparação gráfica disponíveis no Minitab, a ANOVA One-way é capaz de mostrar quais populações possuem média estatisticamente diferente das demais.

4. AVALIAÇÃO DOS DADOS INDUSTRIAIS

Após o recebimento e filtração dos dados industriais da Safra 1 e 2, realização de três ensaio de porcentagem de cristais e um ensaio completo de granulometria, bem como realização de registros fotográficos dos cristais, fez-se uma avaliação das características do produto do cozedor contínuo de Massa B da São Martinho S.A., como teor de pureza do Mel B, porcentagem de cristais câmara a câmara e granulometria. Esta análise além de fornecer informações sobre a qualidade do produto, também fomentou discussões sobre os métodos aplicados e suas limitações.

A Safra 2 apresentou mais de 60% das médias diárias dentro dos parâmetros estabelecidos de normalidade de operação do CVP (apresentados na Tabela 3.2), de modo que ela representa a operação do equipamento em diferentes períodos da Safra. Já a Safra 1 possui diversos pontos com pressão de vapor abaixo do limite estabelecido e limpezas frequente do equipamento, e por esta razão 33 pontos representaram a operação típica do equipamento conforme critérios da Tabela 3.2. Daqueles 146 pontos totais, 50 pontos foram aleatoriamente escolhidos na Safra 2 para ajuste do modelo, restando 96 pontos que devem ser utilizados para validação do modelo.

Para a avaliação dos dados industriais, avaliaram-se o conjunto de 146 médias diárias que atenderam aos critérios estabelecidos.

4.1. Avaliação dos dados industriais – Médias diárias

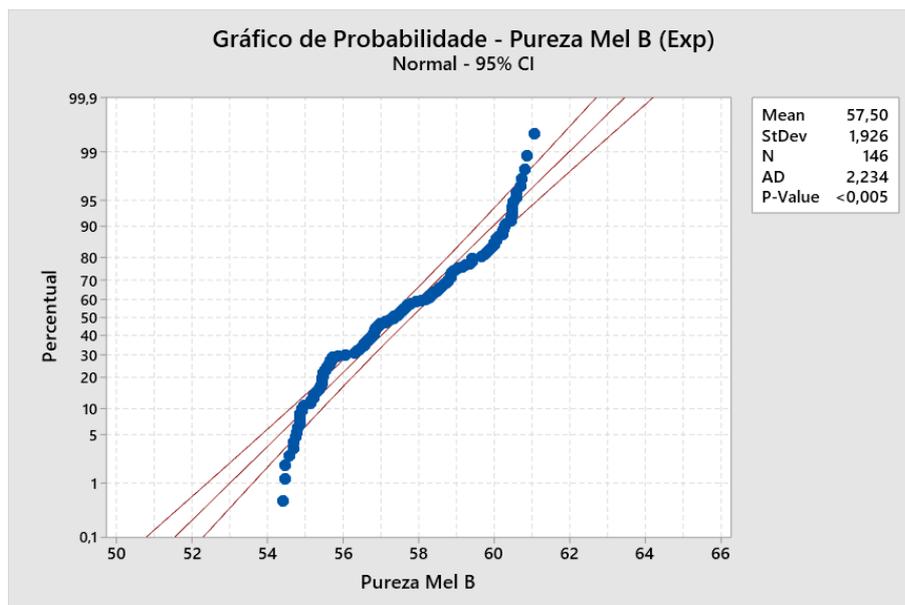
O primeiro passo para a formulação de um modelo coerente é a compreensão da influência dos parâmetros de operação nos resultados de teor de pureza do Mel B centrifugado e possíveis fontes de equívoco na análise. Os dados cedidos pela São Martinho S.A. em parceria e apoio a esse trabalho são considerados sigilosos e, por esta razão, não serão apresentados.

A unidade de Pradópolis- SP da São Martinho S.A. produz Massa B usando cozedores em batelada e um cozedor contínuo, porém estudos de balanço de massa da empresa revelam que o CVP seria responsável por pelo menos 70% de toda a Massa B produzida na Fábrica de Açúcar. As amostras para análise de brix total e teor de pureza do Mel B são extraídas da saída de centrífugas contínuas, assim há a possibilidade de perda de cristais finos que podem gerar um aumento do teor de pureza do mel em comparação ao valor que seria medido na saída do CVP.

A primeira avaliação feita nos 146 pontos selecionados da Safra 2 foi a avaliação de estatística básica do teor de pureza do Mel B. A Figura 4.1 apresenta um gráfico de

probabilidade do teor de pureza do Mel B. Nele, pode ser visto que a média e desvio padrão calculados para este conjunto de amostras é 57,50% e 1,926%, respectivamente. Embora a distribuição não passe no teste de normalidade Anderson-Darling, (p-valor < 0,05), os dados não se afastam tanto dos limites de uma normal (denominados pelas linhas vermelhas), de modo que os testes de hipótese e demais testes estatísticos são aplicáveis.

Figura 4.1: Gráfico de probabilidade do teor de pureza do Mel B experimental



Fonte: Acervo Pessoal

Em um segundo momento, investigou-se o impacto das demais variáveis de entrada no resultado de teor de pureza do Mel B experimental. Esta correlação pode ser facilmente calculada no software Minitab, produzindo a Tabela 4.1 a seguir.

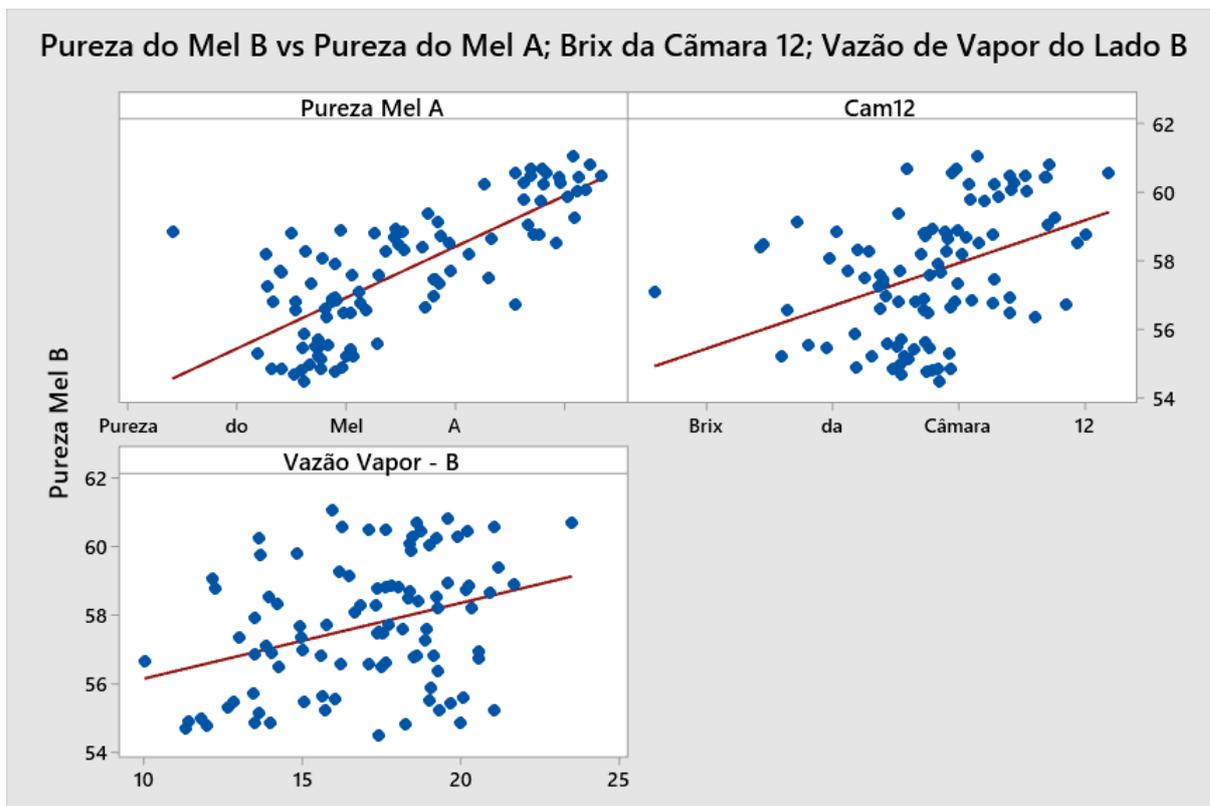
Tabela 4.1: Resumo de correlação entre o teor de pureza do Mel B e variáveis manipuladas

	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Pureza Mel A	1,5874	0,0995	15,95	0	2,05
Vazão Vapor - Lado A	0,0207	0,022	0,94	0,347	1,12
Vazão Vapor - Lado B	0,1225	0,0355	3,45	0,001	2,21
Pressão CVP - Lado A	0,286	0,284	1,01	0,316	3,63
Pressão CVP - Lado B	-0,592	0,226	-2,62	0,01	3,35
Pressão Vapor - Lado A	0,119	0,141	0,84	0,4	9,78
Pressão Vapor - Lado B	0,507	0,157	3,23	0,002	9,39
Brix Câmara 12	0,532	0,152	3,5	0,001	1,73
Vazão de Massa Precursora	0,0265	0,0693	0,38	0,702	1,77

Fonte: Acervo Pessoal

A análise de correlação entre parâmetros se vale da busca de correlação linear entre as variáveis resposta e as variáveis manipuladas. Assim, o resultado de $p\text{-value} < 0,05$ significa que há um risco de até 5% de se concluir que há uma associação entre a variável resposta e o termo avaliado, quando na verdade essa relação não existe. Através da análise da Tabela 4.1 é possível notar que há uma associação estatisticamente significativa entre o teor de pureza do Mel B e o teor de pureza do Mel A, vazão e pressão do vapor do lado B, pressão do lado B e vazão de e brix da Câmara 12. Selecionaram-se então a vazão de vapor do lado B, teor de pureza do Mel A e brix da câmara 12 para avaliação de correlação, conforme também ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Correlação entre teor de pureza do Mel B versus teor de pureza do Mel A, brix da câmara 12 e vazão de vapor do lado B.

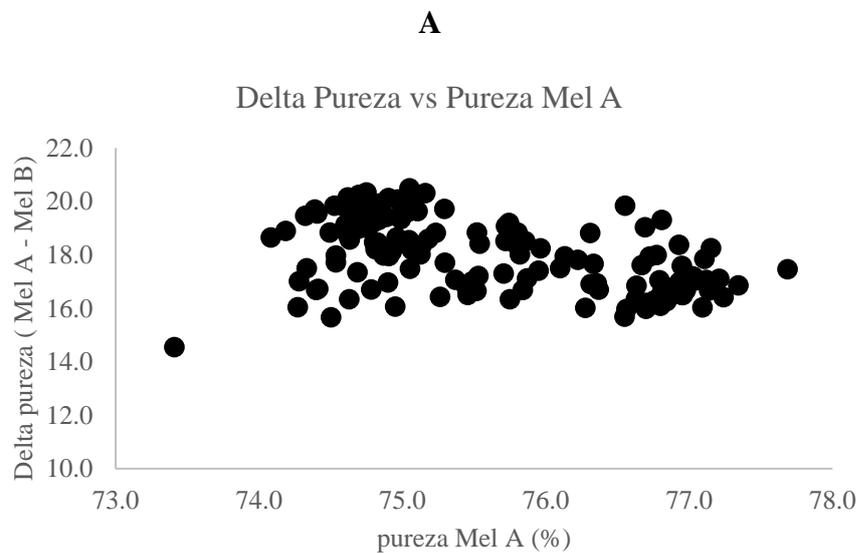


Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 4.2 demonstra uma correlação forte entre o teor de pureza do Mel B e o brix total da última câmara do CVP. Assim, é demonstrado que os resultados das análises do Mel B cedidos pela São Martinho S. A. de fato dizem respeito ou ao menos se relacionam ao mel gerado a partir da centrifugação da Massa B produzida no CVP, de modo que este pode ser um parâmetro de partida para ajuste dos modelos propostos.

Além disso, ainda na Figura 4.2, apresenta-se a relação entre o teor de pureza do Mel A e o teor de pureza do Mel B, este comportamento era esperado, uma vez que o Mel A é a solução da qual a sacarose deve ser cristalizada. No entanto, se avaliarmos o delta teor de pureza (pureza Mel A – teor de pureza Mel B) em função do teor de pureza do Mel A, ele demonstra que o cozedor cristaliza aproximadamente a mesma quantidade de sacarose da solução de entrada (Mel A), de modo que este delta é bastante estável com uma leve queda conforme o teor de pureza do Mel A aumenta, como posteriormente apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3: Correlação entre delta teor de pureza dos méis versus teor de pureza do Mel



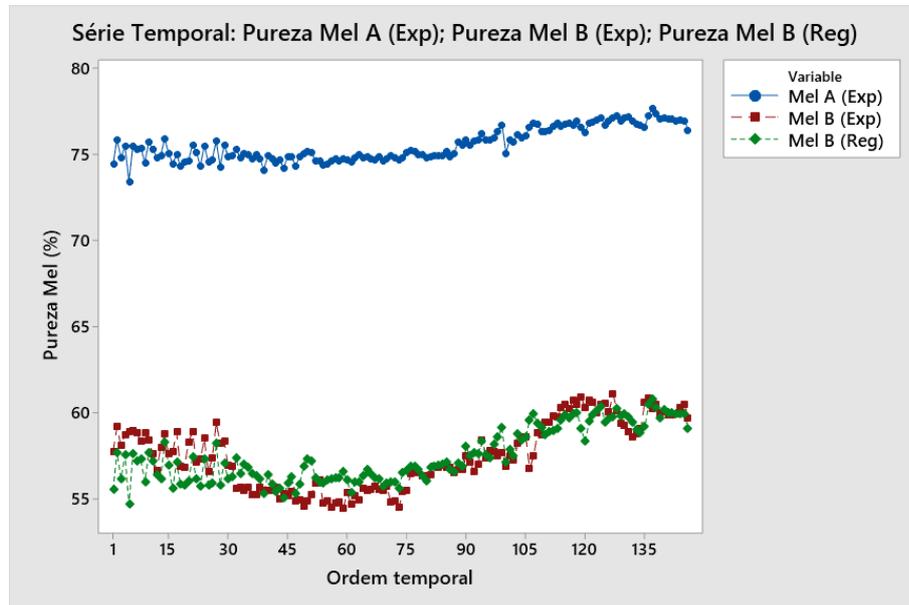
Fonte: Acervo Pessoal

Uma vez entendido que os fatores que mais influenciam o teor de pureza do Mel B são o brix da câmara 12 do CVP, o teor de pureza do Mel A e a vazão de vapor do lado B, com a ajuda do Minitab, uma regressão linear entre estes fatores foi construída conforme apresentado na Equação 54, atingindo valor de R^2 igual a 66%. Desta forma, é possível afirmar que estes fatores sozinhos já explicam boa parte do comportamento do teor de pureza do Mel B:

$$Pureza_{k=12} = -73,2 + 0172 (brix_{k=12}) + 1,497 (Pureza_m) + 0,1055 (Cond_B) \quad \text{Eq. 54}$$

Ao calcular o teor de pureza do Mel B a partir da Equação 54 e comparar o resultado com o teor de pureza do Mel B experimental, os resultados apresentaram erro absoluto médio de 1,52% e erro absoluto máximo de 7%. A Figura 4.4 apresenta a comparação entre o teor de pureza do Mel B calculada pela regressão linear da Equação 54 e o valor experimental.

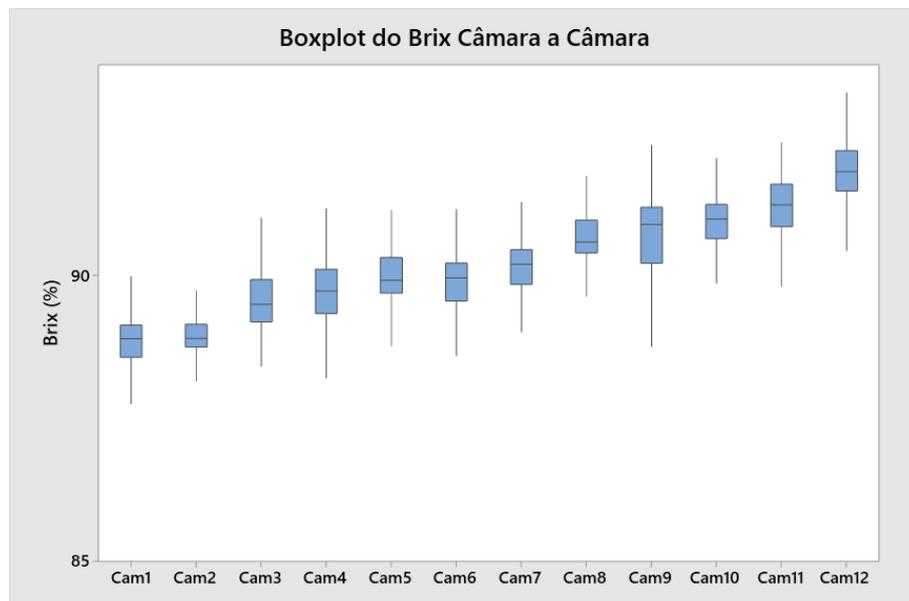
Figura 4.4: Comparativo temporal entre o teor de pureza do Mel A, Mel B experimental e Mel B calculado através da regressão linear



Fonte: Acervo Pessoal

Uma vez avaliadas as características do teor de pureza do Mel B, variável escolhida para ajuste dos modelos para simulação do CVP, e dos fatores que influenciam tal variável, fez-se necessário avaliar a curva de brix câmara a câmara que é definida para a operação do cozedor contínuo. A Figura 4.5 a seguir apresenta um comparativo gráfico em formato de boxplot dos valores de médias diárias de brix praticados em cada uma das câmaras do CVP.

Figura 4.5: Comparativo em forma de boxplot dos brix praticados em cada câmara



Fonte: Acervo Pessoal

A avaliação da Figura 4.5 demonstra que há uma alta variabilidade no valor de média diária de brix câmara a câmara. Tal variabilidade não deve ser atribuída a dificuldades de controle de brix do equipamento, uma vez que os dados tratam de médias diárias, sendo relacionada a mudanças no set point da curva de brix do equipamento.

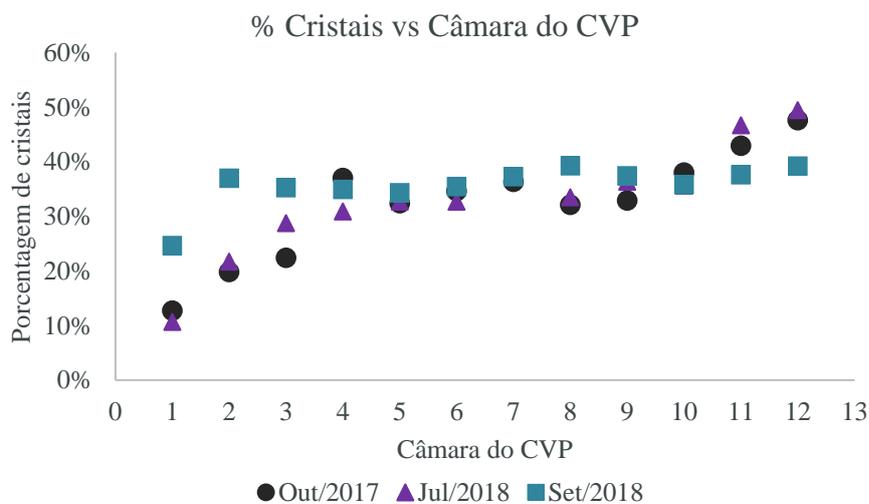
Em sua publicação, Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001) apresentaram uma análise paramétrica do cozedor contínuo para Massa A, concluindo que o perfil de supersaturação câmara a câmara seria a variável com maior influência na qualidade dos cristais.

Ao conversar com a equipe da Fábrica de Açúcar, ressaltou-se primeiramente a variação de brix das câmaras para compensação de uma medição que pode estar defasada. Por se tratar de um meio impuro (NS/W de aproximadamente 2), há alta presença de sais e açúcares que podem cristalizar nas sondas de brix, dificultando sua leitura, mesmo com o sistema “autolimpante”. Além disso, também se ressalta a falta de parâmetros que apoiem a equipe na tomada de decisão sobre qual a curva de brix adequada para cada momento da safra. Desta forma, cada operador controla o equipamento de acordo com sua experiência e sensibilidade.

4.2. Avaliação das análises de porcentagem de cristais

Como parte do estudo do comportamento do cristalizador contínuo de Massa B, foram realizadas três amostragens completas de porcentagem de cristais nas 12 câmaras do CVP, conforme metodologia apresentada no item 3.2. As análises são apresentadas na Figura 4.6 e foram realizadas no mês de outubro de 2017 e nos meses de julho e setembro de 2018.

Figura 4.6: Comparativo de porcentagem de cristais câmara a câmara

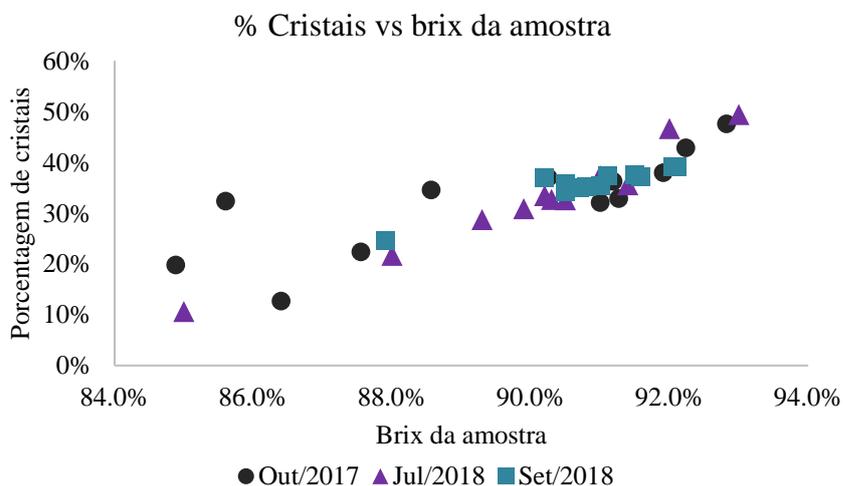


Fonte: Acervo Pessoal

A análise de porcentagem de cristais câmara a câmara apresentada na Figura 4.6 demonstra a tendência de crescimento da massa cristalizada ao longo do equipamento. As curvas demonstram um ligeiro crescimento inicial entre as câmaras 1 a 4, seguido de uma desaceleração da cinética entre as câmaras 5 a 9, finalizando com uma rápida cristalização nas câmaras 10 a 12. Esta tendência tem alguma similaridade com a mediana de brix de cada uma das câmaras, apresentado na Figura 4.5. Desta forma, é possível inferir que a porcentagem de cristais em cada câmara é controlada pelo brix estabelecido ao avaliar a Figura 4.7 a seguir, na qual são apresentados os valores de porcentagem mássica de cristais em função do brix das amostras. A partir da análise da Figura 4.7 nota-se uma linearidade entre porcentagem de cristais e brix total, havendo maior dispersão para valores de brix menores, sugerindo que as primeiras câmaras sofrem maior impacto da porcentagem de cristais da massa precursora mas que este impacto tende a ser atenuado com o passar das câmaras.

Uma outra avaliação válida para discussão está relacionada à rápida cristalização inicial no equipamento, indicando uma maior supersaturação do meio. É preciso tomar cuidado para que a supersaturação não ultrapasse a linha da zona metaestável, privilegiando a nucleação espontânea e, portanto, uma maior variabilidade na granulometria e teor de pureza do produto.

Figura 4.7: Comparativo de porcentagem de cristais por brix



Fonte: Acervo Pessoal

Ao avaliar as Figuras 4.6 e 4.7, no entanto, é preciso também considerar as fraquezas da metodologia adotada. Conforme já apontado no item 3.2, a análise de porcentagem de cristais é uma metodologia comumente aplicada nas usinas de produção de açúcar para a avaliação de

Massa A e Massa B finalizadas, sendo replicada neste trabalho para a avaliação de massa cristalizada nas câmaras do CVP.

Esta adaptação possui alguns pontos fracos, entre eles o fato de que os cristais mais finos (predominante nas primeiras câmaras do equipamento) podem ter sido perdidos junto ao mel, por possuírem tamanho característico menor que a abertura do cesto da centrífuga. Além disso, não se pode desprezar que ao aplicar uma centrífuga de laboratório, há algumas limitações: a dificuldade de distribuição da massa associada à baixa força G aplicada na massa (devido ao pequeno diâmetro do equipamento) dificulta a efetiva separação dos cristais, de modo que uma fração dos méis continua presente na amostra centrifugada.

Por fim, ressalta-se a própria variabilidade criada pela coleta de amostra. Uma vez que as amostras foram retiradas das câmaras através da “sondagem” do CVP, esta coleta acabava demorando por ser realizada, bem como por vezes devido à rotina industrial dos operadores, a amostra ficava aguardando alguns minutos em temperatura ambiente até ser levada ao laboratório para realização de análise.

Desta forma, a análise de porcentagem de cristais câmara a câmara pode ser usada como forma de comparação e para a discussão em caráter qualitativo, porém a metodologia possui diversas fontes de desvios que impedem que os valores medidos de porcentagem de cristais sejam tomados como exatos.

4.3. Avaliação das análises de granulometria

A amostra de porcentagem de cristais de outubro de 2017 foi seca e submetida ao procedimento de análise de granulometria por peneiramento, conforme descrito no item 3.3. Durante a realização destas análises, notou-se que como as amostras ainda continham mel ao serem retiradas dos cestos das centrífugas, os cristais passaram por um processo de empedramento durante a secagem em temperatura ambiente. Além disso, os cristais retirados na centrifugação tendem a ser pequenos (comprimento inferior a 0.9 mm), e a grande área superficial por unidade de massa, privilegia a aglomeração dos cristais durante a secagem.

Para reduzir a influência de aglomeração posterior à etapa de cristalização, as amostras retidas na primeira peneira, ou seja, com tamanho característico maior ou igual a 1,40 mm foram desconsideradas nas análises, uma vez que a massa de cristais que empedraram e ficaram retidos nesta peneira representavam entre 1% a 21% da massa total amostrada.

A Tabela 4.2 a seguir apresenta os resultados de peneiramento das amostras, com seus respectivos cálculos de tamanho médio e coeficiente de variação (AM e CV) com base nesta análise, excluindo a massa retida na primeira peneira.

A avaliação da Tabela 4.2 permite notar que o tamanho médio dos cristais segue crescendo de câmara a câmara, porém atinge valores altos para Massa B e depois reduzem novamente. Este efeito pode estar ligado aos desvios naturais do processo e aglomeração das amostras de açúcar, mas também pode indicar um processo de quebra dos cristais maiores, seja no cozedor contínuo ou na centrífuga de laboratório. O coeficiente de variação segue oscilando em uma faixa de 30 a 50% na maior parte das câmaras.

Tabela 4.2: Resultado do Peneiramento das Amostras de outubro de 2017.

\bar{L} (mm)	Câm. 1	Câm. 2	Câm. 3	Câm. 4	Câm. 5	Câm. 6	Câm. 7	Câm. 8	Câm. 9	Câm. 10	Câm. 11	Câm. 12
	64,7 g	57,1 g	80,3 g	49,6 g	57,1 g	85,9 g	66,6 g	30,4 g	18,7 g	49,6 g	43,4 g	52,2 g
1,29	3%	3%	2%	2%	2%	3%	15%	4%	10%	3%	6%	3%
1,09	3%	4%	4%	4%	4%	7%	15%	12%	30%	6%	17%	8%
0,93	2%	5%	4%	6%	6%	9%	23%	14%	22%	7%	20%	10%
0,78	8%	9%	10%	11%	11%	17%	22%	26%	13%	13%	27%	18%
0,66	9%	10%	10%	11%	11%	19%	20%	23%	10%	12%	22%	15%
0,55	11%	15%	17%	16%	17%	23%	3%	15%	13%	17%	6%	22%
0,46	17%	14%	16%	15%	15%	17%	1%	5%	0%	14%	2%	18%
0,39	21%	13%	21%	16%	15%	2%	0%	2%	1%	12%	1%	6%
0,28	14%	21%	15%	19%	20%	1%	0%	0%	1%	3%	0%	0%
0,11	11%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	12%	0%	0%
AM	0,46	0,49	0,51	0,53	0,52	0,66	0,88	0,76	0,90	0,57	0,82	0,65
CV	45,45	57,00	36,79	46,06	47,26	35,90	31,02	29,13	28,12	47,07	28,00	39,78
% Massa < 1,4 mm	21%	20%	21%	11%	11%	13%	12%	1%	11%	9%	3%	3%

Fonte: Acervo Pessoal

Considerando-se a possível perda de finos através do cesto, crescimento dos cristais durante procedimento de análise devido ao resfriamento ou aglomeração dos cristais durante a secagem, é possível que os tamanhos médios dos cristais apresentados na Tabela 4.2 tenham sido superestimados devido às deficiências da metodologia aplicada. A partir da Tabela 4.2 nota-se que as primeiras câmaras, com menor granulometria, foram aquelas que sofreram maior impacto de aglomeração durante a secagem.

Uma vez que o cozedor contínuo de múltiplos estágios pode ser modelado como cristalizadores de mistura perfeita em série, conforme apresentado e discutido em Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001) e Love (2002), seria de se esperar que o crescimento dos cristais câmara a câmara acompanhasse a tendência de cristalizadores por evaporação CMSMPR (*Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product Removal*) em série. Estes equipamentos são utilizados na produção científica devido a considerações que simplificam seu equacionamento do Balanço Populacional (Equação 12). As hipóteses simplificadoras do CMSMPR se assemelham ao

modelo proposto para uma câmara do CVP, como descrito no Capítulo 5 de Jancic & Grootcholten (1984):

- 1) Regime permanente;
- 2) Volume da suspensão constante;
- 3) Mistura perfeita;
- 4) Aglomeração e quebra desprezíveis;
- 5) A velocidade de crescimento linear (G) não depende do tamanho do cristal;
- 6) Entrada isenta de cristais.

Com exceção da hipótese de número 6, todas as demais proposições também foram aplicadas no equacionamento das câmaras do CVP. Para este caso particular, a Equação 12 é simplificada de modo a ser escrita como:

$$G \frac{dn}{dL} + \sum_k \frac{v_k n_k}{V} = 0 \quad \text{Eq. 55}$$

Integrando de L_0 a L e rearranjando:

$$\ln(n) = \ln(n_0) - \frac{L}{\tau G} \quad \text{Eq. 56}$$

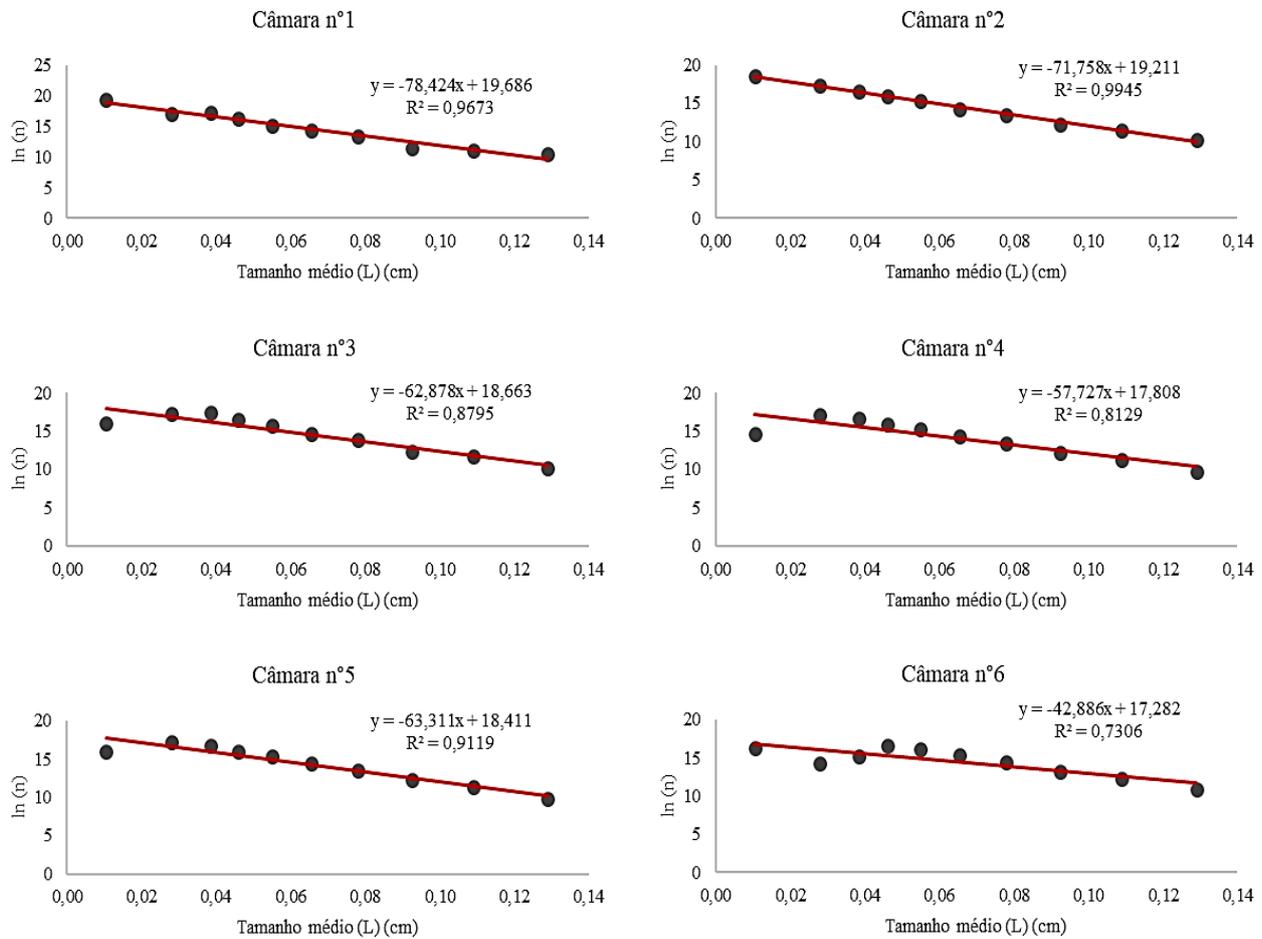
Sendo τ o tempo de residência no cristalizador.

A Equação 56 é a equação de uma reta e, desta forma, graficamente, é possível determinar o valor de G e n_0 a partir de resultados de peneiramento. Quando os dados de $\ln(n)$ são plotados contra L e se aproximam a uma reta, também é possível distinguir que o comportamento do equipamento estudado tende a satisfazer as condições necessárias a um CMSMPR. Embora a condição número 6 não seja satisfeita em um CVP, no exemplo 3 de Randolph & White (1977), é discutido que para um tanque com alimentação de sementes e sem nucleação, o termo B^0 no balanço populacional pode ser entendido como:

$$B^0 = \mu_{0,k-1} / \tau \quad \text{Eq. 57}$$

As Figuras 4.8 e 4.9 representam a aplicação dos resultados da análise granulométrica por peneiramento das amostras de outubro de 2017 na forma gráfica de $\ln(n)$ em função do tamanho médio (L) para as câmaras A e B, respectivamente.

Figura 4.8: Avaliação de $\ln(n)$ em função de L para o Lado A do CVP

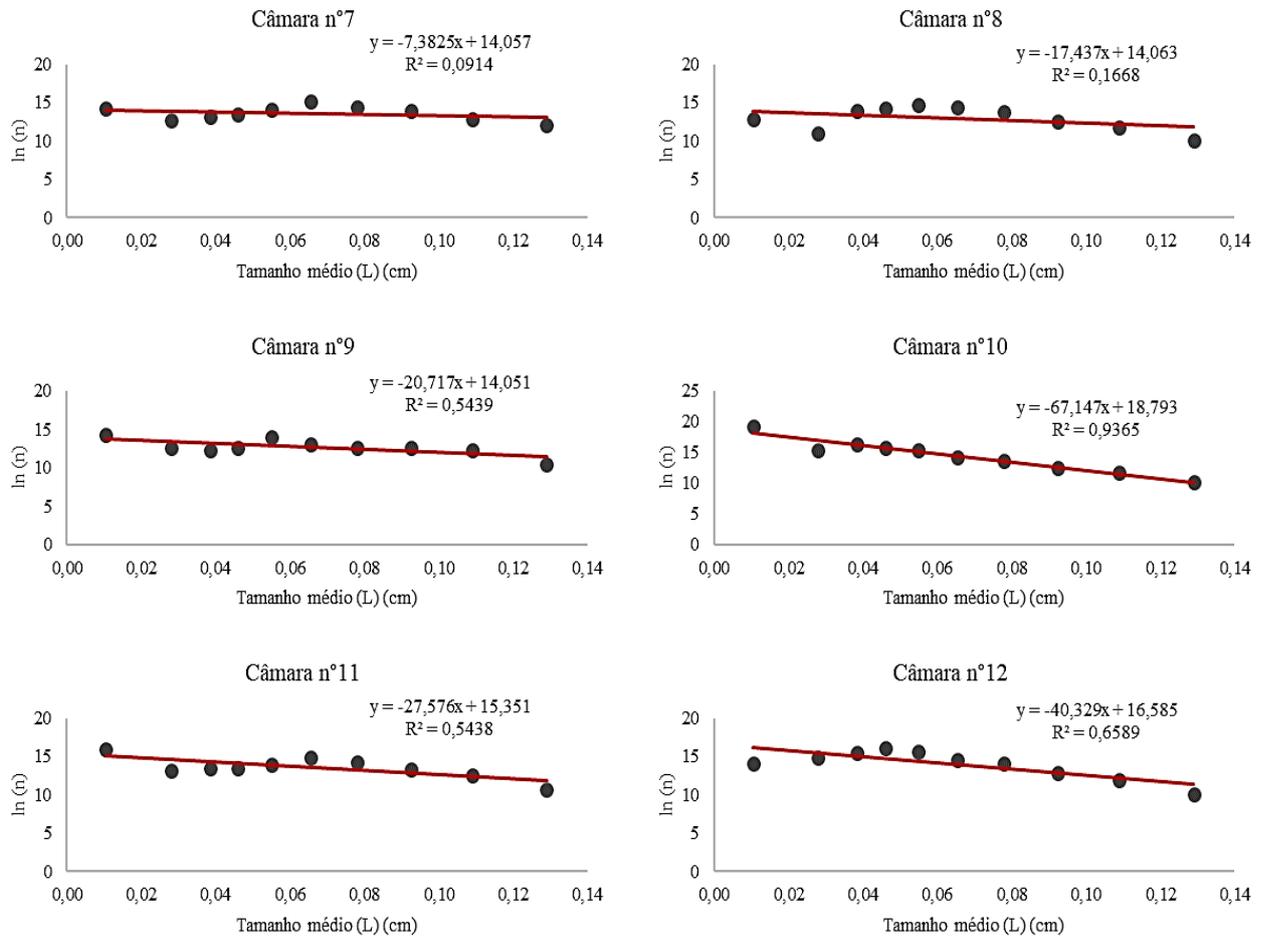


Fonte: Acervo Pessoal

A partir da análise das Figura 4.8 e 4.9, é possível afirmar que para as seis primeiras câmaras do cozedor contínuo há um comportamento similar àquele esperado para um CMSMPR, com uma variação linear entre $\ln(n)$ em função do tamanho médio dos cristais retidos entre as peneiras. Embora para as câmaras 7 e 8, haja um afastamento da linearidade, em especial devido ao número de cristais menores que 0,05 cm, as câmaras 9 a 12 voltam a se aproximar do comportamento esperado para um CMSMPR.

A linearidade entre $\ln(n)$ e L corrobora com as hipóteses 1 a 5 assumidas para a simplificação do balanço populacional. Uma vez que estas hipóteses satisfeitas são as mesmas aplicadas no equacionamento do CVP como uma série de câmaras em regime estacionário, mistura perfeita e sem influência de quebra e aglomeração, é razoável afirmar que as Figuras 4.8 e 4.9 representam uma outra forma de provar que estas hipóteses são válidas para o equacionamento do CVP.

Figura 4.9: Avaliação de $\ln(n)$ em função de L para o Lado B do CVP



Fonte: Acervo Pessoal

Além de demonstrar a aproximação à modelagem proposta neste trabalho, a partir das Figuras 4.8 e 4.9 é possível realizar uma estimativa do valor da velocidade de crescimento linear dos cristais (G), ao igualar a equação da reta da linha de tendência à Equação 49. Os valores calculados de G através do método gráfico são apresentados na Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3: Estimativa de velocidade de crescimento linear a partir do método gráfico.

Câmara	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nt	6E+06	3E+06	1E+06	1E+06	9E+05	6E+05	1E+05	9E+04	7E+04	5E+06	3E+05	3E+05
Log (Nt)	6,8	6,5	6,1	6,1	6,0	5,8	5,2	5,0	4,9	6,7	5,4	5,5
τ (h)	0,88	0,61	0,52	0,39	0,34	0,30	0,27	0,25	0,23	0,22	0,21	0,20
G (m/h)	1E-04	2E-04	3E-04	4E-04	5E-04	8E-04	5E-03	2E-03	2E-03	7E-04	2E-03	1E-03

Fonte: Acervo Pessoal

Os valores de G calculados variam entre 1×10^{-4} e 5×10^{-3} m/h. Estes valores são diferentes daqueles esperados, uma vez que no trabalho de Love (2002) que levanta uma coletânea de valores experimentais de velocidade de crescimento linear e é apresentado na Figura 2.5, apresenta-se um valor da velocidade de crescimento linear dos cristais de sacarose para meios impuros da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} m/h. Esta maior velocidade pode ser resultado da perda de finos através do cesto, crescimento durante procedimento de análise devido aos resfriamento ou da aglomeração dos cristais durante a secagem, o que distorce o valor de G, sugerindo que a velocidade média estimada possa ser maior que aquela real no CVP.

4.4. Avaliação do fenômeno de aglomeração no CVP

Conforme discutido anteriormente, uma hipótese simplificadora importante nos dois modelos propostos seria considerar os efeitos de aglomeração no cozedor contínuo desprezíveis. Embora esta simplificação tenha sido aplicada com sucesso em outros trabalhos de modelagem e simulação de cristalizações de açúcar em meio industrial (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002, Castro et al., 2019), nos trabalhos de Chorão (1995) e Georgieva e colaboradores (2003), fica evidente que assumem-se riscos ao adotar esta simplificação.

A aglomeração dos cristais pode ser um fenômeno desejável ou indesejado durante o processo de cristalização industrial, uma vez que por um lado ela aumenta mais rapidamente o tamanho dos cristais e reduz o teor de finos, porém por outro lado a aglomeração é responsável pelo o coeficiente de variação e produção de cristais de formatos diversos, impactando as etapas de centrifugação e secagem.

Para avaliar o grau de aglomeração dos sólidos no cozedor contínuo a ser estudado, em um primeiro momento foram fotografados os cristais câmara a câmara após serem centrifugados da massa e secos a temperatura ambiente. As imagens foram analisadas tomando como base o estudo de Faria e Colaboradores (2003). As Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam imagens selecionadas dos cristais secos das câmaras 2, 6, 8 e 12 do CVP tiradas com microscópio (aumento até 500 vezes) em fundo branco. Nota-se em algumas destas fotos que há a presença substancial de mel (em tom amarelo) unindo os cristais. Este mel é residual da centrifugação e, durante a secagem é provável que ele tenha gerado o empedramento vislumbrado.

Figura 4.10: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 2 do CVP



Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 4.10, por tratar de fotos do início da cristalização de Massa B. Vislumbram-se cristais pequenos com ocorrência de aglomeração pequena, caracterizada por cristais pequenos que estão aderidos à superfície de cristais maiores.

Figura 4.11: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 6 do CVP



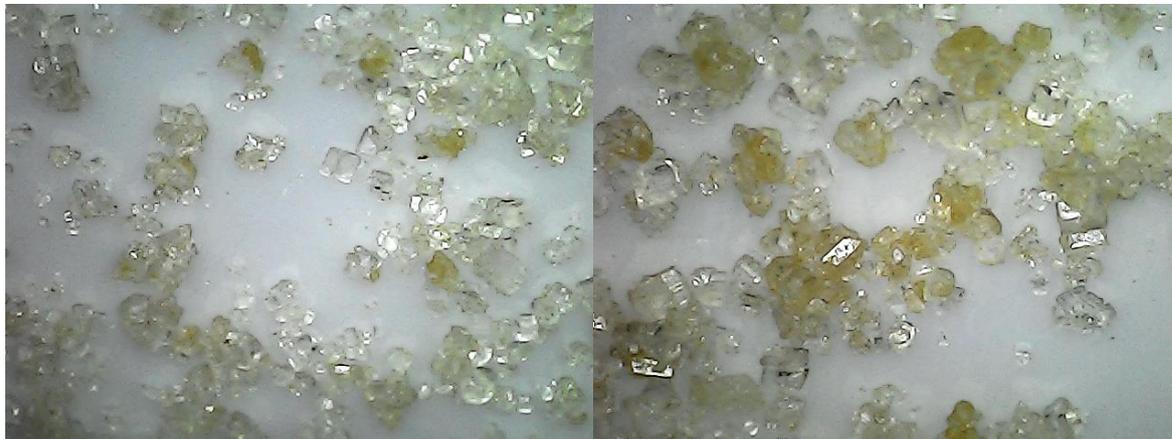
Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 4.11 apresenta duas fotografias: aquela da esquerda representa uma visão geral dos cristais, demonstrando a presença de pontos pretos no açúcar. Estes pontos devem dizer respeito a açúcar queimado e sair que incrustam no equipamento e por vezes se soltam. A presença de pontos pretos indica que o equipamento estava em final de campanha.

Além disso, na câmara 6 também são apresentados altos níveis de aglomeração em cristais bastante amarelados, indicando que os cristais se uniram devido à presença de mel durante a secagem. Notam-se tamanhos bastante diversificados de cristais, com aglomeração pequena e

média, a qual é identificada por cristais maiores colados um ao outro distorcendo a forma do sólido.

Figura 4.12: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 8 do CVP



Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 4.12 representa dois grupos de cristais secos da Câmara 8 do CVP. Nota-se bastante aglomeração ligada aos méis e presença de cristais finos, que podem indicar a quebra dos sólidos. Na foto da esquerda, há aglomeração alta de cristais pequenos, enquanto na foto da direita, aparentemente os cristais maiores parecem apresentar aglomeração pequena.

Figura 4.13: Avaliação morfológica dos cristais secos da Câmara 12 do CVP



Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 4.13 demonstra os cristais secos da câmara 12. Na imagem à esquerda, é interessante notar que há cristais sem aglomeração, com aglomeração pequena e média. Na figura à direita são vislumbradas aglomerações ao redor dos pontos ricos em mel.

Fica evidente, a partir da análise das imagens, que à medida que se avança na cristalização, o maior brix e porcentagem de cristais geram uma massa cada vez mais viscosa, dificultando a centrifugação em bancada. Desta forma, é possível compreender que nos ensaios industriais tanto a porcentagem de cristais, quanto características de granulometria como tamanho médio dos cristais e coeficiente de variação podem estar superestimados devido à esta presença de mel.

Para avaliar se as inferências sobre aglomeração feitas a partir da análise visual de amostras secas após centrifugação condizem com o que realmente se passa dentro do equipamento, acordou-se com a São Martinho S.A. o envio de fotografias das massas amostradas câmara a câmara no CVP durante um período de operação estável em máxima capacidade. Apesar da baixa qualidade das imagens quando comparadas àquelas de Faria e Colaboradores (2003), uma vez que as fotografias da São Martinho foram tiradas a partir de celular e sem a iluminação adequada, foi possível fazer algumas inferências sobre o nível de aglomeração nos cristais presentes no CVP, concluindo-se que no início do cristalização há aglomeração pequena (Câmara 5) que se desenvolve para aglomeração média até o final do processo de produção da Massa B, perceptível principalmente pela deformação dos cristais (Câmara 8). As imagens mais nítidas e ilustrativas são aquelas das câmaras 5 e 8, as quais são apresentadas na Figura 4.14.

Figura 4.14: Avaliação morfológica de imagens das massas das câmaras 5 (esquerda) e 8 (direita).



Fonte: Acervo Pessoal

Desta forma, concluiu-se que a aglomeração está presente em pequeno a médio grau nas amostras de cristais e que, embora não seja um dos principais fenômenos de crescimento dos cristais na cristalização da sacarose no CVP estudado, pode contribuir para a maior dispersão da distribuição granulométrica, afetando o Coeficiente de Variação (CV). Assim, os dois

modelos podem subestimar o valor de CV da massa produzida e por esta razão, não é prudente usar o coeficiente de variação como um fator de discernimento entre modelos ou entre cenários de operação.

Entretanto, entende-se que as demais hipóteses simplificadoras (mistura perfeita e fluxo pistonado) bem como a própria adoção de parâmetros fixos de qualidade da massa precursora para os 143 pontos usados para ajuste e validação dos parâmetros cinéticos, também são aproximações que facilitam a modelagem e simulação, de modo que a complexidade trazida pelas equações de aglomeração não se traduziria em maior precisão das modelagens. Ao final deste trabalho, no entanto, é recomendado que novos estudos sejam realizados buscando compreender os fenômenos que se passam no CVP a partir da análise morfológica dos cristais, adotando metodologias próprias para análise de imagens.

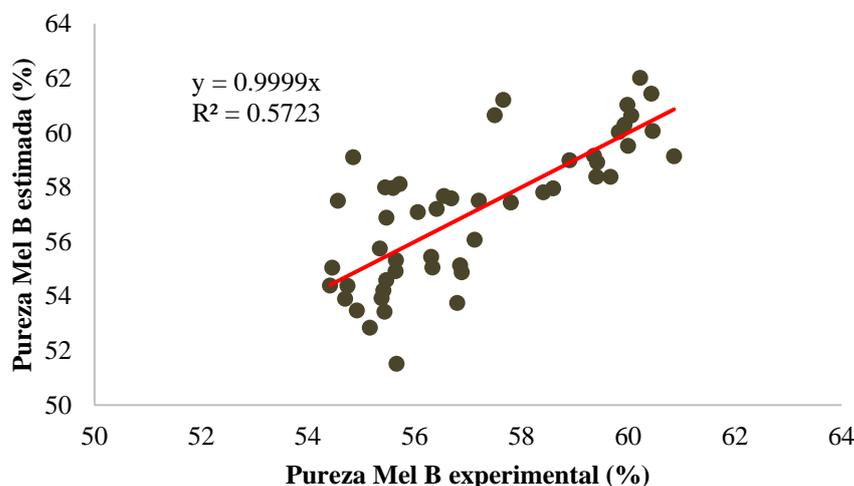
5. ANÁLISE E COMPARAÇÃO ENTRE MODELAGENS DO CVP

5.1. Modelo 1: Tanques de Mistura Perfeita

Para o primeiro modelo proposto neste trabalho assumiu-se a abordagem tradicional, considerando que um cozedor contínuo de múltiplos estágios pode ser compreendido como vários tanques de mistura perfeita em série (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001, Love, 2002). A partir da resolução dos balanços de massa, de energia e populacional para os 50 pontos de médias diárias usados para validação, foi possível o ajuste dos parâmetros ajustáveis da cinética de crescimento mássico dos cristais (Equação 06).

O Modelo 1 apresentou um bom ajuste com valores finais das constantes “A” e “B” como -22,55 e 11,50, respectivamente. Para esta configuração, o erro absoluto médio dos 50 pontos estudados foi de 2,32%, sendo todos os erros inferiores a 8%, com aproximadamente 88% dos pontos avaliados apresentaram erro absoluto igual ou inferior a 5%. A Figura 5.1 a seguir apresenta a reta de acompanhamento do teor de pureza do Mel B calculado pelo Modelo 2 versus o teor de pureza do Mel B obtida dos dados industriais.

Figura 5.1: Comparativo teor de pureza Mel B estimado em função do teor de pureza Mel B experimental – Ajuste do Modelo 1



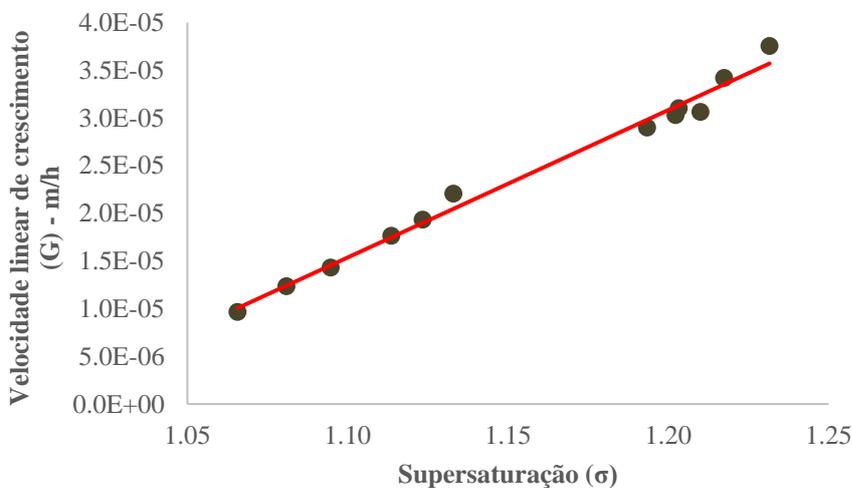
Fonte: Acervo Pessoal

Ao buscar comparar os parâmetros “A” e “B”, foi possível traçar um paralelo entre o Modelo 2 e aquele proposto por Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001). Embora o trabalho de 2001 utilize a Equação 07 para estimativa da cinética de cristalização, que é ligeiramente diferente da Equação 06, proposta neste modelo, as equações possuem estruturas semelhantes. Em Hassani, Saidi & Bounahmidi (2001), os valores de constantes “A” e “B” ajustados para a

Equação 07 são valores positivos, indicando que uma maior presença de impurezas seria responsável por desacelerar a cinética de cristalização da Massa A. É interessante notar que a constante que multiplica a impureza do meio (“A”) é negativa, indicando que quanto maior o teor de impurezas, maior a velocidade de cristalização.

A tendência observada para cristalização de Massa B vai na contramão daquela apresentada em estudos de cristalização de Massa A ou de cristalização de açúcar de refino, o que indica a necessidade de trabalhos acadêmicos e industriais que se dediquem a entender os mecanismos de cristalização em meios de baixo teor de pureza de sacarose (Massa B e C), compreendendo simultaneamente o efeito das impurezas tanto na transferência de massa e integração superficial, quanto no cálculo de supersaturação. A Figura 5.2 a seguir apresenta a comparação da velocidade linear de cristalização (em m/h) calculada pelo Modelo 1 câmara a câmara em função da supersaturação da câmara, mostrando que a velocidade de crescimento linear dos cristais acompanha a supersaturação com pouca influência do teor de pureza da câmara.

Figura 5.2: Comparativo da velocidade de crescimento linear dos cristais (m/h) em função da supersaturação na câmara

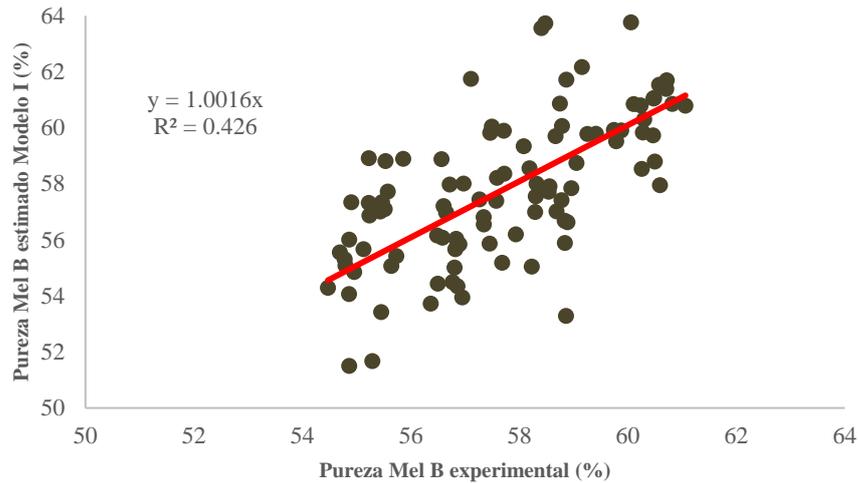


Fonte: Acervo Pessoal

Uma vez ajustado o Modelo 1, ele foi colocado em teste ao ser aplicado em 96 pontos de médias diárias cedidos pela São Martinho S.A. (33 pontos da Safra 1 e 63 pontos da Safra 2). Ao aplica-lo aos dados industriais, os resultados demonstraram que o Modelo 1 foi capaz de prever o comportamento do teor de pureza do Mel B, atingindo erros médios de 2,65% com desvio máximo observado de 9% e contemplando 85% dos 96 pontos dentro de erros absolutos menores ou iguais a 5%. A Figura 5.3 ilustra a reta de acompanhamento do teor de pureza do

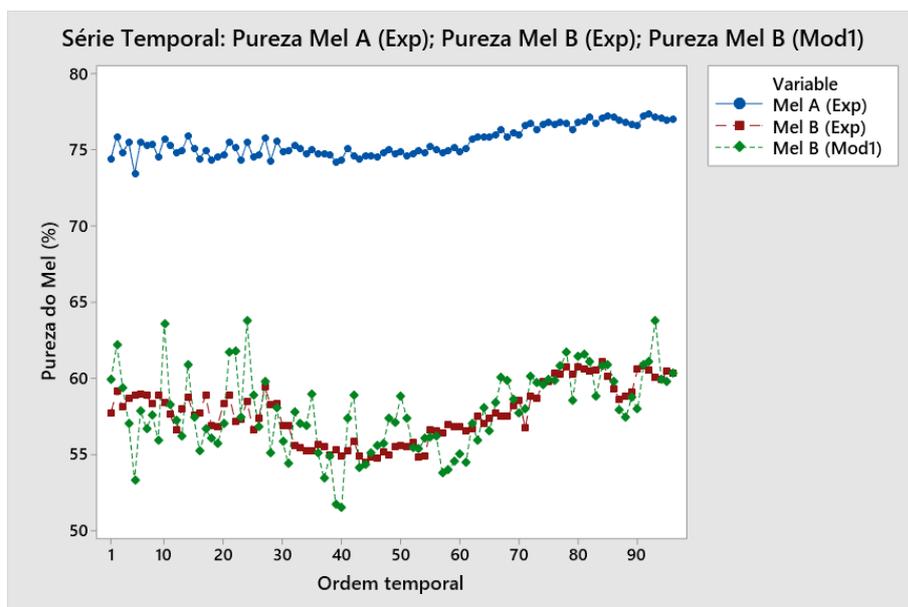
Mel B calculado pelo Modelo 1 versus o teor de pureza do Mel B obtida dos dados industriais para validação enquanto a Figura 5.4 demonstra um comparativo temporal das teor de purezas do Mel A e B experimental e teor de pureza Mel B estimada através do Modelo 2.

Figura 5.3: Comparativo entre teor de pureza Mel B estimado pelo Modelo 1 e teor de pureza Mel B experimental – validação



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.4: Comparativo temporal das teor de purezas do Mel A e B experimental e teor de pureza do Mel B estimadas através do Modelo 1



Fonte: Acervo Pessoal

A partir da avaliação das Figuras 5.3 e 5.4 nota-se que há uma oscilação maior nos valores preditos de teor de pureza do Mel B por resolução dos balanços de massa de energia e

populacional do que aquela apresentada nos dados industriais. Esta divergência pode ser explicada porque o Modelo 1, com sua abordagem fenomenológica, é altamente influenciado por quase todas as variáveis de entrada (com exceção da pressão do Lado A) enquanto na realidade algumas variáveis como pressão e vazão de vapor do Lado A e B e vazão de massa precursora exercem pouca influência sobre o teor de pureza do Mel B. Os valores de correlação entre o teor de pureza do Mel B e as variáveis manipuladas é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Correlação entre o teor de pureza do Mel B e variáveis manipuladas – Modelo 1

	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Pureza Mel A	2,75	0,07	41,51	0,00	1,95
Vazão Vapor - Lado A	0,04	0,02	2,67	0,01	1,17
Vazão Vapor - Lado B	0,20	0,02	8,84	0,00	2,03
Pressão CVP - Lado A	0,01	0,20	0,07	0,94	4,08
Pressão CVP - Lado B	-1,45	0,15	-9,75	0,00	3,40
Pressão Vapor - Lado A	-0,26	0,10	-2,58	0,01	13,54
Pressão Vapor - Lado B	0,38	0,11	3,29	0,00	12,68
Brix Câmara 12	-2,52	0,0949	-26,59	0,00	1,68
Vazão de Massa Precursora	-0,32	0,0426	-7,41	0,00	1,59

Fonte: Acervo Pessoal

Uma forma alternativa de avaliar a capacidade do Modelo 1 de predição dos dados reais de um cozedor contínuo de Massa A é através da comparação dos cálculos de porcentagem de cristais câmara a câmara, tamanho médio dos cristais e coeficiente de variação estimados através de cálculos com aqueles valores obtidos experimentalmente em Outubro de 2017 apresentados na seção 4.2 e 4.3 deste trabalho. Esta avaliação é apresentada na seção 5.3 como forma de comparar as diferenças entre o Modelo 1 e Modelo 2.

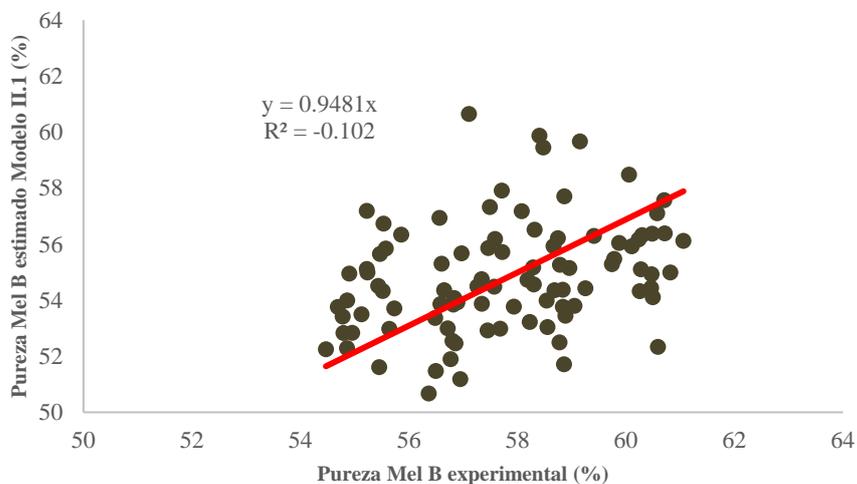
5.2. Modelo 2: Tubo de fluxo pistonado

Para o segundo modelo proposto, baseado na premissa de que as múltiplas câmaras em série com tubos verticais do CVP buscam se aproximar a um regime do tipo *plug flow* (Moor & Hullet, 2012), foi proposta uma abordagem inédita do CVP como um tubo de fluxo pistonado conforme ilustrado através da Figura 3.4. Uma vez que esta é uma modelagem diferente daquela usualmente aplicada para cozedores contínuos de múltiplas câmaras, a modelagem apoiou-se em trabalhos de cristalizadores tubulares em regime de escoamento de fluxo pistonado com dispersão da velocidade de crescimento dos cristais (Rivera & Randolph, 1978, Alvarez & Myerson, 2010) resolvendo o conjunto de equações diferenciais através do método de Euler.

Uma vez que os dois modelos se valem de premissas semelhantes quanto aos principais mecanismos de cristalização e aplicam a mesma equação para determinação da taxa de crescimento mássico dos cristais (Equação 06), o Modelo 2 foi testado aplicando as mesmas constantes cinéticas “A” e “B” ajustadas através do Modelo 1. Ao avaliar os resultados desta simulação aplicada às 96 médias diárias para predição do teor de pureza do Mel B, foi possível notar que a predição ficou razoável porém ainda poderia passar por ajustes caso o objetivo seja a minimização do erro médio absoluto entre teor de pureza do mel calculada e experimental. Para este cenário, o erro absoluto médio foi de 5,49% com erro absoluto máximo de 14% e 44% dos pontos testados apresentaram erro absoluto abaixo de 5%.

A Figura 5.5 apresenta a comparação entre o teor de pureza do Mel B calculada através do Modelo 2 com parâmetros extraídos no Modelo 1 (sendo sempre referenciada como Mod2.1) em comparação aos valores experimentais para os 96 pontos avaliados. Nota-se através da avaliação desta figura que embora a dispersão dos pontos seja maior (R^2 baixo), o coeficiente angular da linha de tendência se aproxima ao valor 1,0, como é esperado.

Figura 5.5: Comparativo entre teor de pureza Mel B estimado pelo Modelo 2.1 e teor de pureza Mel B experimental – Validação



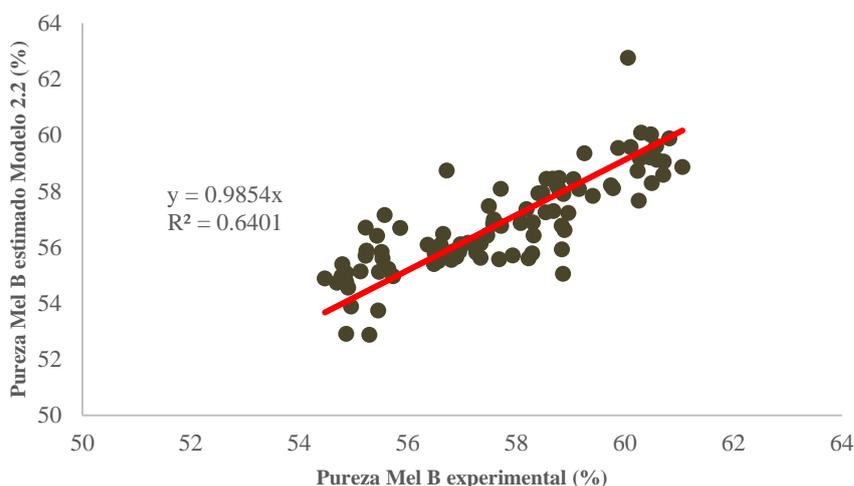
Fonte: Acervo Pessoal

Desta forma, o parâmetro cinético ajustável “A”, relativo à influência do teor de pureza do meio na cinética, foi novamente ajustado para o Modelo de escoamento em fluxo pistonado, assumindo o valor -20,10, que é próximo ao valor ajustado para o Modelo de tanques de mistura perfeita, conforme era esperado. O parâmetro “B” não sofreu alterações.

O ajuste realizado no parâmetro cinético permitiu que o erro absoluto médio do Modelo 2 caísse para 2,68% com valor máximo de 10% e contemplando 83% dos 96 pontos avaliados com erro absoluto abaixo de 5%.

Para identificação das alternativas, o Modelo 2 com parâmetro $A = -20,10$ é denominado neste trabalho como Modelo 2.2 para diferenciá-lo daquele usando $A = -22,55$, que é conhecido como Modelo 2.1. A Figura 5.6 apresenta o resultado de validação do Modelo 2.2 para os 96 pontos testados comparando o resultado do teor de pureza do Mel B calculado com aquele experimental. Já a Figura 5.7 apresenta os mesmos resultados em uma série temporal.

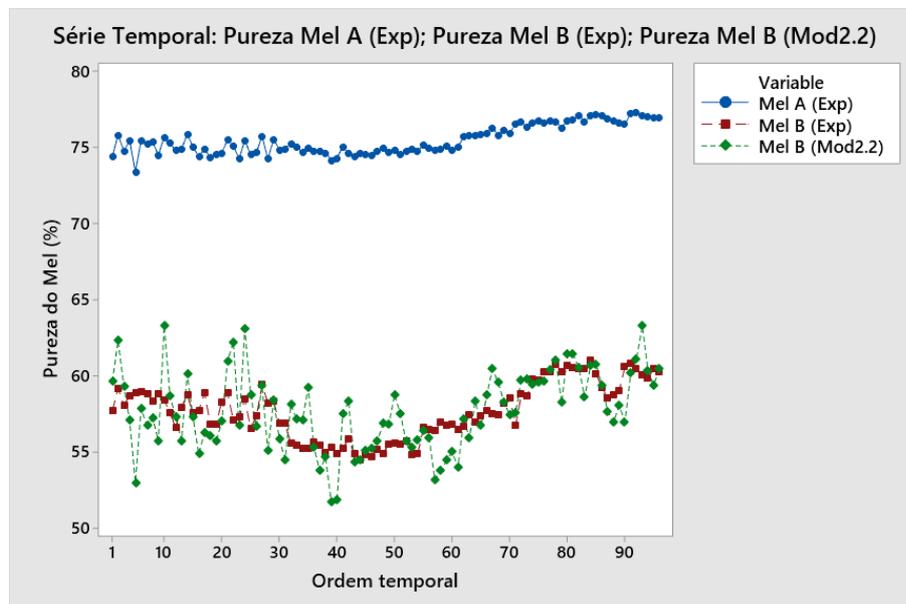
Figura 5.6: Comparativo entre teor de pureza Mel B estimado pelo Modelo 2.2 e teor de pureza Mel B experimental – Validação



Fonte: Acervo Pessoal

Assim como o Modelo 1, o Modelo 2.2 também apresentou maior variabilidade frente aos valores experimentais de teor de pureza do Mel B, sendo novamente justificado pela influência de outros dados de entrada que parece não ter tanta relevância na prática. No entanto, diferente do Modelo 1, o Modelo 2.2 apresentou baixa correlação para a vazão de vapor do Lado A e para a pressão de vapor do Lado A. A Tabela 5.2 apresenta a avaliação de correlação entre as variáveis de entrada e o teor de pureza do Mel B calculado a partir do Modelo 2.2.

Figura 5.7: Comparativo temporal das teor de purezas do Mel A e B experimental e teor de pureza do Mel B estimadas através do Modelo 2.2



Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.2: Correlação entre o teor de pureza do Mel B e variáveis manipuladas – Modelo 2.2.

	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Pureza Mel A	2,7309	0,0472	57,88	0	1,95
Vazão Vapor - Lado A	-0,0048	0,0109	-0,44	0,66	1,17
Vazão Vapor - Lado B	0,1637	0,0162	10,11	0	2,03
Pressão CVP - Lado A	0,006	0,14	0,04	0,968	4,08
Pressão CVP - Lado B	-1,24	0,106	-11,74	0	3,4
Pressão Vapor - Lado A	-0,1493	0,073	-2,05	0,044	13,54
Pressão Vapor - Lado B	0,1989	0,0814	2,44	0,017	12,68
Brix Câmara 12	-2,8336	0,0676	-41,94	0	1,68
Vazão de Massa Precursora	-0,1772	0,0303	-5,85	0	1,59

Fonte: Acervo Pessoal

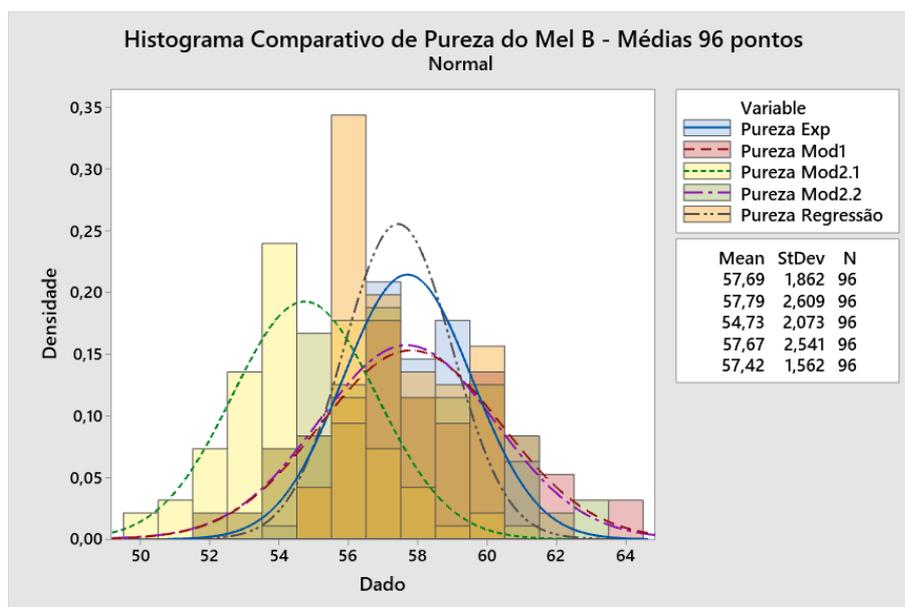
Embora uma regressão linear, como aquela proposta no item 4.1 pareça ter maior sucesso em prever o teor de pureza do Mel B, a vantagem da modelagem fenomenológica proposta neste trabalho é a possibilidade de estimativa de fatores importantes na qualidade da Massa B como a porcentagem de cristais, tamanho médio dos cristais (AM), produção e recuperação da sacarose presente no Mel A em um perfil câmara a câmara. Na seção 5.3 são discutidas as diferenças entre os modelos, suas vantagens e desvantagens.

5.3. Comparativo entre Modelos 1 e 2

Para a continuidade deste trabalho se faz necessária a avaliação comparativa dos dois modelos propostos a fim de definir qual equacionamento estaria mais apto a representar as respostas típicas de um Cozedor Contínuo de Massa B aplicado em usinas brasileiras. Desta forma, este trabalho deve apresentar primeiramente um comparativo estatístico entre as respostas dos dois modelos, seguido de um comparativo entre a construção dos dois conjuntos de equações, evidenciando as vantagens e desvantagens entre as duas abordagens.

Um primeiro aspecto relevante a ser levado em consideração diz respeito à distribuição das respostas de teor de pureza do Mel B. Os dados industriais retirados contemplam teor de purezas do Mel A entre 73,5% a 77,5% e teor de purezas do Mel B após centrifugação da Massa B entre 54,5% e 61,1%. A comparação entre a distribuição do teor de pureza do Mel B experimental e aquelas estimadas pelos Modelos 1, 2.1 e 2.2 para os 96 pontos de média diária usados para validação é representada na Figura 5.8. A análise desta figura demonstra que as distribuições normais plotadas a partir dos resultados de teor de pureza do Mel B experimental em comparação com Modelo 1 e 2 e a regressão linear são curvas aloçadas na mesma região do gráfico com formatos similares, com exceção do Modelo 2.1 que se encontra deslocada para a esquerda, indicando que de fato o reajuste dos parâmetros cinéticos para o modelo de fluxo pistonado era necessário.

Figura 5.8: Histograma comparativo de teor de pureza do Mel B.



Fonte: Acervo Pessoal

A Tabela 5.3 apresenta um comparativo dos resultados de erro absoluto ponto a ponto entre o Modelo 1, Modelo 2.1, Modelo 2.2 e a regressão linear apresentada em 4.1 quando comparada o teor de pureza do Mel B experimental de médias diárias àquela calculada.

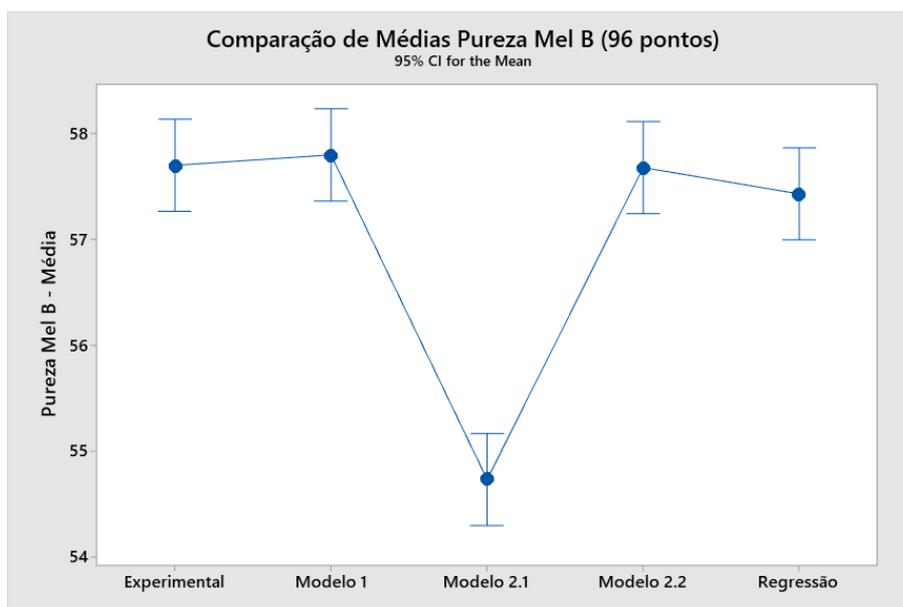
Tabela 5.3. Comparativo de erros absolutos entre as diferentes abordagens discutidas.

	Parâmetro Cinético "A"	Parâmetro Cinético "B"	Nº Pontos testados	Erro Abs. Médio	Erro Abs. Máximo	% Erro Abs. < 5%
Modelo 1	-22,55	11,50	96	2,65%	9%	85,4%
Modelo 2.1	-22,55	11,50	96	5,49%	14%	43,8%
Modelo 2.2	-20,10	11,50	96	2,68%	10%	83,3%
Regressão	-	-	146	1,52%	7%	99,3%

Fonte: Acervo Pessoal

Através da Tabela 5.3 é possível notar que o Modelo 2.1 foi aquele que mais divergiu para a estimativa do teor de pureza do Mel B. Uma outra forma de avaliar esta divergência é através da análise de variância (ANOVA) para definir se as médias das distribuições dos 96 pontos calculados são iguais ou diferentes daquela distribuição experimental. Para a realização deste teste, primeiramente certificou-se de que todos os modelos seguem uma distribuição que poderia ser aproximada à distribuição normal. A Figura 5.9 apresenta o comparativo de médias assumindo um intervalo de confiança de 95%.

Figura 5.9: Comparativo de médias (96 pontos) do teor de pureza do Mel B usando ANOVA.

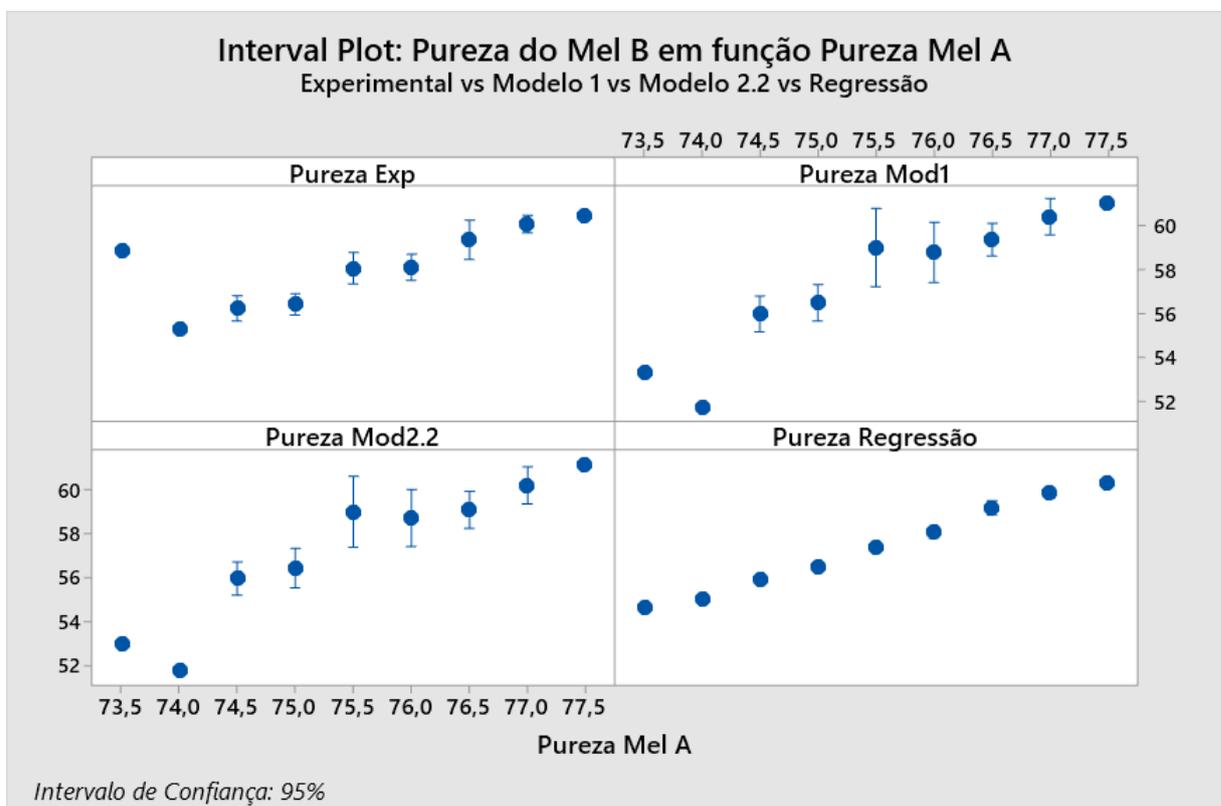


Fonte: Acervo Pessoal

Através do teste ANOVA comprovou-se que de fato as médias das distribuições de teor de pureza do Mel B criadas a partir dos Modelos 1, 2.2 e da Regressão Linear são estatisticamente iguais entre si e iguais à média experimental. No entanto, o Modelo 2.1 difere da média experimental, subestimando o valor do teor de pureza.

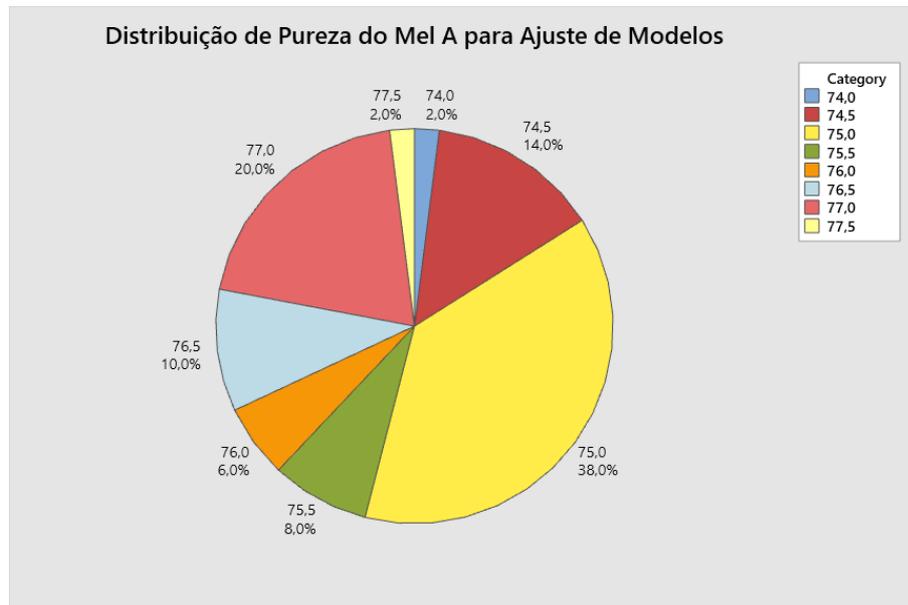
Outro aspecto importante a considerar na comparação é a capacidade dos modelos propostos de calcular teor de pureza do Mel B coerente com aquele teor de pureza do Mel A alimentado ao CVP. A Figura 5.10 apresenta o comparativo de médias do teor de pureza do Mel B para cada faixa de teor de pureza o Mel A, assumindo um intervalo de confiança de 95%. Através desta imagem, evidencia-se que os Modelos 1 e 2.2 apresentaram resultados semelhantes e parecem descrever bem o teor de pureza do Mel A entre as faixas acima de 74% e abaixo de 77%. No entanto, os Modelos parecem se descolar do valor experimental para teor de purezas menores que 74%. Esta faixa de aplicação é coerente com os dados aplicados para ajuste e validação da modelagem, uma vez que como demonstra a Figura 5.11 a seguir, cerca de 96% dos 50 pontos usados para ajuste dos parâmetros de cinética e velocidade de crescimento linear dos cristais estavam entre teor de pureza do Mel A de 74,5% a 77%.

Figura 5.10: Comparativo entre teor de pureza média do Mel B estimada pelo Modelo 1, 2 e regressão em comparação ao experimental em função do teor de pureza do Mel A



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.11: Distribuição de frequência de teor de purezas do Mel A dos dados experimentais usados para ajuste dos Modelos.

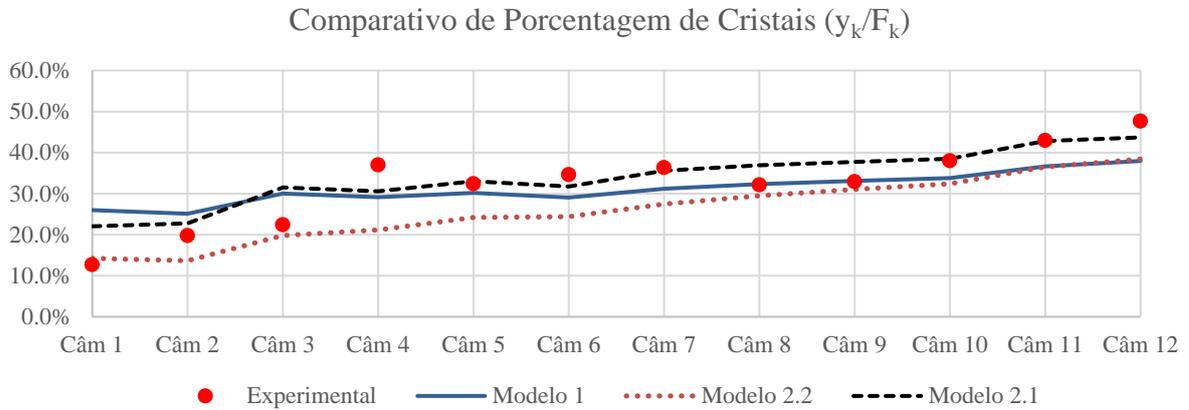


Fonte: Acervo Pessoal

Uma outra característica fundamental à modelagem do cozedor contínuo é a sua capacidade de prever corretamente a porcentagem de cristais e granulometria dos sólidos, tanto na saída do produto, quanto ao longo do equipamento de câmara a câmara, possibilitando análises mais aprofundadas e futuros trabalhos usando esta modelagem para a criação de estratégias de controle avançado. Os Modelos 1 e 2, por se basearem na resolução dos balanços de massa, de energia e populacional, são construídos para possibilitarem inferências sobre a qualidade e quantidade dos cristais ao longo do equipamento.

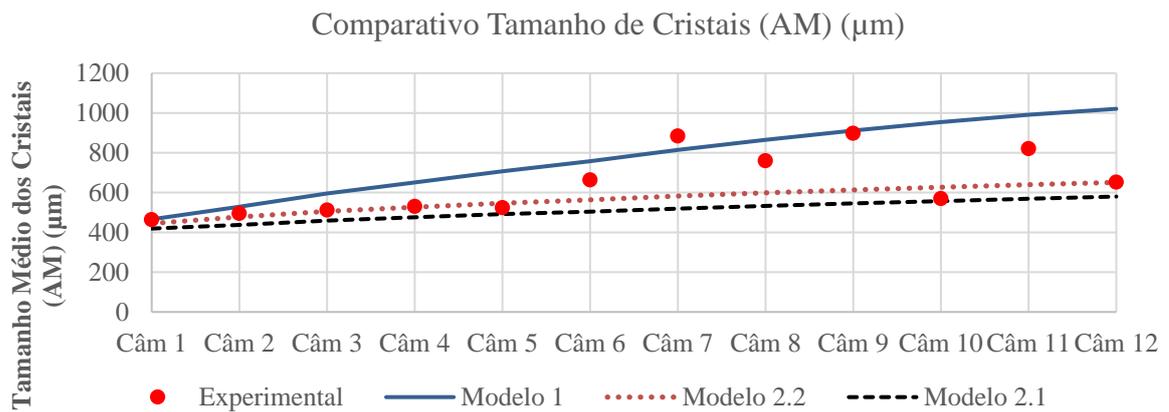
Para comparar a capacidade dos dois modelos de descrever corretamente o crescimento dos cristais ao longo do CVP, lança-se mão dos dados coletados em ensaio industrial em Outubro de 2017 para determinação de porcentagem de cristais, tamanho médio dos cristais e coeficiente de variação de câmara a câmara. As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 demonstram gráficos comparativos criados para comparar os modelos quanto à sua capacidade de predição câmara a câmara da porcentagem de cristais, tamanho médio dos cristais (AM) e coeficiente de variação (CV), respectivamente.

Figura 5.12: Comparativo de Porcentagem de Cristais entre Modelos 1, 2.1 e 2.2.



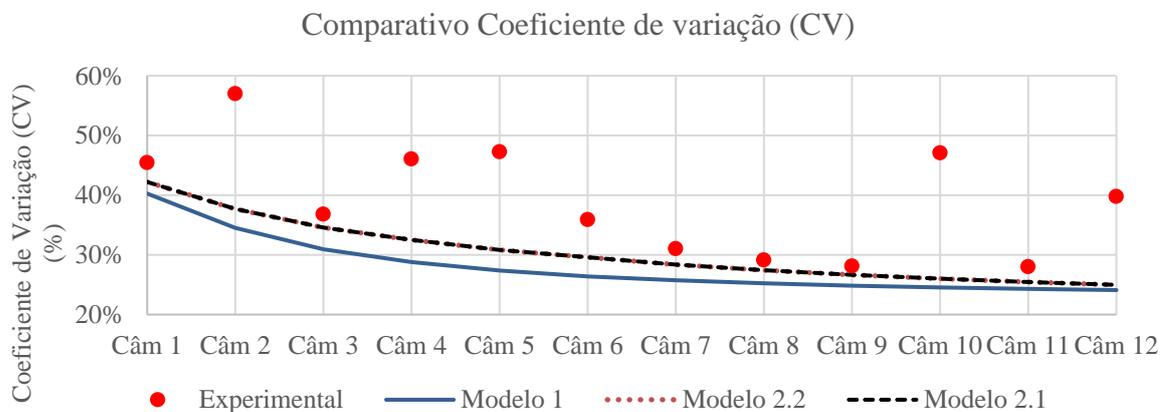
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.13: Comparativo de Tamanho dos Cristais (AM) entre Modelos 1, 2.1 e 2.2.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.14: Comparativo de CV dos Cristais entre Modelos 1, 2.1 e 2.2.



Fonte: Acervo Pessoal

Avaliando o conteúdo da Figura 5.12, nota-se que diferentemente daquilo que era esperado, o Modelo 2.1 foi aquele que visualmente apresentou melhor ajuste com os valores de porcentagem de cristais, atingindo valor final próximo ao experimental com erro absoluto médio entre os 12 pontos de 16,5%.

Para confirmar esta avaliação, testes T pareados entre os valores calculados e experimental foram realizados com auxílio do Software comercial Minitab para avaliar se os Modelos 1, 2.1 e 2.2 seriam estatisticamente semelhantes. O teste T pareado é usado para determinar se a média das diferenças ponto a ponto entre 2 conjuntos é zero. Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 5.4 e demonstram que, com um nível de confiança de 95% (Erro $\alpha = 5\%$), é possível afirmar que o Modelo 2.2 não apresentou porcentagem de cristais igual àquela do Experimento. Os demais modelos passaram neste teste.

Tabela 5.4. Resultados Teste T Pareado para Porcentagem de Cristais.

Amostras 1	Amostras 2	Pares	Probab. de falso negativo (α)	p-Valor	Conclusão
Modelo 1	Experimental	12	0,05	0,554	Iguais
Modelo 2.1	Experimental	12	0,05	0,316	Iguais
Modelo 2.2	Experimental	12	0,05	0,001	Diferentes

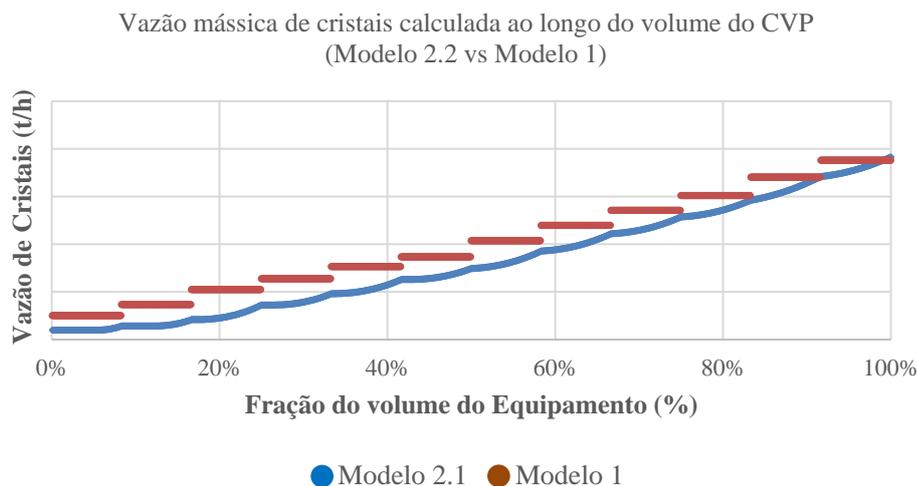
Fonte: Acervo Pessoal

A partir da avaliação da Figura 5.12 e Tabela 5.4, fica evidente que há uma desconexão entre o teor de pureza do Mel B medida após as centrífugas contínuas de Massa B e a porcentagem de cristais experimental. Acredita-se que de fato o teor de pureza do Mel B na saída das centrífugas pode ser levemente maior que o teor de pureza da solução que envolve os cristais na Massa B, isto porque, durante a centrifugação, os cristais mais finos podem ser perdidos através da abertura da tela ($AM < 90 \mu m$). Além disso é conhecido do setor o fenômeno de abrasão dos cristais na tela das centrífugas contínuas, ocasionando no rompimento de telas ao longo da safra. Este efeito de abrasão também pode levar à quebra de cristais e dissolução dos sólidos mais finos, aumentando o teor de pureza do Mel B.

Avaliando o tamanho médio dos cristais câmara a câmara através da Figura 5.13, é possível notar que os Modelos baseados na abordagem de fluxo pistonado apresentaram predições mais próximas da real. Isto porque para o modelo de fluxo pistonado, como o mel é misturado ao início, parte do volume do tubo é aplicado para troca de calor e evaporação da água, sem que haja crescimento dos cristais, conforme demonstrado na Figura 5.15 que exemplifica o resulta da simulação completa ao longo do comprimento do CVP tubular. Além disso, os incrementos menores de supersaturação geram uma velocidade de crescimento linear

dos cristais menor, como demonstrado na Tabela 5.5 que contempla a comparação da velocidade de crescimento linear média logarítmica (G em m/h). Ainda assim, as três abordagens apresentam valores de velocidade de crescimento linear próximo àquele apresentado em Love (2002) para cristalizações de Massa B, 2×10^{-5} m/s.

Figura 5.15: Comparativo de vazão mássica de cristais calculada ao longo do CVP.



Fonte: Acervo Pessoal

A aproximação do CVP como tubo de fluxo pistonado provavelmente é mais realista do que a hipótese de mistura perfeita em que a evaporação se dá instantaneamente, principalmente quando levado em conta o modo de operação do equipamento, com adição do mel na parte inferior em regime de mistura instantânea com a massa misturada seguindo através de tubos verticais, onde o calor é trocado e provavelmente a maior parte da cristalização acontece.

Tabela 5.5. Resultados comparativos do valor da velocidade de crescimento linear (G) em média logarítmica dos cristais em m/h.

	Nº Pontos	Média G_m	Desvio Padrão G_m	Mínimo G_m	Mediana G_m	Máximo G_m
Modelo 1	96	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$8,9 \times 10^{-5}$
Modelo 2.1	96	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$10,3 \times 10^{-5}$
Modelo 2.2	96	$1,3 \times 10^{-5}$	$0,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$

Fonte: Acervo Pessoal

Por fim, a partir da avaliação da Figura 5.14, foi possível concluir que embora as simulações com o Modelo 2 (*plug flow*) apresentaram um coeficiente de variação calculado câmara a câmara mais próximo do valor medido, as três curvas subestimaram o valor real. Conforme já citado anteriormente, tanto o Modelo 1 quanto o Modelo 2 não levaram em

consideração a aglomeração, o que pode ser uma das fontes deste desvio, conforme já era previsto. Ademais, é razoável acreditar que o valor da constante experimental da dispersão de velocidade linear de crescimento aplicado por Chorão (1995) e Castro e colaboradores (2019), $K_{dg} = 5 \times 10^{-5}$, possa não ser representativo para as condições de operação de um cozedor contínuo de Massa B para usinas de grande porte, uma vez que este equipamento industrial pode apresentar pontos mortos ou variações de composição ao longo do sentido radial dos tubos.

Ao final da avaliação apresentada neste capítulo, segue um resumo na Tabela 5.6 com a capacidade de cada abordagem apresentada para estimar características importantes sobre a Massa B produzida no CVP a partir de variáveis controladas ou acompanhadas no dia-a-dia de operação do equipamento. Esta tabela foi construída com base nos seguintes critérios de pontuação aplicados à capacidade dos modelos em calcular o teor de pureza do Mel B, percentagem mássica de cristais, tamanho médio dos cristais e coeficiente de variação:

- 0 – Modelo não é capaz de calcular;
- 1 – Modelo é capaz de calcular porém os resultados são estatisticamente diferentes dos valores experimentais;
- 3 – Modelo é capaz de calcular porém há outro modelo com resultados mais próximos dos valores experimentais;
- 5 – Modelo foi aquele que apresentou menores erros quando comparado aos valores experimentais.

Tabela 5.6. Comparativo de resultados dos modelos discutidos.

	Pureza Mel B	Porcentagem de Cristais	AM	CV	Total (Soma)
Modelo 1	3	5	1	1	10
Modelo 2.1	1	5	5	1	12
Modelo 2.2	3	1	5	1	10
Regressão	5	0	0	0	5

Fonte: Acervo Pessoal

Através da comparação apresentada na Tabela 5.6, é possível concluir que os três modelos fenomenológicos propostos apresentaram capacidades semelhantes de predição dos resultados experimentais, cada um com uma desvantagem em determinado aspecto: Modelo 1 superestimou o tamanho dos cristais, o Modelo 2.1 superestimou o teor de pureza do Mel B e o Modelo 2.2 subestimou a fração mássica dos cristais câmara a câmara. Futuras investigações

podem ser feitas criando um modelo misto com parte do volume simulado como tanques de mistura perfeita seguido de uma etapa de tubos de fluxo pistonado.

Embora os três modelos tenham potenciais similares, uma modelagem deve ser escolhida para a avaliação de condições de operação apresentada no Capítulo 6 deste trabalho. Uma vez que a pesquisa em questão tem por objetivo possibilitar às usinas a predição de características granulométricas e de fração mássica de cristais que são de difícil medição no dia-a-dia da fábrica e, levando esta necessidade em consideração, recomenda-se a aplicação do Modelo 2.1 para características de fração mássica e tamanho dos cristais gerados. Este modelo pode ser complementado pela aplicação da Equação de Regressão Linear para estimativa do teor de pureza do Mel B, uma vez que esta equação apresentou resultados coerentes com os valores experimentais, com os menores erros relativos.

Devido às condições de operação do cozedor contínuo horizontal de tubos verticais da Bosch, com 12 câmaras em série, a aproximação do equipamento a um regime de fluxo pistonado conforme apresentado no Modelo 2 pode ser mais adequada. Ao levar em consideração que a massa deve se misturar ao mel alimentado e seguir recebendo energia ao ser transferida através de tubos, considerando uma etapa de aquecimento, evaporação e posterior cristalização, o Modelo 2 busca representar com maior fidelidade as diferentes etapas de transformação dentro do equipamento.

Uma desvantagem do Modelo 2 em comparação ao Modelo 1 trata do tempo de processamento necessário para realização das simulações. Por se tratar de um problema de valor inicial, a resolução do Modelo 2 através do Método de Euler demanda passos (“h”) pequenos e incrementais, de modo que a simulação das 12 câmaras do CVP para um dado conjunto de condições de operação demora aproximadamente 30 segundos, de modo que para simular um conjunto de 96 cenários, os Modelos 2.1 e 2.2 devem demorar entre 40 a 50 minutos. O tempo de processamento pode ser reduzido caso o equacionamento seja resolvido em software matemático como Scilab ou Matlab, especializados na resolução de sistemas de equações diferenciais.

5.4. Comparativo entre dados selecionados para ajuste dos Modelos 1 e 2

Conforme mencionado no Capítulo 3, para ajuste dos modelos foram selecionados 50 pontos da Safra 2, distribuídos entre os meses de maio a outubro. Para avaliar a sensibilidade dos Modelos 1 e 2 aos pontos determinados para o ajuste, são propostos três conjuntos de dados para ajuste, distribuídos ao longo da Safra 2 conforme demonstrado na Tabela 5.7. Para escolha dos pontos usados nos 3 ajustes, lançou-se mão da função “ALEATORIOENTRE” do Excel.

Tabela 5.7. Distribuição dos conjuntos de pontos testados para ajuste dos Modelos 1 e 2.

	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3	Safra 2
Maio	12	10	10	23
Junho	8	8	10	19
Julho	11	10	10	22
Agosto	7	8	10	17
Setembro	7	9	10	21
Outubro	5	5	10	11
Total	50	50	60	113

Fonte: Acervo Pessoal.

Para o Modelo 1, a escolha das médias diárias usadas para ajuste não teve influência sobre o ajuste do parâmetro “A” que multiplica o teor de impurezas, impactando o parâmetro “B” em até 0,45%, conforme ilustrado na Tabela 5.8. Entende-se que os valores de R² e erro médio estão mais sujeitos aos pontos escolhidos, mas apresentam valores compatíveis com aqueles encontrados na validação com 96 pontos das Safras 1 e 2.

Tabela 5.7. Resultados comparativos de ajuste de parâmetros do Modelos 1

	Parâmetro “A”	Parâmetro “B”	R ²	Erro Médio	Erro < 5%	Erro Máximo
Ajuste 1	-22,55	11,50	57,2%	2,32%	88%	8%
Ajuste 2	-22,55	11,51	62,9%	2,33%	88%	9%
Ajuste 3	-22,55	11,55	64,1%	2,63%	88%	10%

Fonte: Acervo Pessoal.

Para o Modelo 2, o resultado é semelhante àquele do Modelo 1, conforme ilustrado na Tabela 5.9, de como que a mudança dos pontos usados para ajuste não afeta o parâmetro “A”, mas gera variações em “B” na ordem de 1% do valor.

Tabela 5.8. Resultados comparativos de ajuste de parâmetros do Modelos 1

	Parâmetro “A”	Parâmetro “B”	R ²	Erro Médio	Erro < 5%	Erro Máximo
Ajuste 1	-20,10	11,50	51,8%	2,32%	86%	9%
Ajuste 2	-20,10	11,56	58,8%	2,50%	86%	10%
Ajuste 3	-20,10	11,62	58,7%	2,50%	85%	10%

Fonte: Acervo Pessoal.

Para ambos os modelos, o parâmetro “A” que multiplica a fração de impurezas não se alterou com a escolha dos pontos aplicados para ajuste, havendo variações no parâmetro cinético “B” inferiores a 1,1% do valor ajustado. Portanto, o ajuste 1 pode ser mantido compreendendo que as variações dos parâmetros ajustáveis com base no conjunto de dados aplicados não devem influenciar as conclusões deste trabalho.

6. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA OPERAÇÃO DO CVP DE MASSA B

Uma vez validado e escolhido o Modelo a ser aplicado, este trabalho visa à construção de resultados e discussão a respeito das condições de operação típicas de um cozedor contínuo de Massa B em usina produtora de açúcar no sudeste Brasileiro. Para a construção deste capítulo, tomaram-se como base os cálculos realizados através da aplicação do Modelo 2 proposto neste trabalho, simulando as condições testadas para os 96 pontos de operação distribuídos entre as Safra 1 e 2 usados para validação do modelo. Desta forma, ao testar as propostas em um conjunto de pontos diversos, este trabalho busca representar a diversidade de uma safra açucareira no Brasil e tirar conclusões que sejam aplicáveis levando em consideração os diferentes períodos de operação.

6.1. Análise da Influência do teor de pureza na Velocidade de Crescimento dos Cristais

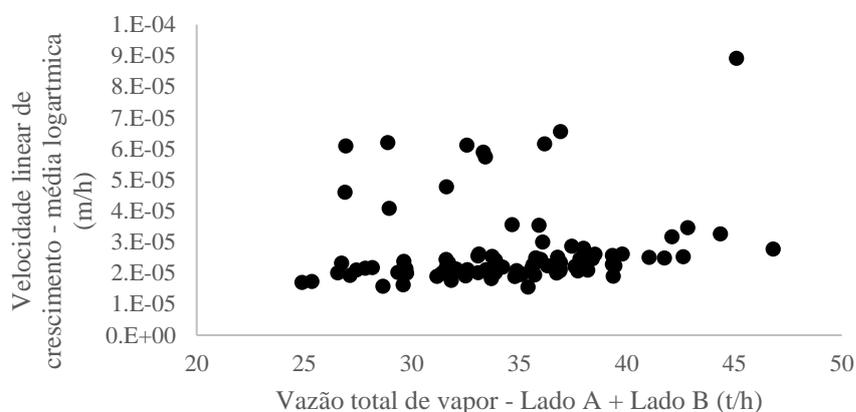
Nos capítulos anteriores é apresentado que para o ajuste da Equação 06 de taxa de crescimento mássicos dos cristais, a constante experimental ajustável que multiplica o teor de pureza apresentou valor negativo, contrariando o esperado e podendo abrir margem à interpretação de que a velocidade linear de crescimento dos cristais aumentaria com a redução do teor de pureza. Também havia sido apresentado na Figura 4.3 que independente do teor de pureza de alimentação do Mel A, o delta teor de pureza entre os méis (pureza Mel A – teor de pureza Mel B) era um valor estável.

A fim de compreender a influência do teor de pureza de alimentação do Mel A no CVP na velocidade de crescimento linear dos cristais, optou-se pela criação de uma velocidade média logarítmica (G_m) da velocidade linear (G) em todas as câmaras, conforme a Equação 58 a seguir. A velocidade média do CVP para cada um dos 96 pontos distribuídos entre Safra 1 e Safra 2 calculados (G_m) foi comparada com o teor de pureza do Mel A alimentado ao CVP, como apresentado na Figura 6.1.

$$G_m = \exp\left(\frac{\sum_{k=1}^{12} \ln(G_k)}{k}\right) \quad \text{Eq. 58}$$

A análise da Figura 6.1 associada a uma avaliação dos dados simulados demonstra que, embora haja alguns pontos com velocidade maior, 86% dos pontos avaliados apresentaram velocidade entre 1,5E-05 e 2,5E-05, sendo que não há uma clara tendência de aumento ou declínio da velocidade em função do teor de pureza do Mel A alimentado.

Figura 6.1: Comparativo da média logarítmica da velocidade linear de crescimento dos cristais em função do teor de pureza do Mel A alimentado ao CVP



Fonte: Acervo Pessoal

Portanto, os dados avaliados demonstram que a média logarítmica de velocidade de crescimento linear dos cristais e conseqüentemente a cinética de cristalização não parece ser profundamente impactada pelas pequenas variações de teor de pureza do Mel A que acontecem ao longo da safra, mas sim pela vazão de vapor alimentada ao equipamento a qual se relaciona com a incrustação dos tubos que dificulta as trocas térmicas.

6.2. Análise da Curva de Brix Total

Durante a avaliação dos dados industriais apresentada no Capítulo 4 deste trabalho, um ponto que chamou a atenção diz respeito à escolha da curva de brix total câmara a câmara, uma vez que este set point é de fundamental importância para a produtividade do equipamento e qualidade dos cristais produzidos. A análise paramétrica de um CVP para Massa A demonstrou que o correto controle da supersaturação câmara a câmara seria o principal parâmetro para garantia de qualidade e produtividade do equipamento (Hassani, Saidi & Bounahmidi, 2001).

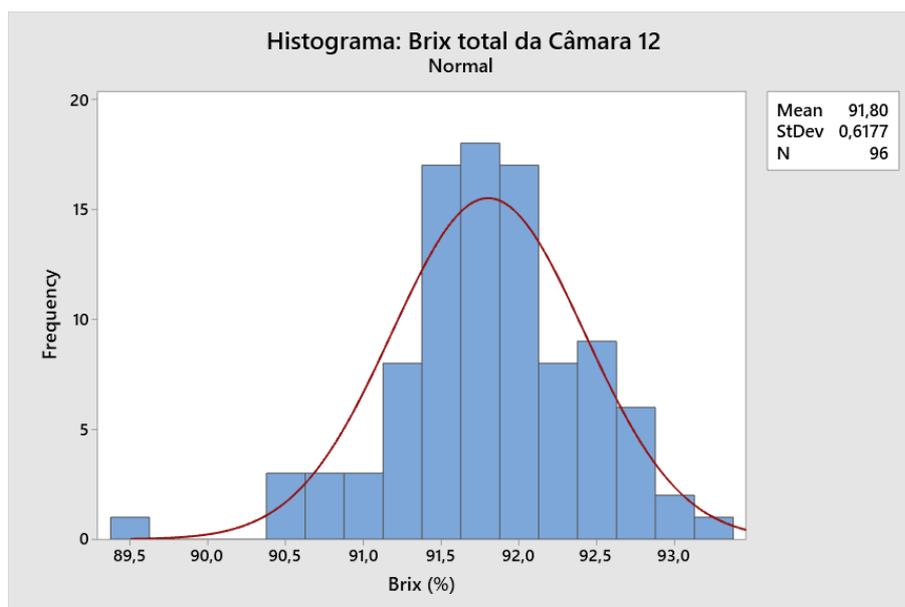
Apesar da importância da curva de brix total definida para operação com o CVP, em acompanhamento das operações do cozedor contínuo, notou-se que a curva de brix total é dada pelos operadores de acordo com sua experiência, sem haver padrões que suportem esta decisão. Desta forma, vislumbrou-se a oportunidade de analisar algumas propostas de curva de brix total, avaliando seu efeito sobre o produto e definindo orientações que padronizem a seleção de curva de brix total no equipamento.

Para a avaliação da curva de brix total, partiu-se da compreensão a respeito da decisão de *set point* do brix total da última câmara do CVP. O brix total da última câmara é fator determinante para a porcentagem de massa cristalizada, de modo que ao aumentar o brix final

tende-se a aumentar a massa cristalizada. Por outro lado, a elevação de brix e de porcentagem de cristais é responsável pela dificuldade de escoamento do produto até a centrífuga e a boa distribuição da massa durante a centrifugação.

Embora para a instalação do modelo de cozedor contínuo de tubos verticais fornecido pela Bosch seja recomendada a aplicação de bomba para remoção da Massa B cristalizada do CVP enviando-a aos cristalizadores horizontais, é comum que em usinas tradicionais a transferência da Massa B entre o cristalizador e as centrífugas contínuas seja feita por gravidade. Desta forma, é importante que a viscosidade e densidade da massa possibilitem o escoamento gravitacional. Assim, o brix da massa cristalizada deve estar entre 91% e 93%, conforme exemplificado em Moor & Hulley, 2012 e verificado a partir da análise dos dados industriais cedidos pela São Martinho S. A. e apresentado na Figura 6.2.

Figura 6.2: Distribuição de brix total da câmara 12

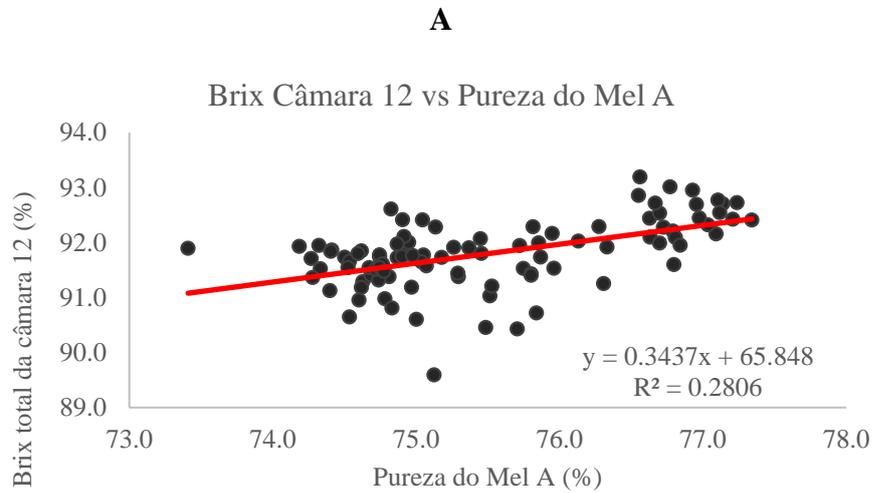


Fonte: Acervo Pessoal

A avaliação dos dados industriais também demonstrou que a seleção do brix total desejado para a câmara 12 é influenciada pelo teor de pureza do Mel A, de modo que quanto maior o teor de pureza, maior o brix escolhido. Esta relação, apresentada na Figura 6.3, pode ser explicada porque no pico de teor de pureza da safra no sudeste, durante o inverno, é comum que a cana atinja seu pico de maturação com menor teor de água a ser evaporada, de modo que há mais vapor e área de troca térmica disponíveis para produção de açúcar à medida que o mix se torna mais açucareiro, possibilitando a produção de massa com brix superior. Para levar este

fator em consideração, propõe-se a aplicação de uma regressão linear em função do teor de pureza do Mel A para decisão do brix final.

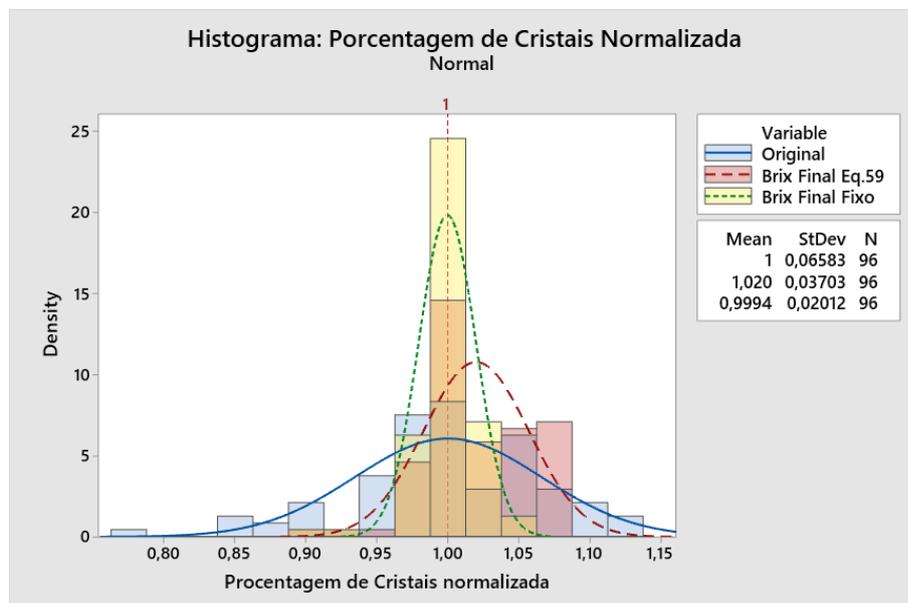
Figura 6.3: Regressão linear do brix da câmara 12 em função do teor de pureza do Mel



Fonte: Acervo Pessoal

A princípio, foram comparados os resultados de porcentagem mássica de cristais e tamanho médio dos cristais para três cenários diferentes para o valor de brix total da Câmara 12, sendo um deles o valor real praticado enquanto os outros dois são um valor fixo de 91,80% e um valor calculado a partir do teor de pureza do Mel A através da Equação 59. Os resultados de distribuição das curvas geradas a partir destes cenários podem ser apreciados na Figura 6.4.

Figura 6.4: Comparativo de Porcentagem de Cristais variando o método de seleção do brix da Câmara 12



Fonte: Acervo Pessoal

$$brix_{k=12} = 0,3437Pureza_{mel A} + 65,848 \quad \text{Eq. 59}$$

A partir da Figura 6.4 nota-se que a padronização do brix total escolhido para a câmara 12 foi responsável por uma menor dispersão da porcentagem de cristais da Massa B. Caso a Equação 59 fosse aplicada, haveria um aumento de aproximadamente 2% na porcentagem de cristais produzida, mantendo um desvio padrão inferior àquele da distribuição original. A partir desta análise, recomenda-se a adoção desta Equação para a determinação do brix total da última câmara a partir do teor de pureza do Mel A alimentado.

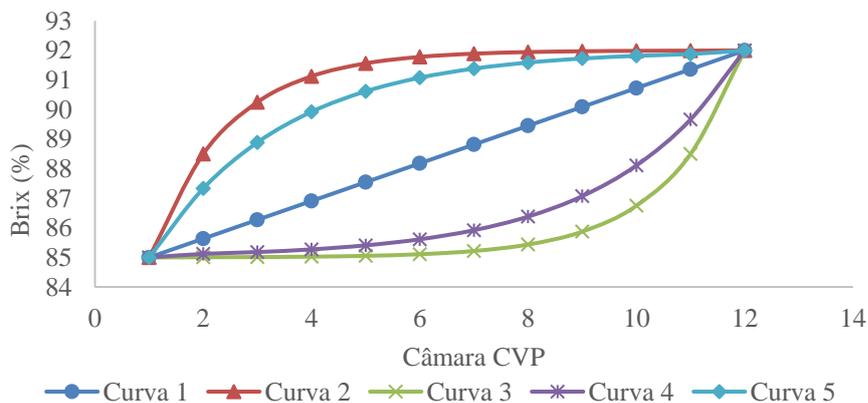
Para garantir padronização dos resultados, todos os cenários simulados contemplaram brix inicial (câmara 1) de 85% e brix final calculado pela Equação 59. A fim de avaliar a influência da curva de brix total no resultado do cozedor contínuo, cinco curvas de brix foram propostas conforme apresentado na Figura 6.5 e representado na Figura 6.6. A decisão por estas curvas partiu da premissa de que o brix total de cada câmara precisa ser sempre maior que aquele da câmara anterior.

Figura 6.5: Curvas de brix total avaliadas

Curva 1	$brix_n = brix_{n-1} + (brix_{12} - brix_1)/11$
Curva 2	$brix_n = brix_{n-1} + (brix_{12} - brix_{n-1})/2$
Curva 3	$brix_n = brix_{n+1} - (brix_{n+1} - brix_1)/2$
Curva 4	$brix_n = brix_{n+1} - (brix_{n+1} - brix_1)/3$
Curva 5	$brix_n = brix_{n-1} + (brix_{12} - brix_{n-1})/3$

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 6.6: Representação gráfica das curvas de brix total avaliadas

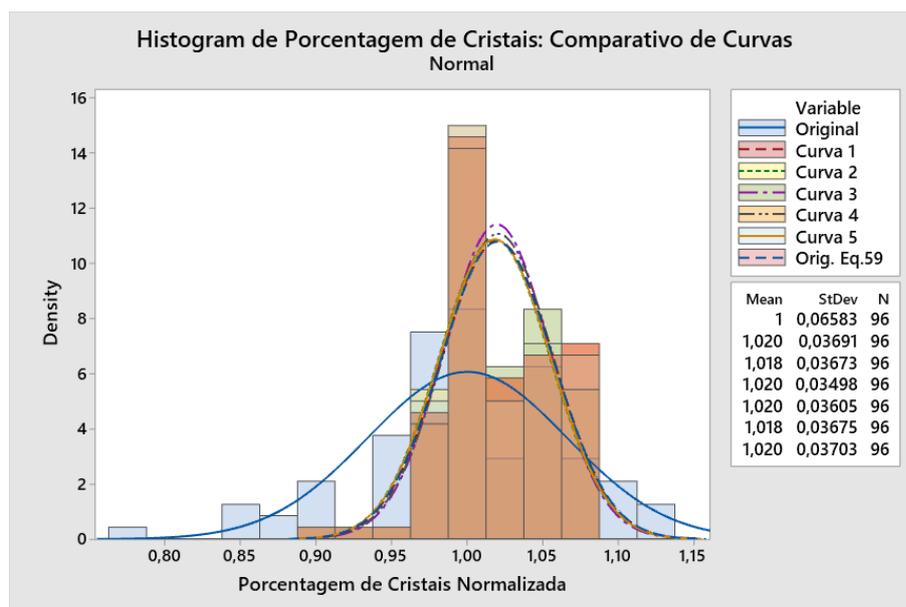


Fonte: Acervo Pessoal

Uma vez definidas as curvas de brix total a serem avaliadas, elas foram aplicadas aos dados industriais, mantendo as condições originais de pressão e vazão de vapor, bem como as condições originais de alimentação da massa precursora e pressão do CVP. Assim, foi possível avaliar o papel da variação das curvas de brix total definidas nos resultados de produção de cristais B (magma), porcentagem de cristais da Massa B e tamanho médio dos cristais.

A Figura 6.7 representa o comparativo de resultados de porcentagem de cristais na massa B produzida quando testadas as cinco curvas de brix propostas em comparação com as curvas originais da São Martinho S. A. e das curvas originais modificando o brix da Câmara 12 através da Equação 59.

Figura 6.7: Comparativo normalizado da distribuição de porcentagem de cristais para as curvas de brix propostas



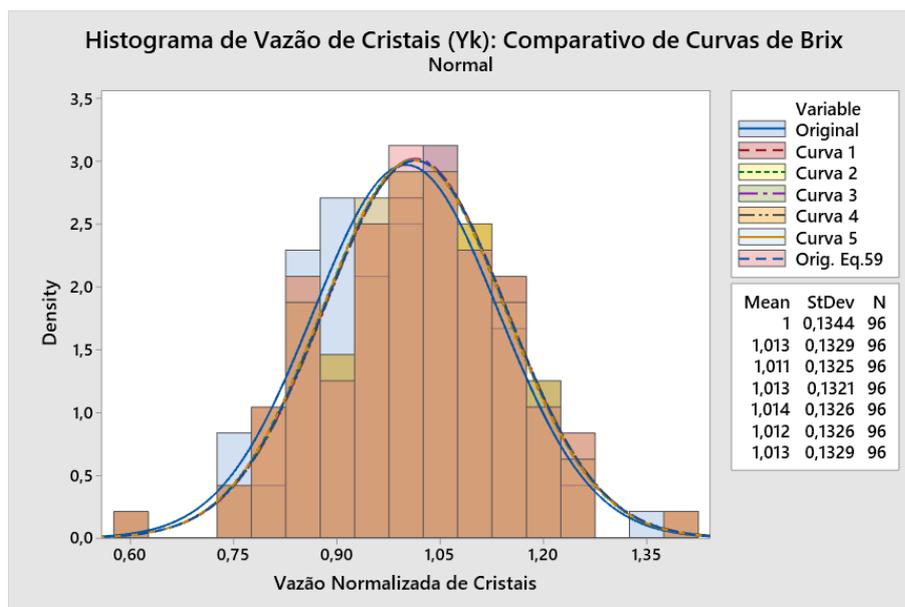
Fonte: Acervo Pessoal

A avaliação da Figura 6.7 permitiu inferir que as curvas de brix testadas, as quais possuem em comum o mesmo brix final da câmara 12 calculado pela Equação 59, resultaram em um pequeno impacto no resultado de porcentagem de cristais ao final da cristalização da Massa B no CVP. A pequena variação da porcentagem de cristais nas diferentes curvas propostas demonstra que a porcentagem de cristais ao final da cristalização (e consequentemente o teor de pureza do Mel B) é influenciada principalmente pelo brix final adotado, havendo um impacto menor dos valores de brix intermediários.

Ainda assim, aplicando um teste T pareado entre as curvas, de duas em duas, é possível afirmar que as curvas 2 e 5, as quais são baseadas em um crescimento rápido de brix nas câmaras iniciais com aumentos incrementais pequenos nas câmaras finais, se diferenciam das demais quanto à porcentagem de cristais, atingindo resultados em média, aproximadamente 0,15% menores.

Embora a porcentagem de cristais seja um fator importante para garantir uma boa recuperação da sacarose presente no mel, é necessário avaliar a produção de cristais na Massa B na forma de vazão de cristais (y_k) deixando o CVP. A Figura 6.8 a seguir representa a distribuição de resultados normalizados de vazão de cristais. A análise desta figura demonstra que a produção, assim como a porcentagem de cristais, varia menos com as diferentes curvas de brix total adotadas, do que com o valor do brix final.

Figura 6.8: Comparativo normalizado da distribuição de Vazão de Cristais de Sacarose para as curvas de brix propostas

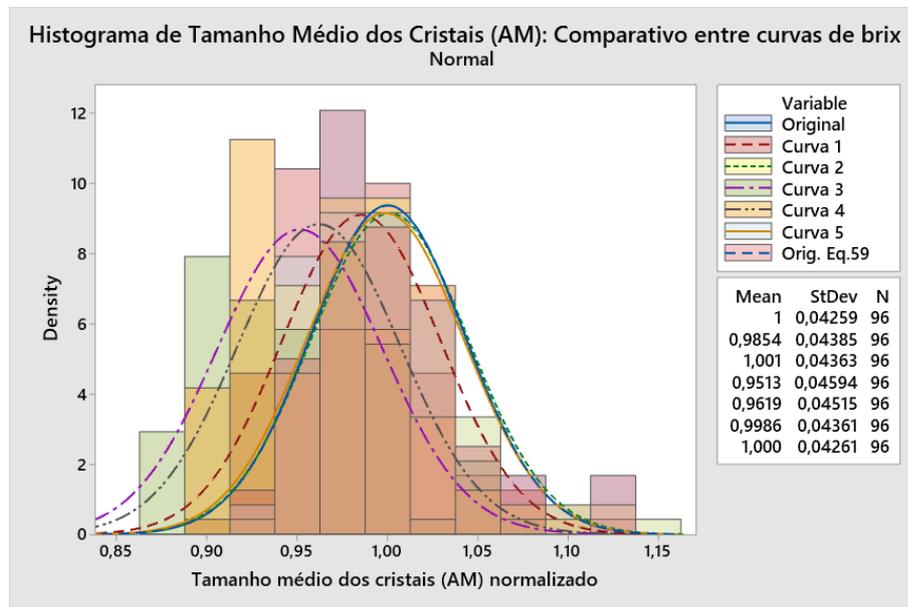


Fonte: Acervo Pessoal

Em avaliação de teste T pareado, de duas em duas, as curvas 2 e 5 novamente apresentaram resultados estatisticamente inferiores aos demais. Enquanto isso, a curva 4, com aumentos pequenos de produção nas câmaras iniciais seguida de elevação pronunciada de brix nas câmaras finais, apresentou resultados com ganho médio de 0,12% quando comparado à curva original com aplicação da Equação 59 para estimativa do brix da câmara 12.

Por fim, foram avaliadas as divergências entre as distribuições de tamanho médio dos cristais para as curvas propostas, conforme demonstrado na Figura 6.9.

Figura 6.9: Comparativo normalizado da distribuição de Tamanho Médio dos Cristais para as curvas de brix propostas



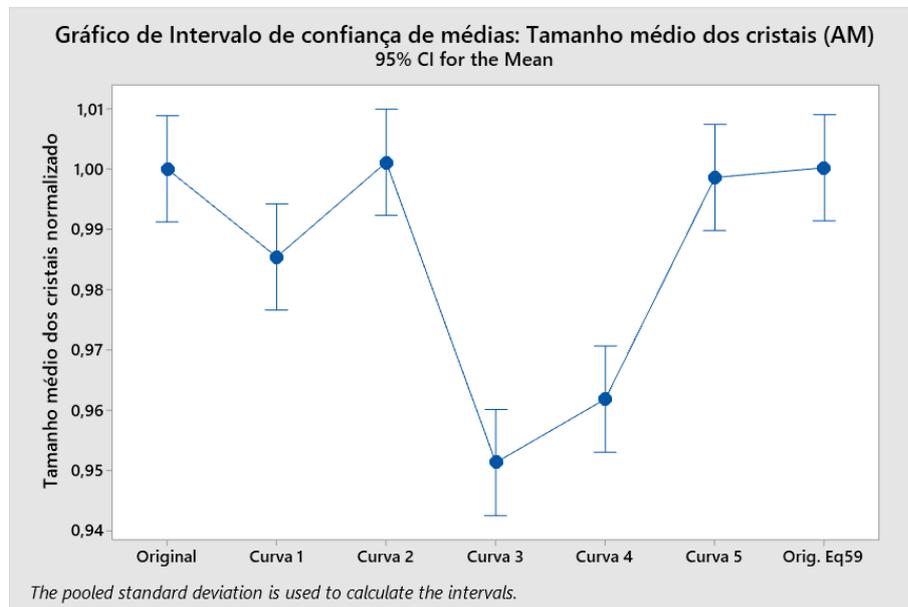
Fonte: Acervo Pessoal

A avaliação da Figura 6.9 demonstrou que há influência da curva de brix sobre o tamanho médio dos cristais. Através da análise de variâncias ONE-WAY ANOVA identificou-se que as médias das distribuições eram diferentes entre si, de modo que as curvas 3 e 4, focadas em aumento lento do brix inicialmente com rápida aceleração ao final, foram aquelas que demonstraram as menores médias de tamanho médio dos cristais, cerca de 4% menores que o valor original. Os resultados de avaliação de médias são demonstrados graficamente na Figura 6.10.

É interessante notar que ao contrário da porcentagem de cristais e produção de mássica de cristais, o tamanho médio dos sólidos sofre pouca influência do brix final, de modo que não se observam diferenças entre a granulometria original e aquela que segue a mesma curva de brix original com alteração do brix da câmara 12.

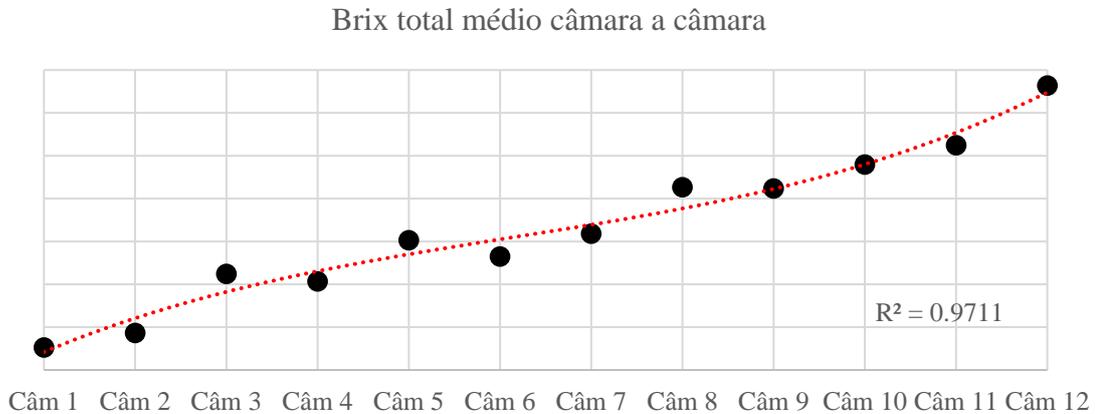
Por fim, percebe-se que a curva de brix adotada na São Martinho S.A., baseada na experiência operacional, estaria entre a curva 5 e a curva 1, com um aumento de brix pronunciado nas primeiras câmaras seguido de uma tendência linear, com aumento mais pronunciado na câmara 12. Esta curva parece ter proporcionado um tamanho médio dos cristais comparável àquela das curvas 2 e 5.

Figura 6.10: Gráfico de Intervalo de Confiança entre Médias das distribuições normalizadas de tamanho médio dos cristais (AM).



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 6.11: Brix total médio câmara a câmara original.



Fonte: Acervo Pessoal

As análises feitas foram resumidas na Tabela 6.1, em que notas de 1 a 5 foram atribuídas para os resultados das simulações no tocante à porcentagem de cristais, vazão mássica de cristais e tamanho médio dos cristais, sendo nota 5 atribuída aos valores mais altos e nota 1 aos valores mais baixos. Ao final, os cenários foram ranqueados de acordo com a soma de suas notas.

Tabela 6.1. Comparação de resultados das curvas de brix propostas.

Curva de brix total	Porcentagem de cristais	Vazão Cristais	Tamanho Médio (AM)	Nota Final
Original	1	1	5	7
Curva 1 - Linear	5	4	3	12
Curva 2 - Crescimento mais rápido no início	4	2	5	11
Curva 3 - Crescimento mais rápido no final	5	4	1	10
Curva 4 - Crescimento rápido no final	5	5	1	11
Curva 5 - Crescimento rápido no início	4	3	3	10
Original alterando brix câmara 12 (Eq. 59)	5	4	5	14

Fonte: Acervo Pessoal

A análise da Tabela 6.1 deixou evidente que fatores relacionados à produtividade, como a porcentagem de cristais e vazão mássica de cristais deixando o CVP, são fortemente influenciados pelo brix final no equipamento, havendo pequenas oscilações de acordo com o brix adotado nas câmaras anteriores. Já para a granulometria, um crescimento de brix mais rápido no início, seguido de aumentos menores ao final do equipamento parece ser mais adequado, sendo necessário haver sempre o cuidado para evitar que nas câmaras iniciais em que o teor de pureza do meio é maior, o aumento de brix não seja tão abrupto a ponto de garantir condições para a nucleação ($\sigma > 1,40$) na Massa B.

A partir da Tabela 6.1, a melhor opção seria manter as curvas de brix originais corrigindo o valor aplicado na Câmara 12. No entanto, como a curva original não se baseia em uma equação, por exemplo, como as demais curvas, acredita-se que adotar o padrão linear (Curva 1) com correção do brix da última câmara a partir do teor de pureza do Mel A alimentado seria a opção mais recomendada, mesmo porque a Massa B ainda deve passar por processos de crescimento dos cristais, de modo que uma granulometria 1,5% menor não seria um resultado problemático frente à possibilidade de aumentar em até 2% a produtividade do equipamento.

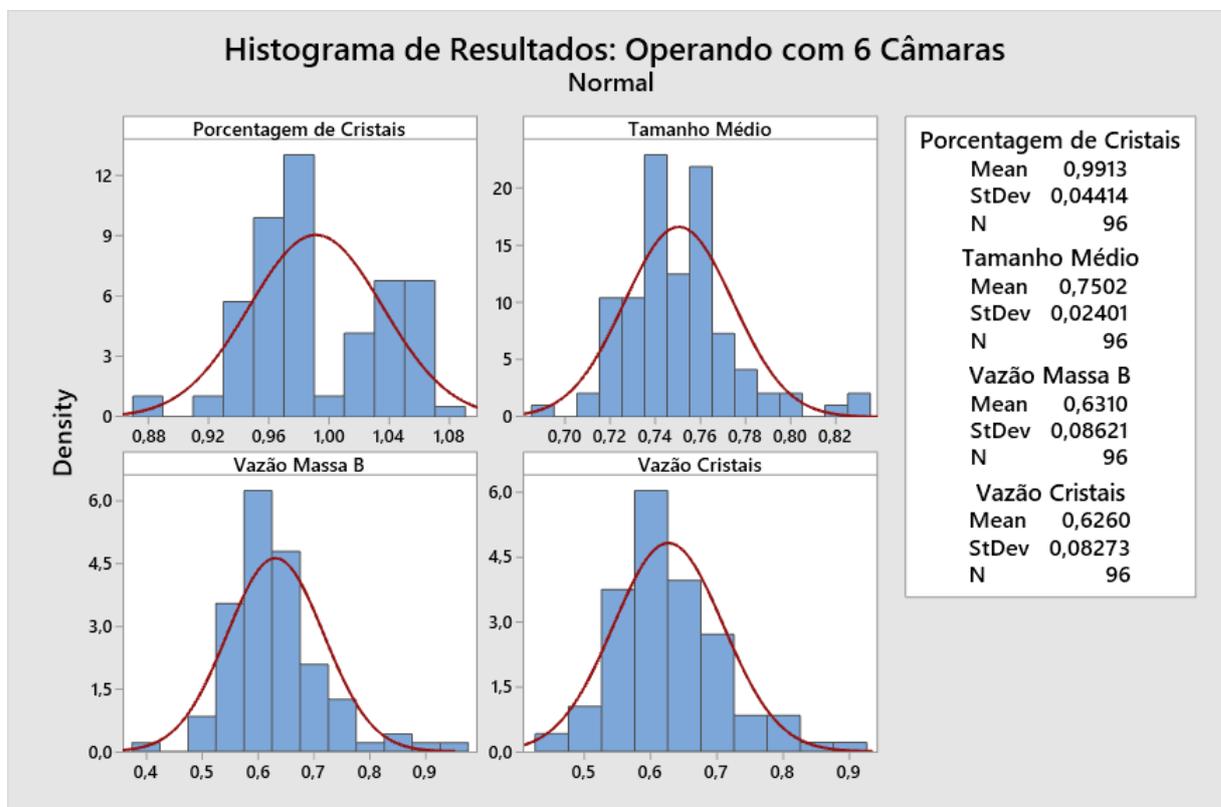
6.3. Análise do Número de Câmaras

Um outro fator avaliado durante a análise dos dados industriais diz respeito ao número de câmaras usadas do equipamento. O Cozedor contínuo de 12 câmaras fornecido pela sul-africana Bosch possui a flexibilidade de operar com apenas um dos lados do equipamento (6 câmaras), o que é oferecido pelo fornecedor como uma alternativa para os momentos de limpeza do equipamento para remoção de incrustações. A fim de compreender a perda de capacidade do equipamento ao operar desta forma, o cozedor contínuo foi simulado considerando operação com apenas o Lado A (Câmaras 1 a 6). O brix total da câmara 1 assumido foi 85% e a curva de

brix nº1 foi obedecida. A vazão de massa precursora alimentada foi reduzida à metade dos valores originais.

A Figura 6.12 a seguir apresenta um comparativo das principais variáveis avaliadas (produção, tamanho médio dos cristais e porcentagem de cristais) para o Cenário 1 em que simulou-se a operação do cozedor contínuo com 6 câmaras. As variáveis apresentadas na Figura 6.9 foram normalizadas tomando como base a média de produção, AM e porcentagem de cristais original dos 96 pontos operando com 12 câmaras sem redução de produção.

Figura 6.12: Comparativo normalizado das principais variáveis do cenário 1 – cozedor contínuo operando com 6 câmaras e marcha reduzida.



Fonte: Acervo Pessoal

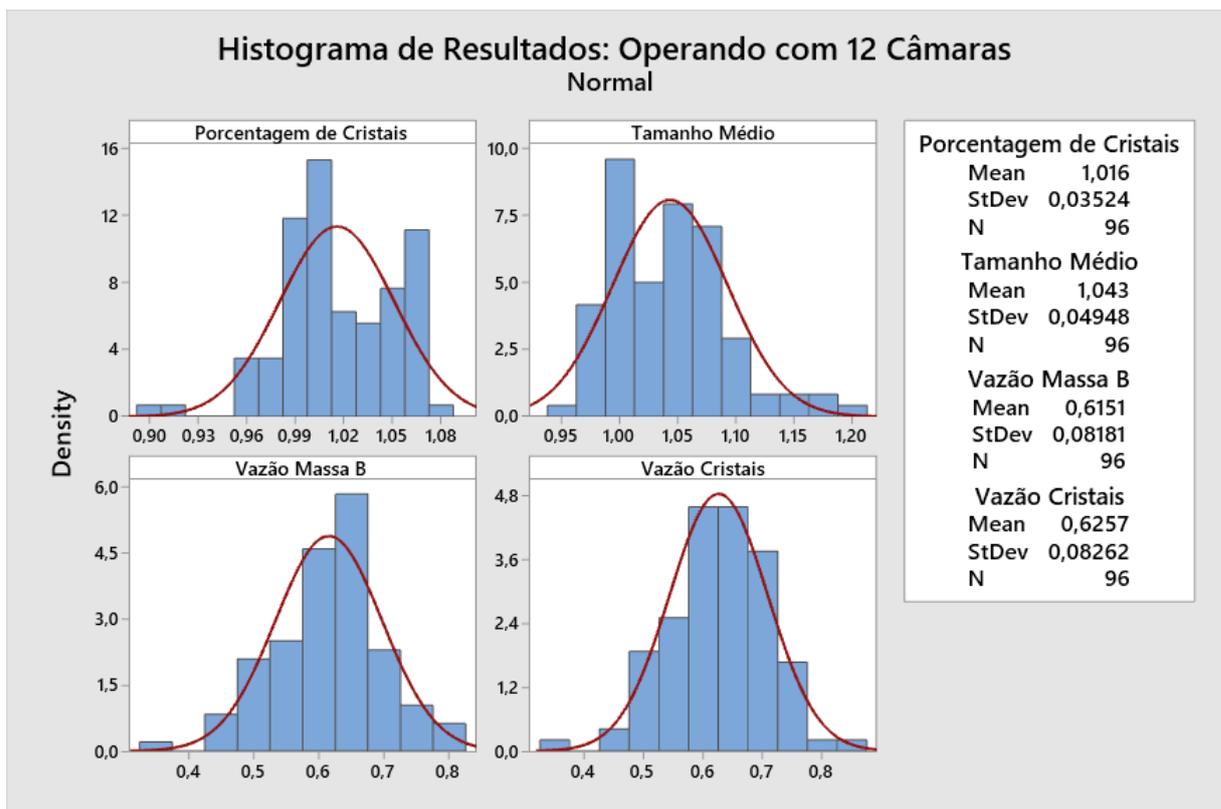
A Figura 6.12 demonstra que para as condições citadas é esperado que o cozedor contínuo atinja aproximadamente 63% de sua produção média de Massa B, sendo que a porcentagem de cristais é reduzida em 1% devido a esta mudança, com redução de 25% no tamanho médio dos cristais.

Embora a decisão de operação com apenas um lado do CVP seja interessante para os momentos de limpeza, em safras mais alcooleiras em que a produção de açúcar é reduzida, as usinas se deparam com a mesma questão sobre qual o número de câmaras ideal. Para responder a esse questionamento, simulou-se um cozedor contínuo operando com 12 câmaras e

alimentação reduzida. O brix total da câmara 1 é 85% e a curva de brix nº1 foi obedecida. A vazão de massa precursora alimentada foi reduzida à metade dos valores originais. Para garantir menor produção, reduziu-se a vazão de alimentação de vapor nos dois lados, multiplicando-a por um fator ajustado para que as produções do Cenário 1 e 2 fossem semelhantes. Este fator foi 0,631.

A Figura 6.13 demonstra o comparativo das principais variáveis avaliadas (produção, tamanho médio dos cristais e porcentagem de cristais) para o Cenário 2 em que é simulada a operação do CVP com as 12 câmaras em marchas baixas. As variáveis apresentadas na Figura 6.13 foram normalizadas tomando como base a média de produção, AM e porcentagem de cristais original dos 96 pontos operando com 12 câmaras sem redução de produção.

Figura 6.13: Comparativo normalizado das principais variáveis do cenário 2 – cozedor contínuo operando com 12 câmaras e marcha reduzida.



Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 6.13 aponta que para uma produção equivalente a 62% da produção média do cozedor contínuo em capacidade total, o CVP seria capaz de produzir uma Massa B com porcentagem de cristais e tamanho médio dos cristais ligeiramente maiores que a média de

operação normal do equipamento, com ganhos médios de porcentagem de cristais de aproximadamente 1,6% e cristais de sacarose em média 4% maiores.

O comparativo entre as Figuras 6.12 e 6.13 apontam que em uma situação de redução de marcha, para uma produção de aproximadamente 62% da produção média do cozedor contínuo em capacidade total, não há perdas em operar com um lado do equipamento no tocante à porcentagem de cristais. No entanto, ao operar com um lado por vez do CVP, apesar dos ganhos em logística de limpeza, pois não haveria a necessidade de paradas completas do equipamento, há evidente redução no tamanho médio dos cristais, a qual poderia ser contornada com cristalizações de Massa A mais longos ou através da alimentação de uma massa mais desenvolvida ao equipamento.

Conclui-se assim que durante os períodos de limpeza do CVP é recomendada a parada de um dos lados do equipamento por vez, mantendo aproximadamente 60% da produção com cristais mais finos, o que pode ser contornado com a alimentação de uma massa precursora mais desenvolvida (com tamanho médio maior) ou maior tempo de cristalização na Massa A. No entanto, em momentos de baixa produção da fábrica de açúcar, recomenda-se avaliar se a perda de granulometria é fator determinante para justificar a operação do equipamento com suas 12 câmaras.

7. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a proposta de estudar um cozedor contínuo horizontal de múltiplas câmaras de Massa B aplicado em uma usina típica do sudeste brasileiro, avaliando os dados industriais e tendências do equipamento, modelando o cozedor contínuo e realizando análises e inferências a partir da simulação de diferentes condições de operação.

A partir da análise dos dados industriais cedidos em regime de confidencialidade pela São Martinho S.A., foi possível notar a forte correlação entre a variável resposta analisada, o teor de pureza do Mel B, e o teor de pureza da solução alimentada (Mel A), a vazão de vapor alimentado e o brix total determinado para a última câmara do CVP, com a proposição de uma equação para predição do comportamento do teor de pureza do Mel B. Também foi possível concluir que a velocidade de crescimento linear dos cristais de Massa B é da ordem de $2E-05$ m/h e parece sofrer poucas alterações com as oscilações típicas do teor de pureza do Mel A. Por fim, a avaliação dos dados industriais demonstrou a oportunidade de criação de heurísticas para a definição da curva de brix total câmara a câmara a ser introduzida como estratégia de controle do CVP.

Em um segundo momento, duas possíveis modelagens fenomenológicas foram introduzidas, ajustadas e avaliadas. A primeira delas foi proposta assumindo o CVP como um conjunto de 12 tanques de mistura perfeita em série, sendo a mesma abordagem apresentada em trabalhos anteriores. O Modelo 2 baseou-se na busca pelo regime *plug flow* do equipamento, entendendo-o como um tubo de área circular unitária com 12 alimentações de mel e saída de vapor, operando em fluxo pistonado. As duas modelagens propostas, após ajustadas, apresentaram boa capacidade de predição da performance do equipamento, com erros médios inferiores a 3% para a predição do teor de pureza do Mel B e mais de 80% dos erros inferiores a 5%, bem como demonstrando habilidade para acompanhar a curva de crescimento dos cristais câmara a câmara. Embora os dois modelos sejam semelhantes, este trabalho recomenda a aplicação do Modelo 2 com os parâmetros cinéticos ajustados através do Modelo 1, por ser aquele que melhor modelou a porcentagem de cristais câmara a câmara e o tamanho médio dos cristais de sacarose.

Ao final, uma vez que o modelo escolhido foi ajustado e validado, este trabalho se dispôs a avaliar modificações na curva de brix total do CVP e seus impactos, concluindo que a produção mássica de cristais é bastante dependente do brix da última câmara, porém a granulometria é impactada pelo formato da curva de brix adotada, sendo que afinal foi recomendada a aplicação de uma curva linear. Além disso, uma avaliação comparativa

demonstrou que a operação de apenas um dos lados do CVP reduz a produção média do equipamento para 63% e gera uma perda de 25% no tamanho médio dos cristais. Logo, a opção de trabalhar com 6 câmaras é recomendada somente nos momentos de parada para limpeza do cozedor contínuo de Massa B.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme já enunciado anteriormente, embora a operação com cozedores contínuos esteja se popularizando no setor sucroenergético brasileiro e ganhando o espaço antes reservado aos cozedores do tipo batelada alimentada, ainda há poucas publicações relacionadas ao tema, sendo que os trabalhos em geral se dedicam às cristalizações de soluções mais puras, como a cristalização para refino ou para a Massa A, devido à maior facilidade de reprodução em laboratório.

O Brasil, enquanto maior produtor histórico de sacarose cristalizada, tem potencial para estar na vanguarda do assunto, uma vez que há instalados mais de 50 CVPs em território nacional. Este avanço científico pode embasar ganhos em produtividade e flexibilidade de suas fábricas de açúcar brasileiras, tornando o produto mais competitivo. Desta forma, a partir deste trabalho, ressalta-se a importância da parceria entre universidades e setores estratégicos da indústria brasileira, como o sucroenergético.

A partir da realização deste trabalho, algumas lacunas de conhecimento foram identificadas, bem como oportunidades de avanço no tema. Encontram-se elencados neste capítulo algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo de cinética de crescimento dos cristais em meios de baixo teor de pureza, como a Massa B e C, compreendendo o papel das impurezas na velocidade de crescimento e morfologia dos cristais em meios esgotados.
- Simulações dinâmicas do CVP aplicando o modelo de fluxo pistonado para definição de estratégias de controle avançado a partir de perturbações típicas de usinas brasileiras (pureza do mel, oscilações na pressão de vapor vegetal V2).
- Estudos de morfologia dos cristais ao longo do cozedor contínuo, apontando a importância de fenômenos como aglomeração, quebra, dissolução e nucleação no crescimento dos cristais.
- Estudos comparativos entre as tecnologias populares no mercado para cozedores contínuos, demonstrando as vantagens e desvantagens de conceitos diferentes no projeto destes equipamentos.
- Reprodução experimental e modelagem do processo de cristalização de sacarose em um equipamento de fluxo pistonado com múltiplas alimentações de solução saturada.

BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ, A. J.; MYERSON, A. S. Continuous Plug Flow Crystallization of Pharmaceutical Compounds. **Crystal Growth & Design**, 10. P. 2219 – 2228, 2010.

ARAUJO, C. C. E. **Evaporadores** in: Série Apontamentos. São Carlos: Edufscar, 2009.

BEQUETTE, B. W. **Process Dynamics: Modeling, Analysis, and Simulation**. Prentice Hall PTR, Inc., Upper Sadlle River, New Jersey, EUA, 1998.

BMA **Tech Info**: Crystallization Plants. 2005. Disponível em: https://www.bma-worldwide.com/fileadmin/Templates/BMA/PDF/products/sugar_and_sweeteners/cooling_crystallizers/english/Kristallisation_engl_4.pdf. Acesso em: 15.jun.2019

BOSCH **The Continuous Vacuum Pan**. 31 de Março de 2016. Disponível em: <http://www.boschprojects.co.za/the-continuous-vacuum-pan/>. Acesso em: 15.jun.2019

CASTRO, B. J. C.; JUNIOR, M. M.; GIULIETTI, M. & BERNARDO, A. Sucrose Crystallization: Modeling and evaluation of production responses to typical process fluctuations. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. 36. p. 1237-1253, 2019.

CHORÃO, J. M. M. N. **Operação Assistida por Computador de um Cristalizador Evaporativo Industrial de Açúcar**. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 1995.

COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. **Introdução à Cristalização**: princípios e aplicações. São Carlos: EdUFSCar, 2010.

CRESTANI, C. E. et al. Experimental data and estimation of sucrose solubility in impure solutions. **Journal of Food Engineering**. 218. p. 14 – 23, 2018.

DLG AUTOMAÇÃO. **TRANSMISSOR DE BRIX MICROPROCESSADO SD-3000**. Sertãozinho, 2017. Disponível em: <http://www.dlg.com.br/manuaisdownload/MAN-PT-DE-SD3000.pdf>. Acesso em: 25.jan.2021.

ERDEMIR, D.; LEE, A. Y.; MYERSON, A. S. **Crystal Nucleation**, in: Handbook of industrial crystallization, 3. ed. Cornwall: Cambridge University Press, 2019.

FARIA, N.; PONS, M. N.; AZEVEDO, S. F.; ROCHA, F. A.; VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. **Powder Technology**. 133. P. 54 – 67, 2003.

GEORGIEVA, P.; MEIRELES, M. J.; AZEVEDO, F. Knowledge-based hybrid modelling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena. **Chem. Eng. Sci.** 58. p. 3699 – 3713, 2003.

GILBERT, B.; PETERKA, P. **Applying Six Sigma Using Minitab**, United States of America: Global Six Sigma USA, 2019.

GROS, H.; KILPIÖ, T.; NURMI, J. Continuous cooling crystallization from solution. **Powder Technology**, 121. p. 106–115, 2001.

HARTEL, R. W. **Crystallization of foods**, in: Handbook of industrial crystallization, 3. ed. Cornwall: Cambridge University Press, 2019.

HARTEL, R. W.; RANDOLPH, A. D. Mechanism of Kinetic Modeling of Calcium Oxalate Crystal Aggregation in a Urinelike Liquor. Part 2: Kinetic Modeling. **AIChE Journal**. 32. p. 1186 – 1195, 1986.

HASSANI, N. S. A.; SAIDI, K.; BOUNAHMIDI, T. Steady state modeling and simulation of an industrial sugar continuous crystallizer. **Computers and Chemical Engineering**. 25. p. 1351–1370, 2001.

HOEKSTRA, R. G. Program for simulating and evaluating a continuous A-sugar pan. **Proc S Afr Sug Technol Ass**. p. 48 - 54, 1985.

HUGOT, E. **Handbook of Cane Sugar Engineering**, Elsevier, 1986.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **A Geografia da cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro, 2017.

ICUMSA, ICUMSA Methods Book. ICUMSA, England, 2011.

JANCIC, S. J.; GROOTSCHOLTEN, P. A. M. **Industrial Crystallization**, Delft: D. Reidel Publishing Company, 1984.

LANLEGE, D. I.; KEHINDE, R.; SOBANKE, D. A.; ABDULGANIYU, A.; GARBA, U. M. Comparison of Euler and Range-Kutta methods in solving ordinary differential equations of order two and four. **Leonardo Journal of Sciences**, 32. p. 10 – 37, 2018.

LOVE, D. J. **Dynamic modelling and optimal control of sugar crystallisation in a multicompartment continuous vacuum pan**. Tese de Ph.D., University of Natal, Durban, África do Sul, 2002.

MARTINS, P. M.; ROCHA, F. A.; REIN, P. Modeling Sucrose Evaporative Crystallization. Part 2. Investigation into Crystal Growth Kinetics and Solubility, **Ind. Eng. Chem. Res.** 44. p. 8865 – 8872, 2005.

MATHLOUTHI, M.; GENOTELLI, J. Role of water in sucrose crystallization. **Carbohydrate Polymers**. 37. p. 335 – 342, 1998.

MOOR, B. S. C.; HULLEY, S. M. Design of and Experience with Giant Continuous Pans And Crystallisers, **Proc S Afr Sug Technol Ass**, 85, p. 421 – 434, 2012.

MOOR, B. S. C. Successful innovation: results from the Bosch continuous pan. **Proc Int Soc Sug Cane Technol**, 26. p. 1669-1675, 2007.

MOURA, L. F.; ROQUE, B. F. S. **Excel Cálculos Para Engenharia: Formas Simples Para Resolver Problemas Complexos**. Edufscar, São Carlos, 2013.

NÝVLT, J. **Industrial Crystallisation: The Present State of the Art**. New York: Verlag Chemie, 1978.

OLIVEIRA, E. R. Procedimentos e normas para o acompanhamento de análise da qualidade da cana-de-açúcar. **ORPLANA – Organização de plantadores de cana da região centro-sul do Brasil**, 2013.

OUIZZANE, S. et al. Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. **Journal of Crystal Growth**, 310, p. 3499 – 3503, 2008.

PROCKNOR **Dez questões mais frequentes sobre cristalização contínuo**, 2019. Disponível em: <https://www.procknor.com.br/br/artigos/dez-questoes-mais-frequentes-sobre-cristalizacao-contínuo>. Acesso em: 10.jun.2019

RASMUSON, A. C. **Crystallization Process Analysis by Population Balance Modeling**, in: Handbook of industrial crystallization, 3. ed. Cornwall: Cambridge University Press, 2019.

RANDOLPH, A. D.; WHITE, E. T. Modeling Size Dispersion in the Prediction of Crystal-Size Distribution, **Chemical Engineering Science**, 32. p. 1067- 1076, 1977.

RIVERA, T.; RANDOLPH, A. D. A Model for the Precipitation of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN), **Ind. Eng. Chern. Process Des. Dev.** 17. P. 182 - 188, 1978.

REIN, P. W. A Review of Experience with Continuous Vacuum Pans in Tongaat-Hulett Sugar. **Proc S Afr Sug Technol Ass**, p. 76 - 83, 1986.

REIN, P. W. Encrustation and Scaling in Continuous Sugar Vacuum Pans. **Proc S Afr Sug Technol Ass**, p. 204 - 208, 1990.

REIN, P. W. Últimos Progressos em Projetos de Tachos Contínuos, **Revista STAB**, 15. p. 34 – 36, 1996.

REIN, P.W.; COX, M.G.S.; LOVE, D.J. Analysis of crystal residence time distribution and size distribution in continuous boiling vacuum pans. **Proc. S.Afr. Sugar Technol. Ass.**, 59. p. 58 – 67, 1985.

ROZSA, L. Sucrose Solubility in Impure Cane Sugar Solutions. **International Sugar Journal**, 102. p. 230-235, 2000.

SCHLUMBACH, K.; SCHWENKLER, M.; FLÖTER, E. The influence of the linear growth velocity on the properties of sucrose crystals produced from mixed syrups. **Journal of Food Process Engineering**, 41. 2018.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR **Histórico de Produção e Moagem**. 2019. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2>. Acesso em: 01.jun.2019

VAN HOOK, A. V. Kinetics of Sucrose Crystallization: Pure Sucrose Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, 36. p.1042 – 1046, 1944.

VAN HOOK, A. V. Kinetics of Sucrose Crystallization: Real Masecutes. **Industrial and Engineering Chemistry**, 40. p. 85 – 88, 1948.

WRIGHT, P. G.; WHITE, E. T. A mathematical model of vacuum pan crystallisation. **Proc.Int. Soc. Sugar Cane Technol.** 15th Congress. p. 1546 – 1560, 1974.

ANEXO I: Equações auxiliares aplicadas para modelagem de cozedor contínuo

1. Estimativa de Densidade (Castro et al, 2019)

$$\rho_{sol} = \left(1 + \frac{(brix * (2 + brix))}{54}\right) \left(1 - 0,036 * \frac{(T - 20)}{(160 - T)}\right) + 1000 (-1 + e^{(-6,927 \times 10^{-6} brix^2 - 1,164 \times 10^{-4} brix)(pureza - 1)})$$

$$\rho_{massa} = \frac{(1,59 \rho_{sol})}{1,59 - \frac{y_k}{(1,59 - \rho_{sol})}}$$

2. Estimativa de Temperatura de Ebulição a partir da pressão de operação (regressão linear a partir de Araujo, 2009)

$$T = 22,485 \times \ln(P) + 100,16$$

3. Estimativa de Calor de Vaporização (regressão linear a partir de Araujo, 2009)

$$H_{vap} = (-13,54 \times \ln(P) + 538,35) \times 4,184$$

4. Estimativa de Elevação do Ponto de Ebulição (Hugot, 1986)

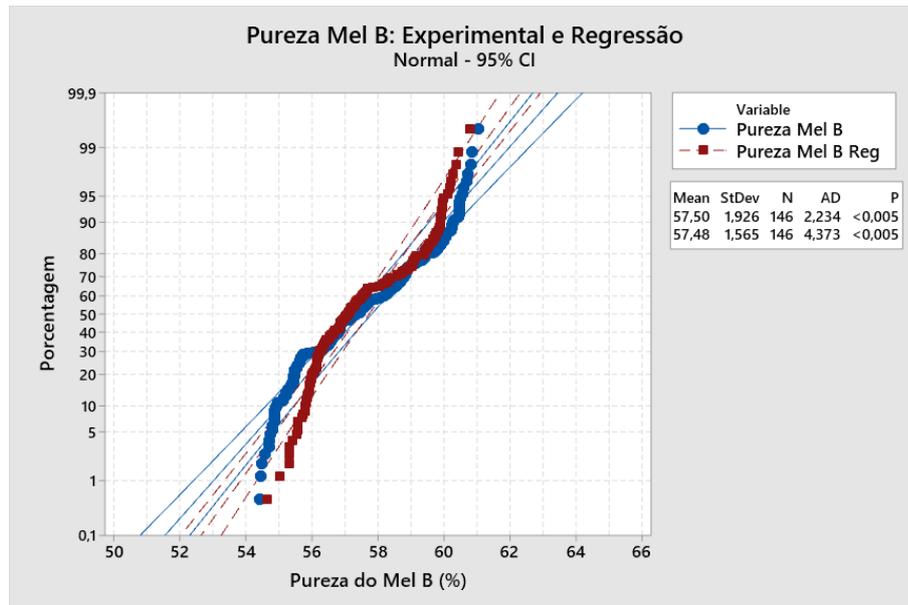
$$EPE = 0,025 \times brix \times \frac{30 + 100 \times brix}{103,6 - 100 \times brix} \times \left(1 - \frac{0,54(1,0132 - P_{vac}) \times 75,01}{229 - (1,0132 - P_{vac}) \times 75,01}\right)$$

5. Estimativa de Capacidade Calorífica (Hugot, 1986)

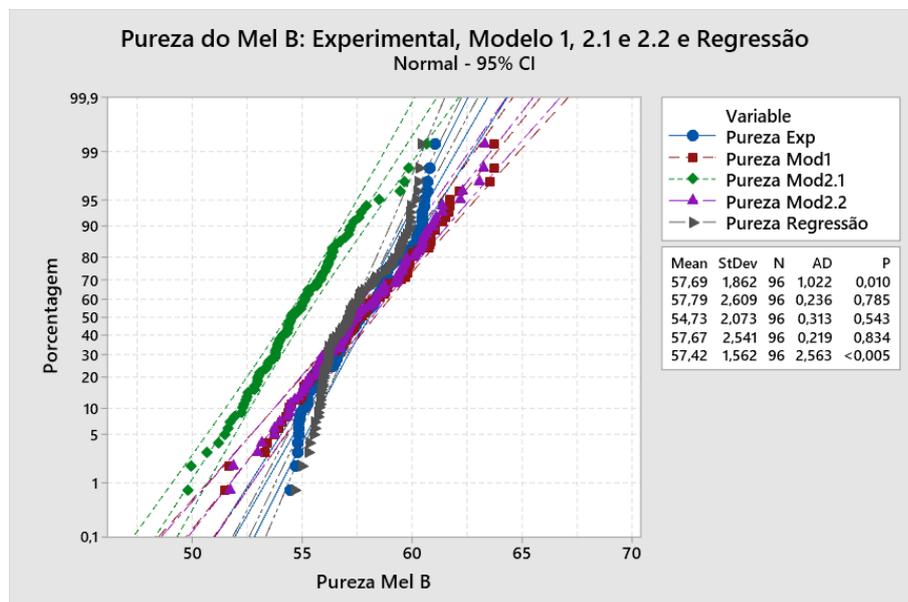
$$Cp = (1 - 0,0056 * brix) \times 4,184$$

ANEXO II: Resultados de Testes de Aproximação dos Dados à Distribuição Normal

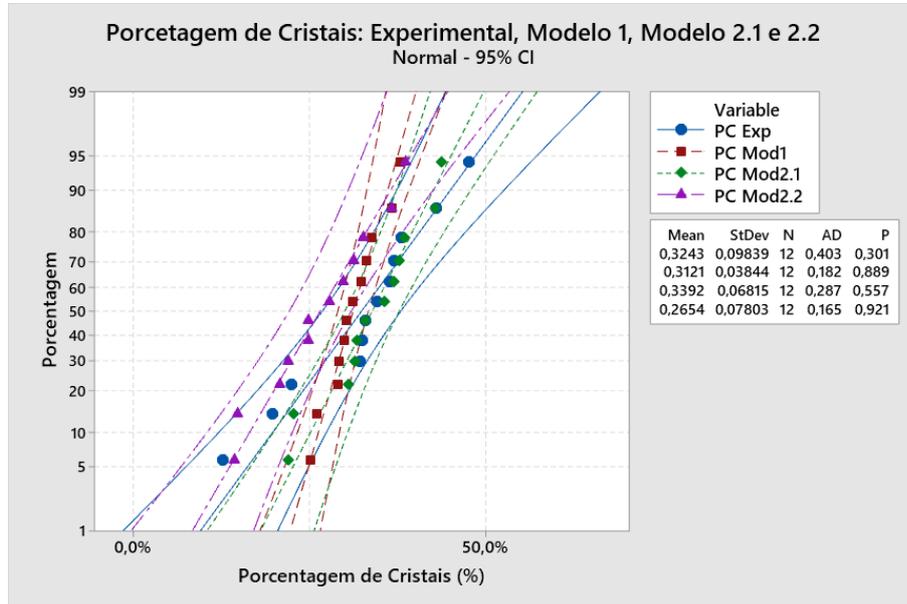
1) Avaliação de aproximação à distribuição normal dos dados de teor de pureza do Mel B experimental e calculado através da regressão linear proposta, para os 146 pontos experimentais. Nota-se que as duas distribuições não passam no teste Anderson-Darling mas podem ser aproximadas à normal por não se desviarem das linhas limitantes.



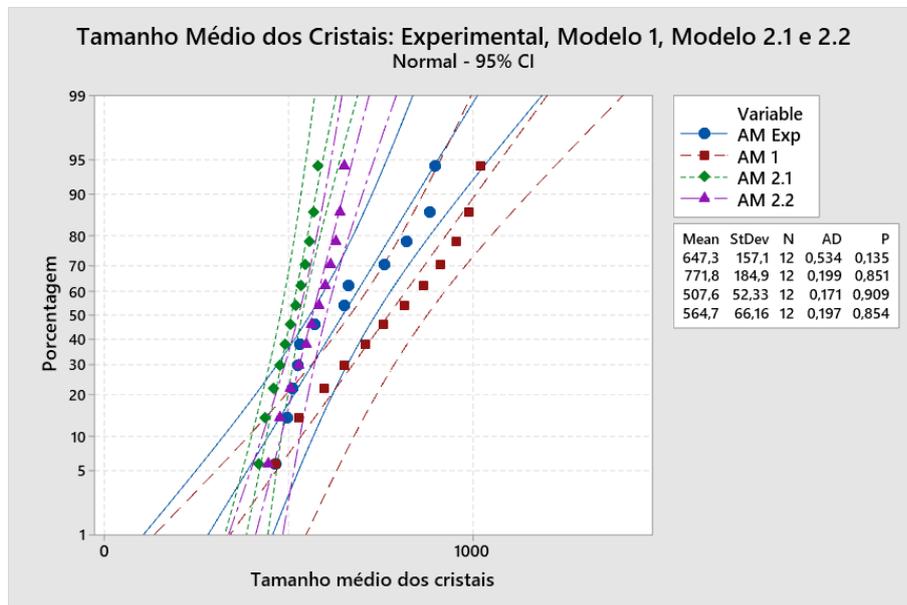
2) Este teste foi aplicado aos 96 pontos de validação no Capítulo 5 para as amostras de teor de pureza do Mel B experimental, calculados pelos Modelos 1, 2.1 e 2.2 e através da regressão linear. Os dados calculados através do Modelo 1 e 2 são normais, enquanto os dados experimentais e da regressão podem ser aproximados por uma normal por não se desviarem dos limites para a maioria dos pontos.



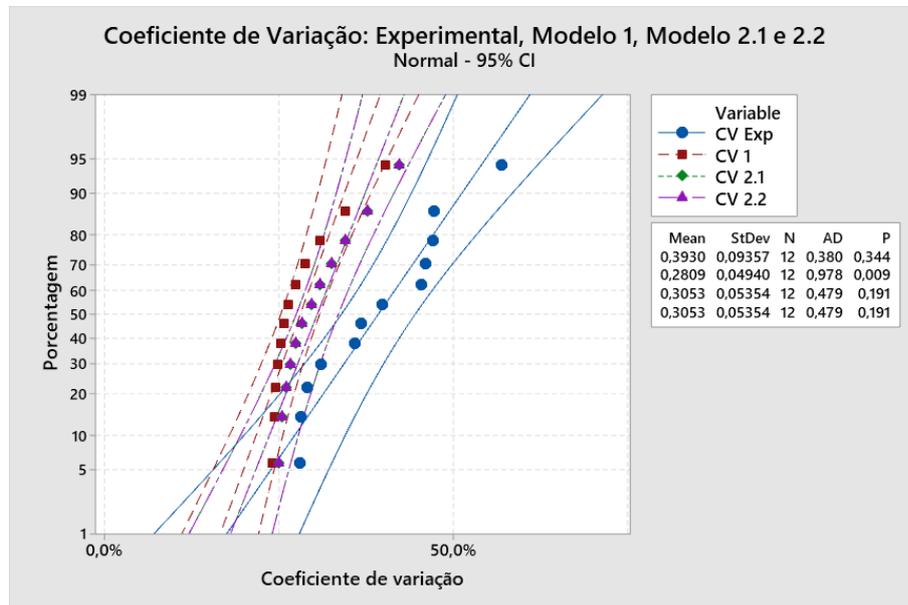
3) Avaliação de aproximação à distribuição normal das curvas de porcentagem de cristais experimental e estimadas através dos Modelos 1, 2.1 e 2.2. Todas as distribuições são normais.



4) Teste de aproximação das distribuições de tamanho médio dos cristais (AM) experimentais e calculadas pelos Modelos 1, 2.1 e 2.2. Todas as distribuições são normais.



5) Teste de aproximação das distribuições de coeficiente de variação do tamanho dos cristais (CV) experimentais e calculadas pelos Modelos 1, 2.1 e 2.2. Todas as distribuições são normais, com exceção daquela do Modelo 1.



6) As figuras a seguir demonstram, em ordem, a avaliação de aproximação à distribuição normal para os dados de vazão normalizada dos cristais, percentagem de cristais normalizada e tamanho médio normalizado dos cristais. A análise demonstrou que a vazão dos cristais é representada por uma normal, enquanto o tamanho médio dos cristais e percentagem de cristais serão aproximados à normal sem prejuízos nas análises comparativas por possuírem a maioria pontos que se distanciando dos limites.

