

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

TRÊS DIFERENTES ABORDAGENS DE MODELAGEM E
SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE AÇÚCAR NO SIMULADOR EMSO

MELÉCIO MARCINIUK JUNIOR

SÃO CARLOS
2015

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

MELÉCIO MARCINIUK JUNIOR

TRÊS DIFERENTES ABORDAGENS DE MODELAGEM E
SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE AÇÚCAR NO SIMULADOR EMSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti

Coorientador: Prof. Dr. André Bernardo

SÃO CARLOS

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M319t Marciniuk Junior, Melécio
Três diferentes abordagens de modelagem e
simulação do processo de cristalização na produção de
açúcar no simulador EMSO / Melécio Marciniuk Junior. -
- São Carlos : UFSCar, 2016.
95 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

1. Cristalização. 2. Açúcar. 3. EMSO. 4. Modelagem
da cristalização. 5. MSMPR. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
MELÉCIO MARCINIUK JÚNIOR APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 24 DE ABRIL DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:


Marco Giuliatti
Orientador, UFSCar


André Bernardo
UFSCar


Graciela de Amaral Merheb
CTC

*À minha família,
meus pais, minhas irmãs e sobrinhas
por todo carinho,apoio e incentivo incondicional,
mesmo que distantes!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por me conceder grandes oportunidades de aprendizado e crescimento.

Aos professores doutores Marco Giulietti e André Bernardo pela confiança, pela orientação e atenção concedidas para que esse trabalho fosse possível.

Aos participantes da banca examinadora, por aceitar o convite, disponibilizando seu tempo e conhecimento na análise do trabalho.

Aos colegas Gabriel, Anderson e Carlos Eduardo pelo auxílio no trabalho, ajudando sempre que preciso no aprendizado sobre o EMSO e o processo de cristalização.

À minha família por sempre apoiar minhas decisões e incentivar para que eu não desistisse e pelo carinho e amor de sempre. Em especial à minha irmã Letícia que foi indiretamente a responsável por eu cursar o mestrado.

À minha namorada, Juliana Mallmann, por tantos anos ao meu lado, antes como amiga e agora como minha companheira, pessoa onde encontro a alegria e a paz para continuar.

Aos amigos de república, Waldir, João e Rodrigo e aos agregados, Bruno, Diego, Carol, e vários outros pelos momentos de amizade, conversa e descontração.

Aos amigos do futebol e todos amigos que fiz em São Carlos, sendo no DEQ ou não.

À Capes pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o maior produtor e exportador de açúcar sendo que o estado de São Paulo é responsável por mais de 60% da produção nacional de açúcar, sendo o interior paulista a principal região produtora do Brasil, tal fato torna-se uma motivação para o presente projeto, pois é onde localiza-se a cidade de São Carlos.

A etapa de cristalização é a mais importante na produção de açúcar, por ser a responsável pela qualidade do produto final. O presente trabalho trata da modelagem e simulação desse processo através de três diferentes abordagens: o cristalizador ideal (MSMPR), o processo integrado de produção de açúcar sem descrição dos cristais, abordagem denominada “caixa-cinza”, e o cristalizador industrial. Os modelos foram desenvolvidos no *software* EMSO.

O EMSO é um programa desenvolvido no Brasil e possui um grande diferencial em relação aos demais programas de ser de uso gratuito, sem a necessidade de compra de licença. Por possibilitar acesso total aos modelos matemáticos desenvolvidos, facilita a inserção de novos modelos, como os de cristalização do presente trabalho e permitem o aprimoramento de modelos já existentes, possibilitando, ainda, o desenvolvimento de bibliotecas específicas no software.

A primeira abordagem realizada, o MSMPR, tem como objetivo introduzir um protocolo de descrição de correntes contendo sólidos e o processo de cristalização no EMSO, pois em sua biblioteca não existe nenhum modelo que descreva a cristalização ou até mesmo que contenha sólidos, diferente de outros programas comerciais muito utilizados para a simulação de processos, como o Aspen Plus, que possui um modelo de MSMPR. Então ao realizar essa primeira abordagem o EMSO pode se igualar a outros programas em relação ao processo de cristalização. O tamanho médio mássico obtido com os parâmetros estabelecidos como padrão, $L_{43} = 1,18$ mm é muito maior que o valor esperado $L_{43} = 0,5$ a $0,55$ mm, porém com a variação dos parâmetros cinéticos os resultados obtidos estão na faixa desejada.

A segunda abordagem trata de um modelo simplificado denominado “caixa-cinza” com o objetivo de facilitar a integralização da cristalização com modelos referentes a outros processos. A produção de açúcar obtida nesse modelo foi similar à apresentada na literatura, sendo assim, o modelo pode ser útil em uma estimativa de produção do processo e na integralização de modelos de processos que constituem uma usina.

A terceira e mais importante abordagem corresponde ao modelo de um cristalizador industrial, com a intenção de representar o processo real na produção de açúcar utilizando dados provenientes da literatura. A discussão dos resultados procedeu-se sobre as variáveis: temperatura, brix, massa de cristais e tamanho médio mássico. As variações da temperatura e do brix em relação ao tempo obtidas condizem com cada etapa do processo. A massa de cristal produzida na simulação é aproximadamente 50% menor do que a encontrada na literatura, enquanto que o tamanho médio também está abaixo mas atinge ótimos resultados com a alteração dos parâmetros cinéticos.

Os resultados finais obtidos nas simulações não coincidiram com os resultados esperados, porém o fácil acesso aos modelos desenvolvidos torna esses modelos bons instrumentos de análises de parâmetros, podendo chegar com algumas mudanças nos parâmetros cinéticos, a resultados satisfatórios que representem bem o processo real.

Palavras chave: cristalização, açúcar, EMSO, modelagem da cristalização, MSMR.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer of cane sugar and the largest producer and exporter of sugar being the state of São Paulo the responsible for over 60% of the national production of sugar, and the region is where is located the city of São Carlos is main producer region of Brazil, this fact becomes a motivation for this project.

The crystallization process is the most important in the production of sugar and responsible for the quality of the final product. This work deals with the modeling and simulation of this process through three different approaches: the ideal crystallizer (MSMPR), the integrated sugar production without description of crystals, approach called "gray-box", and the industrial crystallizer. The models were developed in the software EMSO.

The EMSO is a program developed in Brazil and has a great advantage compared to other programs, it's a free program, without the need to license purchase. By allowing full access to the developed mathematical models, facilitates the insertion of new models such as the present study about crystallization and allow the improvement of existing models, allowing also the development of specific software libraries.

The first held approach, MSMPR, aims to introduce a protocol currents description containing solids and the crystallization process in the EMSO, for in his library there is no model that describes the crystallization or even containing solids, unlike other widely used commercial programs for the simulation of processes such as Aspen Plus, having a model MSMPR. So when performing this first approach, the EMSO can match other programs in relation to the crystallization process. The mass averaged crystal size (MA) obtained with the parameters set as default, $L_{43} = 1.18$ mm is much greater than the expected value $L_{43} = 0.5$ to 0.55 mm, but with the variation of the kinetic parameters can be obtained results within the desired range .

The second approach is a simplified model called "gray-box" in order to facilitate the paying in of crystallization models with models referring to others process. The sugar production obtained in this model was similar than that

reported in the literature, but the model can be useful in paying in of process models which constitute a industrial plant.

The third and most important approach corresponds to the model of an industrial crystalliser with intent to represent real process of sugar production using data from literature. The discussion was carried out on the variables: temperature, brix, crystal mass and MA. The variations of temperature and brix relative to time obtained are consistent with each step of the process. The crystal mass produced in the simulation is approximately 50% lower than that found in the literature, whereas the MA is also below, but achieves excellent results in the change of the kinetic parameters.

The final results obtained in the simulations do not coincide with the expected results, but the easy access to developed models makes these models a good instrument to parameters analysis, reaching with some changes in the kinetic parameters, in satisfactory results that well represent the real process.

Key words: crystallization, sugar, EMSO, crystallization modeling, MSMR.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Justificativa.....	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estrutura do trabalho.....	4
2. Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Cristalização.....	6
2.2. Processo industrial.....	8
2.2.1. Etapa de Cristalização	9
2.3. Modelagem da Cristalização	12
2.3.1. Balanço de massa e energia	14
2.3.2. Balanço populacional.....	17
2.3.3. Método dos momentos	20
2.3.4. Modelo Ideal – MSMPR.....	20
2.3.5. Cristalizador industrial	22
2.4. EMSO.....	23
3. Metodologia.....	25
3.1. MSMPR.....	25
3.2. Caixa-cinza	27
3.3. Modelo Industrial.....	29
3.3.1. Modelagem do processo	31
3.3.2. Modelagem no EMSO	32
4. Resultados e Discussões.....	34
4.1. MSMPR.....	34
4.1.1. Análise de sensibilidade	35
4.2. Caixa-cinza	40
4.3. Modelo industrial	41
4.3.1. Análise de sensibilidade	45
5. Conclusões e sugestões	54
6. Referências Bibliográficas.....	55
Anexo A: Equações do modelo industrial.....	57
Anexo B:.....	62
I. Código do modelo caixa-cinza.....	62

II.	Código da etapa 1 do modelo industrial	71
III.	Código da etapa 2 do modelo industrial	74
IV.	Código das etapas 3, 4, 5 e 6 do modelo industrial	82

Lista de Figuras

Figura 1 – Solubilidade e zonas de concentração.....	7
Figura 2 - Diagrama de blocos e dados de entrada utilizados no modelo caixa-cinza.....	28
Figura 3 - Distribuição de tamanho de cristais obtida com os parâmetros cinéticos estabelecidos como padrão no EMSO e no Excel.....	34
Figura 4 - Sensibilidade da DTC em relação ao parâmetro i	36
Figura 5 - Sensibilidade da DTC em relação ao parâmetro j	37
Figura 6 - Sensibilidade da DTC em relação ao parâmetro k	38
Figura 7 - Variação do volume de solução / suspensão com o tempo	41
Figura 8 - Variação da temperatura (K) em relação ao tempo (min)	42
Figura 9 - Variação na massa de cristal (kg) em relação ao tempo (min)	43
Figura 10 - Variação do brix em relação ao tempo (min)	44
Figura 11 - Distribuição de tamanho dos cristais.....	44
Figura 12 - Sensibilidade da DTC em relação à k_g	46
Figura 13 - Sensibilidade da temperatura em relação à k_g	46
Figura 14 - Sensibilidade da massa de cristal em relação à k_g	47
Figura 15 - Sensibilidade de Brix em relação à k_g	47
Figura 16 - Sensibilidade da DTC em relação à k_n	48
Figura 17 - Sensibilidade da temperatura em relação à k_n	49
Figura 18 - Sensibilidade da massa de cristais em relação à k_n	49
Figura 19 - Sensibilidade de brix em relação à k_n	50
Figura 20 - Sensibilidade da DTC em relação à k_{d_g}	51
Figura 21 - Sensibilidade da temperatura em relação à k_{d_g}	51
Figura 22 - Sensibilidade de massa de cristais em relação à k_{d_g}	52
Figura 23 - Sensibilidade de brix em relação à k_{d_g}	52

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Área cultivada com cana-de-açúcar, produtividade e produção no estado de São Paulo e nas regiões Norte-Nordeste e Centro-Sul das safras 2013/2014 e 2014/2015	2
Tabela 2 - Produção de açúcar em mil toneladas para o estado de São Paulo e para as regiões Centro-Sul e Norte-Nordeste desde a safra 2009/2010 até a safra 2014/2015	2
Tabela 3 - Distribuição do tamanho de peneiras e suas médias	26
Tabela 4 - Tamanhos dominante, médio mássico e mediano obtidos com os parâmetros cinéticos estabelecidos como padrão no Excel e no EMSO	35
Tabela 5 - Balanço de massa do modelo caixa-cinza	40

1. Introdução

1.1. Justificativa

Segundo a UNICA (2014) (União das indústrias de cana-de-açúcar) o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e segundo a USDA (United States Department of Agriculture) o maior produtor e exportador de açúcar. De acordo com o Procana, o setor sucroalcooleiro foi responsável por aproximadamente 2% do PIB nacional e por 31% do PIB da agricultura no Brasil em 2012, tendo empregado cerca de 4,5 milhões de pessoas.

Conforme dados do Conab (Companhia Nacional de Abastecimento), a safra de 2014/2015 no Brasil produziu aproximadamente 634,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sofrendo redução de 3,7% em relação à safra anterior, mesmo tendo ocorrido um aumento de 2,2% na área plantada, ou seja, a redução da produção está diretamente relacionada com a queda de 5,7% na produtividade. Segundo a Conab, as adversidades climáticas durante o período de desenvolvimento, impactaram diretamente a produtividade. O decréscimo concentrou-se com maior intensidade na Região Sudeste, onde as precipitações pluviométricas ficaram abaixo do normal desde o final de 2014 e refletiu no desenvolvimento da cultura. A queda no rendimento agrícola foi de 10,2%, chegando a atingir 11% em São Paulo.

A região Centro-Sul (Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná e Rio de Janeiro) é responsável por aproximadamente 90% da produção de cana-de-açúcar (575,4 milhões de toneladas) e também dos seus principais derivados, açúcar e etanol (Conab, 2015).

A Conab apresenta em seu acompanhamento de safra dados comparativos sobre produção cana-de-açúcar, etanol e açúcar e também sobre a área cultivada e produtividade das últimas safras. A tabela abaixo indica a área cultivada com cana-de-açúcar, a produtividade e a produção no estado de São Paulo e nas regiões Norte-Nordeste e Centro-Sul das safras 2013/2014 e 2014/2015.

Tabela 1 - Área cultivada com cana-de-açúcar, produtividade e produção no estado de São Paulo e nas regiões Norte-Nordeste e Centro-Sul das safras 2013/2014 e 2014/2015

ESTADO OU REGIÃO	ÁREA (Em mil ha)			PRODUTIVIDADE (Em kg/ha)			PRODUÇÃO (Em mil t)		
	Safra 2013/14	Safra 2014/15	VAR. %	Safra 2013/14	Safra 2014/15	VAR. %	Safra 2013/14	Safra 2014/15	VAR. %
SÃO PAULO	4.552,00	4.685,70	2,9	81.899	72.900	-11	372.805,90	341.589,70	-8,4
NORTE/NORDESTE	1.076,60	1.026,60	-4,6	52.678	57.843	9,8	56.712,80	59.380,40	4,7
CENTRO-SUL	7.734,80	7.977,90	3,1	77.844	72.123	-7,3	602.109,50	575.386,60	-4,4
BRASIL	8.811,40	9.004,50	2,2	74.769	70.495	-5,7	658.822,30	634.767,00	-3,7

Fonte: Conab, 2015

O estado de São Paulo produz mais de 60% do açúcar nacional, como mostra a Tabela 2, sendo o interior paulista a principal região produtora do Brasil, tal fato torna-se uma motivação a mais para o presente projeto.

Tabela 2 - Produção de açúcar em mil toneladas para o estado de São Paulo e para as regiões Centro-Sul e Norte-Nordeste desde a safra 2009/2010 até a safra 2014/2015

Estado ou Região/Safra (mil toneladas de açúcar)	2009/2010	2010/2011	2011/2012	2012/2013	2013/2014	2014/2015
São Paulo	20.729	23.446	21.068	23.289	23.963	21.909
Região Centro-Sul	28.645	33.501	31.304	34.097	34.295	31.987
Região Norte-Nordeste	4.312	4.505	4.621	4.149	3.267	3.560
Brasil	32.956	38.006	35.925	38.246	37.562	35.548

Fonte: Unica, 2015

Atualmente, mesmo com a queda de produção na última safra, a indústria sucroalcooleira nacional vive uma perspectiva positiva, investindo na recuperação de seus canaviais.

O açúcar é uma commodity essencial, produzida em várias partes do mundo. A cana-de-açúcar e a beterraba são as matérias-primas básicas utilizadas na produção de açúcar, sendo que a cana-de-açúcar é responsável por mais de 80% da produção mundial de açúcar.

Segundo a USDA, o Brasil consumiu aproximadamente 11,2 milhões de toneladas de açúcar em 2012, sendo um dos maiores consumidores de açúcar do mundo, com demanda em crescimento devido ao aumento no consumo dos produtos industrializados com alto teor de açúcar e ao crescimento da população.

Entretanto, há pouco investimento do setor sucroalcooleiro para melhorias nos processos produtivos de etanol, açúcar e energia nas usinas, possivelmente devido à alta rentabilidade do processo. Todavia, a rentabilidade ainda pode ser aumentada partindo de estudos sobre otimização energética da usina e otimização de cada processo de produção.

Dentro deste contexto encontra-se o projeto do presente trabalho, que é parte integrante do projeto temático intitulado “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”, que objetiva o desenvolvimento de uma “Usina Virtual de 1ª Geração”. Tal projeto é uma parceria entre o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), a Universidade de São Paulo (USP), a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), a Universidade Federal do ABC (UFABC) e a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) com previsão de encerramento em dezembro de 2015. A criação da usina virtual e disponibilização da biblioteca dos modelos possibilitarão a execução de trabalhos de pesquisa em modelagem do setor sucroalcooleiro em geral, seja para o aprimoramento de modelos existentes ou para criação de novos modelos, adequados à análise de processos existentes ou mesmo para o desenvolvimento de novos processos.

A biorrefinaria virtual é uma plataforma computacional construída através da modelagem matemática de cada uma das etapas constituintes do processo, permitindo a avaliação de cada uma das etapas inseridas na cadeia de produção do setor sucroalcooleiro. O presente trabalho trata da incorporação do sistema de cristalização no simulador EMSO, compreendendo os processos de evaporação, cristalização, centrifugação e reciclo da água-mãe, incluindo a construção de uma biblioteca com diferentes modelos das cinéticas de nucleação e crescimento possibilitando uma análise do seu impacto no balanço populacional dos cristais produzidos.

1.2. Objetivos

O objetivo central do presente trabalho é a modelagem do processo de cristalização através da execução dos seguintes objetivos específicos:

- Modelar o sistema de cristalização industrial de açúcar de cana utilizando os dados encontrados na literatura e analisar a sensibilidade dos modelos em relação à mudança dos parâmetros cinéticos.
- Tratar o processo de cristalização industrial de açúcar de cana no simulador EMSO por três diferentes abordagens:
 - Modelo ideal (MSMPR).
 - Modelo integrado de produção de açúcar, denominado “caixa-preta”, que não leva em consideração a qualidade dos cristais.
 - Modelo industrial com base na literatura.
- Disponibilizar no EMSO diferentes modelos de cristalizadores e propor maneiras de descrever substâncias sólidas no simulador.

1.3. Estrutura do trabalho

O capítulo 2, intitulado Revisão Bibliográfica, explana sobre o fenômeno da cristalização, apresentando o processo em geral, ou seja, características de processo que valem para qualquer elemento e também o processo específico para a sacarose. Apresenta uma breve descrição de como todo o processo da produção de açúcar é conduzido no Brasil e uma descrição detalhada de como funciona o processo específico de cristalização. O tópico Modelagem da Cristalização mostra as diferentes abordagens feitas no estudo da cristalização e suas referências, além dos balanços de massa, energia e populacional, o método dos momentos e os cristalizadores MSMPR e o industrial.

Tendo informações de como funciona a cristalização e como é conduzido o processo industrial, o capítulo 3 trata da metodologia seguida no processo, apresentando as considerações feitas em cada modelo e os dados de entrada utilizados.

No capítulo seguinte, Resultados e Discussões, encontram-se os resultados obtidos em cada simulação e nas análises de sensibilidade, para que

se possa discutir a diferença entre os resultados esperados e os resultados obtidos. Na análise de sensibilidade discute-se a influência de cada parâmetro cinético separadamente.

Na conclusão encontram-se o parecer final sobre os modelos desenvolvidos e sugestões para trabalhos futuros.

Todas as referências da literatura utilizadas durante a realização do trabalho são apresentadas no capítulo 6. No Anexo A encontra-se as principais equações utilizadas nos modelos enquanto no Anexo B encontram-se os códigos desenvolvidos na modelagem no EMSO.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Cristalização

A cristalização é uma operação unitária baseada, simultaneamente, nos mecanismos de transferência de massa e de quantidade de movimento. A força motriz para a cristalização é a existência de supersaturação na mistura líquida, ou seja, a concentração de soluto na solução deve ser superior à concentração de saturação (limite de solubilidade). Este estado é naturalmente muito instável, por isso a nucleação (formação de núcleos cristalinos) é possível. Essa nucleação se trata da nucleação primária (as próprias superfícies sólidas do cristalizador podem ser agentes de nucleação). Uma vez formados os primeiros cristais, pequenos fragmentos desses cristais podem transformar-se também em novos núcleos, esta etapa é chamada de nucleação secundária. Geralmente, para tornar o processo de cristalização mais rápido, podem se introduzir sementes (núcleos) no cristalizador.

Após a formação do núcleo, segue a etapa de crescimento do cristal. A velocidade de agitação ou circulação no cristalizador, o grau de supersaturação e a temperatura são parâmetros operatórios que condicionam a velocidade de crescimento dos cristais e as características do produto final.

A cristalização da sacarose cria um cristal de formato ligeiramente retangular, com os lados de dimensões bem próximas. Portanto, os tamanhos dos cristais dependem do tipo de açúcar a produzir e podem crescer até a exigência da sua determinação e do mercado consumidor.

Existem três métodos diferentes para induzir a cristalização: Por meio de adição de semente (semeadura), por espera e por choque (redução brusca da temperatura). O método utilizado nas usinas é o da adição de sementes por ser mais rápido, garantir maior uniformidade nos cristais formados e padronização entre uma batelada e outra.

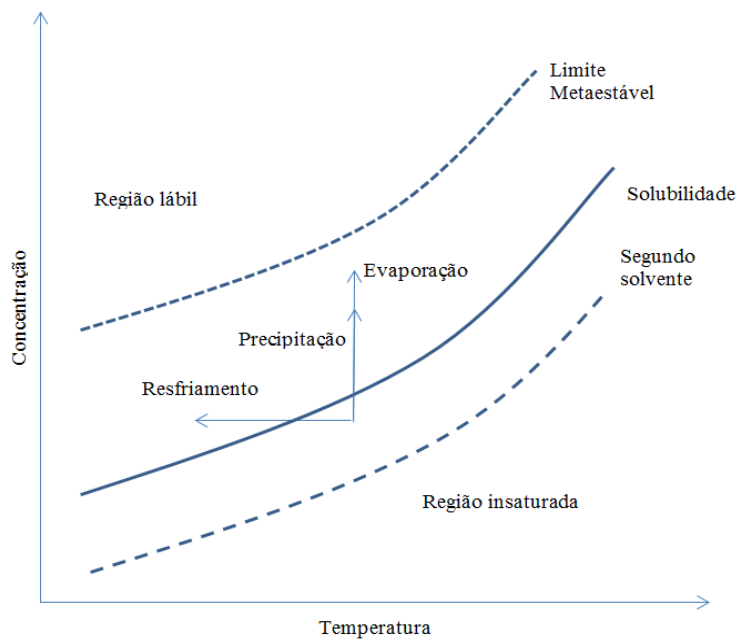
No processo de cristalização por semeadura, estes cuidados devem começar com a semente de açúcar utilizada. As sementes devem ser originadas de açúcares uniformes, preparadas com álcool isopropílico, em moinhos ou preparadores de sementes específicas e guardadas corretamente.

Para entender melhor o processo de cristalização é necessário o conhecimento de um conceito fundamental, a supersaturação, que está diretamente associado à solubilidade. O momento correto para a injeção da semente (núcleos de cristais) é determinado pela supersaturação, porém na prática a complexidade para se estimar a supersaturação da solução torna necessário o uso de correlações entre o brix e o ponto ideal de injeção.

Pode-se definir três zonas distintas ao analisar um gráfico de concentração versus tempo (Figura 1):

- Zona insaturada: Não há formação espontânea de cristais e os cristais adicionados se dissolvem.
- Zona Metaestável: Não há formação espontânea de cristais e os cristais adicionados se desenvolvem.
- Zona Lábil: Há formação de novos cristais.

Figura 1 – Solubilidade e zonas de concentração



Fonte: Jones (2000)

2.2. Processo industrial

O processo produtivo de açúcar nas usinas pode ser descrito resumidamente de forma geral, podendo haver pequenas diferenças de uma usina para outra. Jesus, 2004, relata que o processo pode ser dividido em 6 etapas, apresentadas resumidamente:

- Recepção da matéria prima: A cana-de-açúcar é descarregada na indústria em pátios de armazenagem ou diretamente nas mesas alimentadoras para que siga para a extração.
- Extração da sacarose ou moagem: A cana-de-açúcar passa por uma lavagem e então é conduzida para os picadores e desfibradores. A extração da sacarose ocorre via esmagamento da cana pelos rolos da moenda. Cerca de 96% do caldo da cana é extraído e o bagaço da cana é usado como combustível nas caldeiras.
- Tratamento do caldo: O caldo resultante da extração será peneirado, sulfitado com SO_2 e então caleado com leite de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A mistura é aquecida até 105°C com o objetivo de diminuir a viscosidade do fluido, facilitando a decantação e promover a formação de aglomerados coloidais.
- Evaporação: O caldo clarificado contém aproximadamente 85% de água, que será evaporada até que se atinja cerca de 40%. Tal evaporação ocorre em evaporadores de múltiplo efeito concorrente, ou seja, o vapor gerado no evaporador precedente é utilizado como fonte de aquecimento no evaporador posterior.
- Cristalização: O xarope produzido deve passar pelo cozimento nos cristalizadores até atingir um determinado grau de supersaturação. Então adicionam-se núcleos cristalinos de açúcar (sementes) e controla-se a adição de xarope e a vazão de vapor de aquecimento para que os cristais cresçam até atingir o tamanho desejado. Como resultado dessa etapa tem-se uma mistura de xarope e cristais, que é então centrifugada para que ocorra a separação dos cristais.

- Secagem: Os cristais de açúcar ainda com uma certa umidade seguem para a secagem em tambores rotativos. Os secadores utilizam ar quente, para secar o açúcar, e ar frio, em contracorrente, para esfriá-lo antes de sair do equipamento. Este açúcar pode ser comercializado desta forma ou então servir de matéria-prima para outros produtos.

No processo de cristalização que são determinadas as características do produto final. Como é a última operação na produção de substâncias cristalinas, a cristalização determina o grau de pureza dos cristais podendo evitar ou diminuir a ocorrência de propriedades indesejáveis como empedramento, retenção demasiada de umidade, perdas de material devido à formação de pó, entre outras.

2.2.1. Etapa de Cristalização

Nesta etapa ocorre a cristalização da sacarose presente no xarope proveniente do evaporador. O xarope proveniente da etapa de evaporação, com composição em torno de 60% sacarose, 7% impurezas e 33% água, possui viscosidade tão elevada que não pode mais ser concentrada em evaporadores comuns (Camargo, 1990).

Sua consistência dificulta a circulação no evaporador de múltiplo efeito, então é necessário que seja utilizado um cristalizador, que opera em batelada e possui dimensões melhores adaptadas ao xarope, que juntamente com os cristais formados passa a ser chamado de massa cozida. Esse equipamento é geralmente conhecido como cozedor ou cozedor à vácuo.

A massa obtida do cozimento do xarope proveniente do evaporador é denominada massa de primeira, o licor-mãe obtido de sua centrifugação é chamado de mel de primeira e a parte sólida, açúcar de primeira.

O mel de primeira ainda contém alta concentração de açúcar passível de ser cristalizada. Por esse motivo é utilizado no cozimento de uma segunda massa, denominada massa de segunda, cujo licor-mãe obtido de sua centrifugação recebe o nome de mel de segunda e a parte sólida, açúcar de segunda.

Essa sequência pode ser repetida para produzir também a massa de terceira e quarta, até a exaustão do mel. Porém, com maior atenção voltada para a produção de álcool, as usinas normalmente operam apenas com duas massas e o mel de segunda é utilizado como substrato na fermentação alcoólica.

2.2.1.1. Sistema de duas massas

Este sistema é utilizado na maioria das usinas açucareiras do Brasil.

A operação de cozimento tem início no cozedor de segunda. O cozimento da massa de segunda consiste em duas etapas (Camargo, 1990).

Na primeira, o mel, proveniente da centrífuga de primeira, é concentrado até atingir a zona metaestável de concentração, ocupando apenas volume suficiente para cobrir a calandra. Ao atingir a zona metaestável de concentração, núcleos de sacarose (sementes), são injetados no cozedor. A sacarose presente no mel concentrado se deposita sobre esses núcleos até atingir o tamanho desejado para formação do volume de granagem.

A segunda etapa consiste adicionar mel pobre até o máximo da capacidade do cozedor, ao mesmo tempo em que ocorre a concentração e deposição da sacarose desse mel nos cristais formados no volume de granagem. O fim do cozimento de segunda deve ocorrer quando os cristais da massa de segunda estiverem no seu tamanho ideal e o cozedor estiver atingido o volume máximo.

Posteriormente a massa de segunda é descarregada em um cristalizador, onde a deposição de sacarose contida no licor-mãe é completada pelo resfriamento e agitação dessa massa e então será encaminhada para a centrífuga, de onde será extraído o açúcar de segunda e o mel de segunda que deve ser encaminhado para a destilaria. O açúcar de segunda é enviado para um misturador, onde é adicionado xarope, formando uma massa denominada magma.

O magma deve conter os cristais necessários, em tamanho e número, para serem utilizados como núcleos ou sementes na deposição da sacarose dissolvida no xarope que alimenta o cozedor de primeira.

Após o cozimento da massa de primeira, esta é descarregada em cristalizadores que possuem a mesma finalidade daqueles de segunda, e então é centrifugada, obtendo o mel pobre e o açúcar de primeira. O mel pobre irá alimentar o cozedor de segunda e o açúcar de primeira é encaminhado para secadores rotativos, onde reduzirão a umidade que era de aproximadamente 2% para 0,06% em base seca e posteriormente será ensacado e comercializado (Camargo, 1990).

2.2.1.2. Operação de cozimento

O cozimento é uma das mais críticas operações na produção de açúcar tendo em vista a qualidade do produto final. Mesmo que a tendência seja instrumentar cada vez mais esta operação, esta ainda depende essencialmente da habilidade dos operadores (Camargo, 1990).

Segundo Camargo (1990) esta operação pode ser dividida em 4 etapas, com base no cozimento de massa de segunda, que é a mais crítica.

- **Concentração:** Inicialmente alimenta-se o cozedor com xarope ou mel pobre com volume suficiente para cobrir a calandra. Esse volume corresponde a 40% do volume total do cozedor (Chorão, 1995). Se o volume inicial não cobrir toda a calandra há o risco de o xarope entrar em contato com as partes metálicas aquecidas e ainda descobertas ocasionando em perdas por caramelização e também alteração na coloração do açúcar. Em seguida é conectado o vapor, cuja condensação fornece o calor necessário para a evaporação da água, concentrado o xarope, até que seja atingido o grau de supersaturação necessário (Camargo, 1990). À medida que se processa a evaporação da água, é necessária a alimentação de xarope, para que o volume seja mantido constante. A evaporação da água é mantida até que se atinja supersaturação em torno de 1,10, ou seja, aproximadamente 79 °Brix (Coutinho, 2007).
- **Semeadura:** Ao obter o grau de supersaturação requerido, são introduzidos núcleos de sacarose (sementes), em mesmo número

de cristais desejados no produto final. Pouco antes de introduzir as sementes, devem ser fechadas as admissões de vapor e xarope, por um período de 15 a 30 minutos, para evitar que ocorra a dissolução das sementes. Após esse período é alimentado xarope, sendo mantida a maior supersaturação possível até que os cristais atinjam um tamanho em torno de 40 a 50 μm . Ao atingir essas dimensões, a elevação da supersaturação produz aglomeração indesejada, sendo então necessário que realize uma etapa de diluição em que os cristais crescem em um nível menor de supersaturação, até que atinjam um tamanho em torno de 250 μm . Nesse momento está formado o que se conhece como pé de cozimento.

- Levantamento do cozimento: Nesta etapa procede-se o levantamento do nível do cozedor, juntamente com o crescimento dos cristais. A quantidade de xarope introduzida deve ser feita de modo que compense a quantidade de água evaporada e aumente, lenta e progressivamente, a concentração da massa. Desta forma, quando se atinge o volume máximo do cozedor, também a concentração estará perto do máximo.
- Aperto: A fase de aperto consiste principalmente em espera até que a massa a consistência desejada, o que corresponde a uma fração de volume de cristais igual a 0,5 (Chorão, 1995).

Azevedo et al, 1993, relata que o tamanho médio típico do açúcar produzido é aproximadamente 0,5 a 0,55 mm e o coeficiente de variação em torno de 28 a 32 %.

2.3. Modelagem da Cristalização

A modelagem completa de um processo de cristalização engloba os balanços de massa, energia e populacional do sistema de estudo. No balanço populacional estão inclusos todos os fenômenos cinéticos referentes à geração

e crescimento dos cristais. A partir da supersaturação da solução que é a força motriz para que ocorra a cristalização, tais fenômenos cinéticos caracterizam o processo de cristalização, sendo responsáveis, juntamente com os balanços de massa e energia pela distribuição de tamanho de cristais (DTC) do produto final.

Uma das grandes dificuldades da modelagem da cristalização é a solução do modelo resultante (uma equação diferencial parcial referente ao balanço populacional e duas equações diferenciais ordinárias referentes aos balanços de massa e energia) de forma analítica, solução inexistente na maioria dos casos. Existe a necessidade, portanto, de se utilizar um método numérico que produza uma solução eficiente e precisa para uma ampla classe de processos, pois, em geral, a escolha do melhor método depende do sistema de cristalização ao qual será aplicada a equação do balanço populacional.

Existem diversos métodos na literatura possíveis de serem utilizados para a solução dos problemas de modelagem em cristalização. No entanto, tais métodos são, em geral, dependentes da aplicação em si, de acordo com o sistema em estudo e dos mecanismos envolvidos na modelagem. O levantamento da bibliografia fundamental revelou não existir um modelo estabelecido e geral para a resolução do modelo de cristalização. Os métodos numéricos, em geral, por não apresentarem uma solução analítica do problema, devem ser avaliados para sua aplicação em cada caso específico, ponderando entre suas vantagens e desvantagens para determinado caso de estudo.

Encontra-se na literatura, várias abordagens diferentes para o estudo do processo de cristalização. Van Hook (1944, 1945, 1946, 1948), apresenta cinéticas de cristalização da sacarose para soluções puras, cinéticas de cristalização considerando os mecanismos de reação, apresentando a influência da viscosidade da solução, agitação do cristalizador e deposição dos cristais, cinéticas de cristalização da sacarose para soluções impuras, e compara cinéticas para soluções reais, provenientes da beterraba e da cana-de-açúcar. Modelos específicos para um cristalizador ideal, MSMR, na produção de açúcar, com cinéticas de crescimento e nucleação, considerando a taxa de dispersão foram apresentados por Sowl e Epstein (1981) e por Berlung e deJong (1990). Azevedo et al (1993, 1994) e Chorão (1995) descrevem a modelagem de um cristalizador evaporativo industrial, na produção de açúcar, em regime batelada considerando cinéticas de nucleação, crescimento e dispersão,

utilizando o método dos momentos em relação ao tamanho dos cristais para resolução, diferente de Georgieva, Meireles e Azevedo (2003) que descreve um modelo matemático utilizando as mesmas considerações, porém utilizando o método dos momentos em relação ao volume dos cristais para resolução. Jesus (2004) apresentou dados industriais para a validação da simulação dos processos de evaporação e cristalização na produção de açúcar da cana. Martins, Rocha e Rein (2005) apresentam uma modelagem matemática para um cristalizador evaporativo, investigando a influência da solubilidade e da cinética de crescimento dos cristais, utilizando soluções reais obtidas da cana-de-açúcar e soluções sintéticas. Por fim, Ouiazzane et al (2008) traz uma estimativa das cinéticas de cristalização de sacarose por resfriamento em batelada.

2.3.1. Balanço de massa e energia

As equações referentes ao balanço de massa e energia foram apresentadas por Azevedo et al, 1993.

Balanço de massa para sacarose M_s (kg):

$$\frac{dM_s}{dT} = F_f \rho_f B x_f P u r_f - J_{cris} \quad (1)$$

Balanço de massa para água M_w (kg):

$$\frac{dM_w}{dT} = F_f \rho_f (1 - B x_f) + F_w \rho_w - J_{vap} \quad (2)$$

Balanço de massa para impurezas M_i (kg):

$$\frac{dM_i}{dT} = F_f \rho_f B x_f (1 - P u r_f) \quad (3)$$

Vale observar que a impureza define-se como todo material dissolvido que não seja sacarose.

Balanço de massa para os cristais de sacarose M_c (kg):

$$\frac{dM_c}{dT} = J_{cris} \quad (4)$$

Balanco de energia

$$\begin{aligned} (M_{sol}Cp_{sol} + M_cCp_c) \frac{dT}{dt} = & W + Q + F_f\rho_fHl_f + F_w\rho_wHl_w - J_{vap}H_{vap} - \\ & Hl_{sol} \left(\frac{dM_s}{dt} + \frac{dM_i}{dt} + \frac{dM_w}{dt} \right) - H_c \frac{dM_c}{dt} - \frac{dHl_{sol}}{dBx_{sol}} \left[(1 - Bx_{sol}) \left(\frac{dM_s}{dt} + \frac{dM_i}{dt} \right) - \right. \\ & \left. \frac{Bx_{sol}dM_w}{dt} \right] - \frac{1}{Bx_{sol}} \frac{dHl_{sol}}{dPur_{sol}} \left[(1 - Pur_{sol}) \left(\frac{dM_s}{dt} \right) - Pur_{sol} \frac{dM_i}{dt} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

Onde:

F = Vazão volumétrica (m^3/h)

M = massa (kg)

Hl = Entalpia para líquidos (J/kg)

H = entalpia para cristais (J/kg)

T = Temperatura da solução (K)

J_{vap} = taxa de vaporização (kg/h)

Pur = Pureza

Q = energia fornecida ao sistema (W)

J_{cris} = Taxa de cristalização (kg/h)

W = energia do agitador ($W=0$)

B_x = Brix da solução

ρ = Densidade (m^3/kg)

Subscritos

f = Alimentação

s, i, w, c = sacarose, impureza, água e cristais respectivamente

sol = solução

Substituindo as equações (1) a (4) em (5) e rearranjando a equação, teremos:

Balanco de energia simplificado:

$$\frac{dT}{dt} = AJ_{cris} + BF_f + CJ_{vap} + D \quad (6)$$

Onde A, B, C e D são:

$$A = \frac{1}{(M_{sol}Cp_{sol})+(M_cCp_c)} \left[Hl_{sol} - H_c + (1 - Bx_{sol}) \frac{dHl_{sol}}{dBx_{sol}} + \frac{1-Pur_{sol}}{Bx_{sol}} \frac{dHl_{sol}}{dPur_{sol}} \right] \quad (6a)$$

$$B = \frac{\rho_f}{(M_{sol}Cp_{sol})+(M_cCp_c)} \left[Hl_f - Hl_{sol} - \left((Bx_f - Bx_{sol}) \frac{dHl_{sol}}{dBx_{sol}} - \left(\frac{Bx_f}{Bx_{sol}} (Pur_f - Pur_{sol}) \frac{dHl_{sol}}{dPur_{sol}} \right) \right) \right] \quad (6b)$$

$$C = \frac{1}{(M_{sol}Cp_{sol})+(M_cCp_c)} \left[Hl_{sol} - H_{vap} - \left(Bx_{sol} \frac{dHl_{sol}}{dBx_{sol}} \right) \right] \quad (6c)$$

$$D = \frac{1}{(M_{sol}Cp_{sol})+(M_cCp_c)} \left[W + Q + \left(H_w - Hl_{sol} + \frac{Bx_{sol}dHl_{sol}}{dB_{sol}} \right) F_w \rho_w \right] \quad (6d)$$

Sendo que:

Energia fornecida ao sistema Q (W):

$$Q = W + \alpha_s F_s \Delta H_s \quad (7)$$

Taxa de evaporação J_{vap} (kg/h):

$$J_{vap} = \frac{W+Q}{\lambda_v} + K_{vap} (T - T_{w(v)} - EPE) \quad (8)$$

Onde:

$\alpha_s F_s \Delta H_s$ = Energia fornecida pelo vapor

λ_v = Calor latente

k_{vap} = Parâmetro da taxa de evaporação

EPE = Elevação do ponto de ebulição

$T_{w(v)}$ = Temperatura de ebulição da água na pressão do sistema

2.3.2. Balanço populacional

A velocidade de crescimento do cristal aumenta praticamente linearmente com o aumento da supersaturação, já a taxa de nucleação cresce muito mais rapidamente em altos níveis de supersaturação (NÝVLT, HOSTMSKÝ E GIULIETTI, 2001), sendo assim, quanto maior a supersaturação, maior será o número de cristais na distribuição final, porém o tamanho médio será menor.

A cinética de cristalização pode ser determinada a partir de experimentos em laboratório. O balanço populacional dos cristais é uma ferramenta que pode e tem sido utilizada em estudos de cinética de cristalização. Definindo-se a densidade populacional $n(L)$ dos cristais como a dependência do número de cristais N pelo tamanho relativo L dos cristais em determinado volume de solução e em um intervalo suficientemente pequeno de L , pode-se representar por:

Densidade populacional em função do tamanho de cristal:

$$n(L) = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (9)$$

A partir da definição de densidade populacional, a equação para o balanço populacional (BP) de um cristalizador pode ser expressa por:

Balanço populacional de um cristalizador:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_k n_k}{V} = 0 \quad (10)$$

Onde os termos da equação representam, respectivamente, a mudança da densidade populacional com o tempo, os cristais crescendo para dentro e para fora de uma determinada faixa de tamanhos dL , a mudança de

volume de suspensão ao longo do tempo, as taxas de desaparecimento e surgimento de cristais devido a aglomeração e quebra e, finalmente, a soma de todas as vazões que entram e saem do reator contendo cristais. Ou seja:

$$\text{Acúmulo} + \text{crescimento dos cristais} + \text{mudança de volume de suspensão} \\ + \text{aglomeração} - \text{quebra} + \text{vazões contendo partículas} = 0$$

Sendo que um dos objetivos do modelo é prever as propriedades mais importantes da distribuição de tamanhos dos cristais, tamanho médio e coeficiente de variação, é necessário utilizar os balanços populacionais. Chorão (1995) cita que o modelo mais adequado deve conter o mecanismo de dispersão de velocidades de crescimento.

Sem aglomeração, o balanço populacional é representado por Randolph e Larson (1998) apud Chorão (1995).

Balanço populacional sem aglomeração:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} - D_g \frac{\partial^2 n}{\partial L^2} = 0 \quad (11)$$

Na equação 11 também encontra-se a hipótese de que a velocidade de crescimento do cristal, G , independe do tamanho deste, L , essa hipótese é conhecida como Lei de McCabe e é encontrada em vários sistemas.

A resolução dessa equação diferencial parcial não é trivial, então é comum representá-la por um conjunto j de equações diferenciais ordinárias, utilizando os momentos da distribuição (obtidos através do método dos momentos apresentado na próxima seção). Para este modelo teremos:

Momento $j=0$:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B^0 \quad (12)$$

Momento $j=1$:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0 + D_g \frac{B^0}{G} \quad (13)$$

Momentos $j = 2$ a 5 :

$$\frac{d\mu_j}{dt} = jG\mu_{j-1} + j(j-1)D_g\mu_{j-2} \quad (14)$$

Onde:

G = velocidade de crescimento dos cristais

D_g = dispersão da velocidade de crescimento dos cristais

B^0 = taxa de nucleação

Por definição $n(0) = B^0/G$ representa a densidade populacional no tamanho limite zero.

Da definição de J_{cris} e da relação entre o terceiro momento e a massa de cristais obtém-se a relação entre a taxa de cristalização e os momentos da distribuição.

Taxa de cristalização J_{cris} (**kg/h**):

$$J_{cris} = \rho_c k_v \frac{d\mu_3}{dt} \quad (15)$$

k_v = Fator de forma volumétrico

O tamanho médio mássico e o coeficiente de variação são calculados a partir das equações 16 e 17.

Tamanho médio mássico dos cristais L_m (mm):

$$L_m = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (16)$$

Coeficiente de variação:

$$CV = \left(\frac{\mu_3 \mu_5}{\mu_4^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

2.3.3. Método dos momentos

A partir da densidade populacional, uma descrição detalhada da distribuição dos tamanhos de cristais (DTC) pode ser dada através dos momentos da distribuição. As Equações 18 a 22 apresentam os momentos de ordem zero, os de primeira, segunda, terceira ordem e o de ordem j qualquer:

Momento 0 e número total de cristais:

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} n \cdot dL = N_T \quad (18)$$

Momento 1 e tamanho dos cristais:

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} L \cdot n \cdot dL = L_T \quad (19)$$

Momento 2 e área dos cristais:

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} L^2 \cdot n \cdot dL \Rightarrow k_A \mu_2 = A_T \quad (20)$$

Momento 3 e volume total dos cristais:

$$\mu_3 = \int_0^{\infty} L^3 \cdot n \cdot dL \Rightarrow k_V \mu_3 = V_T \quad (21)$$

Momento j:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j \cdot n \cdot dL \quad (22)$$

Onde k_A e k_V são os fatores de forma (área e volume, respectivamente) dos cristais.

2.3.4. Modelo Ideal – MSMPR

O MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal) é o cristalizador ideal, ou seja, seu modelo leva em consideração a idealidade do processo. É bastante útil em modelagens simplificadas, as hipóteses assumidas

para se trabalhar com tal reator são regime permanente, perfeitamente agitado, retirada de suspensão representativa, entrada isenta de cristais, velocidade de crescimento G independente do tamanho do cristal, volume de suspensão constante, aglomeração e quebra desprezíveis e os fatores de forma são constantes e idênticos para todos os cristais.

Assumindo essas considerações a equação para balanço populacional de um cristalizador (Eq. 10) sofrerá algumas mudanças, pois os termos de acúmulo, variação de volume de suspensão, aglomeração e quebra serão desprezados.

Equação 10: Balanço populacional apresentando os termos a ser desconsiderados pela hipótese de idealidade:

$$\cancel{\frac{\partial n}{\partial t}} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \cancel{\frac{\partial V}{V \partial t}} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_i n_i}{V} = 0$$

Resultando então na equação (23).

Balanço populacional para o cristalizador ideal:

$$\frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \sum_k \frac{\dot{V}_i n_i}{V} = 0 \quad (23)$$

E após algumas manipulações teremos:

Equação Densidade populacional no cristalizador ideal:

$$n = \frac{B_0}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (24)$$

$$\text{Onde } \tau = \frac{\dot{V}}{V} \text{ e } \frac{B_0}{G} = n_0.$$

Segundo Mullin (2001) uma expressão geral para a taxa de nucleação de um modelo MSMPR deve obedecer a seguinte forma:

Expressão geral para taxa de nucleação do MSMPR:

$$B_0 = k_3 G^i \quad (25)$$

Onde $i = b/g$.

Perry (2008) apresenta equações para taxa de nucleação de diversos elementos e a equação que representa a cinética de crescimento da sacarose é:

Cinética de crescimento da sacarose para o cristalizador ideal B_0 ($\#/(sm^3)$):

$$B_0 = 5 \times 10^6 G^{0,4} M_t^{0,3} N^{0,7} = k_n G^i M_t^j N^k \quad (26)$$

Tendo como referência Berlung and deJong (1990), onde:

b = ordem de nucleação

g = ordem de crescimento

τ = tempo de residência (s)

\dot{V} = vazão volumétrica (m^3/s)

V = volume (m^3)

B_0 = taxa de nucleação ($\#/(m^3 \times s)$)

G = taxa de crescimento (m/s)

M_t = concentração de cristais (kg/m^3)

N = Rotação (rpm)

k_n = constante

i = parâmetro cinético

j = parâmetro cinético

k = parâmetro cinético

2.3.5. Cristalizador industrial

Não se encontra na literatura uma expressão genérica para o crescimento de cristais de sacarose em condições de operação industrial, pois normalmente os estudos sobre o assunto são conduzidos em condições restritas de operação, para que se possa estudar a fundo o efeito de uma ou duas variáveis.

O modelo apresentado por "Chorão (1995)" apresenta uma única expressão para a velocidade de crescimento, que leva em consideração as influências da temperatura, supersaturação, pureza da solução e fração de cristais.

Velocidade de crescimento de cristais G (m/s):

$$G = K_g \exp\left[-\frac{57000}{R(T+273)}\right] (S - 1) \exp[-0,76 - 8,39(1 - Pur_{sol})] \left(1 + \frac{2V_c}{V_m}\right) \quad (27)$$

Chorão (1995) também apresenta equações para difusividade da velocidade de crescimento e para taxa de nucleação.

Difusividade da velocidade de crescimento para soluções impuras D_g (m/s):

$$D_g = kd_g(2Pur_{sol} - 1)G \quad (28)$$

Taxa de nucleação B^0 (#/(sm³)):

$$B^0 = 2,894 \cdot 10^{12} V_m K_n G^{0,51} \left(\frac{\mu_3}{V_m}\right)^{0,53} \quad (29)$$

Onde:

k_g = parâmetro experimental da velocidade de crescimento

R = constante dos gases ideais ideais

S = supersaturação

V_c = volume de cristais

V_m = volume da suspensão

k_n = parâmetro experimental da nucleação

kd_g = parâmetro experimental da difusividade de velocidade

2.4. EMSO

O software EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*) é um ambiente de simulação baseado em equações, foi concebido e desenvolvido no país, possui um grande diferencial em relação aos demais

programas de ser de uso gratuito, sem a necessidade de compra de licença. Será a plataforma de desenvolvimento da “Usina Virtual de 1ª Geração”, que inclui em seu desenvolvimento a inserção de modelos de cinética de cristalização, objeto de estudo do presente trabalho.

Por possibilitar acesso total aos modelos matemáticos desenvolvidos, facilita a inserção de novos modelos, como os de cristalização do presente trabalho e permitem o aprimoramento de modelos já existentes, possibilitando, ainda, o desenvolvimento de bibliotecas específicas no software. Além disso, o software possui linguagem de programação orientada a objetos, possibilitando a construção de modelos complexos a partir de outros mais simples através dos conceitos de herança e composição (RODRIGUES, SOARES E SECCHI, 2010). Os autores citam, ainda, diversas outras características e recursos disponíveis no EMSO como sua execução multiplataforma (opera em Windows e Linux), sua própria interface amigável, possibilidade de utilização de solvers, rotinas externas, entre outros. Portanto, o EMSO deverá ser utilizado no presente trabalho para a realização de simulações dinâmicas e em estado estacionário, estimativas de parâmetros, otimizações e outras possibilidades que surgirem no decorrer do projeto.

3. Metodologia

A ideia principal do trabalho é inserir o processo de cristalização no simulador EMSO, para isso foram usadas 3 diferentes abordagens.

O simulador EMSO possui uma biblioteca de modelos e exemplos de diversos processos industriais, porém, nenhum desses modelos apresentados na biblioteca descreve o processo de cristalização. O programa Aspen, por exemplo, muito utilizado para simulação de processos, possui um modelo de cristalizador ideal, o MSMPR.

Tendo isso em mente, com o objetivo inicial de poder se igualar ao simulador Aspen em relação à simulação do processo de cristalização, modelou-se um cristalizador ideal no simulador EMSO, comparando e validando esses resultados com um modelo construído no Excel.

Posteriormente, realizou-se a modelagem e simulação de um cristalizador denominado “caixa-cinza”, levando-se em consideração nas principais etapas o esgotamento da supersaturação, ou seja, a cristalização só tem fim quando se atinge a saturação da solução.

O terceiro e último modelo trata-se de um cristalizador real, objetivo principal do trabalho, tendo como base Chorão (1995).

Após completos os modelos, realizou-se análise de sensibilidade em relação aos parâmetros cinéticos (i , j e k) e nível de supersaturação na saída no modelo MSMPR e sobre os parâmetros cinéticos (k_g , k_n e k_d) no modelo industrial.

3.1. MSMPR

No modelo do cristalizador ideal, MSMPR, considerou-se o volume do cristalizador sendo igual a 4 m^3 , a vazão de alimentação de xarope de 2000 kg/h , agitação de 60 rpm , temperatura de entrada de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e de saída $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Sendo que a densidade da água é igual a 1000 kg/m^3 , a densidade do cristal 1587 kg/m^3 e o fator de forma, $k_v = 0,75$. Considerou-se que a solução de saída está no ponto de saturação.

Na equação 26 são apresentados os valores dos parâmetros cinéticos aqui nomeados de i , j e k para melhor entendimento e a constante k_n .

Tendo esses valores dos parâmetros definidos como padrão, foi possível desenvolver o modelo em questão.

Com o intuito de analisar os resultados através da distribuição de tamanhos de cristais (DTC) fez-se uso de 28 peneiras da série Mesh Tyler (W. S. Tyler, especificações), com aberturas entre 0,037 mm até 4,75 mm, como apresenta a tabela abaixo, juntamente com a abertura média entre as peneiras L.

Tabela 3 - Distribuição do tamanho de peneiras e suas médias

Peneira	Abertura (mm)	L (mm)	Peneira	Abertura (mm)	L (mm)
1	0,037		15	0,422	0,388
2	0,044	0,0405	16	0,500	0,461
3	0,053	0,0485	17	0,599	0,5495
4	0,066	0,0595	18	0,710	0,6545
5	0,075	0,0705	19	0,853	0,7815
6	0,089	0,082	20	1,000	0,9265
7	0,104	0,0965	21	1,200	1,1
8	0,125	0,1145	22	1,400	1,3
9	0,152	0,1385	23	1,680	1,54
10	0,178	0,165	24	2,000	1,84
11	0,211	0,1945	25	2,380	2,19
12	0,251	0,231	26	2,810	2,595
13	0,297	0,274	27	3,350	3,08
14	0,354	0,3255	28	4,750	4,05

Fonte: W. S. Tyler

As aberturas médias (L) são utilizadas na equação 30, onde se obtém a massa de cristais retida em cada peneira.

Massa de cristais retida em cada peneira:

$$m_c = k_V \rho_c n L^3 \quad (30)$$

Onde:

m_c = massa de cristal retida em cada peneira (kg)

k_V = fator de forma volumétrico

ρ_c = densidade do cristal (kg/m^3)

L = abertura média das peneiras (m)

Através da somatória das massas retidas em cada peneira obtém-se a massa total de cristais, podendo calcular então a porcentagem de massa retida em cada peneira, tendo assim a DTC obtida no processo.

3.2. Caixa-cinza

Com o intuito de obter um modelo simplificado que possa ser integrado com outros modelos simplificados de outras etapas do processo de modo a permitir a otimização global da usina no âmbito do projeto temático “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”, foi desenvolvido um modelo simplificado, nomeado de “caixa-cinza”. O modelo considera nas principais etapas o esgotamento da supersaturação, ou seja, a cristalização só tem fim quando se atinge a saturação da solução, ou seja, toda massa de sacarose dissolvida que extrapole a solubilidade irá passar para a fase sólida (cristais).

A equação de solubilidade utilizada (assim como no MSMR) foi proposta por Vavrinecz (1962) apud Merheb (2014):

Onde T é a temperatura em °C e W_s é a porcentagem de sacarose dissolvida na solução.

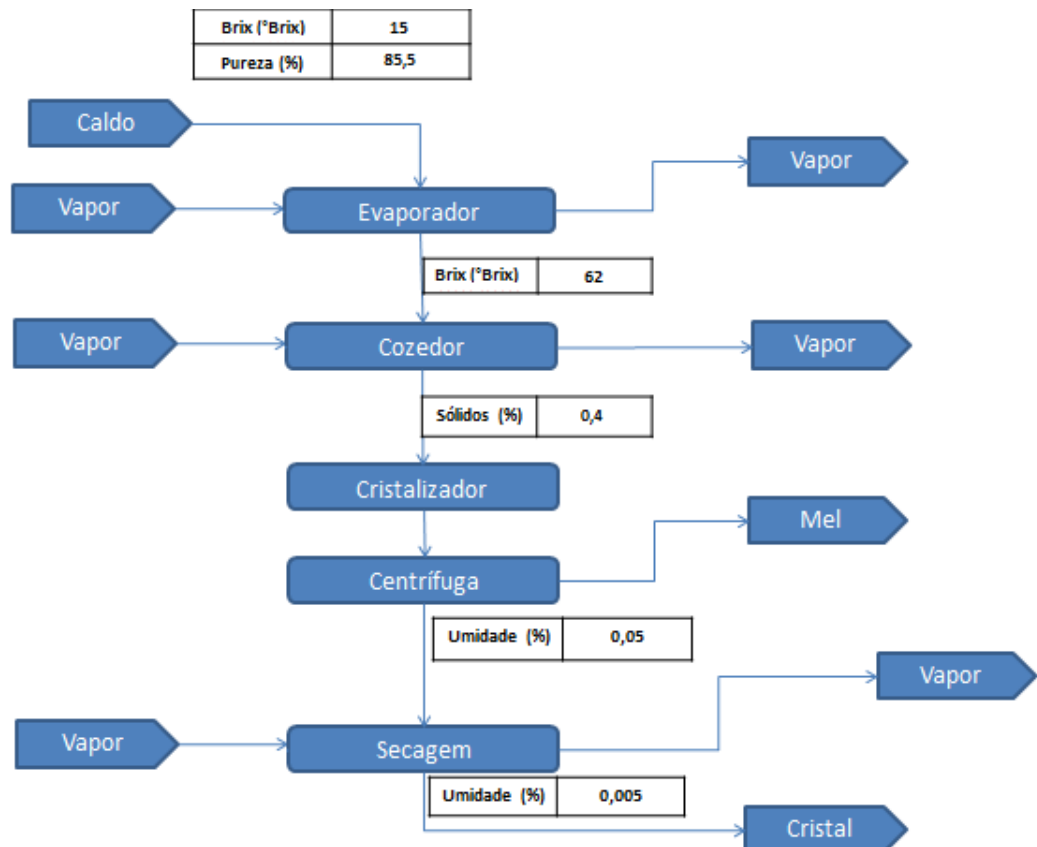
Solubilidade da sacarose:

$$W_s = 64,447 + 0,0822T + 1,6169 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,558 \cdot 10^{-6}T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8}T^4 \quad (31)$$

O modelo foi desenvolvido nos programas Excel e EMSO.

O diagrama utilizado no modelo caixa-cinza é apresentado na figura 1.

Figura 2 - Diagrama de blocos e dados de entrada utilizados no modelo caixa-cinza



As considerações feitas foram utilizadas no Excel e no EMSO e podem ser facilmente alteradas conforme a necessidade nos dois programas.

A Caixa-cinza é um modelo estático que trata do balanço de massa e energia dos equipamentos que compõem a produção de açúcar em uma usina (desde o evaporador até o secador).

Considerou-se entrada de 165,87 ton/h de caldo no evaporador, para que coincida com os valores de entrada do balanço de massa apresentado por Camargo (1990).

O caldo entra no evaporador com 15°Brix e pureza de 85,5% (Camargo, 1990), sendo que a pureza não leva em consideração a massa de água da solução. Considerou-se que as impurezas existentes não saem na forma de vapor juntamente com a água, então seguirão no processo até o fim, acompanhando a solução e fazendo parte também do produto final.

O evaporador opera a uma temperatura de 54°C e água é retirada em forma de vapor até que a solução atinja 65°Brix (conforme dados do projeto temático “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-açúcar de 1ª Geração na

Plataforma EMSO”, “comunicação pessoal”), ponto no qual a solução ainda não se encontra saturada e segue para o cozedor. No cozedor, onde também há saída de vapor, a temperatura chega a 75°C. A concentração (evaporação da água) segue até que se possa atingir 40% de sólidos (cristais de açúcar) e a solução restante esteja saturada. A solução e os cristais são transferidos para o cristalizador, onde a temperatura é reduzida para 55°C, reduzindo assim a solubilidade. Como não há retirada de vapor no cristalizador, a cristalização depende apenas da diferença de solubilidades entre o cozedor e o cristalizador, sendo que a solução segue saturada para a centrífuga.

Na centrífuga, operando na mesma temperatura do cristalizador, é realizada a separação dos cristais, que seguirão para o secador, e a solução. Porém junto com os cristais ainda há presença de solução e no presente caso considerou-se umidade de 5% e o mel pobre é solução saturada a 55°C. No secador a temperatura é elevada até 100°C e a umidade é reduzida para 0,5%. A impureza presente não é separada e a sacarose que se encontrava dissolvida passa para a forma sólida.

A principal equação do modelo é a equação 41, apresentada em anexo (Anexo A). Esta equação é utilizada no cozedor e no cristalizador, onde a produção de cristal é interrompida quando não houver supersaturação, ou seja, $S = 1$.

A cópia do modelo matemático desenvolvido no EMSO está em anexo (ANEXO B).

3.3. Modelo Industrial

Diferentemente do modelo “caixa-cinza” que abrange outras etapas referentes ao processo da produção de açúcar, esse modelo diz respeito apenas ao cristalizador, para que se possa estudar isoladamente o comportamento das cinéticas de crescimento de cristais e suas considerações.

Chorão (1995) foi utilizado como base desse modelo, pois apresenta uma descrição completa do cristalizador evaporativo a ser modelado e suas principais equações.

O modelo do cristalizador industrial, desenvolvido para representar um cristalizador evaporativo real, foi gerado a partir dos balanços de massa, energia e populacional apresentados anteriormente. Assumiu-se como desprezíveis os gradientes de temperatura e de concentração dentro do equipamento.

Tendo em mãos as condições iniciais (momentos da distribuição da semente), a integração simultânea das equações de balanço de massa e de energia e das equações dos momentos nos permite calcular todas as variáveis de estado e as propriedades da distribuição. O problema mais complicado a ser resolvido consiste em obter equações para os termos cinéticos envolvidos no cálculo dos momentos, velocidade de crescimento, G , coeficiente de dispersão da velocidade de crescimento, D_g , e nucleação, B^0 , pois como dito anteriormente não há na literatura uma expressão genérica para a operação industrial. O modelo foi desenvolvido utilizando as equações 27, 28 e 29.

A distribuição de tamanhos da semente utilizada no modelo foi (Chorão, 1995):

$$\mu_0 = 8,337 \cdot 10^{10}$$

$$\mu_1 = 9,039 \cdot 10^5$$

$$\mu_2 = 1,015 \cdot 10^1$$

$$\mu_3 = 1,180 \cdot 10^{-4}$$

$$\mu_4 = 1,421 \cdot 10^{-9}$$

$$\mu_5 = 1,766 \cdot 10^{-14}$$

Além da distribuição de tamanhos da semente utilizou-se como dados de entrada: Brix = 0,72 °Brix, Pureza = 99%, Temperatura de entrada = 338,15 K, Temperatura do vapor = 413,15 K e Volume do cristalizador = 30 m³.

Os parâmetros cinéticos são $k_g = 887$, $k_n = 0,1$ e $kd_g = 5 \cdot 10^{-5}$ (Chorão, 1995).

O sistema de equações apresentará 11 equações diferenciais ordinárias, sendo quatro referentes aos balanços de massa (equações 1, 2, 3, 4), uma referente ao balanço de energia (equação 5) e 6 referentes aos momentos da distribuição (equações 12, 13 e 14). Esse grupo de equações, juntamente com as equações de J_{cris} , $J_{vap,G}$, D_g e B^0 (equações 15, 18, 27, 28

e 29) respectivamente, representam a principal etapa do modelo desenvolvido, o restante das equações necessárias para a resolução do sistema estão em anexo (Anexo A).

3.3.1. Modelagem do processo

Para que seja possível realizar a modelagem de um processo é necessário que se defina as ações de controle, as variáveis que serão controladas através dessas ações e os critérios de parada, ou seja, qual o momento certo para interromper uma etapa e dar início a outra ou finalizar o processo.

Neste caso, as ações de controle são realizadas através das válvulas de alimentação de xarope (F_f) e a vazão de vapor (F_s), enquanto o volume de suspensão (V_m) e a supersaturação (S) são as variáveis controladas. Esta escolha é inspirada na prática industrial.

O processo pode ser dividido em 6 etapas:

1. Pré-enchimento: A pressão do cristalizador é de 0,23 bar. A válvula de alimentação de licor é completamente aberta até atingir 40% da altura (volume) do cristalizador.
2. Concentração: Ao atingir o volume desejado na etapa 1, a válvula de vapor é aberta à uma vazão de 2 kg/s. O volume deve ser mantido constante através da entrada de xarope. Nessa fase a supersaturação aumenta rápido. Ao atingir uma supersaturação $S = 1,06$, a alimentação de xarope é interrompida e a vazão de vapor cai para 1,4 kg/s até que se atinja $S = 1,11$.
3. Semeadura: Neste momento há a introdução de sementes para provocar a cristalização. A válvula de alimentação de xarope deve estar fechada e a vazão de vapor é mantida em 1,4 kg/s. Essa etapa dura menos de 2 minutos.

4. Enchimento: Nessa etapa o volume de suspensão chegará ao topo do cristalizador. A vazão de vapor continua em 1,4 kg/s e a alimentação de xarope é de aproximadamente 47 m³/h até que ocupe todo o volume do cristalizador, nesse caso 30 m³. Essa etapa dura em torno de 1 hora.
5. Controle por vapor: Nesse momento a vazão de vapor atinge o máximo estabelecido, no caso 2,75 kg/s, não há alimentação de xarope e há alimentação de água numa vazão de 7,2 m³/s, para que se tenha um controle sobre a temperatura. Essa etapa dura em torno de 10 minutos.
6. Aperto: A fase de aperto consiste principalmente em espera até a suspensão atingir a consistência desejada. As vazões de xarope, água e vapor são fechadas durante aproximadamente 10 minutos para então finalizar o processo no cristalizador.

3.3.2. Modelagem no EMSO

Na prática, a modelagem do processo no simulador EMSO, teve de ser dividida em três diferentes arquivos, pois as etapas possuem diferentes números de equações e critérios de parada, dificultando a execução em um único arquivo. Assim sendo, o primeiro arquivo representa apenas a etapa 1, o segundo arquivo representa apenas a etapa 2 e o terceiro arquivo engloba as etapas 3, 4, 5 e 6.

Para que seja possível usar 3 arquivos diferentes, os resultados encontrados nos primeiros arquivos devem ser levados manualmente ao próximo, ou seja, os resultados da etapa 1 são levados manualmente para a etapa 2, sendo utilizados como condições iniciais e assim da etapa 2 para a etapa 3.

A etapa 1 é a mais simples, tendo como critério de parada o volume de solução. A etapa 2 apresenta a supersaturação como critério de parada.

As etapas 3 a 6 são alteradas pelo uso do comando “Switcher” e o critério para mudança é o tempo, ou seja, o usuário deve estar atento ao tempo

necessário para cada etapa se alguma variável de entrada for alterada. Por exemplo, se a vazão de alimentação de xarope na etapa 4 for alterada para uma vazão menor, o volume do cristalizador não estará completo ao fim do tempo estipulado, ou se for alterada para uma vazão maior, o volume de suspensão irá exceder o volume do cristalizador.

A cópia do modelo matemático desenvolvido no EMSO está em anexo (ANEXO B).

4. Resultados e Discussões

4.1. MSMPR

Por ser o primeiro modelo a ser desenvolvido sobre cristalização, o EMSO não possuía em sua biblioteca nenhum protocolo sobre descrição de como tratar correntes contendo sólidos. Esse foi o primeiro desafio a ser enfrentado e por esse motivo a DTC resultante foi comparada com a DTC resultante no Excel, para que se possa ter uma confiança maior no modelo.

Os parâmetros cinéticos estabelecidos como padrão foram apresentados na seção 3.1.

Figura 3 - Distribuição de tamanho de cristais obtida com os parâmetros cinéticos estabelecidos como padrão no EMSO e no Excel

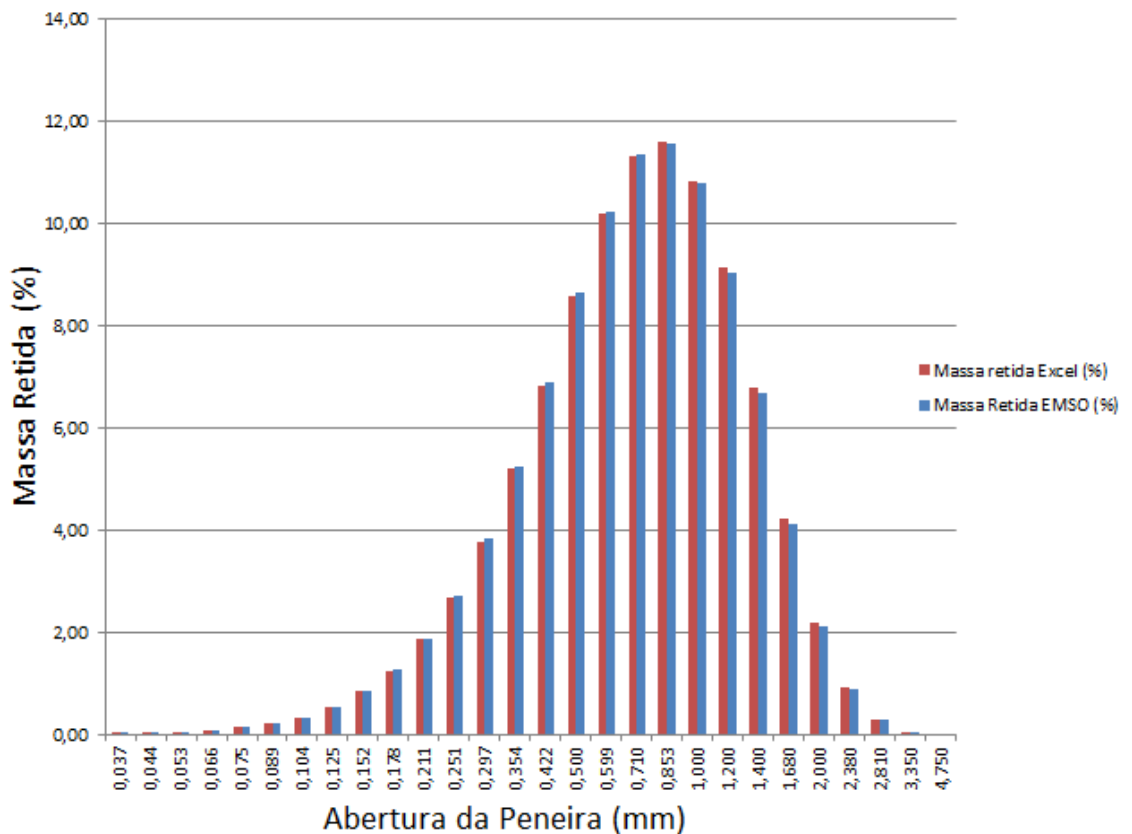


Tabela 4 - Tamanhos dominante, médio mássico e mediano obtidos com os parâmetros cinéticos estabelecidos como padrão no Excel e no EMSO

	Excel	EmsO
L_D (mm)	0,893	0,8874
L₄₃ (mm)	1,1907	1,1832
L_m (mm)	1,092	1,0856

Os resultados obtidos nos dois programas são muito próximos. A pequena diferença entre eles provavelmente se deve ao fato de que aproximações feitas por cada programa são diferentes, carregando pequenos erros nos cálculos.

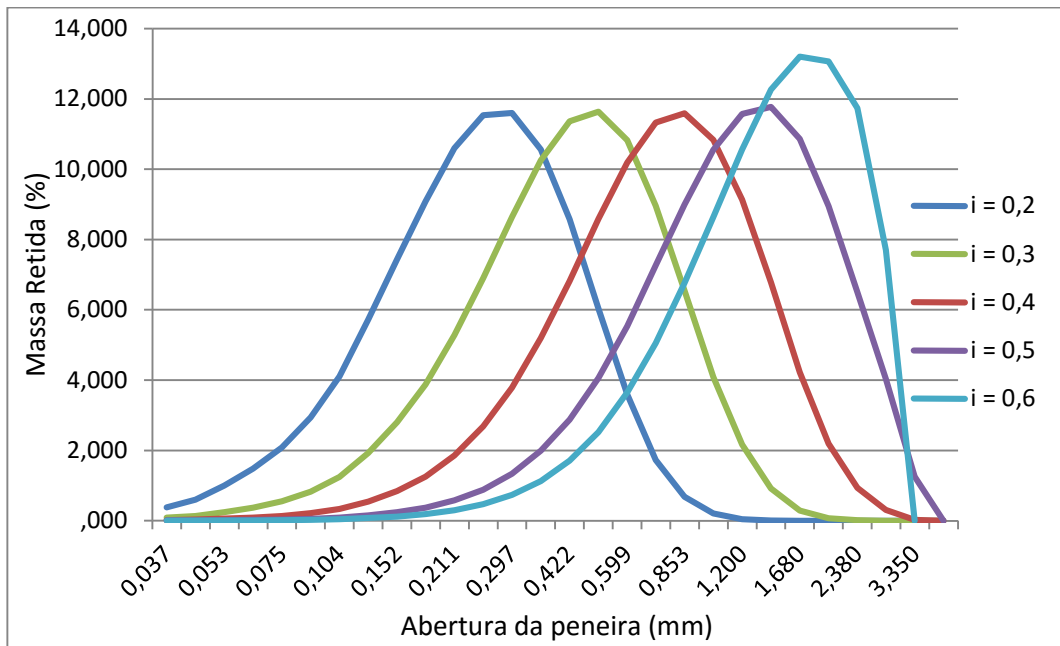
O resultado apresentado como típico por Azevedo et al (1993), corresponde ao tamanho médio mássico $L_{43} = 0,5$ a $0,55$ mm. O tamanho médio mássico obtido no modelo MSMPR foi de $L_{43} = 1,18$ mm, mais que o dobro do valor apresentado como típico. Essa grande diferença obtida é consequência das hipóteses de idealidade admitidas, que fazem com que o modelo estabelecido como padrão não possam ser utilizados como representação da realidade, porém a alteração dos parâmetros cinéticos pode garantir uma aproximação maior dos valores.

Mesmo o modelo apresentando diferenças significativas da realidade, este é válido por introduzir no EMSO modelo de cristalização simples, similar ao de programas comerciais como o Aspen Plus e criar um protocolo de descrição de correntes contendo sólidos.

4.1.1. Análise de sensibilidade

A análise foi feita sobre os parâmetros cinéticos i , j e k , alterando-os em 25 e 50 % para mais e para menos.

Figura 4 - Sensibilidade da DTC em relação ao parâmetro i



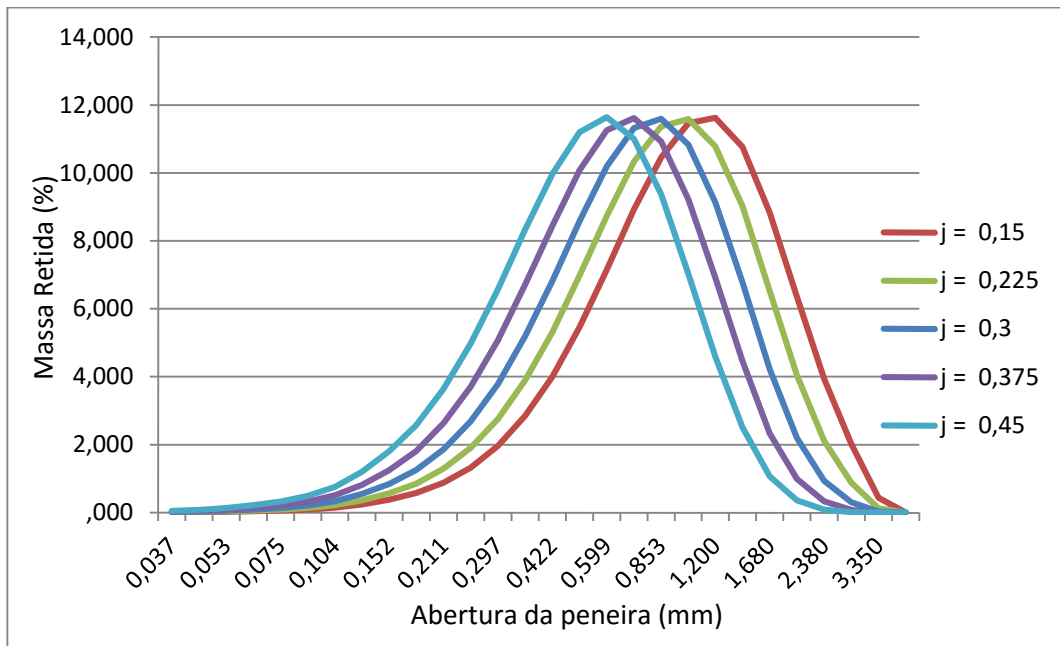
O valor padrão de i é $i = 0,4$, então a variação foi feita de $i = 0,2$ a $i = 0,6$, como mostrado no gráfico acima.

Como se pode observar na equação 26, o parâmetro i representa a dependência da nucleação, B_0 , em relação a velocidade de crescimento, G .

Na Figura 4 pode-se observar que conforme o valor de i aumenta as curvas da distribuição se deslocam para a direita, aumentando o tamanho médio e diminuindo a presença de pequenos cristais. Esse resultado coincide com o que era esperado, pois ao aumentar a dependência da velocidade de crescimento de cristais, obviamente os cristais crescerão mais e terão tamanho médio maior, com a presença de poucos pequenos cristais.

Comparando com o valor de tamanho médio mássico típico, as curvas que melhor se encaixam são de $i = 0,2$ e $0,3$, com $L_{43} = 0,40$ e $0,70$ mm respectivamente, ou seja, alterando i para um valor entre $0,2$ e $0,3$ o resultado de L_{43} se aproximará do resultado apresentado por Azevedo et al, 1993.

Figura 5 - Sensibilidade da DTC em relação ao parâmetro j



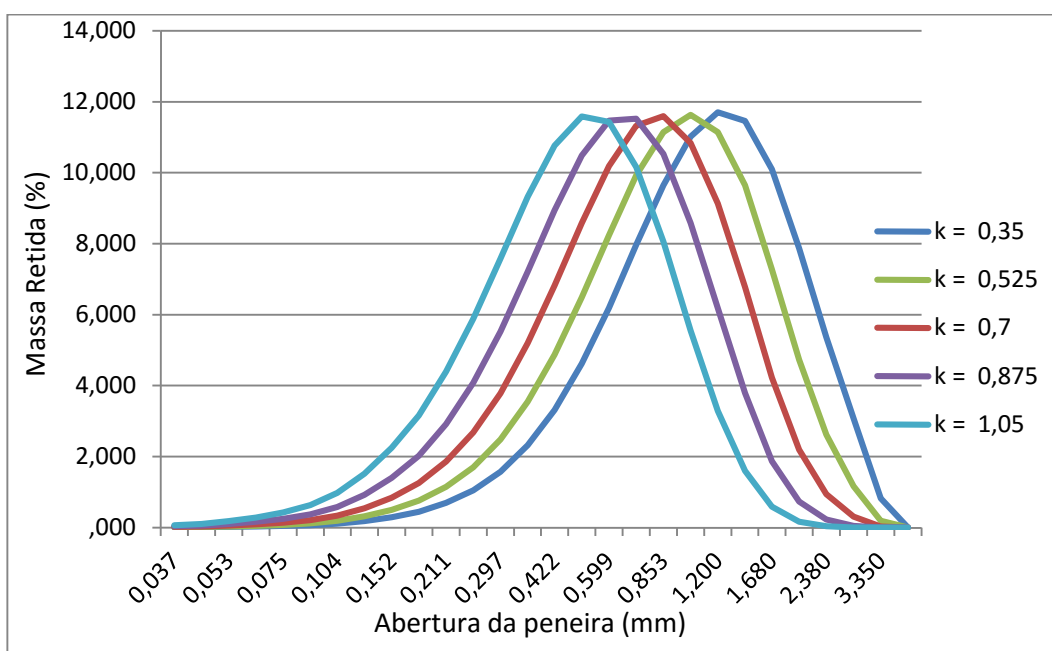
O valor padrão de j é $j = 0,3$ e a variação feita para análise de sensibilidade vai de $j = 0,15$ até $j = 0,45$.

Ao contrário do observado na Figura 4, as curvas de DTC se deslocaram para a esquerda conforme o valor do parâmetro cinético aumenta, ou seja, o tamanho médio de cristais é inversamente proporcional ao valor de j.

A variável manipulada, j, representa a dependência da nucleação, B_0 , em relação a concentração de cristais na suspensão, M_t . Ao aumentarmos o valor de j estaremos aumentando a concentração de cristais, provocando então que esses cristais se choquem cada vez mais e conseqüentemente uma maior quebra de cristais, resultando em um número maior de pequenos cristais, diminuindo o tamanho médio.

Em relação ao tamanho médio mássico típico, esses valores de j resultam em valores muito altos, onde o menor L_{43} obtido foi de $L_{43} = 0,86$ mm para $j = 0,45$, ou seja, para resultar em valores próximos da realidade, j deveria ser maior que 0,45.

Figura 6 - Sensibilidade da DTC em relação ao parâmetro k



O valor padrão de k é $k = 0,7$ e a variação feita para a análise de sensibilidade vai de $k = 0,35$ até $0,7$.

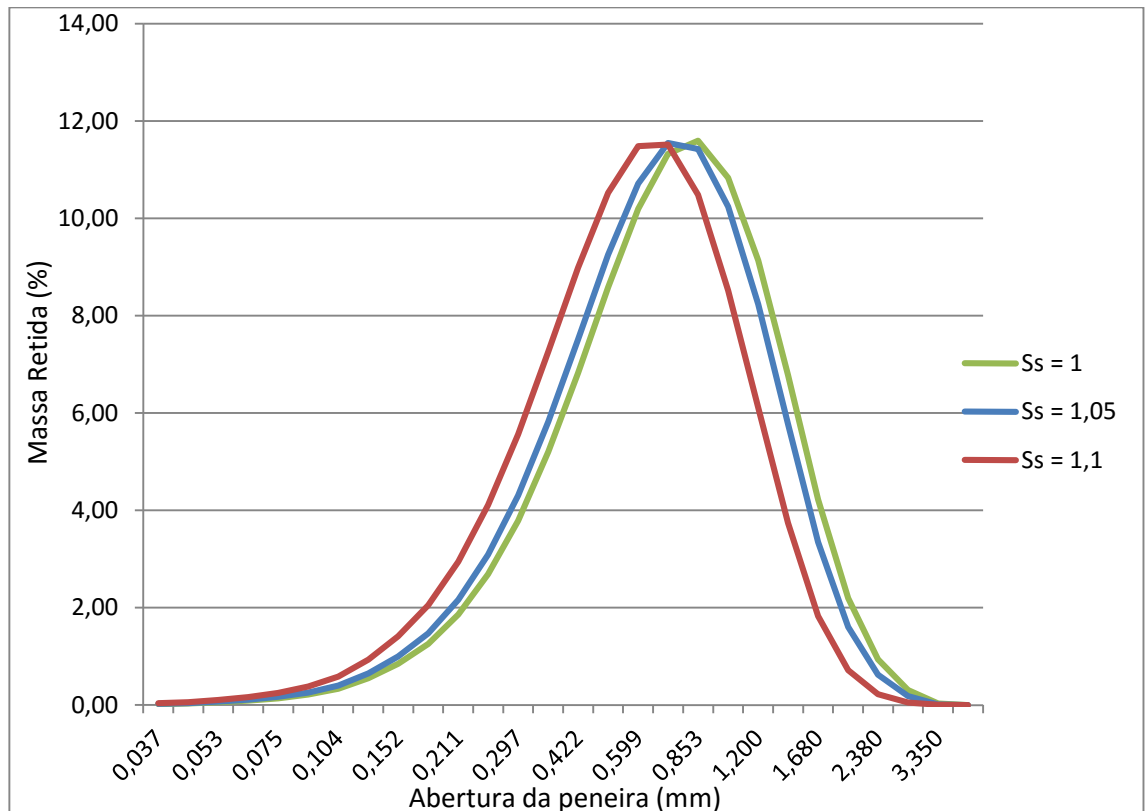
A variável k representa a dependência da nucleação, B_0 , em relação a agitação fornecida pelo cristizador, R. Ao aumentarmos o valor de k estaremos aumentando também o choque entre os cristais, provocando a quebra destes e o aumento do número de cristais pequenos. A comprovação disso é apresentada na Figura 6, onde pode-se observar que as curvas da DTC se deslocam para a esquerda conforme o valor de k aumenta, assim como no gráfico anterior.

Outro modo de analisar este resultado é considerar que para um mesmo nível de agitação o aumento do valor de k aumenta a taxa de nucleação, o que aumenta o número de cristais menores e desloca a distribuição para a esquerda.

Considerou-se como padrão que a solução na saída do cristizador é saturada, com o intuito de discutir essa hipótese, variou-se o nível de supersaturação (S_s), onde $S_s = 1$ é a solução saturada e $S_s > 1$ a solução está supersaturada. Não analisou-se $S_s < 1$ pois essa hipótese não é viável no processo, uma vez que os cristais iriam começar a se dissolver na solução. Assim como não é viável analisar valores maiores pois trata-se do ponto de saída

do processo, onde a supersaturação deve ser a menor possível e altos valores de S_s no processo levarão ao surgimento de novos cristais, o que não é desejado.

Figura 7 - Sensibilidade da DTC em relação a Supersaturação (S_s)



O valor padrão de S_s utilizado na simulação é $S_s = 1$, e os valores utilizados para a análise de sensibilidade são $S_s = 1,05$ e $S_s = 1,1$.

Teoricamente, para que o nível de supersaturação do caldo aumente é preciso que o tempo de cristalização diminua, interrompendo o processo e conseqüentemente o crescimento dos cristais. Observa-se na Figura 7 que a curva se desloca para a esquerda conforme o valor da supersaturação aumenta, ou seja, o tamanho médio diminui, como o previsto.

Porém a variação é pequena se o objetivo for a adequação dos resultados da simulação em relação ao tamanho médio típico (Azevedo et al, 1993) $L_{43} = 0,5$ a $0,55$ mm, pois obteve-se $L_{43} = 1,11$ mm para $S_s = 1,05$ e $L_{43} = 0,96$ mm para $S_s = 1,1$.

4.2. Caixa-cinza

A tabela abaixo apresenta os resultados obtidos no balanço de massa do modelo caixa-cinza.

Tabela 5 - Balanço de massa do modelo caixa-cinza

	Entrada	Evaporador	Cozedor	Cristalizador	Centrífuga	Mel pobre	Açúcar
Impureza (kg/h)	3605,2	3605,2	3605,2	3605,2	785,1	2820,0	785,1
Sac. Dissolvida (kg/h)	21275,3	21275,3	9738,8	6911,7	1505,3	5406,5	0,0
Água (kg/h)	140989,5	13397,2	3960,7	3960,7	862,6	3098,2	83,7
Cristal (kg/h)	0,0	0,0	11536,5	14363,6	14363,6	0,0	15868,8
Total (kg/h)	165870,0	38277,7	28841,2	28841,2	17516,5	11324,7	16737,7
Massa Solução (kg/h)	165870,0	38277,7	17304,7	14477,7	3153,0	11324,7	868,8

Camargo, 1990, apresenta um balanço de massa global de uma usina, onde a vazão de caldo encaminhado para a produção de açúcar corresponde a 165,87 ton/h e a produção final de açúcar corresponde a 17,1 ton/h, ou seja, 10,3% do caldo foi convertido em açúcar. O açúcar final apresenta uma pureza de 99,7%.

Com o intuito de facilitar a comparação dos resultados obtidos, com os resultados esperados, o mesmo valor de alimentação na entrada do evaporador foi utilizado. Na tabela 4, correspondente ao balanço de massa do modelo caixa-cinza, pode-se observar que a alimentação do evaporador corresponde a 165,87 ton/h e a produção final de açúcar de 16,74 ton/h, ou seja, 10,1% do caldo que entrou no evaporador foram convertidos em açúcar, com uma pureza de 94,8%, um pouco abaixo do esperado.

A quantidade de açúcar obtido no final da simulação atingiu valor muito próximo ao esperado, validando assim o modelo como uma boa estimativa de processo.

Considerou-se que a única etapa onde há retirada de impurezas é a centrifugação, uma vez que essas impurezas farão parte da solução

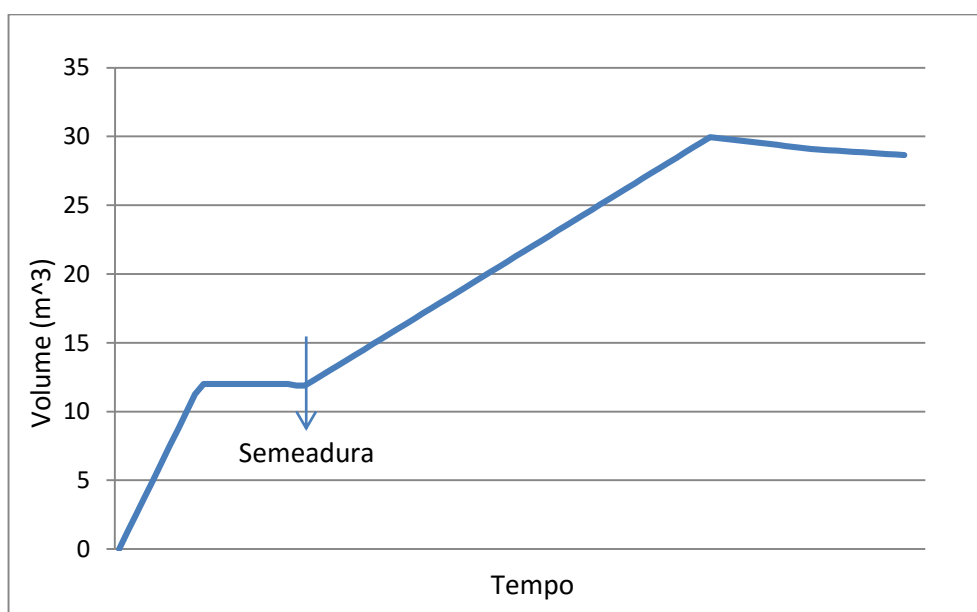
denominada mel pobre. A adição de um processo de retirada das impurezas do açúcar final pode resultar no aumento da pureza, aproximando assim ao resultado obtido por Camargo, 1990.

O modelo pode ser útil na integralização de modelos de processos que integram uma usina, como busca o projeto temático “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”.

4.3. Modelo industrial

Uma das variáveis mais importantes do processo, o volume ocupado no cristalizador segue exatamente a tendência apresentada por Chorão (1995), como apresentado no gráfico abaixo.

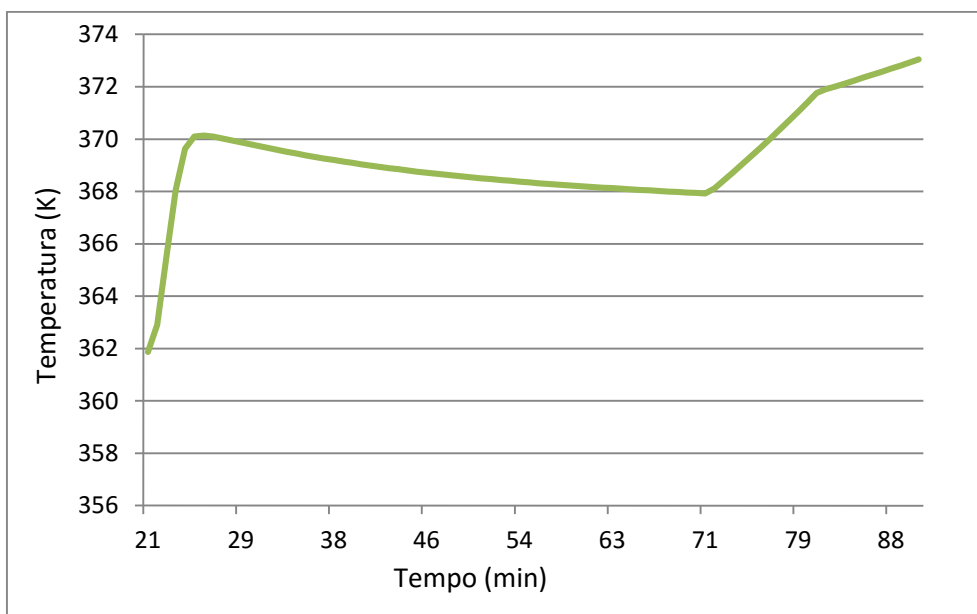
Figura 8 - Variação do volume de solução / suspensão com o tempo



As variáveis das etapas 1 e 2 seguem um comportamento linear. Será então dado ênfase aos resultados das etapas seguintes, onde temos a presença de expressões para a velocidade de crescimento, e conseqüentemente não linearidades.

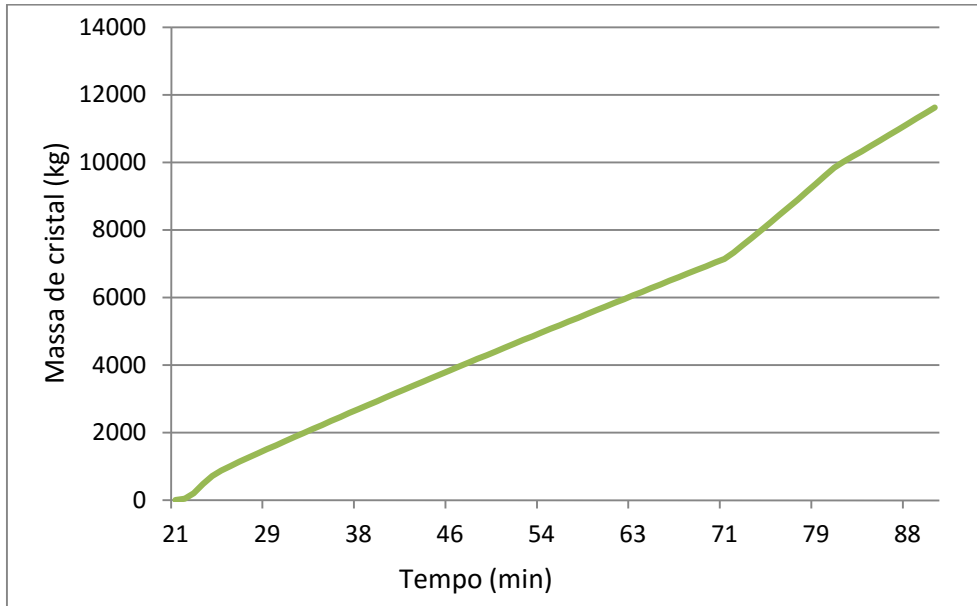
Abaixo são apresentados os gráficos que apresentam a distribuição de tamanho dos cristais (DTC) e a variação de algumas importantes propriedades em relação ao tempo.

Figura 9 - Variação da temperatura (K) em relação ao tempo (min)



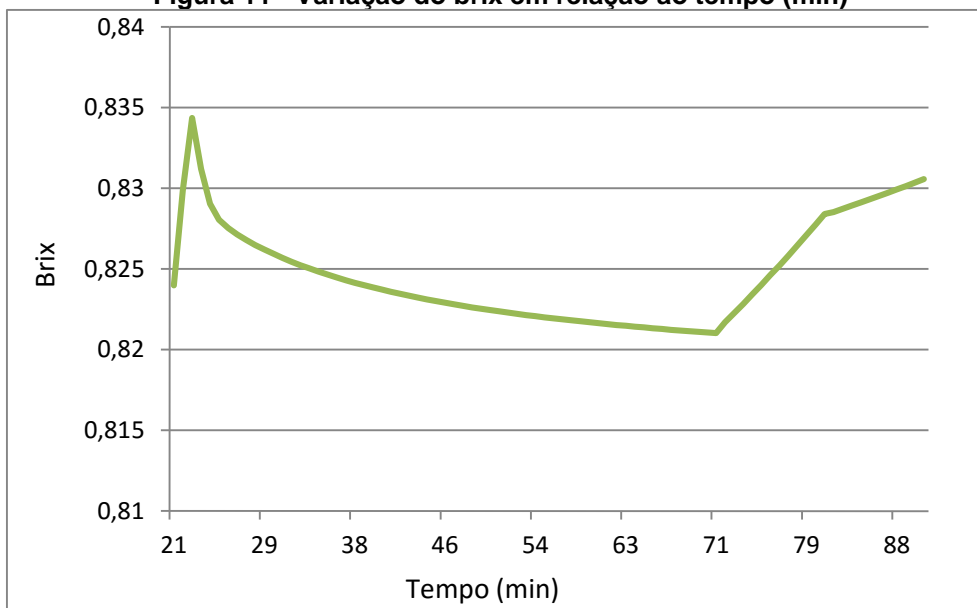
O tempo de 21 minutos representa o início da etapa de sementeira, que tem duração de 2 minutos. Nesta etapa há a elevação da temperatura, pois não há alimentação de xarope e a alimentação de vapor para aquecimento é mantida da etapa anterior. Após esse período, inicia-se a etapa de enchimento, que dura cerca de 1 hora. No início desta etapa a temperatura continua subindo (de 368 K até 370 K) até que a alimentação de xarope comece compensar a saída de vapor, subindo o nível da massa e diminuindo sua temperatura (de 370 K até 368 K no fim da etapa). Ao atingir o nível máximo do cozedor, terá início a etapa de controle por vapor, onde a alimentação de xarope é interrompida e a vazão de vapor chega ao máximo estabelecido, por esse motivo a temperatura volta a subir durante 10 minutos. Nesse momento as alimentações de xarope e de vapor são interrompidas, esta etapa é chamada de aperto. A temperatura então continua subindo até o fim do processo, porém mais lentamente.

Figura 10 - Variação na massa de cristal (kg) em relação ao tempo (min)



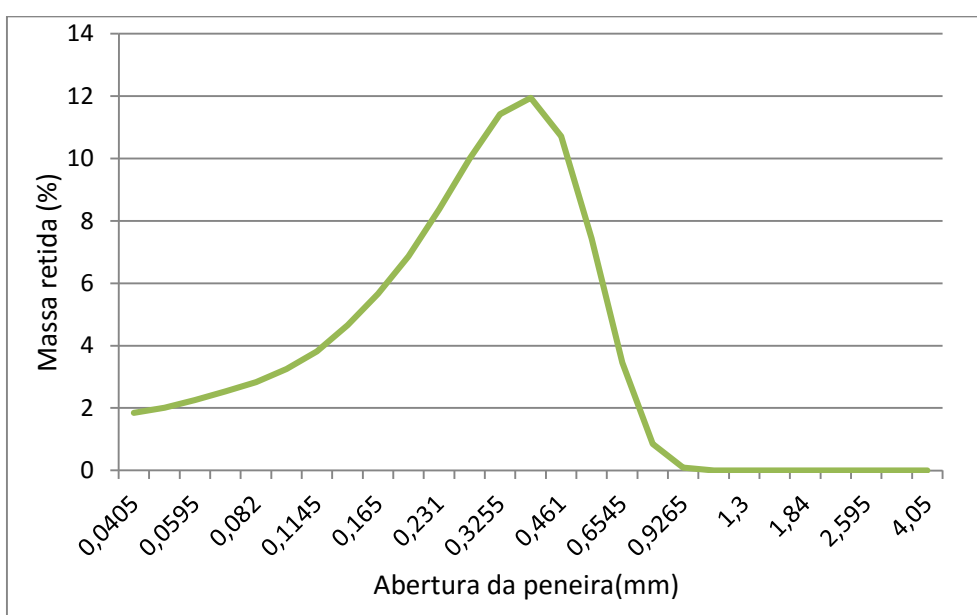
A massa de cristais obtida no final da simulação foi de 11623 kg. A fração mássica de cristais obtida na simulação foi de 0,28, porém o resultado típico fica em torno de 0,5 (Chorão, 1995), ou seja, a massa de cristal produzida foi pouco mais da metade do esperado.

Figura 11 - Variação do brix em relação ao tempo (min)



A variação do brix é pequena se considerar que seu mínimo fica em torno de 0,821 e seu máximo em torno de 0,834. Pode-se observar que a curva da variação do brix segue a mesma tendência da variação da temperatura, isso confirma que a variação do brix está dentro do esperado, pois com a mudança na temperatura, altera-se a concentração da solução e conseqüentemente o brix.

Figura 12 - Distribuição de tamanho dos cristais



O tamanho médio obtido no modelo foi $L_{43} = 0,38$ mm e o coeficiente de variação, $CV = 46$ %. Diferente do esperado que seria em torno de $L_{43} = 0,5$ a $0,55$ mm e $CV = 28$ a 32 % (Azevedo et al, 1993). A diferença entre o resultado esperado e o obtido, pode ser consequência da semente utilizada ou de alguma diferença no tempo de cristalização.

4.3.1. Análise de sensibilidade

O primeiro passo para analisar a sensibilidade do modelo em relação à uma variável é definir um padrão e a partir desse padrão promover mudanças nos parâmetros, um de cada vez.

Serão alterados os parâmetros cinéticos para velocidade de crescimento, nucleação e difusividade, k_g , k_n e kd_g respectivamente. Os valores estabelecidos como padrão são:

$$k_g = 887$$

$$k_n = 0,1$$

$$kd_g = 5 \cdot 10^{-5}$$

Abaixo serão apresentados os resultados de algumas das principais variáveis de processo, DTC, temperatura, brix e massa de cristal. A distribuição do tamanho de peneiras utilizada nesse modelo é apresentada na tabela 2.

4.3.1.1. Análise de sensibilidade para k_g

A variação de k_g foi de aproximadamente 10 e 20% para mais e para menos.

Figura 13 - Sensibilidade da DTC em relação à k_g

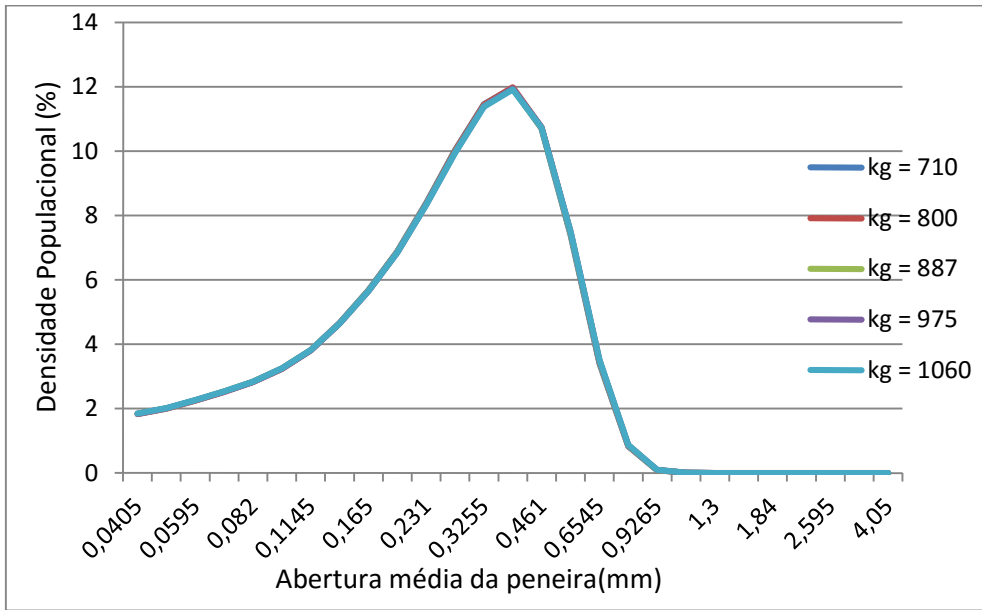


Figura 14 - Sensibilidade da temperatura em relação à k_g

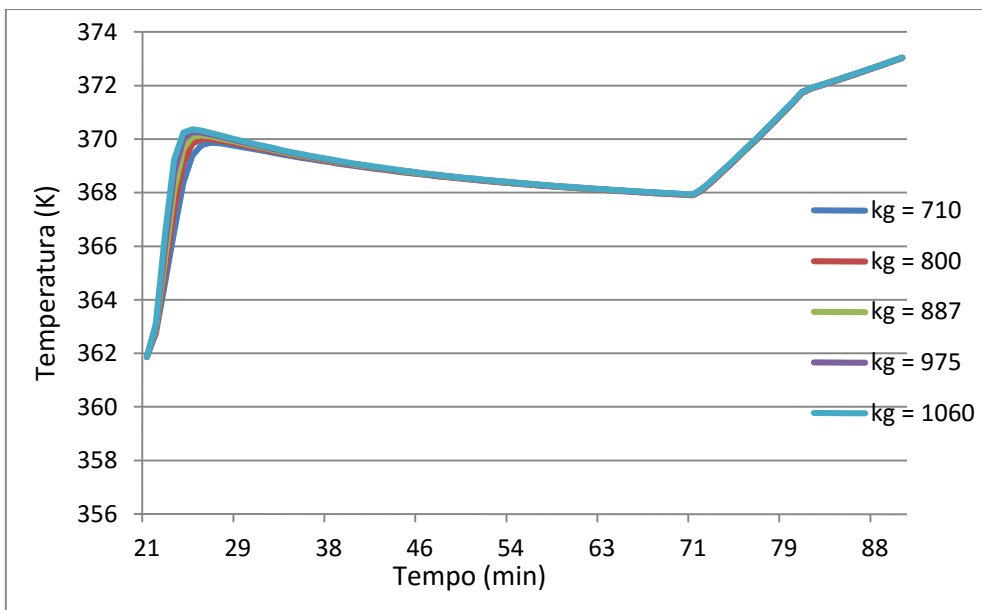


Figura 15 - Sensibilidade da massa de cristal em relação à k_g

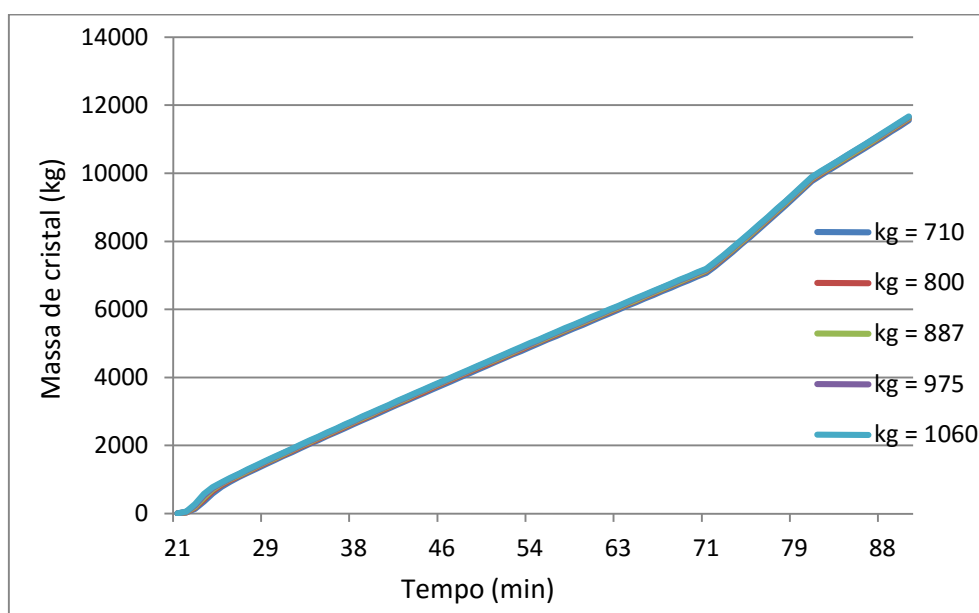
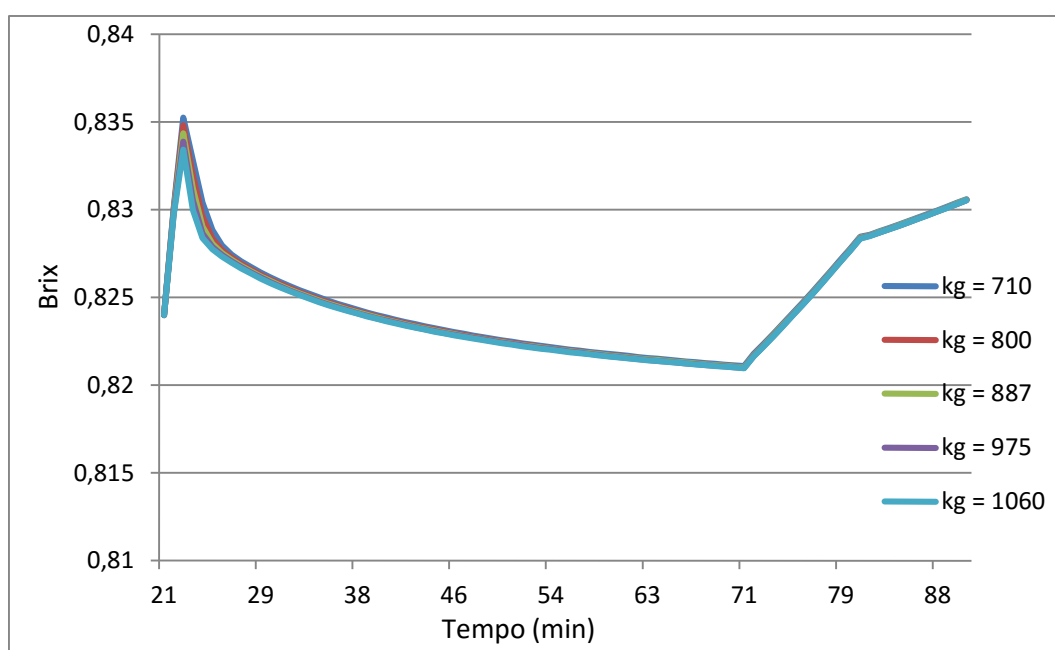


Figura 16 - Sensibilidade de Brix em relação à k_g



Os gráficos mostram que o sistema não é sensível em relação ao parâmetro k_g . Tendo alterações praticamente insignificantes durante a etapa 3 e o início da etapa 4 para brix e temperatura e nada se altera para a DTC do produto final e para a massa de cristais. Tal fato pode ser explicado pelo fato de a velocidade de crescimento, G , sofrer maior dependência em relação a supersaturação, S , do que da variável manipulada, k_g .

4.3.1.2. Análise de sensibilidade para k_n

A variação no parâmetro de nucleação k_n foi de 50 e 100 % para mais e para menos.

Figura 17 - Sensibilidade da DTC em relação à k_n

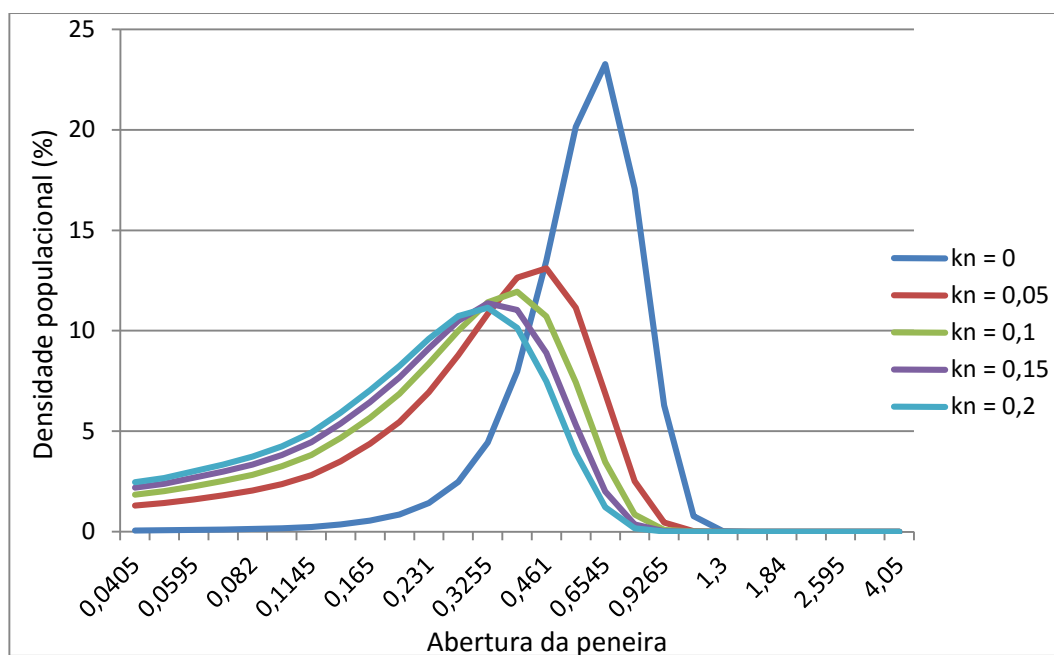


Figura 18 - Sensibilidade da temperatura em relação à k_n

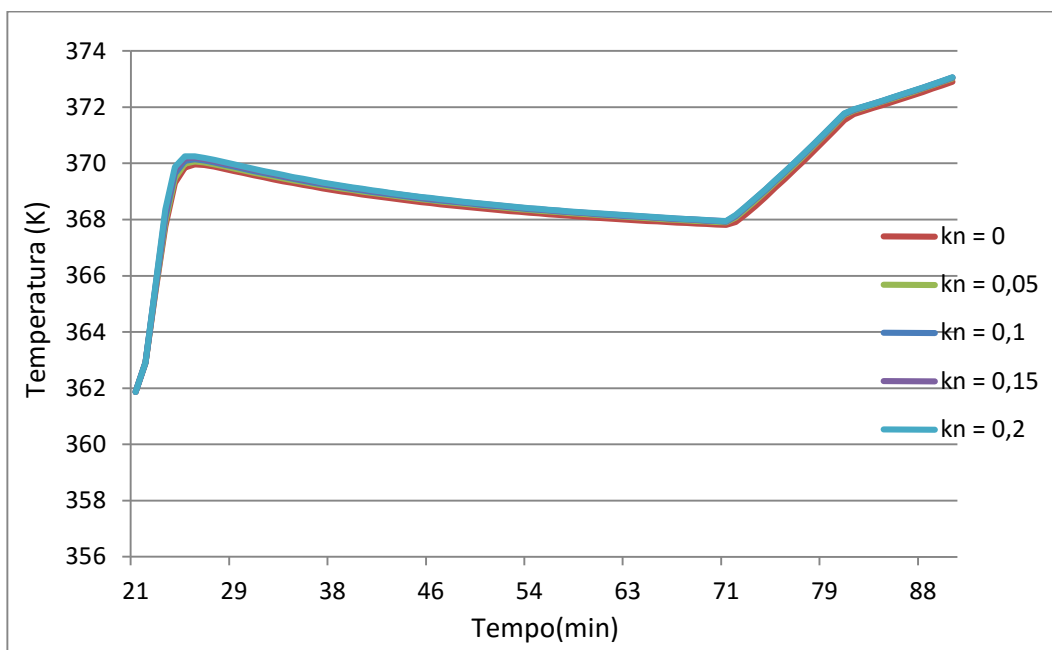


Figura 19 - Sensibilidade da massa de cristais em relação à k_n

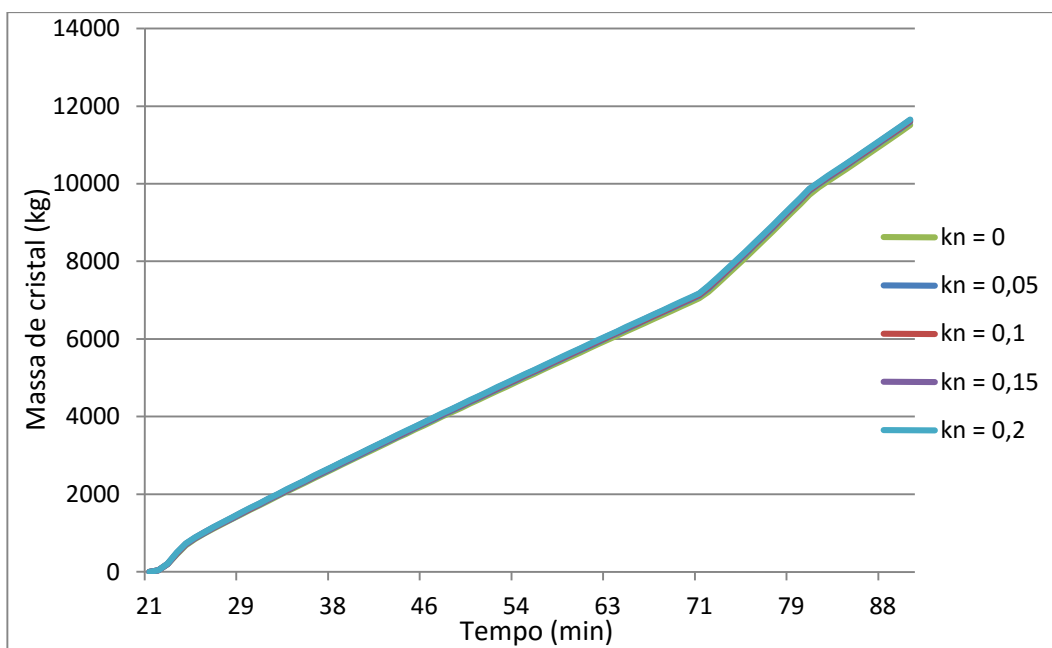
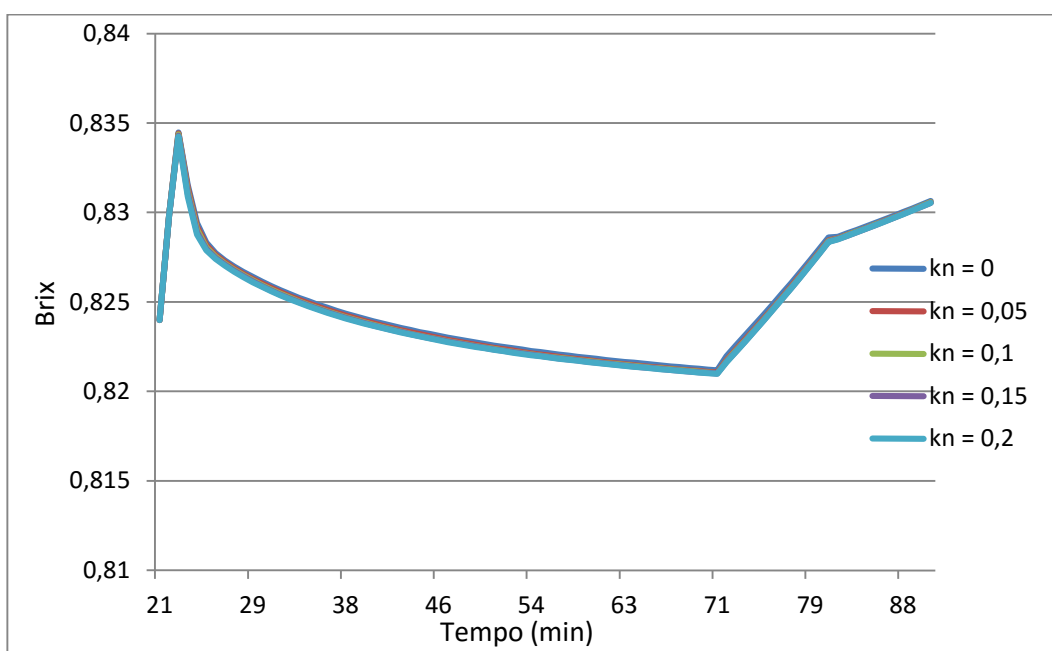


Figura 20 - Sensibilidade de brix em relação à k_n



Pode-se observar que o fato de não considerar a nucleação ($k_n = 0$) altera a DTC completamente, anulando a presença de pequenos cristais e assim alterando o tamanho médio de $L_m(k_n = 0,1) \cong 0,38 \text{ mm}$ para $L_m(k_n = 0) \cong 0,64 \text{ mm}$, porém não altera o valor do desvio padrão $DP(k_n = 0,1) = DP(k_n = 0) = 0,175$. O valor de k_n é inversamente proporcional ao tamanho médio, ou seja, conforme o valor de k_n aumenta o resultado final de L_m diminui. Isso é facilmente explicável, pois a nucleação representa o surgimento de novos cristais, ou seja, levá-la em consideração acarreta em um número muito maior de cristais, porém pequenos, fato que pode levar ao empoeiramento do produto final, fazendo decrescer a média do tamanho de cristais. Porém segundo Chorão (1995) a alteração de k_n pouco varia na DTC final.

Por outro lado as outras variáveis apresentadas não apresentam variação em relação a diferentes valores de k_n , levando então a crer que o fato de haver nucleação ou não, só afetará o produto final e não a operação do cristalizador, segundo os resultados da simulação.

4.3.1.3. Análise de sensibilidade para kd_g

A variação nos valores de kd_g foi de 100% para mais e para menos.

Figura 21 - Sensibilidade da DTC em relação à kd_g

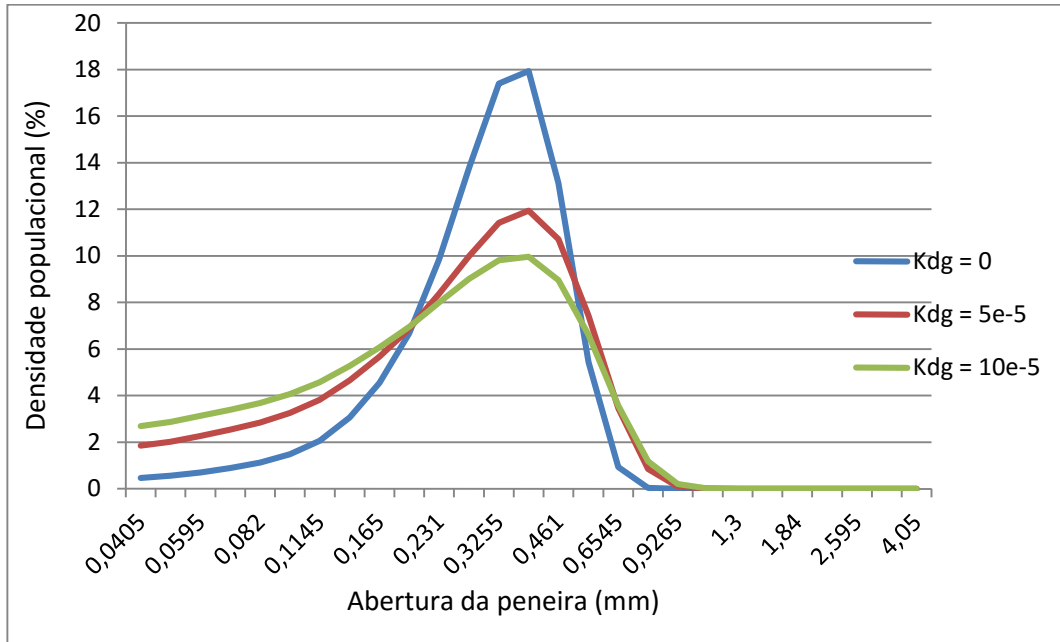


Figura 22 - Sensibilidade da temperatura em relação à kd_g

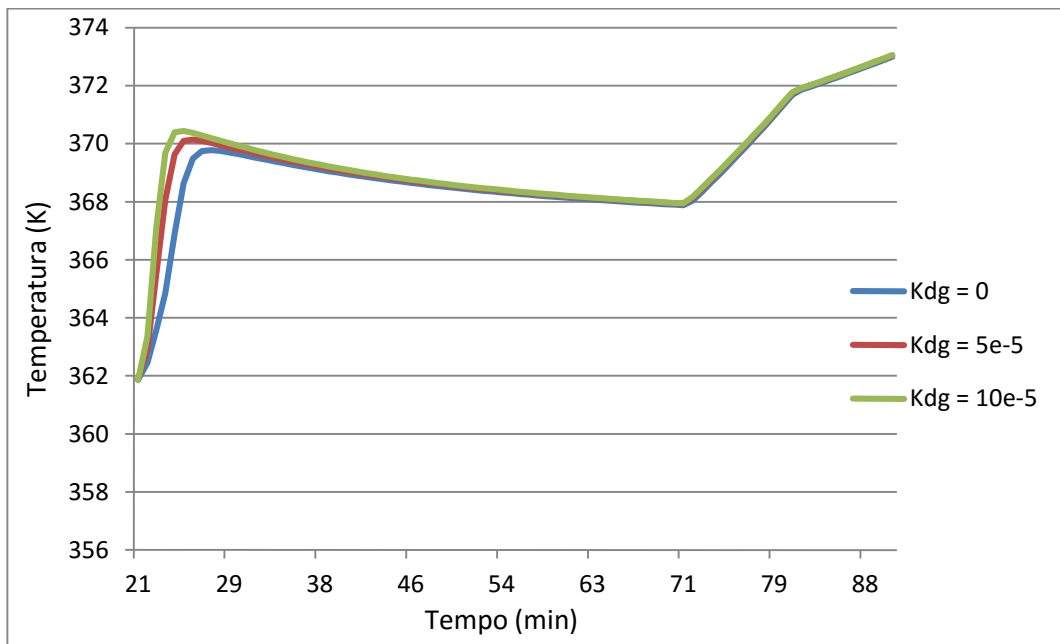


Figura 23 - Sensibilidade de massa de cristais em relação à kd_g

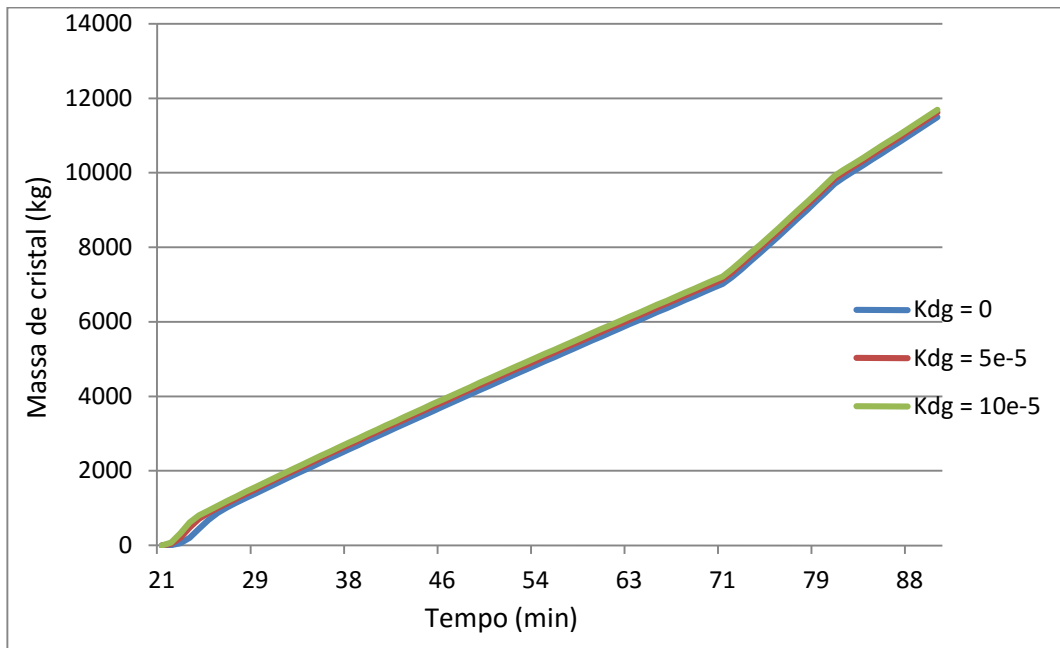
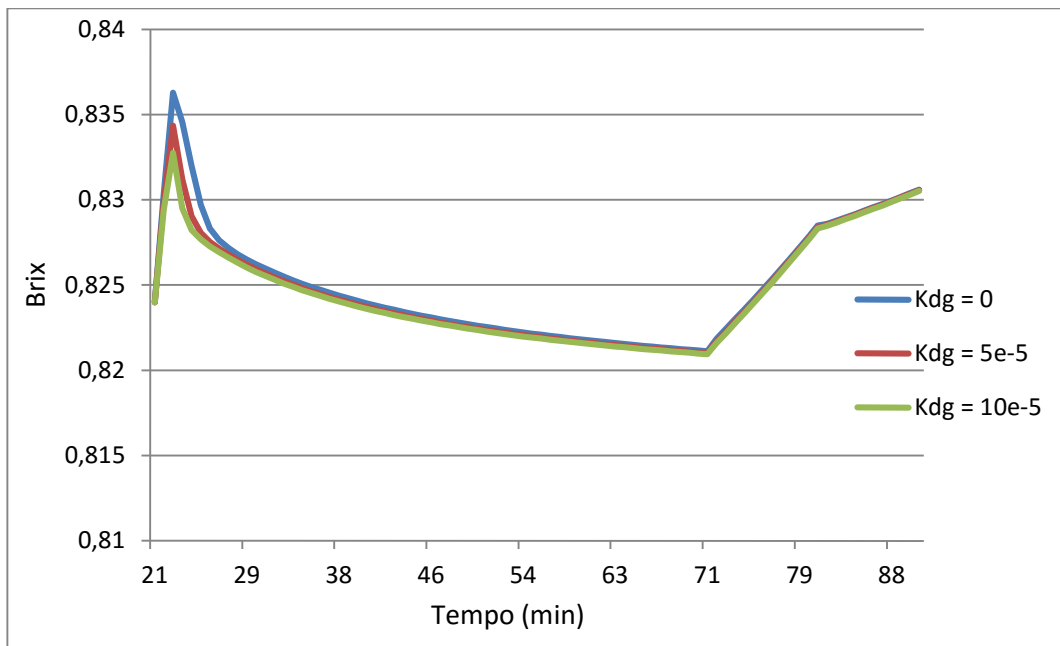


Figura 24 - Sensibilidade de brix em relação à kd_g



Os gráficos mostram que a anulação de kd_g e por consequência a anulação da dispersão da velocidade de crescimento provoca uma grande variação no DTC, alterando o valor do desvio padrão de $DP(kd_g = 5 \cdot 10^{-5}) =$

0,175 para $DP(kd_g = 0) = 0,119$ mas pouco altera o valor do tamanho médio, $L_m(kd_g = 5 \cdot 10^{-5}) = 0,379$ e $L_m(kd_g = 0) = 0,364$.

Em relação às outras variáveis de processo, há pouca variação de temperatura e por consequência de brix, na etapa 3 e 4, não interferindo no processo, pois nas etapas seguintes as curvas se igualam. Já as variações na massa de cristais podem ser negligenciáveis.

5. Conclusões e sugestões

Os modelos e simulações foram concluídos com sucesso para as três abordagens apresentadas.

O modelo matemático do MSMPR, utilizando os parâmetros estabelecidos como padrão, apresentou tamanho médio mássico distante do esperado, porém atingiu resultados adequados a realidade nas análises de sensibilidade, tendo então resultado satisfatório e pode ser de grande proveito para o aprendizado e compreensão do processo de cristalização. Além de que o usuário do EMSO tem a possibilidade de alterar facilmente os dados do modelo, diferente de outros programas usados com mais frequência, como o Aspen, em que o usuário não tem essa liberdade.

Os resultados do modelo caixa-cinza podem ser utilizados como uma boa estimativa de produção, além de poder ser útil como objeto de estudo e aprendizado sobre o processo e para integralização com outros modelos referentes a outras etapas do processo industrial.

O modelo industrial apresentou resultados próximos dos esperados e aos apresentados por Chorão (1995). As análises de sensibilidade apresentaram coerência, levando a crer que o modelo pode representar bem o processo real.

O principal objetivo do trabalho foi alcançado, a a inserção de modelos do processo de cristalização no EMSO para que sejam posteriormente utilizados por outros usuários.

Conclui-se que o trabalho apresentado foi positivo em relação ao aprendizado e compreensão do processo de cristalização, além do aprendizado obtido no simulador EMSO.

Sugere-se para os futuros trabalhos que sejam feitos modelos para todo o processo de cristalização (desde o evaporador até o secador) e aproveite o modelo industrial, como a principal etapa do processo.

Sugere-se também que se realize um estudo sobre o equacionamento cinético que melhor se enquadre à realidade encontrada nas indústrias brasileiras e seja incorporada ao modelo industrial, já que o usuário do programa tem total liberdade para mudar as equações do modelo.

6. Referências Bibliográficas

AZEVEDO, S. F.; CHORÃO, J.; GONÇALVES, M. J.; BENTO, L.S.M; On-line monitoring of White sugar crystallization through software sensors. **Sugar Inst. Tech. Paper** 646, 1993.

BERLUNG, K. A. E DEJONG, E. J.; The calculation of growth and nucleation kinetics from MSMR crystallizer data including growth rate dispersion. **Separations Technology**, vol. 1, 1990.

CAMARGO, C. A. **Manual de recomendações para conservação de energia na indústria do álcool**, IPT, 1990.

CHORÃO, J. **Operação assistida por computador de um cristalizador evaporativo industrial de açúcar**. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1995.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar, v. 1 – Safra 2014/15, n.4 – Quarto Levantamento, Brasília, p. 1-29, abr. 2015.

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

JESUS, C. D. F. **Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em plantas industriais**. 155 p. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

JONES, O. D.; WHITE, E. T.; BUTLER, B. K. Estimating crystal growth rates using computed tomography. **Inverse Problems**, v. 16, n. 5, p. 1477-1485, 2000.

MARTINS, P.; ROCHA, F.; REIN, P. Modeling sucrose evaporative crystallization. Part 2. Investigation into crystal growth kinetics and solubility. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 8865-8872, 2005.

MERHEB, G. A. **Influência da contaminação combinada de dextrana e amido na cristalização do açúcar**. 256 p. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2014.

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

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**, São Carlos, SP: EdUFSCar, 2001.

OUIAZZANE, S.; MESSNAOUI, B.; ABDERAFI, S; WOUTERS, J; BOUNAHMIDI, T. Estimation of sucrose crystallization kinetics from batch crystallizer data. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 4, p. 798–803, 2008.

PERRY, R. H. E GREEN, D. W. **PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK**, 8 ed, 2008.

PROCANA–Mercado – Disponível em < <http://www.jornalcana.com.br/ProCana-Brasil/HOME>> . Acesso em 20 de dezembro de 2014.

RODRIGUES, R.; SOARES, R.; SECCHI, A. Teaching chemical reaction engineering using EMSO simulator. **Computer Applications in Engineering Education**, v. 18, n. 4, p. 607-618, 2010.

SOWUL, LESZEK. E EPSTEIN, M. A. Crystallization kinetics of sucrose in a CMSMPR evaporative crystallizer. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 197-203, 1981.

UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Dados e cotações**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em 20 de dezembro de 2014.

VAN HOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization, pure sucrose solutions. **Industrial and engineering chemistry**, 1042-1047, 1944

VAN HOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization, mechanism of reaction. **Industrial and engineering chemistry**, 782-785, 1945

VAN HOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization, sucrose-nonsucrose solutions. **Industrial and engineering chemistry**, 50-53, 1946

VAN HOOK, A. Kinetics of sucrose crystallization, real massecuites **Industrial and engineering chemistry**, 85-89, 1948

W. S. Tyler - industrial woven wire cloth. Specifications. Disponível em <<http://wstyler.com>>. Acesso em 27 de fevereiro de 2015.

Anexo A: Equações do modelo industrial

Volume de suspensão V (m^3):

$$V = \frac{(M_t + M_c)}{\rho_{solc}} = \frac{M_t}{\rho_{sol}} + \frac{M_c}{\rho_c} \quad (32)$$

Volume de cristais V_c (m^3):

$$V_c = \frac{M_c}{\rho_c} \quad (33)$$

Fração de cristais Cf :

$$Cf = \frac{M_c}{M_t + M_c} \quad (34)$$

Brix da solução Bx ($^{\circ}Brix$):

$$Bx = \frac{M_s + M_i}{M_t} \quad (35)$$

Brix da solução em porcentagem Brx (%):

$$Brx = 100Bx \quad (36)$$

Brix de saturação Brx_{sat} (%):

$$Brx_{sat} = 64,447 + 0,0822T + 1,6169 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,558 \cdot 10^{-6}T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8}T^4 \quad (37)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Onde T = Temperatura do sistema ($^{\circ}C$)

Massa da solução M_t (kg):

$$M_t = M_s + M_i + M_w \quad (38)$$

Pureza da solução Pur_{sol} :

$$Pur_{sol} = \frac{M_s}{M_s + M_i} \quad (39)$$

Concentração de saturação C_{sat} :

$$C_{sat} = 0,1 \frac{Brx}{100 - Brx} (1 - Pur_{sol}) + 0,4 + 0,6 \exp(-0,24 \frac{Brx}{100 - Brx} (1 - Pur_{sol})) \quad (40)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Supersaturação S:

$$S = \frac{\frac{Brx}{100 - Brx}}{\frac{Brx_{sat}}{(100 - Brx_{sat})C_{sat}}} \quad (41)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Supersaturação crítica S^* :

$$S^* = 1,129 - 0,284(1 - Pur_{sol}) + [2,333 - 0,709(T - 60)](1 - Pur_{sol})^2 \quad (42)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Densidade da solução pura ρ_{sol^*} (m^3/kg):

$$\rho_{sol^*} = \left(1000 + \frac{Brx(200 + Brx)}{54}\right) \left(1 - 0,036 \frac{T - 20}{160 - T}\right) \quad (43)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Densidade da solução impura ρ_{sol} (m^3/kg):

$$\rho_{sol} = \rho_{sol^*} + 1000(-1 + \exp[(-6,927 \cdot 10^{-6} Brx^2 - 1,164 \cdot 10^{-4} Brx)(Pur_{sol} - 1)]) \quad (44)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Densidade da água ρ_w (m^3/kg):

$$\rho_w = 1016,7 - 0,57T_w \quad (45)$$

Onde T_w = Temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$)

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Densidade da suspensão ρ_{solc} (m^3/kg):

$$\rho_{solc} = \frac{\rho_{sol}\rho_c}{\rho_c - Cf(\rho_c - \rho_{sol})} \quad (46)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Entalpia específica do vapor H_{vap} (J/kg):

$$H_{vap} = (1766,07(99,65 + 27,55 \log(P_{vap}) + 1,8 \log(P_{vap})^2 + 2501800) \quad (47)$$

Onde P_{vap} = pressão de vapor (bar)

Fonte: Jesus (2004)

Entalpia de evaporação da água H_v (J/kg):

$$H_v = 2263280 - 58210 \log(P_{coz}) \quad (48)$$

Onde P_{coz} = pressão do cozedor (cristalizador) (bar)

Fonte: Jesus (2004)

Calor específico da solução Cp_{sol} ($\text{J}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})$):

$$Cp_{sol} = 4186,8 - 29,7 Brx + 4,16 Brx Pur_{sol} + 0,075 Brx T \quad (49)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Entalpia da solução H_{sol} (J/kg):

$$H_{sol} = Cp_{sol}T \quad (50)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Calor específico da água de entrada Cp_w ($\text{kJ}/(\text{kg}^\circ\text{C})$):

$$Cp_w = 4,18(1,0017 - 1,5754 \cdot 10^{-4} \cdot T_w) + 2,107 \cdot 10^{-6} T_w^2 \quad (51)$$

Fonte: Jesus (2004)

Entalpia da água de entrada H_w (J/kg):

$$H_w = Cp_w(T_w - T) \quad (52)$$

Fonte: Jesus (2004)

Calor específico dos cristais de sacarose Cp_c ($\text{J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$):

$$Cp_c = 1163,2 + 3,488 T \quad (53)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Entalpia dos cristais de sacarose H_c (J/kg):

$$H_c = Cp_c T \quad (54)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Temperatura de ebulição da água na pressão do vapor $T_{w(s)}$ ($^\circ\text{C}$):

$$T_{w(s)} = 100,884 \exp(-1,203 \cdot 10^{-2} P_{vap}) P_{vap}^{0,288} \quad (55)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Entalpia do vapor de aquecimento ΔH_s (J/kg):

$$\Delta H_s = 2491860 - 13270 P_{vap} + (1947,5 + 37,9 P_{vap}) T_{w(s)} - 2323,3 - 41067 T_{w(s)} - 0,6 T_{w(s)}^2 \quad (56)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Temperatura de saturação T_{sat} ($^{\circ}\text{C}$):

$$T_{sat} = 122,551 \exp(-0,246P_{coz}) P_{coz}^{0,413} \quad (57)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Elevação do ponto de ebulição EPE ($^{\circ}\text{C}$):

$$EPE = (0,03 - 0,018P_{ur_{sol}})(T_{sat} + 84) \frac{Brx}{100 - Brx} \quad (58)$$

Fonte: Giorgieva et al (2003)

Anexo B:

I. Código do modelo caixa-cinza

```
using "types";
```

```
brix as fraction;
```

```
Model caixa_cinza
```

PARAMETERS

```
Bx_f as brix (Brief= "brix do xarope na saída do evaporador", Default = 0.62);
```

```
Pur_f as fraction (Brief = "pureza do xarope na saída do evaporador", Default = 0.83);
```

```
Te as temperature (Brief = "Temperatura da corrente de saída do evaporador Ff", Default = 333.15);
```

VARIABLES

```
Ff as flow_mass (Brief = "vazão mássica total na saída do evaporador");
```

```
Ms_ev as flow_mass (Brief = "vazão mássica de sac. dissolvida na saída do evaporador");
```

```
Mi_ev as flow_mass (Brief = "vazão mássica de impurezas na saída do evaporador");
```

```
Mw_ev as flow_mass (Brief = "vazão mássica de água na saída do evaporador");
```

```
S_ev as fraction (Brief = "solubilidade da solução na saída do evaporador");
```

```
T_ev as temperature (Brief = "temperatura de operação do evaporador");
```

```
Fs_ev as flow_mass (Brief = "vazão de solução na saída do evaporador");
```

F_ev as flow_mass (Brief = "vazão total na saída do evaporador");

Xs_ev as fraction (Brief = "fração de sacarose dissolvida na saída do evaporador");

Xi_coz as fraction (Brief = "fração de sacarose dissolvida na saída do cozedor");

Fvap as flow_mass (Brief = "vazão de água evaporada no cozedor");

Mc_coz as flow_mass (Brief = "vazão mássica de cristais na saída do cozedor");

F_coz as flow_mass (Brief = "vazão mássica total na saída do cozedor");

Fs_coz as flow_mass (Brief = "vazão mássica de solução na saída do cozedor");

S_coz as fraction (Brief = "solubilidade na saída do cozedor");

T_coz as temperature (Brief = "temperatura de operação do cozedor");

C_coz as fraction (Brief = "fração de cristais na saída do cozedor");

Ms_coz as flow_mass (Brief = "vazão mássica de sac. dissolvida na saída do cozedor");

Mi_coz as flow_mass (Brief = "vazão mássica de impurezas na saída do cozedor");

Mw_coz as flow_mass (Brief = "vazão mássica de água na saída do cozedor");

Bx_coz as brix (Brief = "brix na saída do cozedor");

Xs_coz as fraction (Brief = "fração de sacarose dissolvida na saída do cozedor");

Pur_coz as fraction (Brief = "pureza da solução na saída do cozedor");

Csat_coz as fraction (Brief = "concentração de saturação na saída do cozedor");

T_cr as temperature (Brief = "temperatura de operação do cristizador");

S_cr as fraction (Brief = "solubilidade na saída do cristizador");

Fs_cr as flow_mass (Brief = "vazão mássica de solução na saída do cristizador");

Ms_cr as flow_mass (Brief = "vazão mássica de sac. dissolvida na saída do cristalizador");

Mi_cr as flow_mass (Brief = "vazão mássica de impurezas na saída do cristalizador");

Mw_cr as flow_mass (Brief = "vazão mássica de água na saída do cristalizador");

Mc_cr as flow_mass (Brief = "vazão mássica de cristais na saída do cristalizador");

F_cr as flow_mass (Brief = "vazão mássica total na saída do cristalizador");

Bx_cr as brix (Brief = "brix no cristalizador");

Csat_cr as fraction (Brief = "concentração de saturação na saída do cristalizador");

Pur_cr as fraction (Brief = "pureza da solução na saída do cristalizador");

Xsol_ce as fraction (Brief = "fração de solução na saída da centrífuga");

U_ce as fraction (Brief = "umidade na saída da centrífuga");

Fs_ce as flow_mass (Brief = "vazão mássica de solução na saída da centrífuga");

Ms_ce as flow_mass (Brief = "vazão mássica de sac. dissolvida na saída da centrífuga");

Mi_ce as flow_mass (Brief = "vazão mássica de impurezas na saída da centrífuga");

Mw_ce as flow_mass (Brief = "vazão mássica de água na saída da centrífuga");

Mc_ce as flow_mass (Brief = "vazão mássica de cristais na saída da centrífuga");

F_ce as flow_mass (Brief = "vazão mássica total na saída da centrífuga");

T_ce as temperature (Brief = "temperatura de operação da centrífuga");

S_ce as fraction (Brief = "solubilidade na saída da centrífuga");

Bx_ce as brix (Brief = "brix da solução na saída da centrífuga");

Pur_ce as fraction (Brief = "pureza da solução na saída da centrífuga");

F_mp as flow_mass (Brief = "vazão mássica total de mel pobre");

Fs_mp as flow_mass (Brief = "vazão mássica de solução no mel pobre");

Mc_mp as flow_mass (Brief = "vazão mássica de cristais no mel pobre");

Ms_mp as flow_mass (Brief = "vazão mássica de sac. dissolvida no mel pobre");

Mi_mp as flow_mass (Brief = "vazão mássica de impurezas no mel pobre");

Mw_mp as flow_mass (Brief = "vazão mássica de água no mel pobre");

U_sec as fraction (Brief = "umidade na saída do secador");

Mw_sec as flow_mass (Brief = "vazão mássica de água na saída do secador");

Mc_sec as flow_mass (Brief = "vazão mássica de cristais na saída do secador");

Mi_sec as flow_mass (Brief = "vazão mássica de impurezas na saída do cozedor");

F_sec as flow_mass (Brief = "vazão mássica total na saída do cozedor");

Pur_sec as fraction (Brief = "pureza do produto na saída do cozedor");

EQUATIONS

#vazão de sac. dissolvida na saída do evaporador

$$Ms_{ev} = Bx_f * Pur_f * Ff;$$

#vazão de impurezas na saída do evaporador

$$Mi_{ev} = Bx_f * (1 - Pur_f) * Ff;$$

#vazão de água na saída do evaporador

$$Mw_{ev} = (1 - Bx_f) * Ff;$$

#vazão de solução e vazão total no evaporador

$$F_{s_ev} = (M_{s_ev} + M_{i_ev}) / B_{x_f};$$

$$F_{ev} = M_{s_ev} + M_{i_ev} + M_{w_ev};$$

#fração de sacarose dissolvida na saída do evaporador

$$X_{s_ev} = M_{s_ev} / F_{s_ev};$$

#solubilidade no evaporador

$$S_{ev} = (64.447 + 0.0822 * (T_{ev} - 273.15) + 1.6169e-3 * (T_{ev} - 273.15)^2 - 1.558e-6 * (T_{ev} - 273.15)^3 - 4.63e-8 * (T_{ev} - 273.15)^4) / 100;$$

#balanço de massa no cozedor

$$B_{x_coz} = (M_{s_coz} + M_{i_coz}) / F_{s_coz};$$

$$P_{ur_coz} = X_{s_coz} / B_{x_coz};$$

$$C_{sat_coz} = (0.1 * B_{x_coz} / (1 - B_{x_coz}) * (1 - P_{ur_coz}) + 0.4 + 0.6 * \exp((-0.24 * B_{x_coz} / (1 - B_{x_coz}) * (1 - P_{ur_coz})))) * 'kg/m^3';$$

$$S_{coz} = (64.447 + 0.0822 * (T_{coz} - 273.15) + 1.6169e-3 * (T_{coz} - 273.15)^2 - 1.558e-6 * (T_{coz} - 273.15)^3 - 4.63e-8 * (T_{coz} - 273.15)^4) / 100;$$

$$X_{i_coz} = S_{coz} * (0.1 * X_{s_coz} + 0.4 + 0.6 * \exp(0.24 * X_{s_coz})) - X_{s_coz};$$

$$M_{i_ev} / M_{s_ev} - (S_{coz} * (0.1 * X_{s_coz} + 0.4 + 0.6 * \exp(0.24 * X_{s_coz})) - X_{s_coz}) / (X_{s_coz} + C_{coz} / (1 - C_{coz})) = 0;$$

$$Ms_coz = Fs_coz * Xs_coz;$$

$$Mi_coz = Mi_ev;$$

$$Mw_coz = Mw_ev - Fvap;$$

$$Fs_coz = Mi_ev / Xi_coz;$$

$$Mc_coz = Ms_ev - Fs_coz * Xs_coz;$$

$$F_coz = Ms_coz + Mi_coz + Mw_coz + Mc_coz;$$

$$Fvap = Fs_ev - Fs_coz - Mc_coz;$$

#Balanço de massa no cristalizador

$$S_cr = (64.447 + 0.0822 * (T_cr-273.15) + 1.6169e-3 * (T_cr-273.15)^2 - 1.558e-6 * (T_cr-273.15)^3 - 4.63e-8 * (T_cr-273.15)^4)/100;$$

$$Pur_cr = Ms_cr / (Ms_cr + Mi_cr);$$

$$Csat_cr = (0.1 * Bx_cr / (1 - Bx_cr) * (1 - Pur_cr) + 0.4 + 0.6 * \exp((-0.24 * Bx_cr / (1 - Bx_cr) * (1 - Pur_cr)))) * 'kg/m^3';$$

$$Bx_cr * Csat_cr / (1 - Bx_cr) - S_cr / (1 - S_cr) = 0;$$

$$Ms_cr + Mi_cr = Bx_cr * Fs_cr;$$

$$Fs_cr = Ms_cr + Mi_cr + Mw_cr;$$

$$M_{i_cr} = M_{i_coz};$$

$$M_{w_cr} = M_{w_coz};$$

$$M_{c_cr} = M_{c_coz} + M_{s_coz} - M_{s_cr};$$

$$F_{cr} = M_{c_cr} + M_{s_cr} + M_{i_cr} + M_{w_cr};$$

#Balanço de massa na centrífuga

$$B_{x_ce} = (M_{s_ce} + M_{i_ce}) / F_{s_ce};$$

$$P_{ur_ce} = M_{s_ce} / (M_{s_ce} + M_{i_ce});$$

#como a temperatura da centrífuga é a mesma do cristalizador, a fração de água na solução permanecerá a mesma e pode-se calcular a fração de solução na saída da centrífuga

$$X_{sol_ce} = U_{ce} / (M_{w_cr}/F_{s_cr});$$

$$F_{ce} = M_{c_ce} / (1 - X_{sol_ce});$$

$$F_{s_ce} = F_{ce} - M_{c_ce};$$

$$M_{c_ce} = M_{c_cr};$$

$$M_{i_ce} = F_{s_ce} / F_{s_cr} * M_{i_cr};$$

$$Mw_{ce} = Fs_{ce} / Fs_{cr} * Mw_{cr};$$

$$Ms_{ce} = Fs_{ce} / Fs_{cr} * Ms_{cr};$$

$$S_{ce} = (64.447 + 0.0822 * (T_{ce}-273.15) + 1.6169e-3 * (T_{ce}-273.15)^2 - 1.558e-6 * (T_{ce}-273.15)^3 - 4.63e-8 * (T_{ce}-273.15)^4)/100;$$

#balanço de massa para o Mel pobre

$$F_{mp} = Mc_{mp} + Ms_{mp} + Mi_{mp} + Mw_{mp};$$

$$Fs_{mp} = Ms_{mp} + Mi_{mp} + Mw_{mp};$$

$$Mc_{mp} = Mc_{cr} - Mc_{ce};$$

$$Ms_{mp} = Ms_{cr} - Ms_{ce};$$

$$Mi_{mp} = Mi_{cr} - Mi_{ce};$$

$$Mw_{mp} = Mw_{cr} - Mw_{ce};$$

#balanço de massa no secador

$$Mc_{sec} = Mc_{ce} + Ms_{ce};$$

$$Mi_{sec} = Mi_{ce};$$

$$Mw_{sec} = U_{sec} * F_{sec};$$

$F_sec = (Mi_sec + Mc_sec)/(1 - U_sec);$

$Pur_sec = Mc_sec / F_sec;$

end

FlowSheet crist

DEVICES

crist as caixa_cinza;

OPTIONS

Dynamic = false;

SPECIFY

crist.Ff = 37450.0 * 'kg/h';

crist.T_ev = 338.15 * 'K';

crist.T_coz = 345.65 * 'K';

crist.C_coz = 0.3;

crist.T_cr = 328.15 * 'K';

crist.U_ce = 0.05;

crist.T_ce = 328.15 * 'K';

crist.U_sec = 0.005;

end

II. Código da etapa 1 do modelo industrial

using "types";

Brix as percent;

Model etapa1azevedo

#Enchimento

PARAMETERS

Te as temperature (Brief= "Temperatura de entrada", Default= 338.15);

Bxf as Brix (Brief = "Brix de entrada", Default = 72);

pf as percent (Brief = "pureza de entrada", Default = 99);

VARIABLES

Ff as flow_vol (Brief = "Vazão de entrada");

rhosol as dens_mass (Brief = "Densidade da solucao de entrada");

M1 as mass (Brief= "massa de sol. inicial");

V1 as volume (Brief="Volume de solução inicial");

Mfw as mass (Brief = "vazão mássica de água");

Mfsac as mass (Brief = "vazão mássica de sacarose");

Mfimp as mass (Brief = "vazão mássica de impurezas");

Mt as mass (Brief = "vazão mássica total");

V as volume (Brief = "volume total do cozedor");

EQUATIONS

$$\text{rhosol} = (1000 + \text{Bxf}/100 * (200 + \text{Bxf}/100) / 54) * (1 - 0.036 * (\text{Te} - 273.15 * 'K' - 20 * 'K')) / (160 * 'K' - 273.15 * 'K' - \text{Te}) * \text{kg}/\text{m}^3;$$

$$\text{diff}(\text{V1}) = \text{Ff};$$

$$\text{M1} = \text{V1} * \text{rhosol};$$

$$\text{Mfsac} = \text{M1} * \text{Bxf}/100 * \text{pf}/100;$$

$$\text{Mfimp} = \text{M1} * \text{Bxf}/100 * (1 - \text{pf}/100);$$

$$\text{Mfw} = \text{M1} * (1 - \text{Bxf}/100);$$

$$\text{Mt} = \text{Mfw} + \text{Mfsac} + \text{Mfimp};$$

if $\text{V} * 0.4 > \text{V1}$ then

$$\text{Ff} = 0.025 * \text{m}^3/\text{s};$$

else

$$\text{Ff} = 0 * \text{m}^3/\text{h};$$

end

end

FlowSheet enchimentoazevedo

OPTIONS

Dynamic = true;

TimeStep = 50;

TimeStart = 0;

TimeEnd = 480;

TimeUnit = 's';

DEVICES

cristalizador1 as etapa1azevedo;

SPECIFY

cristalizador1.V = 30 * 'm^3';

INITIAL

cristalizador1.V1 = 0 * 'm^3';

end

III. Código da etapa 2 do modelo industrial

using "types";

brix as fraction;

Model etapa2azevedo

PARAMETERS

Pcoz as pressure (Brief= "pressão do cozedor", Default= 0.23); # em bar

lamb_heat as enth_mass (Brief= "calor latente do vapor", Default = 2256.379);

lamb_vac as enth_mass (Brief = "calor latente do vacuo", Default = 2356.965);

Pvap as pressure (Brief = "pressao do vapor", Default = 2.2);#em bar

Tvap as temperature (Brief = "temperatura do vapor", Default = 413.15);

Tw as temperature (Brief= "temperatura da agua", Default = 303.15);

Bxf as brix (Brief = "Brix de entrada", Default = 0.72);

pf as fraction (Brief = "pureza inicial", Default = 0.99);

Te as temperature (Brief = "temperatura de entrada", Default = 338.15);

Kvap as positive (Brief= "parametro de taxa de evaporação", Default = 0.03);

alphast as positive (Brief = "fator de correção para entalpia", Default = 1.02);

VARIABLES

Fst as flow_mass (Brief = "capacidade total da vazão de vapor");
Fsteam as flow_mass (Brief = "vazao de vapor");
Fw as flow_vol (Brief = "vazao de volumétrica de alimentação de água");
Ff as flow_vol (Brief = "vazão volumétrica de alimentação de xarope");
Tf as temperature (Brief = "temperatura final");
Mfsac as mass (Brief= " massa final de sacarose");
Mfimp as mass (Brief = "massa final de impurezas");
Mfw as mass (Brief = "massa final de agua");
Bx as brix (Brief = "brix da solucao");
Brx as percent (Brief= "brix em porcentagem");
Pur as fraction (Brief = "porcentagem de pureza do caldo");
Psat as pressure (Brief = "pressao de saturacao");
Jvap as flow_mass (Brief = "taxa de vaporizacao");
Hvap as enth_mass (Brief = "entalpia do vapor");
Hsat as enth_mass (Brief = "entalpia de saturacao");
Tsat as temperature (Brief = "temperatura de saturação");
Hin as enth_mass (Brief = "entalpia do xarope");
Hw as enth_mass (Brief = "entalpia da agua");
V as volume (Brief = "volume de massa no cozedor");
Brxsat as percent (Brief = "brix de saturacao");
Csat as conc_mass (Brief = "concentracao de saturacao");
S as positive (Brief = "supersaturacao", Upper = 1.11);
S_ as positive (Brief = "saturacao critica", Upper = 1.4);
A as positive (Brief= "condicao do log", Lower=1e-4);
Cpw as cp_mass (Brief = "calor especifico da agua");

Cp_{vap} as cp_{mass} (Brief = "calor específico do vapor");
 Cp_{in} as cp_{mass} (Brief = "calor específico do xarope");
 Cp_{sol} as cp_{mass} (Brief = "calor específico da solução");
 Mt as mass (Brief = "massa total");
 H_{sol} as enth_{mass} (Brief = "entalpia da solução");
 EPE as temp_{delta} (Brief = "elevação do ponto de ebulição");
 DeltaH_s as enth_{mass} (Brief = "entalpia de vaporização");
 rosol as dens_{mass} (Brief="densidade da solução",
 DisplayUnit='kg/m^3');
 rof as dens_{mass} (Brief = "densidade na entrada");
 row as dens_{mass} (Brief = "densidade da água");
 Q as power (Brief= "entrada de calor");
 H_v as enth_{mass} (Brief = "entalpia do vapor");
 rosol_ as dens_{mass} (Brief = "densidade da solução impura");
 T_{ws} as temperature;
 row_ as dens_{mass};

EQUATIONS

$$\text{diff}(M_{fimp}) = F_f * \rho_f * B_{xf} * (1 - pf);$$

$$\text{diff}(M_{fsac}) = F_f * \rho_f * B_{xf} * (pf);$$

if $S < 1.06$ then

$$F_{steam} = 1 * F_{st};$$

$$F_f \cdot r_{of} + F_w \cdot r_{ow} = J_{vap};$$

else

$$F_{steam} = 0.7 \cdot F_{st};$$

$$F_f = 0 \cdot m^3/s;$$

end

$$\text{diff}(M_{fw}) = F_f \cdot r_{of} \cdot (1 - B_{xf}) + F_w \cdot r_{ow} - J_{vap};$$

$$\begin{aligned} (M_t \cdot C_{psol}) \cdot \text{diff}(T_f) = & Q + F_f \cdot r_{of} \cdot H_{in} + F_w \cdot r_{ow} \cdot H_w - J_{vap} \cdot H_{vap} - \\ & H_{sol} \cdot (\text{diff}(M_{fsac}) + \text{diff}(M_{fimp}) + \text{diff}(M_{fw})) - (-0.0297 \cdot \text{kJ/kg/K} \cdot (T_f - 273.15 \\ & \cdot \text{K}) + 0.00416 \cdot \text{kJ/kg/K} \cdot P_{ur} \cdot (T_f - 273.15 \cdot \text{K}) + 0.000075 \cdot \text{kJ/kg/K}^2 \cdot (T_f - \\ & 273.15 \cdot \text{K})^2) \cdot ((1 - B_x) \cdot (\text{diff}(M_{fsac}) + \text{diff}(M_{fimp})) - B_x \cdot \text{diff}(M_{fw})) - (1/B_x) \cdot \\ & 0.00416 \cdot \text{kJ/kg/K} \cdot B_x \cdot (T_f - 273.15 \cdot \text{K}) \cdot ((1 - P_{ur}) \cdot \text{diff}(M_{fsac}) - P_{ur} \cdot \text{diff} \\ & (M_{fimp})); \end{aligned}$$

$$J_{vap} = Q / H_v + K_{vap} \cdot (T_f - T_{sat} - EPE);$$

$$F_w = 0 \cdot F_f;$$

$$B_x = (M_{fsac} + M_{fimp}) / M_t;$$

$$B_{rx} = 100 \cdot B_x;$$

$$M_t = M_{fsac} + M_{fimp} + M_{fw};$$

$$V = M_t / \rho_f;$$

$$P_{ur} = M_{fsac} / (M_{fsac} + M_{fimp});$$

$$Brx_{sat} = (64.447 * K/K' + 0.08222 * 1/K' * (T_f - 273.15 * K') + 0.00166169 * 1/K'^2 * (T_f - 273.15 * K')^2 - 0.000001558 * 1/K'^3 * (T_f - 273.15 * K')^3 - 0.0000000463 * 1/K'^4 * (T_f - 273.15 * K')^4);$$

$$C_{sat} = (0.1 * Brx / (100 - Brx) * (1 - P_{ur}) + 0.4 + 0.6 * \exp((-0.24 * Brx / (100 - Brx) * (1 - P_{ur})))) * \text{'kg/m}^3\text{'};$$

$$S = (Brx / (100 - Brx)) / (Brx_{sat} / (100 - Brx_{sat}) * C_{sat} * \text{'m}^3/\text{kg}\text{'});$$

$$S_{-} = (1.129 * K' - 0.284 * (1 - P_{ur}) * K' + (2.333 * K' - 0.0709 * ((T_f - 273.15 * K') - 60 * K')) * (1 - P_{ur})^2) * 1/K';$$

#densidades

$$\rho_f = (1000 + B_{xf} * (200 + B_{xf}) / 54) * (1 - 0.036 * (T_e - 273.15 * K' - 20 * K')) / (160 * K' - 273.15 * K' - T_e) * \text{'kg/m}^3\text{'};$$

$$\rho_{sol_} = (1000 + Brx * (200 + Brx) / 54) * (1 - 0.036 * (T_f - 273.15 * K' - 20 * K')) / (160 * K' - 273.15 * K' - T_f) * \text{'kg/m}^3\text{'};$$

$$\rho_{sol} = \rho_{sol_} + (1000 * (-1 + \exp((-6.927e-6 * (Brx)^2 - 1.164e-4 * Brx)) * (P_{ur} - 1)))) * \text{'kg/m}^3\text{'};$$

$$\rho_w = 1016.7 * \text{'kg/m}^3\text{'} - 0.57 * \text{'kg/m}^3/\text{K}' * (T_f - 273.15 * K');$$

$$\text{row_} = 1016.7 \text{ *'kg/m}^3\text{' - 0.57 *'kg/m}^3\text{/K' * (T}_{\text{vap}} - 273.15 \text{ *'K')};$$

correlações do balanço de energia

$$\text{H}_{\text{sat}} = 2499.98 \text{ *'kJ/kg' - 24.186 *'kJ/kg/atm' * (P}_{\text{coz}} * 1.013) + (1.8911 \text{ *'kJ/kg' + 0.1061 * 'kJ/kg/atm' * (P}_{\text{coz}} * 1.013))^{1/\text{K' * (T}_{\text{sat}} - 273.15 \text{ *'K')};$$

$$\text{C}_{\text{pvap}} = 1.8539 \text{ * 'kJ/kg/K' + 0.0005 *'kJ/kg/K}^2\text{' * (T}_{\text{f}} - 273.15 \text{ * 'K') - 0.000002 *'kJ/kg/K}^3\text{' * (T}_{\text{f}} - 273.15 \text{ * 'K') }^2 + 0.0000001 \text{ *'kJ/kg/K}^4\text{' * (T}_{\text{f}} - 273.15 \text{ * 'K') }^3;$$

$$\text{H}_{\text{vap}} = (1.76607 \text{ * (0.9965 + 0.02655 * log (P}_{\text{vap}} \text{ * '1/bar'}) + 0.0018 * log(P}_{\text{vap}} \text{ * '1/bar'})^2) + 2501.8) \text{ * 'kJ/kg'};$$

$$\text{H}_{\text{v}} = (2263.28 - 58.21 \text{ * ln(P}_{\text{coz}} \text{ * '1/atm'}) \text{ * 'kJ/kg'};$$

$$\text{C}_{\text{pin}} = 4.1868 \text{ *'kJ/kg/K' - 0.0297 * 'kJ/kg/K' * B}_{\text{xf}} \text{ *100 + 0.00416 * 'kJ/kg/K' * B}_{\text{xf}} \text{ *100 * pf + 0.000075 * ' kJ/kg/K}^2\text{' * B}_{\text{xf}} \text{ *100 * (T}_{\text{e}} - 273.15 \text{ * 'K')};$$

$$\text{H}_{\text{in}} = \text{C}_{\text{pin}} \text{ * (T}_{\text{e}});$$

$$\text{H}_{\text{sol}} = \text{C}_{\text{psol}} \text{ * (T}_{\text{f}});$$

$$\text{C}_{\text{pw}} = 4.18 \text{ * (1.0017 * 'kJ/kg/K' - 0.00015754 * 'kJ/kg/K}^2\text{' * (T}_{\text{w}} - 273.15 \text{ * 'K') + 0.000002107 * 'kJ/kg/K}^3\text{' * (T}_{\text{w}} - 273.15 \text{ * 'K') }^2);$$

$$\text{H}_{\text{w}} = \text{C}_{\text{pw}} \text{ * (T}_{\text{w}} - \text{T}_{\text{f}});$$

$$\text{A} = (\text{M}_{\text{fsac}} + \text{M}_{\text{fimp}}) / \text{M}_{\text{t}};$$

$$P_{\text{sat}} = (10^{((12.7347 * 'K/K') - (5840.0089 * 'K') / (230 * 'K' + T_f))^{(0.671 - 0.3355 * \log(A))}} * 'mmHg');$$

$$Q = F_{\text{steam}} * \alpha_{\text{phast}} * \Delta H_s;$$

$$\Delta H_s = (2491.860 * 'bar' - 13.270 * P_{\text{vap}}) * 'kJ/kg/bar' + (1.9475 * 'bar' + 0.0379 * P_{\text{vap}}) * (T_{\text{ws}} - 273.15 * 'K') * 'kJ/kg/(bar*K)' - (2.3233 * 'K' + 4.1067 * (T_{\text{ws}} - 273.15 * 'K')) * 'kJ/kg/K' + (0.0006 * (T_{\text{ws}} - 273.15 * 'K')^2) * 'kJ/kg/K^2';$$

$$EPE = ((0.03 - 0.018 * P_{\text{ur}}) * (T_{\text{sat}} - 273.15 * 'K' + 84 * 'K') * Brx / (100 - Brx));$$

$$T_{\text{ws}} = 100.884 * 'K/(atm^{0.288})' * \exp(-1.203e-2 * '1/(atm)' * P_{\text{vap}}) * (P_{\text{vap}})^{0.288} + 273.15 * 'K';$$

$$T_{\text{sat}} = (122.551 * 'K/(atm^{0.413})' * \exp(-0.246 * '1/(atm^2)' * P_{\text{coz}} * 1.013 * 'atm') * (P_{\text{coz}} * 1.013 * 'atm/atm')^{0.413} + 273.15 * 'K');$$

$$C_{\text{psol}} = 4.1868 * 'kJ/kg/K' - 0.0297 * 'kJ/kg/K' * Brx + 0.00461 * 'kJ/kg/K' * Brx * P_{\text{ur}} + 0.000075 * 'kJ/kg/K^2' * Brx * (T_f - 273.15 * 'K');$$

end

FlowSheet cozimentoazevedo

DEVICES

cristalizador2 as etapa2azevedo;

OPTIONS

Dynamic = true;

```

TimeStep = 80;
TimeStart = 480;
TimeEnd = 1250;
TimeUnit = 's';
NLASolver(
    File = "sundials",
    RelativeAccuracy = 1e-3,
    AbsoluteAccuracy = 1e-6,
    MaxIterations = 100
);
DAESolver(
    File = "dassl",
    RelativeAccuracy = 1e-3,
    AbsoluteAccuracy = 1e-6,
    EventAccuracy = 1e-2
);
SPECIFY
cristalizador2.Fst = 2 * 'kg/s';

INITIAL
cristalizador2.Tf = 338.15 * 'K';
cristalizador2.Mfsac = 8607.28 *'kg';
cristalizador2.Mfimp = 86.942 *'kg';
cristalizador2.Mfw = 3381.09 *'kg';

end

```

IV. Código das etapas 3, 4, 5 e 6 do modelo industrial

using "types";

brix as fraction;

Model semente_chorao_azevedo

PARAMETERS

Pcoz as pressure (Brief= "pressão do cozedor", Default= 0.23); # em atm

lamb_heat as enth_mass (Brief= "calor latente do vapor", Default = 2256.379);

lamb_vac as enth_mass (Brief = "calor latente do vacuo", Default = 2356.965);

Pvap as pressure (Brief = "pressao do vapor", Default = 2.0);#em atm

Tvap as temperature (Brief = "temperatura do vapor", Default = 413.15);

Tw as temperature (Brief= "temperatura da agua", Default = 303.15);

Bxf as brix (Brief = "brix da solução de entrada", Default = 0.72);

pf as fraction (Brief = "pureza inicial", Default = 0.99);

Te as temperature (Brief = "temperatura de entrada", Default = 338.15);

Kvap as positive (Brief= "parametro de taxa de evaporação", Default = 0.03, Unit = 'kg/s/K');

alphast as positive (Brief = "fator de correção para entalpia", Default = 1.02);

roc as dens_mass (Brief="densidade do cristal", Default=1580, DisplayUnit='kg/m^3');

Np as positive (Brief = "número de peneiras");

L(Np+1) as positive (Brief = "abertura da peneira", Unit = 'mm');

```
t_op as Switcher (Brief="tempo de operação",Valid=["semeadura","enchimento","controle vapor","aperto"],Default="semeadura");
```

VARIABLES

```
Ff as flow_vol (Brief = "vazão de alimentação de xarope");
```

```
Fw as flow_vol (Brief = "vazão de alimentação de água");
```

```
Fst as flow_mass (Brief = "vazão de vapor em sua capacidade máxima");
```

```
Fsteam as flow_mass (Brief = "vazão de vapor");
```

```
Tf as temperature (Brief = "temperatura final");
```

```
Mfsac as mass (Brief= " massa final de sacarose");
```

```
Mfimp as mass (Brief = "massa final de impurezas");
```

```
Mfw as mass (Brief = "massa final de água");
```

```
Mc as mass (Brief = "massa de cristais");
```

```
mi0 as Real;
```

```
mi1 as Real;
```

```
mi2 as Real;
```

```
mi3 as Real;
```

```
mi4 as Real;
```

```
mi5 as Real;
```

```
Jcris as Real (Brief = "taxa de cristalização", Unit = 'kg/h');
```

```
Bx as brix (Brief = "brix da solução");
```

```
Brx as percent (Brief= "brix em porcentagem");
```

```
Brxsat as percent (Brief = "brix de saturação");
```

```
Pur as fraction (Brief = "porcentagem de pureza do caldo");
```

```
V as volume (Brief = "volume de massa no cozedor", Upper = 30);
```


Csat as conc_mass (Brief = "concentracao de saturacao");
S as positive (Brief = "supersaturacao", Upper = 1.2);
S_ as positive (Brief = "saturacao critica", Upper = 1.4);
Jvap as flow_mass (Brief = "taxa de vaporizacao");
Psat as pressure (Brief = "pressao de saturacao");
Hvap as enth_mass (Brief = "entalpia do vapor");
Hv as enth_mass (Brief = "entalpia da agua evaporando");
Tsat as temperature (Brief = "temperatura de saturação");
Hin as enth_mass (Brief = "entalpia do xarope");
Hw as enth_mass (Brief = "entalpia da agua");
A as positive (Brief= "condicao do log", Lower=1e-4);
Cpw as cp_mass (Brief = "calor especifico da agua");
Cpin as cp_mass (Brief = "calor especifico do xarope");
Cpsol as cp_mass (Brief = "calor especifico da solução");
Mt as mass (Brief = "massa total");
Hsol as enth_mass (Brief = "entalpia da solução");
EPE as temp_delta (Brief = "elevação do ponto de ebulição");
Tws as temperature (Brief= "Temperatura de ebulição da água na pressão do sistema");
DeltaHs as enth_mass (Brief = "entalpia de vaporização");
G as velocity (Brief="velocidade de crescimento dos cristais", Lower =0);
Cf as Real (Brief="fração de cristais");
rosol as dens_mass (Brief="densidade da solução pura");
Vc as volume (Brief="volume total de cristais");
Vm as volume (Brief="volume total do cristalisador");
rosolc as dens_mass (Brief="densidade da solução + cristais");
Cpc as cp_mass (Brief="calor específico dos cristais");

Hc as enth_mass (Brief="entalpia dos cristais");
rof as dens_mass (Brief = "densidade da solução na entrada");
row as dens_mass (Brief = "densidade da água");
Q as power (Brief = "entrada de calor");
rosol_ as dens_mass (Brief = "densidade da solução impura");
Dg as velocity (Brief = "difusividade de crescimento");
B0 as Real (Brief = "Taxa de nucleação");
Kdg as Real (Brief = "constante de difusividade de crescimento", Default
= 5e-5);
Kg as Real (Brief = "constante de crescimento", Default = 887);
Kv as Real (Brief = "fator volumétrico", Default = 0.65);
Kn as Real (Brief = "constante de nucleação", Default = 0.1);
CV as positive (Brief = "coeficiente de variação");
L_(Np) as positive (Brief = "tamanho médio entre duas peneiras", Unit =
'mm');
#f(Np) as positive (Brief = "distribuição normal");
Lm as positive (Brief = "tamanho médio dos cristais");
DP as positive (Brief = "desvio padrão");

SET

Np = 27;

L(1) = 0.037 * 'mm';

L(2) = 0.044 * 'mm';

L(3) = 0.053 * 'mm';

L(4) = 0.066 * 'mm';

L(5) = 0.075 * 'mm';

L(6) = 0.089 * 'mm';

L(7) = 0.104 * 'mm';
L(8) = 0.125 * 'mm';
L(9) = 0.152 * 'mm';
L(10) = 0.178 * 'mm';
L(11) = 0.211 * 'mm';
L(12) = 0.251 * 'mm';
L(13) = 0.297 * 'mm';
L(14) = 0.354 * 'mm';
L(15) = 0.422 * 'mm';
L(16) = 0.5 * 'mm';
L(17) = 0.599 * 'mm';
L(18) = 0.710 * 'mm';
L(19) = 0.853 * 'mm';
L(20) = 1.00 * 'mm';
L(21) = 1.20 * 'mm';
L(22) = 1.40 * 'mm';
L(23) = 1.68 * 'mm';
L(24) = 2.00 * 'mm';
L(25) = 2.38 * 'mm';
L(26) = 2.81 * 'mm';
L(27) = 3.35 * 'mm';
L(28) = 4.75 * 'mm';

EQUATIONS

switch t_op

```
#controle do processo
case "semeadura":

    Fsteam = 0.51 * Fst;

    Ff = 0 * 'm^3/s';

    Fw = 0 * 'm^3/h';

when time > 1350 * 's' switchto "enchimento";

case "enchimento":

    Fsteam = 0.51 * Fst;

    Ff = 0.013 * 'm^3/s';

    Fw = 0 * 'm^3/s';

when time < 1350 * 's' switchto "semeadura";
when time > 4250 * 's' switchto "controle vapor";

case "controle vapor":

    Fsteam = 1 * Fst;

    Ff = 0 * 'm^3/s';
```

$$F_w = 0.002 * 'm^3/s';$$

when time < 4250 * 's' switchto "enchimento";

when time > 4850 * 's' switchto "aperto";

case "aperto":

$$F_{steam} = 0 * F_{st};$$

$$F_f = 0 * 'm^3/h';$$

$$F_w = 0 * 'm^3/h';$$

when time < 4850 * 's' switchto "controle vapor";

end

$$\text{diff}(M_{fw}) = F_f * \text{rof} * (1 - B_{xf}) + F_w * \text{row} - J_{vap};$$

$$\text{diff}(M_{fimp}) = F_f * \text{rof} * B_{xf} * (1 - p_f);$$

$$\text{diff}(M_{fsac}) = F_f * \text{rof} * B_{xf} * (p_f) - J_{cris};$$

$$\text{diff}(M_c) = J_{cris};$$

$$\begin{aligned} (M_t * C_{psol} + M_c * C_{pc}) * \text{diff}(T_f) = & Q + F_f * \text{rof} * H_{in} + F_w * \text{row} * H_w - \\ & J_{vap} * H_{vap} - H_{sol} * (\text{diff}(M_{fsac}) + \text{diff}(M_{fimp}) + \text{diff}(M_{fw})) - H_c * \text{diff}(M_c) - \\ & (-0.0297 * 'kJ/kg/K' * (T_f - 273.15 * 'K') + 0.00416 * 'kJ/kg/K' * P_{ur} * (T_f - 273.15 * 'K') \\ & + 0.000075 * 'kJ/kg/K^2' * (T_f - 273.15 * 'K')^2) * ((1 - B_x) * (\text{diff}(M_{fsac}) + \end{aligned}$$

$$\text{diff}(Mfimp) - Bx * \text{diff}(Mfw) - (1/Bx) * 0.00416 * 'kJ/kg/K' * Bx * (Tf - 273.15 * 'K') * ((1-Pur) * \text{diff}(Mfsac) - Pur * \text{diff}(Mfimp));$$

$$Jvap = Q/ Hv + Kvap * (Tf - Tsat - EPE);$$

#modelo da cristalização

$$\text{diff}(mi0) = B0 * '1/s';$$

$$\text{diff}(mi1) = (G * mi0 + Dg * B0/G * 'm/s') * '1/m';$$

$$\text{diff}(mi2) = (2 * G * mi1 + 2 * Dg * mi0) * '1/m';$$

$$\text{diff}(mi3) = (3 * G * mi2 + 6 * Dg * mi1) * '1/m';$$

$$\text{diff}(mi4) = (4 * G * mi3 + 12 * Dg * mi2) * '1/m';$$

$$\text{diff}(mi5) = (5 * G * mi4 + 20 * Dg * mi3) * '1/m';$$

$$Dg = Kdg * (2 * Pur - 1) * G;$$

$$Jcris = Kv * 'm^3' * roc * \text{diff}(mi3);$$

$$B0 = Vm * Kn * 2.894e12 * G^{(0.51)} * (mi3/Vm)^{(0.53)};$$

$$G = Kg * 'm/s' * \exp(-57000 * 'K' / (8.315 * (Tf))) * (S - 1) * \exp(-8 * (1 - Pur)) * (1 + 2 * Vc / Vm);$$

#volumes e concentrações

$$V_c = M_c / \rho_{oc};$$

$$V_m = (M_t + M_c) / \rho_{solc};$$

$$V = M_t / \rho_{sol} + M_c / \rho_c;$$

$$C_f = M_c / (M_t + M_c);$$

$$B_x = (M_{fsac} + M_{fimp}) / M_t;$$

$$B_{rx} = 100 * B_x;$$

$$M_t = M_{fsac} + M_{fimp} + M_{fw};$$

$$P_{ur} = M_{fsac} / (M_{fsac} + M_{fimp});$$

$$B_{rxsat} = (64.447 * 'K/K' + 0.08222 * '1/K' * (T_f - 273.15 * 'K') + 0.00166169 * '1/K^2' * (T_f - 273.15 * 'K')^2 - 0.000001558 * '1/K^3' * (T_f - 273.15 * 'K')^3 - 0.0000000463 * '1/K^4' * (T_f - 273.15 * 'K')^4);$$

$$C_{sat} = (0.1 * B_{rx} / (100 - B_{rx}) * (1 - P_{ur}) + 0.4 + 0.6 * \exp((-0.24 * B_{rx} / (100 - B_{rx}) * (1 - P_{ur})))) * 'kg/m^3';$$

$$S = (B_{rx} / (100 - B_{rx})) / (B_{rxsat} / (100 - B_{rxsat}) * C_{sat} * 'm^3/kg');$$

$$S_{-} = (1.129 * 'K' - 0.284 * (1 - P_{ur}) * 'K' + (2.333 * 'K' - 0.0709 * ((T_f - 273.15 * 'K') - 60 * 'K'))) * (1 - P_{ur})^2 * '1/K';$$

#densidades

$$\text{rof} = (1000 + \text{Bxf} * (200 + \text{Bxf}) / 54) * (1 - 0.036 * (\text{Te} - 273.15 * 'K' - 20 * 'K')) / (160 * 'K' - 273.15 * 'K' - \text{Te}) * 'kg/m^3';$$

$$\text{rosol_} = (1000 + \text{Brx} * (200 + \text{Brx}) / 54) * (1 - 0.036 * (\text{Tf} - 273.15 * 'K' - 20 * 'K')) / (160 * 'K' - 273.15 * 'K' - \text{Tf}) * 'kg/m^3';$$

$$\text{rosol} = \text{rosol_} + (1000 * (-1 + \exp((-6.927e-6 * (\text{Brx})^2 - 1.164e-4 * \text{Brx}) * (\text{Pur} - 1)))) * 'kg/m^3';$$

$$\text{row} = 1016.7 * 'kg/m^3' - 0.57 * 'kg/m^3/K' * (\text{Tf} - 273.15 * 'K');$$

$$\text{rosolc} = \text{rosol} * \text{roc} / (\text{roc} - \text{Cf} * (\text{roc} - \text{rosol}));$$

correlações do balanço de energia

$$\text{Hvap} = (1.76607 * (0.9965 + 0.02655 * \log(\text{Pvap} * '1/bar')) + 0.0018 * \log(\text{Pvap} * '1/bar')^2 + 2501.8) * 'kJ/kg';$$

$$\text{Hv} = (2263.28 - 58.21 * \ln(\text{Pcoz} * '1/atm')) * 'kJ/kg';$$

$$\text{Cpin} = 4.1868 * 'kJ/kg/K' - 0.0297 * 'kJ/kg/K' * \text{Bxf} * 100 + 0.00416 * 'kJ/kg/K' * \text{Bxf} * 100 * \text{pf} + 0.000075 * 'kJ/kg/K^2' * \text{Bxf} * 100 * (\text{Te} - 273.15 * 'K');$$

$$\text{Hin} = \text{Cpin} * (\text{Te});$$

$$\text{Hsol} = \text{Cpsol} * (\text{Tf});$$

$$\text{Cpw} = 4.18 * (1.0017 * 'kJ/kg/K' - 0.00015754 * 'kJ/kg/K^2' * (\text{Tw} - 273.15 * 'K') + 0.000002107 * 'kJ/kg/K^3' * (\text{Tw} - 273.15 * 'K')^2);$$

$$H_w = C_{pw} * (T_w - T_f);$$

$$C_{pc} = (1.1632 * 'K' + 0.003488 * (T_f - 273.15 * 'K')) * 'kJ/kg/K^2';$$

$$H_c = C_{pc} * T_f;$$

$$A = (M_{fsac} + M_{fimp}) / M_t;$$

$$P_{sat} = (10 ^ ((12.7347 * 'K/K') - (5840.0089 * 'K') / (230 * 'K' + T_f)) * (0.671 - 0.3355 * \log(A))) * 'mmHg';$$

$$Q = F_{steam} * \alpha_{phast} * \Delta H_s;$$

$$\Delta H_s = (2491.860 * 'bar' - 13.270 * P_{vap}) * 'kJ/kg/bar' + (1.9475 * 'bar' + 0.0379 * P_{vap}) * (T_{ws} - 273.15 * 'K') * 'kJ/kg/(bar*K)' - (2.3233 * 'K' + 4.1067 * (T_{ws} - 273.15 * 'K')) * 'kJ/kg/K' + (0.0006 * (T_{ws} - 273.15 * 'K')^2) * 'kJ/kg/K^2';$$

$$EPE = ((0.03 - 0.018 * P_{ur}) * (T_{sat} - 273.15 * 'K' + 84 * 'K') * B_{rx} / (100 - B_{rx}));$$

$$T_{ws} = 100.884 * 'K/(atm^{0.288})' * \exp(-1.203e-2 * '1/(atm)' * P_{vap}) * (P_{vap})^{0.288} + 273.15 * 'K';$$

$$T_{sat} = (122.551 * 'K/(atm^{0.413})' * \exp(-0.246 * '1/(atm^2)' * P_{coz} * 1.013 * 'atm') * (P_{coz} * 1.013 * 'atm/atm') ^ 0.413) + 273.15 * 'K';$$

$$C_{psol} = 4.1868 * 'kJ/kg/K' - 0.0297 * 'kJ/kg/K' * B_{rx} + 0.00461 * 'kJ/kg/K' * B_{rx} * P_{ur} + 0.000075 * 'kJ/kg/K^2' * B_{rx} * (T_f - 273.15 * 'K');$$

$$L_m = (m_{i4} / m_{i3}) * 1000;$$

```

if time < 4000 then
CV =0.4;

else
CV = ((mi3 * mi5)/(mi4^2) - 1)^(1/2);

end

DP = Lm * CV;

for i in [1 : Np] do

#Calculo_L

L_(i) = (L(i+1) + L(i))/2;

#f(i) = exp(- (1/2) * ((L_(i) - Lm)/DP)^2) / (DP * (2 * 3.1415)^(1/2));

end

end

```

DEVICES

cristalizador3 as semente_chorao_azevedo;

OPTIONS

Dynamic = true;

TimeStep = 50;

TimeStart = 1250;

TimeEnd = 5400;

TimeUnit = 's';

NLASolver(

File = "sundials",

RelativeAccuracy = 1e-3,

AbsoluteAccuracy = 1e-6,

MaxIterations = 100

);

DAESolver(

File = "dassl",

RelativeAccuracy = 1e-3,

AbsoluteAccuracy = 1e-6,

EventAccuracy = 1e-2

);

SPECIFY

cristalizador3.Fst = 2.75 * 'kg/s';

cristalizador3.Kdg = 5e-5;

cristalizador3.Kg = 887;

cristalizador3.Kv = 0.65;

cristalizador3.Kn = 0.1;

INITIAL

cristalizador3.Tf = 361.87 * 'K';

cristalizador3.Mfsac = 9754.13 *'kg';

cristalizador3.Mfimp = 98.526 *'kg';

cristalizador3.Mfw = 2104.66 *'kg';

cristalizador3.Mc = 0.001 * 'kg';

cristalizador3.mi0 = 8.337e10;

cristalizador3.mi1 = 9.039e5;

cristalizador3.mi2 = 10.15;

cristalizador3.mi3 = 1.180e-4;

cristalizador3.mi4 = 1.421e-9;

cristalizador3.mi5 = 1.766e-14;

end