

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Walter Henrique Schöpke Marques Talon**



DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE SULFATO  
DE POTÁSSIO E AVALIAÇÃO DE MODELOS UTILIZANDO  
BALANÇO POPULACIONAL E REPRESENTAÇÃO  
TERMODINÂMICA PARA SUBSATURAÇÃO

RIO DE JANEIRO

2023

Walter Henrique Schöpke Marques Talon

DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO E  
AVALIAÇÃO DE MODELOS UTILIZANDO BALANÇO POPULACIONAL E  
REPRESENTAÇÃO TERMODINÂMICA PARA SUBSATURAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Argimiro Resende Secchi, D.Sc.  
Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

### CIP - Catalogação na Publicação

S373d Schöpke Marques Talon, Walter Henrique  
Determinação da cinética de dissolução de sulfato de potássio e avaliação de modelos utilizando balanço populacional e representação termodinâmica para subsaturação / Walter Henrique Schöpke Marques Talon. -- Rio de Janeiro, 2023.  
75 f.

Orientador: Argimiro Resende Secchi.  
Coorientador: Marcellus Guedes Fernandes de Moraes Guedes Fernandes de Moraes.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. dissolução. 2. balanço populacional. 3. eletrólitos. 4. modelo de Pitzer. 5. estimação de parâmetros. I. Resende Secchi, Argimiro, orient. II. Guedes Fernandes de Moraes, Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, coorient. III. Título.

Walter Henrique Schöpke Marques Talon

DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO E  
AVALIAÇÃO DE MODELOS UTILIZANDO BALANÇO POPULACIONAL E  
REPRESENTAÇÃO TERMODINÂMICA PARA SUBSATURAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado em 18 de julho de 2023.

---

Argimiro Resende Secchi, D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ

---

Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, D.Sc., DOPI/IQ/UERJ

---

Matheus Rocha Marques de Almeida, B.Sc, DEQ/EQ/UFRJ

---

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.Sc, DEQ/EQ/UFRJ

Rio de Janeiro  
2023



## **AGRADECIMENTOS**

Aos amigos que me acompanharam durante minha jornada na graduação e ajudaram no meu desenvolvimento tanto na parte acadêmica, tanto como pessoa. Desde os que conheci nos primeiros períodos, até os que fui fazendo ao longo do caminho, sou imensamente grato pela convivência que tivemos.

À minha família, pelo apoio durante toda a minha vida e por sempre prezar pela minha instrução.

Aos meus orientadores, por toda a ajuda e paciência durante a elaboração desse trabalho.

Ao capítulo estudantil AICHe UFRJ, uma iniciativa onde aprendi muito e me desenvolvi em áreas complementares ao acadêmico, e que me dá orgulho de ter participado desde a fundação.

Aos professores da UFRJ, especialmente os que tive durante a graduação, por desenvolver e distribuir conhecimento para tantos alunos que frequentam a Universidade.



## RESUMO

SCHÖPKE MARQUES TALON, Walter Henrique. **Determinação da cinética de dissolução de sulfato de potássio e avaliação de modelos utilizando balanço populacional e representação termodinâmica para subsaturação.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A equação de balanço populacional (EBP) é usada para descrever mudanças na distribuição de tamanho de partículas em um sistema e pode incluir diversos mecanismos. Nesse trabalho, foi considerado o mecanismo de dissolução, que combina a dissociação dos íons na superfície cristalina e sua difusão para o seio da solução. No trabalho, a EBP para dissolução de cristais foi resolvida pelo método dos momentos, gerando um modelo que inclui a taxa de dissolução para o sulfato de potássio em solução aquosa. Três expressões foram propostas para a taxa de dissolução e uma otimização computacional foi utilizada para estimar os parâmetros de cada uma. A taxa de dissolução foi calculada em função das atividades iônicas e em função das concentrações. O método de Pitzer foi usado para calcular as atividades iônicas. As expressões foram avaliadas de acordo com a adequação com dados experimentais de dissolução, sendo a expressão mais adequada:  $D = -k_{d,0} \exp[-Ea/RT] [1 - \prod_i a_i^{v_i}/K_{eq}]^\lambda$ . Foi observado que o uso de atividades tornou o modelo de dissolução mais adequado aos dados experimentais, o que valida a importância de realizar esse cálculo baseado numa representação termodinâmica para a subsaturação. O modelo desenvolvido pode ser aplicado a sistemas de cristalização que combine condições de crescimento e dissolução.

Palavras-chave: dissolução; balanço populacional; eletrólitos; modelo de Pitzer; estimação de parâmetros



## ABSTRACT

SCHÖPKE MARQUES TALON, Walter Henrique. **Determinação da cinética de dissolução de sulfato de potássio e avaliação de modelos utilizando balanço populacional e representação termodinâmica para subsaturação.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The population balance equation (PBE) is used to describe changes in particle size distribution in a system and can include several mechanisms. In this work, the dissolution mechanism was considered, which combines the dissociation of ions on the crystal surface and their diffusion into the bulk of solution. In this work, the PBE for crystal dissolution was solved by the method of moments, generating a model that includes the dissolution rate of potassium sulfate in aqueous solution. Three expressions were proposed for the dissolution rate and computational optimization was used to estimate the parameters of each. The dissolution rate was calculated as a function of ionic activities and as a function of concentrations. Pitzer's method was used to calculate the ionic activities. The expressions were then evaluated according to fitness for experimental data, with best expression being:  $D = -k_{d,0} \exp[-Ea/RT] [1 - \prod_i a_i^{v_i}/K_{eq}]^\lambda$ . It was observed that the use of activities made the dissolution model better fit the experimental data, which validates the importance of performing this calculation based on a thermodynamic representation for subsaturation. The developed model can thus be applied to crystallization systems that combine growth and dissolution conditions.

Keywords: dissolution; population balance; electrolytes; Pitzer model; parameter estimation

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Diagrama de solubilidade: concentração de soluto vs temperatura.....	23
Figura 2.2 - Esquema representativo para mecanismos de modificação de partículas em cristalização.....	24
Figura 3.1 - Aparato experimental para realização das bateladas.....	45
Figura 3.2 - Esquema do aparato experimental e fluxo de dados coletados.....	46
Figura 4.1 - Evolução da temperatura de processo com o tempo e do offset em relação ao set-point com o tempo para rampas com taxa de $+0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $+0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .....	57
Figura 4.2 - Evolução da temperatura de processo com o tempo e do offset em relação ao set-point com o tempo para rampas com taxa de $+1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $-0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 4.3 - Evolução da temperatura de processo com o tempo e do offset em relação ao set-point com o tempo para rampas com taxa de $-0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $-1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 4.4 - Valores experimentais de concentração em função de $\ln(\kappa)/(T+273,15)$ e linha de tendência polinomial de segundo grau.....	61
Figura 4.5 - Distribuição de resíduos entre os valores experimentais de concentração e os valores calculados para o primeiro modelo.....	62
Figura 4.6 - Isotermas e valores experimentais de concentração em função de condutividade.....	63
Figura 4.7 - Distribuição de resíduos entre os valores experimentais de concentração e os valores calculados para o segundo modelo.....	63
Figura 4.8 - Valores de coeficiente de atividade a 298.15 K em função da molalidade calculados pelo modelo de Pitzer e valores de referência na literatura.....	65
Figura 4.9 – Perfil dos momentos, para $S$ dependente de atividade.....	69
Figura 4.10 – Perfil de $C$ , $\gamma_{\pm}$ e $S$ , para $S$ dependente de atividade.....	70
Figura 4.11 - Perfil dos momentos, para $S$ dependente de concentração.....	71
Figura 4.12 - Perfil de $C$ e $S$ , para $S$ dependente de concentração.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Temperaturas iniciais e finais, variações de temperatura, intervalos de tempo e taxa de variação de temperatura para as rampas avaliadas .....	42
Tabela 3.2 - Condições de temperatura, pressão e saturação dos experimentos .....	44
Tabela 3.3 – Matriz de experimentos .....	46
Tabela 3.4 - Condições iniciais.....	47
Tabela 3.5 – Parâmetros de Pitzer utilizados.....	53
Tabela 4.1 - Valores de coeficiente de atividade a 298.15 K em função da molalidade calculados pelo modelo de Pitzer e valores de referência na literatura.....	65
Tabela 4.2 - Parâmetros estimados e valor ótimo da função objetivo para as expressões propostas de taxa de dissolução.....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EBP	Equação de Balanço Populacional
DTP	Distribuição de Tamanho de Partículas
DASSL	<i>Differential Algebraic System Solver</i>
SELEST	<i>Selection and Estimation Algorithm</i>
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_\phi$	Constante de limitação de Debye-Hückel ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$B_{\pm}^{(\gamma)}$	Termo do modelo de Pitzer ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$B$	Taxa de nascimento de partículas ( $\text{s}^{-1}$ )
$C$	Concentração mássica ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_{\pm}^{(\gamma)}$	Termo do modelo de Pitzer ( $\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$ )
$C^*$	Concentração mássica de saturação ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_0$	Concentração mássica no início do experimento ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_A$	Concentração mássica da espécie A ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C^{norm}$	Concentração mássica normalizada ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_{ref}$	Concentração mássica de referência ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$D$	Taxa de dissolução de partículas ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
$\mathcal{D}$	Taxa de morte de partículas ( $\text{s}^{-1}$ )
$E^2$	Erro quadrático acumulado
$E_a$	Energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$G$	Energia livre de Gibbs (J)
$\bar{G}$	Energia livre de Gibbs molar ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$G^E$	Energia livre de Gibbs excedente (J)
$I$	Força iônica (-)
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio (-)
$L$	Comprimento característico da partícula (m)
$L_{min}$	Comprimento limite mínimo de uma partícula estável
$M$	Molaridade ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$MM$	Massa molar ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$N$	Número de partículas (-)
$R$	Constante dos gases ideais ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\mathbf{R}$	Domínio do espaço de coordenadas de partículas (-)
$R^2$	Coefficiente de determinação
$S$	Saturação (-)
$\tilde{S}$	Entropia ( $\text{J K}^{-1}$ )
$T$	Temperatura (K)
$V$	Volume ( $\text{m}^3$ )

$\dot{V}_k$	Vazão molar de vazões de entrada e saída ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
$a$	Atividade (-)
$a^*$	Atividade de saturação (-)
$a_i$	Atividade da espécie i (-)
$k_A$	Fator de forma superficial da partícula (-)
$k_V$	Fator de forma volumétrico da partícula (-)
$k_{d,0}$	Constante pré-exponencial de Arrhenius para taxa de dissolução ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
$k_d$	Termo de dependência com a temperatura da taxa de dissolução ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
$m$	Molalidade ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$m_0$	Molalidade no início do experimento ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$\bar{m}_A$	Massa do componente A (kg)
$\bar{m}_s$	massa de solvente (mol)
$n$	Distribuição de tamanho de partícula ( $\text{m}^{-3}\text{m}^{-1}$ )
$\tilde{n}$	Número de moles (mol)
$\tilde{n}_i$	Número de moles da espécie i (mol)
$\bar{n}$	Número médio de partículas ( $\text{m}^{-3}$ )
$\mathbf{n}_A$	fluxo mássico da espécie A ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$\hat{\mathbf{n}}$	Vetor normal (-)
$p$	Quantidade de propriedades internas (-)
$r_A$	Taxa variação da massa de A por unidade de volume ( $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )
$t$	Tempo (min)
$\mathbf{v}$	Velocidade advectiva de uma partícula nas suas coordenadas (-)
$x$	Fração molar em solução (-)
$\mathbf{x}$	Espaço de coordenadas da partículas (-)
$x^*$	Fração molar de saturação (-)
$x_{\text{água}}$	Fração molar da água (-)
$x_C$	Fração molar do ânion (-)
$x_C$	Fração molar do cátion (-)
$x_{CA}$	Fração molar do sal CA (-)
$y_i$	Valor experimental de uma variável i (-)
$\hat{y}_i$	Valor calculado por modelo de uma variável i (-)
$\bar{y}_i$	Média dos valores experimentais de uma variável i (-)
$z_-$	Valência do ânion (-)

$z_+$	Valência do cátion (-)
$z_i$	Valência do íon i (-)
$\beta, C_{\pm}^{\phi}$	Parâmetros do modelo de Pitzer (-)
$\gamma$	Coefficiente de atividade (-)
$\gamma^*$	Coefficiente de atividade de saturação (-)
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade da espécie i (-)
$\gamma_{\pm}^{(M)}$	Coefficiente médio de atividade em base de molaridade (-)
$\gamma_{\pm}^{(m)}$	Coefficiente médio de atividade em base de molalidade (-)
$\gamma_{\pm}^{(x)}$	Coefficiente médio de atividade em base de fração molar (-)
$\gamma_{\pm}$	Coefficiente médio de atividade (-)
$\zeta$	Contribuição de co-solvente para a taxa de dissolução (-)
$\theta$	Vetor de parâmetros (-)
$\kappa$	Condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
$\Lambda_{i,j,k}$	Parâmetro de interação entre três moléculas de soluto i, j e k ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$\lambda$	Fator para reações de dissociação não elementares (-)
$\lambda_{i,j}$	Parâmetro de interação entre duas moléculas de soluto i e j ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$\bar{\mu}$	Potencial químico ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{\mu}^0$	Potencial químico no estado padrão ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{\mu}_{CA}$	Potencial químico do sal CA ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_j$	momento de ordem j (-)
$\mu_j^{norm}$	momento de ordem j normalizado (-)
$\nabla$	Operador divergente (-)
$\nu_i$	Coefficiente estequiométrico da espécie i (-)
$\nu^-$	Coefficiente estequiométrico do ânion (-)
$\nu^+$	Coefficiente estequiométrico do cátion (-)
$\nu_i^{(corr.)}$	Coefficiente estequiométrico corrigido da espécie i (-)
$\nu_+^{(corr.)}$	Coefficiente estequiométrico corrigido do cátion (-)
$\nu_-^{(corr.)}$	Coefficiente estequiométrico corrigido do ânion (-)
$\rho_A$	Densidade da espécie A ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho_s$	Densidade do solvente ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\Omega$	Superfície de controle ( $\text{m}^2$ )





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1 MOTIVAÇÃO.....	19
1.2 OBJETIVO .....	20
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	20
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1 CRISTALIZAÇÃO E DISSOLUÇÃO.....	22
2.2 MODELO MATEMÁTICO DE BALANÇO POPULACIONAL.....	25
<b>2.2.1 Formulação do balanço populacional.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2 Formulação do balanço de massa .....</b>	<b>29</b>
2.3 MÉTODO DOS MOMENTOS .....	32
2.4 TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	33
<b>2.4.1 Introdução .....</b>	<b>33</b>
<b>2.4.2 O potencial químico e a atividade de eletrólitos .....</b>	<b>34</b>
<b>2.4.3 O coeficiente médio de atividade.....</b>	<b>36</b>
<b>2.4.4 Modelos de coeficiente médio de atividade de eletrólitos únicos em soluções aquosas .....</b>	<b>38</b>
2.5 REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA .....	40
<b>3 MÉTODO.....</b>	<b>42</b>
3.1 ESTUDO DO CONTROLE DE TEMPERATURA .....	42
3.2 MODELO DE INFERÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO .....	43
<b>3.2.1 Aparato experimental e condições utilizadas.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2 Proposição de modelos e cálculo de coeficientes.....</b>	<b>44</b>
3.3 EXPRESSÃO PARA TAXA DE DISSOLUÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO DE POTÁSSIO .....	45
<b>3.3.1 Aparato experimental e condições utilizadas.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3.2 Resolução da EBP pelo método dos momentos.....</b>	<b>47</b>
<b>3.3.3 Modelo de dissolução dos cristais.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.4 Estimação dos parâmetros.....</b>	<b>53</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1 CONTROLE DE TEMPERATURA .....	57
4.2 MODELO DE INFERÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO .....	60
4.3 MODELO DE DISSOLUÇÃO .....	64
<b>4.3.1 Coeficientes de atividade pelo modelo de Pitzer .....</b>	<b>64</b>

<b>4.3.2 Parâmetros estimados e análise comparativa das expressões propostas.....</b>	<b>66</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO

A cristalização é um processo químico de baixa demanda energética frequentemente utilizado em etapas de separação e purificação. Essa operação é altamente difundida na indústria por ser uma técnica de separação sólido-líquido que gera produtos com alto grau de pureza em uma única etapa. Independentemente do estado inicial da fase fluida (solução, vapor ou melt), a cristalização envolve a formação de partículas sólidas (cristais) por meio da fase fluída, ou seja, é utilizada para causar a transferência de uma substância presente em um fluido para uma fase pura de sólido cristalino (BROWN, 2012).

A literatura em cristalização e dissolução mostra a dependência das taxas de crescimento e dissolução dos cristais com a atividade dos íons em solução, mas frequentemente sugere o uso de expressões com concentração, considerando baixa a variação dos coeficientes de atividade e incluindo-os na constante geral da reação (MULLIN, 2001).

Uma possível causa para negligenciar o coeficiente de atividade é a ideia errada de que, em condições próximas à saturação, o coeficiente de atividade na solução não diferiria muito do da solução saturada. Contudo, essa consideração leva a cálculos super- ou subestimados acerca da força motriz de cristalização ou dissolução (VALAVI; SVÄRD; RASMUSON, 2016).

No contexto industrial, a cristalização é comumente pareada com uma etapa de filtração durante a separação e purificação de uma substância. No processo de filtração, os cristais são coletados em cima do meio filtrante e, posteriormente, uns sobre os outros, formando um aglomerado de partículas chamado torta de filtração (PEÇANHA, 2014). A rede de poros que se forma dentro deste corpo determina a facilidade com que o filtrado flui através da estrutura e quanto líquido será retido. O tamanho e a estrutura da distribuição da rede de poros formada são o resultado do tamanho e da forma dos blocos de construção da torta, ou seja, os cristais. Assim, não só o tamanho, mas a forma do cristal interfere na eficiência de filtração (JONES; BUDZ; MULLIN, 1987).

Por esse motivo, nem sempre é desejável que a cristalização ocorra no menor tempo possível, simplesmente maximizando a taxa de crescimento dos cristais, visto que os cristais resultantes podem ter tamanhos e formatos que prejudiquem a filtração, a jusante. Nesse contexto, é desejado um controle do processo de cristalização que otimize essas características e ciclos de crescimento e dissolução de cristais estão envolvidos no processo de obtenção desses

cristais. Logo um modelo cinético que una ambos os mecanismos é de grande interesse para a indústria e já é objeto de pesquisa (JI et al., 2010).

Esse trabalho busca propor um modelo de dissolução de sulfato de potássio baseado na termodinâmica de soluções eletrolíticas a fim de mostrar que o uso da atividade é importante para obter melhores resultados na modelagem da dissolução de cristais. Essa abordagem já é aplicada no contexto de tratamento de resíduos geoquímicos (JONCKBLOEDT, 1998), mineralogia (WANG; NANCOLLAS, 2008), em estudos de crescimento de sulfato de potássio (CHENG et al., 2006).

## 1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver um modelo matemático que descreva a cinética de dissolução de cristais de sulfato de potássio em solução aquosa. Para atingir esse objetivo, a equação de balanço populacional (EBP) completa foi simplificada para a condição de dissolução em batelada e resolvida pelo método dos momentos. O modelo envolve uma taxa de dissolução dos cristais que é desconhecida.

Os seguintes objetivos secundários foram definidos, para atingir o principal:

- Obter um modelo de cálculo de concentração de sulfato de potássio em água a partir de dados de temperatura e condutividade;
- Estudar a resposta dinâmica de um banho termostático utilizado em experimentos de cristalização e dissolução;
- Aplicação do modelo de Pitzer para cálculo de atividade dos íons sulfato e potássio durante a dissolução;
- Obter uma expressão matemática para a taxa de dissolução de cristais de sulfato de potássio e estimar seus parâmetros por meio de otimização computacional.

## 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Os temas abordados nas seções seguintes são resumidos como:

Seção 2 – Revisão Bibliográfica: é feita uma introdução sobre o processo de cristalização industrial e as equações de balanço populacional pertinentes ao processo de cristalização. Também é feita uma revisão da termodinâmica de soluções eletrolíticas e o modelo de Pitzer de cálculo de atividade.

Seção 3 – Método: são explicados os métodos usados para realização dos experimentos de dissolução, de medição de concentração em função de condutividade e de estudo da dinâmica do banho termostático. Também é descrita a forma de resolução da EBP pelo método dos momentos e o processo de estimação dos parâmetros do modelo de taxa de dissolução.

Seção 4 – Resultados: resultados obtidos durante a realização deste trabalho são apresentados e analisados.

Seção 5 – Conclusões: as conclusões tiradas com base na análise dos resultados e sugestões de formas de dar continuidade ao tema abordado constituem o encerramento do trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CRISTALIZAÇÃO E DISSOLUÇÃO

A cristalização é denotada como o processo de formação de cristais sólidos em uma solução homogênea e, essencialmente, pode ser considerada como uma separação sólido-líquido. Suas principais aplicações são na indústria farmacêutica, química e alimentícia.

A força motriz do processo de transformação de uma substância em solução em um estado sólido (cristal), o processo de cristalização, é a diferença entre o potencial químico da substância entre esses estados (MULLIN, 2001).

$$\Delta\bar{\mu} = \bar{\mu}_{solução} - \bar{\mu}_{cristal} \quad (2.1)$$

O potencial químico  $\bar{\mu}$  é uma função da atividade ( $a$ ) e do potencial padrão ( $\bar{\mu}_0$ ) segundo a Equação 2.2. Aplicando essa definição à Equação 2.1, a força motriz fundamental adimensional é definida por Mullin (2001) como a Equação 2.3 e está relacionada com a atividade de saturação  $a^*$ .

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + RT \ln a \quad (2.2)$$

$$\frac{\Delta\bar{\mu}}{RT} = \ln \frac{a}{a^*} = \ln S \quad (2.3)$$

em que  $S$  é a saturação fundamental. Logo, isolando  $S$  na Equação 2.3, sua definição surge:

$$S = \exp\left[\frac{\Delta\bar{\mu}}{RT}\right] = \frac{a}{a^*} \quad (2.4)$$

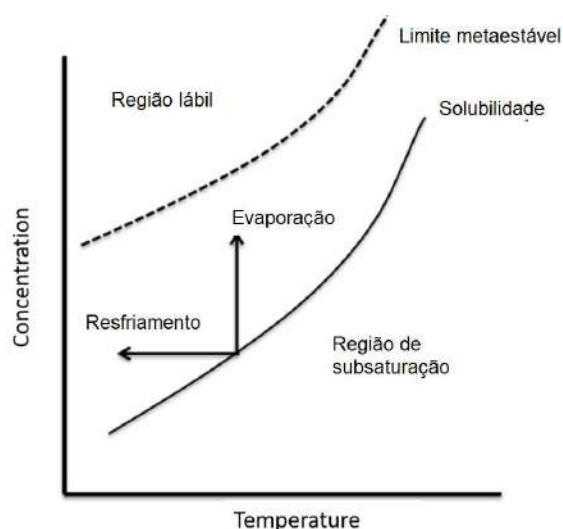
Pela definição de atividade  $a = \gamma x$ , onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade e  $x$  a fração molar da substância em solução,  $S$  pode ser reescrita como na Equação 2.5. O coeficiente de atividade de saturação e fração molar de saturação são dados por  $\gamma^*$  e  $x^*$ , respectivamente.

$$S = \frac{\gamma x}{\gamma^* x^*} \quad (2.5)$$

A solubilidade de uma substância em um solvente é a concentração máxima que pode estar em equilíbrio em uma determinada condição operacional. Geralmente, há um aumento na solubilidade com o aumento da temperatura. A compreensão do processo pode ser obtida pela avaliação de um gráfico da concentração de soluto em função da temperatura, de acordo com a Figura 2.1, que mostra três regiões relevantes:

- Subsaturação: região em que cristalização é impossível. Cristais que sejam postos nessa condição serão dissolvidos.
- Metaestável: região de supersaturação, onde cristalização espontânea é improvável, mas há crescimento de cristais caso sejam postos nessa condição; e
- Instável ou lábil: região onde existe tendência à cristalização espontânea.

**Figura 2.1 - Diagrama de solubilidade: concentração de soluto vs temperatura.**



Fonte: Adaptado de (MULLIN, 2001).

Processos de cristalização são tipicamente descritos e estudados com base no número de partículas com uma determinada propriedade de interesse. Essa propriedade geralmente está relacionada ao tamanho da partícula, mas também pode estar relacionada a outras quantidades, como pureza do cristal, temperatura, bioatividade etc. Neste trabalho, o foco é dado à distribuição de tamanho dos cristais.

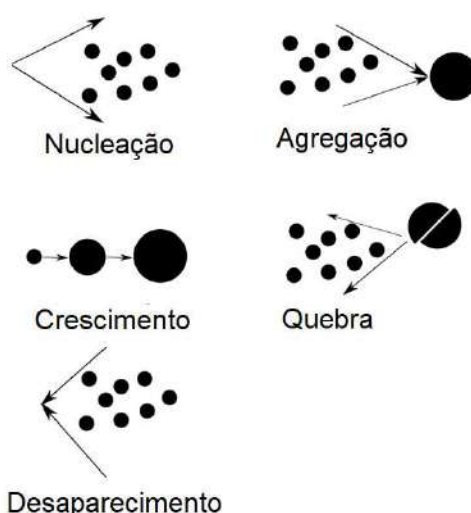
O número de partículas com um determinado tamanho é descrito com base na distribuição de tamanho de partículas (DTP). A DTP é importante, pois fornece uma compreensão da dinâmica da cristalização. Além disso, ela tem uma grande influência na qualidade do produto e no processamento posterior (CHIANESE; KRAMER, 2012).

A [Figura 2.2](#) apresenta os principais mecanismos de mudança de tamanho e número de partículas. São eles:

- Nucleação: as moléculas de soluto dispersas se unem para gerar novas partículas pequenas, denominadas núcleos.

- Crescimento: corresponde ao aumento do tamanho do cristal e depende da supersaturação e também pode ser uma função do tamanho do cristal. A dissolução pode ser vista como o oposto do processo de crescimento.
- Agregação: é a fusão de partículas menores em uma única.
- Quebra: representa a formação de novas partículas a partir da quebra de partículas maiores.
- Desaparecimento: as partículas com tamanho menor que o tamanho crítico desaparecem da fase sólida.

**Figura 2.2 - Esquema representativo para mecanismos de modificação de partículas em cristalização.**



Fonte: Adaptado de (JONES, 2002).

O processo de dissolução segue o processo inverso delineado para o crescimento em condições subsaturadas. As etapas de um processo de dissolução são (LASAGA, 1998):

- 1) Desprendimento de átomos de quinas e dobras;
- 2) Movimento de átomos na superfície;
- 3) Desprendimento de átomos (incluindo perda de moléculas de solvatação em caso de meio aquoso) da superfície; e
- 4) Transporte de átomos para a fase líquida.

Os processos 1 a 3, que podem envolver várias etapas elementares, geralmente são chamados de processos de superfície para diferenciá-los do processo 4, o transporte de longo alcance de átomos e/ou o possível movimento por uma camada limite. Esse último é chamado de processo de transporte.



A dissolução geralmente ocorre em um ritmo mais rápido do que o crescimento (MULLIN, 2001). As partículas em uma solução não saturada perdem matéria para a fase dispersa, reduzindo seu tamanho até atingir um tamanho mínimo estável. Nesse ponto, o agregado restante não é mais estável e desaparece da fase particulada.

Os processos de agregação, quebra e nucleação não são abordados nesse trabalho, para teoria sobre esses temas o leitor é recomendado a consultar o livro de Randolph e Larson (1988) e, para métodos numéricos aplicados à problemas de cristalização com esses efeitos, o artigo de Silva et al. (2010).

## 2.2 MODELO MATEMÁTICO DE BALANÇO POPULACIONAL

### 2.2.1 Formulação do balanço populacional

O espaço de fase da partícula consiste em um número de coordenadas independentes de sua distribuição que permite a descrição completa de suas propriedades. Na análise do espaço de fase da partícula, é feita uma divisão entre as coordenadas internas e externas. As externas referem-se à distribuição espacial, mas não são avaliadas na maioria dos estudos de cristalização, pois geralmente se considera o processo de tanque perfeitamente agitado (RAMKRISHNA, 2000). As coordenadas internas estão ligadas às propriedades de cada partícula individualmente e fornecem medidas quantitativas de seu estado, independentemente de sua posição espacial. A principal coordenada interna é o tamanho da partícula; outros exemplos são: composição da partícula, energia, idade e atividade química. A seguir, a formulação do balanço populacional com base no livro de Randolph e Larson (1988).

Em geral, pode-se considerar a função de distribuição de partículas  $n(\mathbf{x}, t)$  definida em um domínio  $\mathbf{R}$  que consiste nas três coordenadas espaciais mais  $p$  propriedades internas independentes, que compõem o espaço de partículas  $\mathbf{x}$ . De acordo com a definição de distribuição de partículas, o número de partículas ( $dN$ ) existentes em um determinado tempo  $t$  em um volume de seu espaço de fase infinitesimal  $d\mathbf{R}$  é dado por:

$$dN(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t)d\mathbf{R} \quad (2.6)$$

Portanto, o número de partículas em uma sub região  $\mathbf{R}_1$  é obtido pela integral:

$$N(\mathbf{R}_1) = \int_{\mathbf{R}_1} n d\mathbf{R} \quad (2.7)$$

Nos processos particulados, há mudanças contínuas nas posições do espaço de fases, ou seja, cada partícula se move ao longo das coordenadas internas e externas. Quando essas mudanças são graduais e contínuas, o movimento é chamado de advecção ao longo da respectiva coordenada do espaço de fase. A taxa de mudança em uma coordenada é então chamada de velocidade advectiva da partícula sob essa coordenada. É possível então definir essa velocidade ( $\mathbf{v}$ ):

$$\mathbf{v} = v_x e_x + v_y e_y + v_z e_z + v_1 e_1 + v_2 e_2 + \dots + v_p e_p \quad (2.8)$$

ou

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_e + \mathbf{v}_i \quad (2.9)$$

Nesse caso,  $\mathbf{v}_j$  corresponde ao componente da velocidade na coordenada  $j$  e  $e_j$  são os vetores unitários ao longo dessa coordenada. Os termos  $\mathbf{v}_e$  e  $\mathbf{v}_i$  são as velocidades nas coordenadas externa e interna, respectivamente. A velocidade na coordenada externa em meios bem agitados tem características estocásticas que tendem a homogeneizar seus efeitos, e sua avaliação geralmente é de pouca importância prática. A velocidade interna das partículas  $\mathbf{v}_i$  é função apenas do estado das partículas.

O equilíbrio da população em uma determinada região do espaço de fase da partícula usando o ponto de vista Lagrangiano, ou seja, a sub-região  $\mathbf{R}_1$  movendo-se com a velocidade do espaço de fase, é escrito como:

$$\frac{d}{dt} N(\mathbf{R}_1) = \text{Taxa líquida de geração de partículas} \quad (2.10)$$

na qual a geração líquida de partículas se deve a eventos de nascimento e morte, como nucleação, quebra e aglomeração. Considerando  $\mathcal{B}$  e  $\mathcal{D}$  as taxas de nascimento e morte de partículas, respectivamente, a quantidade de novas partículas que surgem no sistema é dada por:

$$\text{Taxa líquida de geração de partículas} = (\mathcal{B} - \mathcal{D}) d\mathbf{R} \quad (2.11)$$

Substituindo as Equações 2.11 e 2.7 na Equação 2.10:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{R}_1} n(\mathbf{x}, t) d\mathbf{R} = \int_{\mathbf{R}_1} (\mathcal{B} - \mathcal{D}) d\mathbf{R} \quad (2.12)$$

De acordo com a regra de diferenciação de integrais de Leibniz e considerando o espaço  $\mathbf{R}_1$  dependente de  $t$ , ou seja,  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_1(t)$  (ou com base no teorema de transporte de Reynolds), o lado esquerdo da Equação 2.12 se torna:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{R}_1} n(\mathbf{x}, t) d\mathbf{R} = \int_{\mathbf{R}_1} \left[ \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \left( n \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) \right] d\mathbf{R} \quad (2.13)$$

A velocidade advectiva das partículas é:  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_e + \mathbf{v}_i$  e  $d\mathbf{x}/dt = \mathbf{v}$ . Então a formulação fica como:

$$\int_{\mathbf{R}_1} \left[ \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_e \cdot (n\mathbf{v}_e) + \nabla_i \cdot (n\mathbf{v}_i) - (\mathcal{B} - \mathcal{D}) \right] d\mathbf{R} = 0 \quad (2.14)$$

em que  $\nabla_i$  e  $\nabla_e$  são o operador  $\nabla[\cdot]$  com respeito às coordenadas internas e externas, respectivamente.

Como a sub-região  $R_1$  foi escolhida arbitrariamente, a igualdade só é verdadeira quando o integrando é nulo em qualquer lugar do espaço. Assim, o equilíbrio da população é dado por:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_e \cdot (n\mathbf{v}_e) + \nabla_i \cdot (n\mathbf{v}_i) - (\mathcal{B} - \mathcal{D}) = 0 \quad (2.15)$$

A equação do balanço populacional corresponde à continuidade do número de partículas no espaço de fase considerado. A solução dessa equação, juntamente com os balanços de massa e energia, a cinética de formação e desaparecimento de partículas e as condições de entrada e saída na região de interesse, determinam a dinâmica da distribuição multidimensional de partículas.

Na avaliação de problemas práticos de processos particulados, o principal interesse é o monitoramento de coordenadas internas, como o tamanho característico da partícula. Em várias aplicações, as informações sobre a distribuição em coordenadas externas não são de suma importância. Portanto a Equação 2.15 pode ser reescrita para considerar as propriedades médias no domínio das coordenadas externas. Considerando um volume de controle  $V(t)$ , pode-se aplicar o operador  $\int_{V(t)} dV$  à Equação 2.15:

$$\int_{V(t)} \frac{\partial n}{\partial t} dV + \int_{V(t)} \nabla_e \cdot (n\mathbf{v}_e) dV + \int_{V(t)} \nabla_i \cdot (n\mathbf{v}_i) dV - \int_{V(t)} (\mathcal{B} - \mathcal{D}) dV = 0 \quad (2.16)$$

Considera-se que o volume  $V(t)$  possui uma superfície de contorno  $\Omega(t)$  que se move com uma determinada velocidade  $\mathbf{v}_\Omega$  e possui um vetor normal  $\hat{\mathbf{n}}$ . O teorema de transporte para  $\bar{n}$  permite escrever o primeiro termo da Equação 2.16 como (LEAL, 2007):

$$\int_{V(t)} \frac{\partial n}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \left[ \int_{V(t)} n dV \right] - \oint n \mathbf{v}_\Omega \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega \quad (2.17)$$

O segundo termo da Equação 2.16 pode ser reescrito usando o teorema de Gauss (BIRD et al. 2002), resultando na Equação 2.18:

$$\int_{V(t)} \nabla_e \cdot (n \mathbf{v}_e) dV = \oint_{\Omega(t)} n \mathbf{v}_e \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega \quad (2.18)$$

Substituindo essas duas equações (2.17 e 2.18) na equação original (2.16), obtém-se a Equação 2.19, em que o operador divergente  $\nabla_i$  foi posto para fora da integral, já que está relacionado com as coordenadas internas enquanto a integral é para as externas.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \int_{V(t)} n dV \right] - \oint \bar{n} \mathbf{v}_\Omega \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega + \oint_{\Omega(t)} n \mathbf{v}_e \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega + \nabla_i \cdot \left[ \int_{V(t)} (n \mathbf{v}_i) dV \right] + \\ \int_{V(t)} (\mathcal{B} - \mathcal{D}) dV = 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

O objetivo da aplicação da EBP nesse trabalho é avaliar valores médios da distribuição de tamanho de partículas no volume de interesse. Nesse caso:  $\int_{V(t)} n dV = \bar{n} V(t)$ ,  $\int_{V(t)} (\mathcal{B} - \mathcal{D}) dV = (\bar{\mathcal{B}} - \bar{\mathcal{D}}) V(t)$  e  $\int_{V(t)} n \mathbf{v}_i dV = V(t) \bar{n} \mathbf{v}_i$ , onde o a notação de sobrelinha indica o valor médio da grandeza. A Equação 2.19 é, então, simplificada para:

$$\frac{d}{dt} [\bar{n} V(t)] - \oint_{\Omega(t)} \bar{n} \mathbf{v}_\Omega \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega + \oint_{\Omega(t)} n \mathbf{v}_e \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega + \nabla_i \cdot [V(t) \bar{n} \mathbf{v}_i] + (\bar{\mathcal{B}} - \bar{\mathcal{D}}) V(t) = 0 \quad (2.20)$$

Aplicando a regra da cadeia ao primeiro termo e rearranjando a equação:

$$V(t) \left[ \frac{d\bar{n}}{dt} + \nabla_i \cdot (\bar{n} \mathbf{v}_i) + (\bar{\mathcal{B}} - \bar{\mathcal{D}}) \right] + \bar{n} \frac{dV}{dt} + \oint_{\Omega(t)} n (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_\Omega) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega = 0 \quad (2.21)$$

Para avaliar a integral de superfície em  $\Omega(t)$ , a superfície é separada em três componentes:

- $\Omega_k$ : representando uma superfície fixa mas aberta para entrada e saída de material
- $\Omega_S$ : superfície fixa e impenetrável
- $\Omega_m$ : superfície móvel mas impenetrável (sem partículas atravessando)

De modo que  $\Omega = \Omega_k + \Omega_S + \Omega_m$ .

Para a primeira componente,  $\mathbf{v}_\Omega = 0$ , pois a superfície é fixa. Assim, considerando que todos os fluxos de material que cruzam a superfície  $\Omega_k$  o sistema pode ser representado por um k-ésimo fluxo volumétrico de entrada ou saída  $\dot{V}_k$  (entradas com sinal positivo) e com densidade populacional média  $n_k$ :

$$\oint_{\Omega_k} n(\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_\Omega) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega = \oint_{\Omega_k} n\mathbf{v}_e \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega = - \sum_k \dot{V}_k n_k \quad (2.22)$$

Para a segunda componente da superfície,  $\mathbf{v}_\Omega \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$  e  $\mathbf{v}_e \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$ . A última componente tem  $\mathbf{v}_\Omega = \mathbf{v}_e = 0$ . Logo:

$$\oint_{\Omega_S \cup \Omega_m} n(\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_\Omega) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega = 0 \quad (2.23)$$

Assim, realizando as substituições na Equação 2.21 e dividindo todos os termos por  $V(t)$ , resulta a Equação 2.24.

$$\frac{d\bar{n}}{dt} + \nabla_i \cdot (\bar{n}\mathbf{v}_i) + (\bar{B} - \bar{D}) + \bar{n} \frac{d \ln V}{dt} - \sum_k \dot{V}_k n_k = 0 \quad (2.24)$$

A Equação 2.24 é chamada de balanço populacional macroscópico, sendo distribuída nas coordenadas internas e agrupada no espaço de fase externo. Essa formulação é de grande utilidade na descrição e previsão de processos particulados.

A solução da Equação 2.24 para cristalizadores geralmente considera algumas simplificações, por exemplo, a consideração da coordenada interna apenas como o tamanho característico da partícula  $L$ , e, por conseguinte,  $\mathbf{v}_i = v_L$ . Assim, o termo  $\nabla_i \cdot (\bar{n}\mathbf{v}_i)$  pode ser reescrito como  $\frac{\partial}{\partial L} [v_L \bar{n}]$ . Para um cenário de dissolução, a velocidade  $v_L$  representa a taxa de dissolução de uma partícula ao longo da coordenada  $L$ .

$$v_L = D = \frac{dL}{dt} \quad (2.25)$$

$$\frac{d\bar{n}}{dt} + \frac{\partial}{\partial L} [D\bar{n}] + (\bar{B} - \bar{D}) + \bar{n} \frac{d \ln V}{dt} - \sum_k \dot{V}_k n_k = 0 \quad (2.26)$$

É importante mencionar que, sendo  $D$  a taxa de dissolução da partícula, seu sinal será sempre negativo em contraponto com um cenário de crescimento, em que geralmente se usa  $G = dL/dt$  para a representar a taxa de crescimento.

### 2.2.2 Formulação do balanço de massa

As taxas envolvidas no equilíbrio da população dependem da supersaturação (para crescimento e nucleação) ou subsaturação (para dissolução) do meio. Por sua vez, a supersaturação ou subsaturação é uma função da composição, portanto, a simulação matemática de um sistema em dissolução requer a inclusão do balanço de massa. Considerando  $\rho_A$  como a

densidade de massa de um componente  $A$  na fase líquida, a equação de continuidade para  $A$  em uma mistura é:

$$\int_{V(t)} \left[ \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_A - r_A \right] dV = 0 \quad (2.27)$$

em que  $\mathbf{n}_A$  é o fluxo de massa do componente  $A$  na fase líquida, de modo que  $\mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v}_A$ , em que  $\mathbf{v}_A$  é a velocidade da espécie  $A$ . A quantidade  $r_A$  corresponde à taxa de variação de  $A$  por unidade de volume como resultado do processo particulado. Pelo teorema divergente de Gauss e considerando  $\hat{\mathbf{n}}$  como o vetor unitário normal em relação à superfície infinitesimal  $d\Omega$ , a Eq. 2.27 se torna:

$$\int_{V(t)} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dV + \oint_{\Omega} \mathbf{n}_A \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega - \int_V r_A dV = 0 \quad (2.28)$$

Assim como na seção anterior, o teorema de transporte pode ser usado para reescrever o primeiro termo da Equação 2.27:

$$\int_{V(t)} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \left[ \int_{V(t)} \rho_A dV \right] - \oint_{\Omega} \rho_A \mathbf{v}_{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega \quad (2.29)$$

Inserindo a Equação 2.28 na 2.27 e usando  $\mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v}_A$ :

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{V(t)} \rho_A dV \right] - \oint_{\Omega} \rho_A \mathbf{v}_{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega + \oint_{\Omega} \mathbf{n}_A \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega - \int_V r_A dV = 0 \quad (2.30)$$

ou:

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{V(t)} \rho_A dV \right] + \oint_{\Omega} \rho_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_{\Omega}) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega - \int_V r_A dV = 0 \quad (2.31)$$

Aplicando os valores médios das grandezas,  $\bar{\rho}_A$  e  $\bar{r}_A$ , a Equação 2.30 vira:

$$\frac{d}{dt} [\bar{\rho}_A V(t)] + \oint_{\Omega} \rho_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_{\Omega}) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega - \bar{r}_A V(t) = 0 \quad (2.32)$$

Analogamente ao desenvolvimento da seção de balanço populacional, o segundo termo pode ser reescrito como:

$$\oint_{\Omega} \rho_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_{\Omega}) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\Omega = - \sum_k \dot{V}_k \bar{\rho}_{A,k} \quad (2.33)$$

em que  $\bar{\rho}_{A,k}$  é a densidade mássica média volumétrica da espécie  $A$  em uma  $k$ -ésima corrente de entrada ou saída. Assim, a Equação 2.31 se torna:

$$\frac{d}{dt} [\bar{\rho}_A V(t)] - \sum_k \dot{V}_k \bar{\rho}_{A,k} - \bar{r}_A V(t) = 0 \quad (2.34)$$

O termo  $\bar{r}_A$  em cristalização está geralmente associado ao consumo de massa de soluto pelos cristais, já em dissolução, o mesmo termo representa o aumento de massa do soluto. O balanço de massa permanece o mesmo, sendo  $(-\bar{r}_A)$  positivo em cristalização e negativo em dissolução. Para uma partícula cristalina, o volume é dado por:

$$V_{1c}(t) = k_V [L(t)]^3 \quad (2.35)$$

em que  $L(t)$  é o tamanho característico da partícula e  $k_V$  o fator de forma volumétrico da partícula. A massa da partícula será  $\bar{m}_{1c} = \rho_c V_{1c}$ , sendo  $\rho_c$  a densidade do cristal, e a variação da massa do cristal ao longo do tempo é dada por:

$$\frac{d\bar{m}_{1c}}{dt} = \rho_c \frac{dV_{1c}}{dt} \quad (2.36)$$

Substituindo a Equação 2.35 na 2.36 e aplicando a regra da cadeia:

$$\frac{d\bar{m}_{1c}}{dt} = 3\rho_c k_V L^2 \frac{dL}{dt} \quad (2.37)$$

e, pela definição da Equação 2.25, a Equação 2.36 se torna:

$$\frac{d\bar{m}_{1c}}{dt} = 3\rho_c k_V L^2 D \quad (2.38)$$

Portanto a taxa de variação da massa de todos os cristais no sistema, em uma base volumétrica é:

$$r_c = \int_0^\infty \frac{d\bar{m}_{1c}}{dt} \bar{n}(L, t) dL = 3\rho_c k_V \int_0^\infty L^2 D \bar{n}(L, t) dL \quad (2.39)$$

Fazendo a consideração de que o soluto perde massa apenas via cristalização e os cristais perdem massa apenas via dissolução:  $r_c = -\bar{r}_A$ . Assim, a Equação 2.34 é reescrita como:

$$\frac{d}{dt} [\bar{\rho}_A V(t)] - \sum_k \dot{V}_k \bar{\rho}_{A,k} + \left[ 3\rho_c k_V \int_0^\infty L^2 D \bar{n}(L, t) dL \right] V(t) = 0 \quad (2.40)$$

Reorganizando e substituindo  $\bar{\rho}_A V$  pela massa do soluto A ( $m_A$ ):

$$\frac{dm_A}{dt} = -3V(t) \rho_c k_V \int_0^\infty L^2 D \bar{n}(L, t) dL + \sum_k \dot{V}_k \bar{\rho}_{A,k} \quad (2.41)$$

Para um sistema batelada à volume constante, sem correntes de entrada ou saída:

$$\frac{dm_A}{dt} = -3V \rho_c k_V \int_0^\infty L^2 D \bar{n}(L, t) dL \quad (2.42)$$

### 2.3 MÉTODO DOS MOMENTOS

O uso do balanço populacional (EBP – Equação de Balanço Populacional) representa uma abordagem bem estabelecida como ferramenta matemática para a previsão de sistemas de partículas. No entanto, sua aplicação resulta em um sistema de equações integro-diferenciais parciais hiperbólicas para descrever as mudanças na distribuição do tamanho das partículas (CHRISTOFIDES; LI; MÄDLER, 2007). O balanço populacional está intrinsecamente ligado aos balanços de massa, energia e momento para prever as taxas de variação das variáveis de estado. Além disso, determinadas aplicações exigem soluções rápidas e robustas, como a aplicação em tempo real em controladores preditivos, métodos de otimização ou estimativa de parâmetros. Essas características motivaram uma extensa pesquisa para o desenvolvimento de métodos numéricos adequados para a solução do sistema.

De acordo com Silva et al. (2010), há várias técnicas numéricas disponíveis para a solução do PBE: Métodos de Monte Carlo, métodos baseados em resíduos ponderados, método de classes e método de momentos. A aplicação e as hipóteses assumidas direcionam a escolha da técnica mais adequada.

O método dos momentos foi um dos primeiros métodos adotados e se baseia na formulação do sistema para substituir a distribuição do tamanho da partícula pelos momentos da distribuição (RANDOLPH; LARSON, 1988). Quando o crescimento é independente do tamanho da partícula e os efeitos de agregação e quebra são insignificantes, por exemplo, o Método Padrão dos Momentos (SMOM) é usado.

A transformação pelo método dos momentos pode levar a um problema de fechamento devido à dependência das equações diferenciais de momentos de baixa ordem com momentos de ordens mais altas (SILVA et al., 2010). Extensões do método dos momentos, como o QMOM (Quadrature Method of Moments) e o DQMOM (Direct Quadrature Method of Moments), foram desenvolvidas para resolver o problema de fechamento. Uma desvantagem do método é que a reconstrução da distribuição pode ser numericamente instável e pode levar a dificuldades numéricas. A principal vantagem é sua rápida convergência, sendo a técnica mais comum para acoplamento com simulações de dinâmica de fluidos.

Ao contrário da distribuição de partículas, os momentos são propriedade macroscópicas do sistema, relacionados a características específicas dos cristais. A expressão geral dos momentos pode ser definida, para uma distribuição de partículas, como:



$$\mu_j = \int_0^{\infty} \bar{n}(L)L^j dL \quad (2.43)$$

O momento de ordem zero é igual ao número total de partículas no intervalo definido:

$$N_T = \mu_0 = \int_0^{\infty} \bar{n}(L)dL \quad (2.44)$$

O momento de ordem um é o comprimento total específico, possuindo valor igual à soma do comprimento de todos os cristais presentes no intervalo, por volume total do reator:

$$L_T = \mu_1 = \int_0^{\infty} \bar{n}(L)LdL \quad (2.45)$$

O momento de ordem dois é proporcional à área total específica dos cristais:

$$A_T = k_A\mu_2 = k_A \int_0^{\infty} \bar{n}(L)L^2 dL \quad (2.46)$$

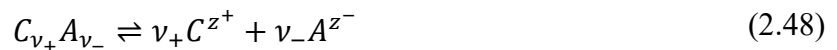
O momento de ordem três é proporcional ao volume total específico dos cristais no sistema:

$$V_T = k_V\mu_3 = k_V \int_0^{\infty} \bar{n}(L)L^3 dL \quad (2.47)$$

## 2.4 TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

### 2.4.1 Introdução

O estado físico-químico de um eletrólito em um solvente depende da constante dielétrica do solvente. Geralmente, a dissociação de um eletrólito, CA, em um solvente pode ser declarada da seguinte forma:



em que  $v^+$  e  $v^-$  são os coeficientes estequiométricos do cátion e ânion, respectivamente, e  $z^+$  e  $z^-$  são os números de carga correspondentes. Em uma mistura com um solvente de massa molar MM e de um eletrólito binário à molalidade  $m$ , a fração molar do sal,  $x_{CA}$ , e dos íons pode ser expressa da seguinte forma:

$$x_{CA} = \frac{m}{v \cdot m + 1000/MM} \quad (2.49)$$

$$x_C = \frac{\nu_+ \cdot m}{\nu \cdot m + 1000/MM} \quad (2.50)$$

$$x_A = \frac{\nu_- \cdot m}{\nu \cdot m + 1000/MM} \quad (2.51)$$

em que número estequiométrico do sal é

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (2.52)$$

Para a dissociação total do sal, a seguinte relação pode ser escrita entre a fração molar do sal,  $x_{CA}$  e a fração molar do solvente  $x_{\text{água}}$ .

$$\nu \cdot x_{CA} + x_{\text{água}} = 1 \quad (2.53)$$

## 2.4.2 O potencial químico e a atividade de eletrólitos

Para um sistema aberto, no qual a matéria pode entrar ou sair e onde os efeitos da superfície e dos campos de força são desprezíveis, o diferencial da energia livre de Gibbs pode ser escrito como:

$$dG = -\tilde{S} dT + V dP + \sum_i \bar{\mu}_i d\tilde{n}_i \quad (2.54)$$

em que,  $T$  e  $P$  são a temperatura e pressão do sistema,  $\tilde{S}$  e  $V$  são a entropia e o volume do sistema e  $\tilde{n}_i$  denota o número de moles da espécie  $i$  presente na fase. A notação com til ( $\tilde{\phantom{x}}$ ) foi adotada para que não haja confusão com a saturação ( $S$ ) e a distribuição de tamanho de partículas ( $n$ ).

À temperatura e pressão constantes, o potencial químico da espécie  $i$  é dado por:

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial \tilde{n}_i} \right)_{T,P,\tilde{n}_{j \neq i}} \quad (2.55)$$

O lado direito da Equação 2.55 mostra que o potencial químico é a propriedade parcial molar da energia de Gibbs com relação à espécie  $i$ . A energia parcial molar de Gibbs não pode ser medida diretamente. Assim, a definição da atividade ( $a_i$ ) da espécie em uma solução fornece uma maneira conveniente de expressar seu potencial químico (Equação 2.56).

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \left( \frac{a_i}{a_i^0} \right) \quad (2.56)$$

Seguindo a nomenclatura de Stokes (1973 apud HAGHTALAB, 1990), o sobrescrito 0 denota um estado padrão arbitrariamente escolhido para o componente  $i$  na temperatura do sistema  $T$ , logo  $\bar{\mu}_i^0$  é o potencial químico padrão de  $i$  em  $T$ . É comum escolher o estado padrão de modo que a atividade padrão correspondente  $a_i^0$  seja a unidade para obter uma relação mais simples:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.57)$$

A atividade  $a_i$  também pode ser expressa em termos da fugacidade da espécie  $i$ .

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.58)$$

em que  $f_i^0$  é a fugacidade padrão do componente  $i$  à dada temperatura.

Em soluções aquosas de eletrólitos, o eletrólito geralmente se dissocia em espécies iônicas e, portanto, é conveniente desenvolver equações termodinâmicas para as espécies iônicas. No entanto, é necessário um estado padrão que reconheça o caráter iônico da solução. Isso levanta um problema que não pode ser resolvido experimentalmente porque, de acordo com a Equação 2.48, a operação física, na qual se pode adicionar às soluções apenas íons  $i$ , não pode ser realizada. Assim, somente uma solução eletrolítica com uma quantidade equilibrada de cargas negativas e positivas pode ser tratada. No entanto, em princípio, o potencial químico de um eletrólito pode ser teoricamente expresso como uma função de seus constituintes, ou seja, os íons que o compõe.

Para soluções aquosas, a atividade de um sal pode ser expressa em termos de diferentes escalas de concentração, como a molalidade ( $m$ ), molaridade ( $M$ ) e frações molares ( $x$ ). A escala de concentração mais comumente usada na termodinâmica de eletrólitos em meio aquoso é a molalidade, ou seja, moles por kg de solvente. A molalidade de uma mistura estável não se altera com as variações de temperatura e pressão, a menos que ocorra uma mudança de fase. Para íons, o estado padrão arbitrariamente escolhido para a atividade da espécie  $i$  é a solução ideal hipotética de molalidade unitária do íon  $i$ . A solução ideal é escolhida de modo que a razão  $a_i/m_i$  tenda à unidade à medida que a molalidade se aproxima de zero. Essa proporção pode ser definida como o coeficiente de atividade molal  $\gamma_i^{(m)}$ , doravante representado como  $\gamma_i$ :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (a_i = \gamma_i \cdot m_i); \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ quando } m_i \rightarrow 0 \quad (2.59)$$

e usando a Equação 2.59, a Equação 2.57 toma a forma

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \cdot \ln(\gamma_i \cdot m_i) \quad (2.60)$$

combinando as Equações 2.58 e 2.59, a fugacidade de  $i$  se torna

$$f_i = \gamma_i \cdot m_i \cdot f_i^0 \quad (2.61)$$

Contudo, a Equação 2.61 não é convencional, dado que a fugacidade é geralmente expressada em termos de fração molar. Também, é possível definir o potencial químico em termos de fração molar:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \cdot \ln(\gamma_i^{(x)} \cdot x_i) \quad (2.62)$$

em que  $\gamma_i^{(x)}$  denota o coeficiente de atividade da espécie  $i$  em termos de fração molar. A forma convencional de expressar fugacidade é:

$$f_i = \gamma_i^{(x)} \cdot x_i \cdot f_i^0 \quad (2.63)$$

Nesse caso, a solução ideal é definida de modo que a razão  $a_i/x_i$  tende à unidade à medida que a fração molar se aproxima de zero. Logo,  $\gamma_i^{(x)} \rightarrow 1$  quando  $x_i \rightarrow 0$ . Para íons, o estado padrão arbitrariamente escolhido para a fugacidade da espécie  $i$  é a solução ideal hipotética de fração molar unitária do íon  $i$ .

No presente trabalho, o foco será na avaliação da atividade de íons em solução aquosa e o referencial de molalidade será adotado.

### 2.4.3 O coeficiente médio de atividade

Como discutido acima, as propriedades termodinâmicas para espécies iônicas individuais não podem ser obtidas separadamente e devem ser medidas para o eletrólito como um todo. Considerando a reação química (Equação. 2.48), a relação de eletro-neutralidade é válida para uma solução eletrolítica binária.

$$\nu_+ \cdot z^+ + \nu_- \cdot z^- = 0 \quad (2.64)$$

O potencial químico do sal pode ser escrito como:

$$\bar{\mu}_{CA} = \nu_+ \cdot \bar{\mu}_+ + \nu_- \cdot \bar{\mu}_- \quad (2.65)$$

em que  $\bar{\mu}_+$  e  $\bar{\mu}_-$  são os potenciais químicos do cátion e ânion, respectivamente. Usando a Equação 2.57 para ambos:

$$\bar{\mu}_+ = \bar{\mu}_+^0 + RT \cdot \ln a_+ \quad (2.66)$$

$$\bar{\mu}_- = \bar{\mu}_-^0 + RT \cdot \ln a_- \quad (2.67)$$

Substituindo as Equações 2.66 e 2.67 na Equação 2.65:

$$\bar{\mu}_{CA} = \bar{\mu}_{CA}^0 + RT \cdot \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}) \quad (2.68)$$

sendo

$$\bar{\mu}_{CA}^0 = \nu_+ \cdot \bar{\mu}_+^0 + \nu_- \cdot \bar{\mu}_-^0 \quad (2.69)$$

De acordo com Lewis e Randall (1961 apud HAGHTALAB, 1990), a constante de equilíbrio da reação (Equação 2.48) usando a Equação 2.59, pode ser escrita como:

$$K_{eq} = \frac{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}{a_{CA}} = \frac{(\gamma_+^{\nu_+} \cdot m_+^{\nu_+})(\gamma_-^{\nu_-} \cdot m_-^{\nu_-})}{a_{CA}} \quad (2.70)$$

Se os estados padrão para os íons são escolhidos de tal forma que não haveria diferença entre as energias livres padrão da forma dissociada e da não dissociada, então  $K_{eq}$  é igual à unidade e a atividade do sal CA pode ser encontrada como:

$$a_{CA} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot m_+^{\nu_+}) \cdot (\gamma_-^{\nu_-} \cdot m_-^{\nu_-}) \quad (2.71)$$

em que  $m_+ = \nu_+ \cdot m$  e  $m_- = \nu_- \cdot m$ . O coeficiente médio de atividade é então definido como:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (2.72)$$

e a Equação 2.71 toma a seguinte forma

$$a_{CA} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot m^v \cdot \gamma_{\pm}^v \quad (2.73)$$

Portanto, a atividade média do sal CA pode ser escrita como

$$a_{\pm} = a_{CA}^{1/v} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} \cdot m \cdot \gamma_{\pm} \quad (2.74)$$

Substituindo a Equação 2.73 na Equação 2.68, o potencial químico do sal pode ser expresso em termos do coeficiente médio de atividade como

$$\bar{\mu}_{CA} = \bar{\mu}_{CA}^0 + RT \cdot \ln(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) + vRT \cdot \ln(m \cdot \gamma_{\pm}) \quad (2.75)$$

ou

$$\bar{\mu}_{CA} = \bar{\mu}_{CA}^0 + vRT \cdot \ln(m \cdot \gamma_{\pm}) \quad (2.76)$$

O coeficiente médio de atividade,  $\gamma_{\pm}$ , é tipicamente baseado na escala de molalidade. Contudo, como já mencionado, esse coeficiente também pode ser expresso em termos de fração molar ( $x$ ) ou molaridade ( $M$ ). As relações entre os diferentes coeficientes de atividade médios são resumidos como (ROBINSON; STOKES, 2002):

$$\gamma_{\pm}^{(x)} = \gamma_{\pm} \cdot (1 + 0.001 \cdot v \cdot MM \cdot m) \quad (2.77)$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{M}{m \cdot \rho_s} \cdot \gamma_{\pm}^{(M)} \quad (2.78)$$

em que  $\gamma_{\pm}^{(x)}$  e  $\gamma_{\pm}^{(M)}$  são os coeficientes baseados em fração molar e molaridade, respectivamente, e  $\rho_s$  é a densidade do solvente puro.

## 2.4.4 Modelos de coeficiente médio de atividade de eletrólitos únicos em soluções aquosas

### 2.4.4.1 Histórico

Em 1887, Arrhenius apresentou a primeira teoria acerca da dissociação de eletrólitos, que enfatizava a dissociação parcial do soluto e a carga dos íons como elementos essenciais (ZEMAITIS et al., 1986). O autor propôs um método para calcular a dissociação gradual, abrindo caminho para a organização e investigação teórica e experimental de soluções que contêm eletrólitos. Essa teoria é fundamentada nas suposições de que os íons em solução se

encontram em um estado de movimento caótico semelhante ao de um gás ideal e que a interação entre os íons na solução não afeta sua distribuição e movimentos.

Esse modelo é apropriado para descrever soluções diluídas de eletrólitos fracos, porém não é compatível com os resultados experimentais obtidos para eletrólitos fortes em soluções concentradas, nas quais as forças eletrostáticas entre os íons devem ser consideradas.

Em 1923, Peter Debye e Erich Hückel introduziram a teoria da atração interiônica, que estabeleceu as bases para a modelagem de soluções contendo eletrólitos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1998). Nesse trabalho, os autores consideraram a presença de eletrólitos fortes altamente dissociados em solução, especialmente em situações em que a concentração dos íons é significativa. À medida que a concentração aumenta, ocorre uma tendência para a organização estruturada dos íons devido à interação eletrostática. Portanto, na modelagem de soluções com eletrólitos, é essencial levar em consideração o potencial energético da atração interiônica.

#### 2.4.4.2 Modelo de Pitzer

O modelo de Pitzer expande o método de Debye-Hückel ao adicionar termos que levem em conta a dependência da força iônica com interações binárias de curto alcance entre íons. A energia livre de Gibbs excedente, segundo Pitzer (1973 apud ZEMAITIS et al., 1986), é dada por:

$$\frac{G^E}{RT} = \bar{m}_s \cdot f(I) + \frac{1}{\bar{m}_s} \cdot \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) \cdot \tilde{n}_i \cdot \tilde{n}_j + \frac{1}{\bar{m}_s^2} \cdot \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{i,j,k} \cdot \tilde{n}_i \cdot \tilde{n}_j \cdot \tilde{n}_k \quad (2.79)$$

em que  $\bar{m}_s$  é a massa de solvente;  $\tilde{n}_{i,j,k}$  são os números de moles dos solutos  $i$ ,  $j$  e  $k$ , respectivamente;  $f(I)$  é uma função que descreve a interação eletrostática de longo alcance em função da força iônica;  $\lambda_{i,j}(I)$  é um termo que descreve as interações de curto alcance entre pares íon-íon em função da força iônica para representar comportamentos causados por efeitos de núcleo duro; e  $\Lambda_{i,j,k}$  é um termo relacionado às interações simultâneas entre 3 íons, que ignora dependência com a força iônica.

As matrizes compondo os termos  $\lambda$  e  $\Lambda$  são simétricas, naturalmente.

Derivando-se a Equação 2.79, obtém-se uma expressão para o coeficiente médio de atividade.

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^E}{\partial n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{i,j} \cdot m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{j,k}}{dI} \cdot m_j \cdot m_k + 3 \sum_j \sum_k \Lambda_{i,j,k} \cdot m_j \cdot m_k \quad (2.80)$$

Essa equação, para uma solução com único eletrólito CA, pode ser expressa nas equações seguintes:

$$\ln(\gamma_{\pm}) = |z_+ \cdot z_-| \cdot f^{(\nu)} + m \cdot \left( \frac{2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_-}{\nu} \right) \cdot B_{\pm}^{(\nu)} + m^2 \cdot \left( \frac{2 \cdot (\nu_+ \cdot \nu_-)^{1,5}}{\nu} \right) \cdot C_{\pm}^{(\nu)} \quad (2.81)$$

$$f^{(\nu)} = \frac{1}{2} \frac{df(I)}{dI} \quad (2.82)$$

$$B_{\pm}^{(\nu)} = 2\lambda_{CA} + I \cdot \frac{d\lambda_{CA}}{dI} + \frac{\nu_+}{2 \cdot \nu_-} \left( 2 \cdot \lambda_{CC} + I \cdot \frac{d\lambda_{CC}}{dI} \right) + \frac{\nu_+}{2 \cdot \nu_-} \left( 2 \cdot \lambda_{AA} + I \cdot \frac{d\lambda_{AA}}{dI} \right) \quad (2.83)$$

$$C_{\pm}^{(\nu)} = \frac{9}{2 \cdot \sqrt{\nu_+ \cdot \nu_-}} \cdot (\nu_+ \cdot \Lambda_{CCA} + \nu_- \cdot \Lambda_{CAA}) \quad (2.84)$$

De acordo com dados experimentais, os coeficientes de interações foram obtidos e as equações tomam a forma final seguinte (ZEMAITIS et al., 1986):

$$f^{(\nu)} = -A_{\phi} \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2 \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2 \cdot \sqrt{I}) \right) \quad (2.85)$$

$$B_{\pm}^{(\nu)} = 2\beta_0 + \frac{2\beta_1}{4I} (1 - (1 + 2\sqrt{I} - 2I) \exp(-2\sqrt{I})) \quad (2.86)$$

$$C_{\pm}^{(\nu)} = \frac{3}{2} C^{\phi} \quad (2.87)$$

Valores para os parâmetros  $\beta$  e  $C^{\phi}$  para diversos sais foram originalmente publicados por Pitzer (1973 apud ZEMAITIS et al., 1986) e reestimados por outros autores, como Guendouzi et al. (2003).

## 2.5 REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA

A literatura em cristalização e dissolução apresenta usos de balanço populacional e cálculo de atividade iônica por meio de modelos termodinâmicos.

O artigo de Marcellos et al. (2020) aplica o modelo de Pitzer no estudo da dissolução de cloreto de potássio em solução de água e monoetileno glicol. Em sua dissertação de mestrado,



Alves (2008) aplica o mesmo modelo do autor anterior no contexto de polimerização de etileno glicol em solução de eletrólitos. No artigo de Quilló et al. (2021) é feita uma análise do impacto da representação da supersaturação do meio para modelos de cristalização de fármacos, na qual ele busca estimar as atividades das espécies em solução. E, como mencionado na motivação, Cheng et al. (2006) aplica o modelo de Pitzer para cálculo de atividade de sulfato de potássio, mas no contexto de crescimento de cristais.

Nesse sentido, o presente trabalho busca expandir a literatura na aplicação do modelo de Pitzer ao estudo da dissolução de sulfato de potássio em solução aquosa.

### 3 MÉTODO

#### 3.1 ESTUDO DO CONTROLE DE TEMPERATURA

A manipulação da temperatura do meio no processo de cristalização se dá por intermédio de um banho termostático acoplado à camisa do vaso cristizador. Dessa forma, a temperatura do meio é a variável controlada, podendo existir um offset entre o valor desejado (set-point) e o valor real no processo. Para realizar um controle de qualidade, é desejável que o offset seja o menor possível, mas acima de tudo, é preciso conhecer o real comportamento da temperatura de processo quando uma rampa de aquecimento ou resfriamento for aplicada no set-point.

Para tanto, foram avaliadas as respostas na temperatura do meio para três rampas de aquecimento com taxas de  $+0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $+0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $+1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e para três rampas de resfriamento com taxas de  $-0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $-0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $-1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Na [Tabela 3.1](#), estão discriminados as temperaturas iniciais e finais, o intervalo de temperatura, o intervalo de tempo e a taxa adotada para as rampas avaliadas.

**Tabela 3.1 - Temperaturas iniciais e finais, variações de temperatura, intervalos de tempo e taxa de variação de temperatura para as rampas avaliadas**

Nº	T inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )	T final ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (min)	Taxa ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
1	10,0	13,0	3,0	30	+0,1
2	13,0	28,0	15,0	30	+0,5
3	20,0	65,0	45,0	45	+1,0
4	54,0	49,5	-4,5	45	-0,1
5	30,0	7,5	-22,5	45	-0,5
6	55,0	10,0	-45,0	45	-1,0

Fonte: elaboração própria.

Os valores de temperatura de processo e *set-point* foram coletados em tempo real através de comunicação serial do banho com o computador por intermédio de uma aplicação de LabView®. Os dados foram analisados no Microsoft Excel®.

## 3.2 MODELO DE INFERÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO

### 3.2.1 Aparato experimental e condições utilizadas

Foi elaborado um modelo de inferência da concentração de sulfato de potássio em função de medidas de temperatura e condutividade do meio para soluções subsaturadas, saturadas (sem sólido presente) e supersaturadas. Esse modelo foi construído com o objetivo de calcular a concentração do sal dissociado em solução ao longo de um processo de cristalização em que a temperatura do meio é alterada por meio do banho termostático acoplado à camisa do vaso. Condições super-, sub- e saturadas foram estudadas visto que as três podem ocorrer durante um processo de cristalização.

Para cada medição, adicionou-se 500 ml de água destilada ao vaso e, em seguida, adicionou-se a massa de sal ao vaso por meio de funil de sólidos. Então, definiu-se a velocidade de rotação do agitador para 500 rpm e aqueceu-se o meio à 60 °C, condição que foi mantida por uma hora para garantir a completa solubilização do sal.

Para os experimentos de subsaturação e saturação, a temperatura foi reduzida de 60 °C para o valor adequado de medição realizando-se uma variação do tipo degrau no set-point do banho termostático. Para os experimentos de supersaturação, a temperatura foi reduzida de 60 °C para o valor adequado realizando-se uma rampa de resfriamento com taxa de -1,0 °C/min para evitar cristalização causada por alteração brusca na temperatura.

Em todos os experimentos, a temperatura foi mantida por 40 minutos no valor final desejado para garantir a estabilidade do sistema e, então, a condutividade foi medida.

Na Tabela 3.2 estão dispostos os valores de temperatura e concentração usados, bem como a saturação  $S = C/C^*$ , na qual  $C$  é a concentração de sulfato de potássio em solução medida em g/mL e  $C^*$  é a concentração no equilíbrio de saturação para a dada temperatura. As concentrações foram calculadas como uma razão entre massa de sal por volume de água destilada adicionada e não por volume de solução, isso foi feito para não considerar os efeitos da interação entre o sal e a água, que afetam o volume da mistura final.

**Tabela 3.2 - Condições de temperatura, pressão e saturação dos experimentos**

T (°C)	<i>c</i> (g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L H <sub>2</sub> O)	<i>S</i>	T (°C)	<i>c</i> (g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L H <sub>2</sub> O)	<i>S</i>
10.00	92.4492	1.0000	30.00	129.6955	0.8587
10.00	101.7035	1.1001	30.00	133.6379	1.0000
10.00	110.9383	1.2000	30.00	142.6651	1.0304
20.00	92.4486	0.8301	30.00	155.6346	1.1000
20.00	92.4492	0.8301	40.00	92.4486	1.2000
20.00	101.7035	0.9132	40.00	101.6934	0.6270
20.00	110.9383	0.9962	40.00	111.3640	0.6897
20.00	111.3649	1.0000	40.00	111.3682	0.7553
20.00	111.3682	1.0000	40.00	129.6955	0.7553
20.00	122.5174	1.1001	40.00	133.6379	0.8796
20.00	133.6379	1.2000	40.00	147.4404	0.9064
30.00	92.4482	0.5684	40.00	155.6346	1.0000
30.00	101.7035	0.7128	40.00	162.1844	1.0556
30.00	111.3649	0.7842	40.00	176.9284	1.1000

Fonte: Elaboração própria.

### 3.2.2 Proposição de modelos e cálculo de coeficientes

O Modelo C-I de concentração proposto neste trabalho tem a Equação 3.1 como base, em que  $\kappa$  é a condutividade medida em mS/cm,  $T$  é a temperatura medida em °C,  $C$  é a concentração calculada em gramas de sulfato de potássio por litro de água.

$$C(\kappa, T) = \theta_0 + \theta_1 \frac{\ln(\kappa)}{T + 273,15} + \theta_2 \left( \frac{\ln(\kappa)}{T + 273,15} \right)^2 \quad (3.1)$$

Os parâmetros  $\theta_0$ ,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  foram estimados pelo programa Microsoft Excel® via regressão linear, utilizando a ferramenta de linha de tendência, afinal as variáveis temperatura e condutividade foram agrupadas em um único termo.

Um segundo modelo (Modelo C-II) também foi ajustado, com a Equação 3.2 como base.

$$C(\kappa, T) = \theta_0 + \theta_1 T + \theta_2 \kappa + \theta_3 T \kappa + \theta_4 T^2 + \theta_5 \kappa^2 \quad (3.2)$$

Para a obtenção dos parâmetros desse modelo, foi utilizada uma regressão linear usando a ferramenta de *solver* do Excel® dado que as variáveis condutividade e temperatura estão separadas no modelo, inviabilizando o uso da ferramenta de linha de tendência. O *solver* teve como objetivo minimizar o erro quadrático acumulado, definido como:

$$E^2(\theta) = \sum (y_i - \hat{y}_i(\theta))^2 \quad (3.3)$$

em que,  $y_i$  é o valor de uma medição experimental e  $\hat{y}_i$  é o valor calculado correspondente pelo modelo.

Para comparação entre os modelos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi empregado. Esse coeficiente foi calculado como:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.4)$$

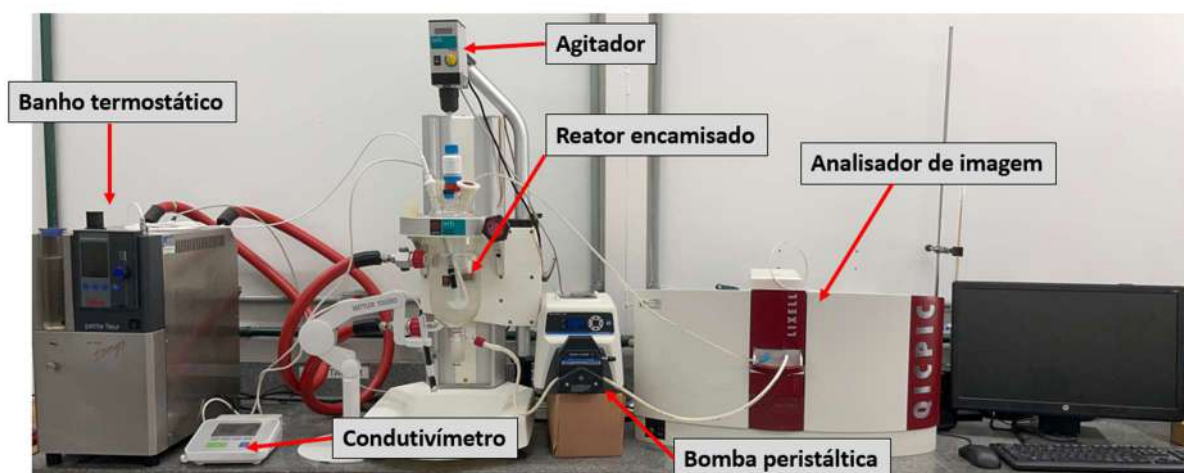
em que,  $\bar{y}$  é a média dos dados experimentais.

### 3.3 EXPRESSÃO PARA TAXA DE DISSOLUÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO DE POTÁSSIO

#### 3.3.1 Aparato experimental e condições utilizadas

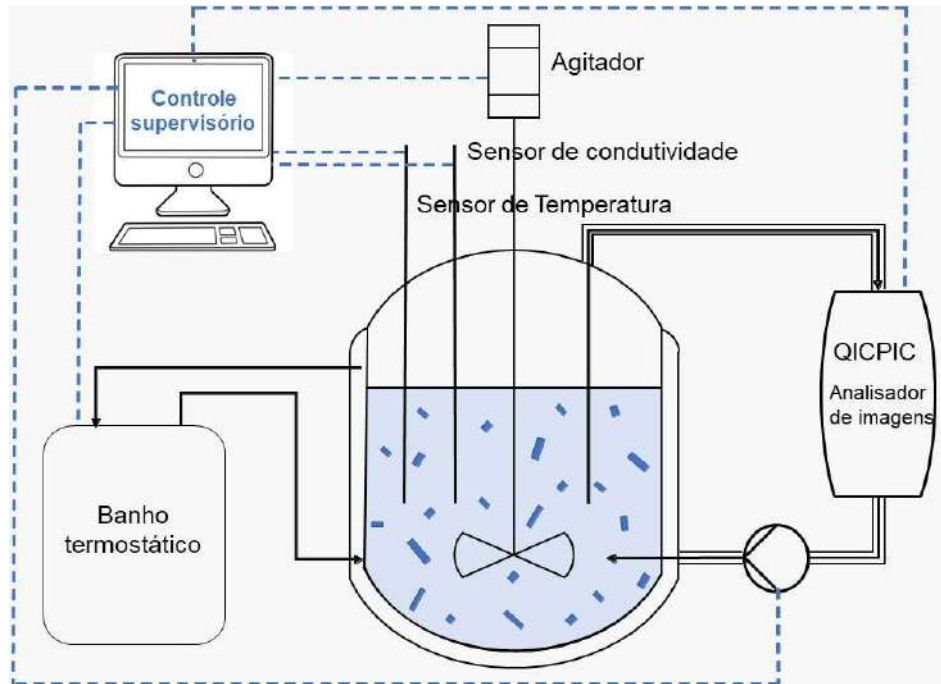
Os dados experimentais utilizados nesse trabalho foram os mesmos usados na tese de Moraes (2023). As bateladas experimentais foram realizadas no LABCADS/UFRJ no equipamento apresentado na [Figura 3.1](#) e representado pelo esquema da [Figura 3.2](#).

**Figura 3.1 - Aparato experimental para realização das bateladas**



Fonte: Arquivo pessoal

**Figura 3.2 - Esquema do aparato experimental e fluxo de dados coletados**



Adaptado de DE MORAES et al (2023)

O conjunto experimental apresenta três bateladas para o sulfato de potássio, partindo de temperaturas iniciais diferentes. No primeiro experimento, a temperatura do processo é mantida em 25 °C, no segundo em 45 °C e, no terceiro, em 35 °C. Para os experimentos 4 e 5, foi utilizada novamente as temperaturas de 25 °C e 35 °C, respectivamente, porém alterando o nível de supersaturação inicial, conforme a [Tabela 3.3](#). O conjunto de dados experimentais coletados foram as medições dos momentos ( $\mu_0, \mu_1, \mu_2$  e  $\mu_3$ ), e a concentração do soluto em gramas por mililitro de solução ( $C$ ).

**Tabela 3.3 – Matriz de experimentos**

Temperatura (°C)	$C_0/C^* = 0,85$	$C_0/C^* = 0,90$	$C_0/C^* = 0,95$
25	Experimento 1		Experimento 4
35		Experimento 3	
45	Experimento 2		Experimento 5

Fonte: Elaboração própria

**Tabela 3.4 - Condições iniciais.**

Experimento	$C_0$	$m_0$
1	0,1024	0,5894
2	0,1326	0,7685
3	0,1247	0,7200
4	0,1145	0,6591
5	0,1482	0,8589

Fonte: Elaboração própria

Os experimentos de dissolução para sulfato de potássio em água destilada foram realizados em um vaso encamisado de 1 litro (Syrris®), com um agitador de duas lâminas (Orb®) operando a uma taxa de 400 rpm. Uma bomba peristáltica (MasterFlex L/S) foi acoplada ao vaso para fornecer amostragem adequada e condução da suspensão através do equipamento analisador de imagem (QICPIC-LIXELL Sympatec®) a uma taxa de fluxo de 140 cm<sup>3</sup>/min. Este *loop* de amostragem externo foi feito online durante os experimentos. O analisador de imagem obtém continuamente imagens da suspensão da amostra em uma frequência de 100 frames por segundo. A cada aproximadamente 1 minuto (tempo de amostragem), os dados foram adquiridos. O software WINDOX Sympatec® permite o monitoramento em tempo real da fase sólida adquirindo variáveis de tamanho dos cristais. Assim, as imagens de todos os cristais foram usadas para se obter os momentos das distribuições. As medições de temperatura foram feitas usando um termopar em contato com a solução, sendo o termorregulador (banho termostático, Huber® Petite Fleur) conectado à camisa de resfriamento do vaso para o controle de temperatura.

### 3.3.2 Resolução da EBP pelo método dos momentos

Para resolução da equação de balanço populacional, foi aplicado o método dos momentos de distribuição de tamanho de partículas. Dessa forma, a resolução das equações retorna os valores dos momentos em vez da distribuição. Dado que os momentos estão intimamente relacionados ao comprimento, à área superficial e ao volume das partículas, obtê-los é suficiente para diversas aplicações, incluindo o controle da forma de cristais durante cristalização por resfriamento. Para aplicar o método dos momentos, algumas premissas são adotadas (ANDRADE, 1974):

- Mistura perfeita. Concentração, temperatura e distribuição dos tamanhos das partículas são uniformes em todo o volume de controle para cada instante de tempo;

- As taxas de surgimento e desaparecimento de partículas proporcionadas por fenômenos de quebra e dissolução completa de cristais são presumidas desprezíveis; e
- Todos os cristais possuem a mesma forma ou hábito cristalino.

A terceira hipótese permite definir  $L$  como o comprimento característico dos cristais, ou seja, a menor dimensão de peneira que o cristal atravessa sem ser retido.

Retomando a equação de balanço populacional (Equação 2.26), aplicando as considerações mencionadas e considerando um sistema fechado – sem correntes de entrada ou saída – a equação pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \frac{\partial [D\bar{n}]}{\partial L} = 0 \quad (3.5)$$

Multiplicando todos os termos por  $L^j$  e integrando em função de  $L$ , a equação toma a forma:

$$\int_0^{\infty} \left[ \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \frac{\partial (D\bar{n})}{\partial L} \right] L^j dL = 0 \quad (3.6)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} L^j dL + \int_0^{\infty} \frac{\partial (D\bar{n})}{\partial L} L^j dL = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\infty} \bar{n} L^j dL + \int_0^{\infty} \frac{\partial (D\bar{n})}{\partial L} L^j dL = 0 \quad (3.8)$$

Substituindo a definição do momento de ordem  $j$  ( $\mu_j = \int_0^{\infty} \bar{n} L^j dL$ ) na Equação 3.8 e resolvendo o segundo termo via integração por partes ( $u = L^j; v = \partial(D\bar{n})/\partial L$ ), ficamos com:

$$\frac{d\mu_j}{dt} = jD\mu_{j-1} \quad (3.9)$$

A partir da Equação 3.9, as equações para os momentos de ordem 0 a 3:



$$\frac{d\mu_0}{dt} = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = D\mu_0 \quad (3.11)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2D\mu_1 \quad (3.12)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3D\mu_2 \quad (3.13)$$

O balanço de massa também deve ser considerado, dado que a taxa de dissolução depende da quantidade de íons em solução. Retomando a Equação 2.42 e dividindo todos os termos pelo volume  $V$ :

$$\frac{1}{V} \frac{d\bar{m}_A}{dt} = -3\rho_c k_V \int_0^\infty L^2 D \bar{n}(L, t) dL = 0 \quad (3.14)$$

Como o sistema é considerado a volume constante e tomando a definição de concentração mássica como  $C_A = \bar{m}_A/V$ , a Equação 3.13 se torna:

$$\frac{dC_A}{dt} = -3\rho_c k_V \int_0^\infty D \bar{n} L^2 dL \quad (3.15)$$

Considerando que a taxa de dissolução independe do tamanho das partículas:

$$\frac{dC_A}{dt} = -3\rho_c k_V D \int_0^\infty \bar{n} L^2 dL \quad (3.16)$$

Substituindo a definição do momento de segunda ordem, obtém-se uma expressão final.

$$\frac{dC_A}{dt} = -3\rho_c k_V D \mu_2 \quad (3.17)$$

Unindo as equações diferenciais dos momentos com a de concentração, o modelo dinâmico de dissolução está completo.

### 3.3.3 Modelo de dissolução dos cristais

A expressão para cálculo da taxa de dissolução dos cristais de sulfato de potássio foi definida com base no modelo da equação de balanço populacional (EBP), o que é uma

abordagem bem estabelecida para sistemas particulados. A EBP é uma lei de conservação utilizada quando se quer levar em conta a densidade de partículas em um sistema e já possui aplicação verificada no campo da cristalização (QAMAR, 2007). A EBP é uma lei generalista que pode ser combinada com mecanismos modificadores da distribuição de partículas como crescimento, dissolução, nucleação, etc.

Para esse trabalho, apenas o mecanismo de dissolução foi considerado e a EBP pode ser escrita como a Equação 3.5. Essa equação é válida para  $L \in ]L_{min}, +\infty[$ , onde  $L_{min}$  é o comprimento limite mínimo de uma partícula estável, ou seja, quando uma partícula atinge esse tamanho na dissolução, ela deixa de ser considerada no sistema. Nesse trabalho, foi suposto que o número de partículas é mantido constante ao longo do experimento, dado que  $\partial\mu_0/\partial t = 0$ .

Também se fez a suposição de que a dissolução de cristais de sulfato de potássio segue a teoria de reação-difusão (MULLIN, 2001), na qual uma reação ocorre na superfície de uma partícula, seguida da difusão dos produtos para a fase homogênea onde a partícula está imersa. Nesse contexto, a reação é a dissociação de  $K_2SO_4$  gerando os íons  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$ , que difundem para a solução aquosa. A abordagem utilizada nesse trabalho considera a taxa de dissolução como uma função que engloba ambos os processos de reação e difusão e a expressão matemática escolhida para descrever essa função está apresentada na Equação 3.18.

$$D = k_d(T) \cdot f(\Delta\bar{G}) \cdot \prod_i a_i^{\zeta_i} \quad (3.18)$$

O último termo  $(\prod_i a_i^{\zeta_i})$  representa a influência de co-solventes. Uma vez que o sistema considerado nesse trabalho utiliza apenas um solvente, esse termo é considerado igual à unidade e a taxa de dissolução é reescrita como:

$$D = k_d(T) \cdot f(\Delta\bar{G}) \quad (3.19)$$

A taxa de dissolução depende de temperatura, solvente e condição de sub-saturação (logo da concentração). A dependência com temperatura está principalmente representada no parâmetro  $k_d$ , mas também impacta os demais termos. O parâmetro  $k_d$  é determinado de acordo com uma equação de Arrhenius:

$$k_d(T) = k_{d,0} \cdot \exp\left[-\frac{Ea}{RT}\right] \quad (3.20)$$

Nessa equação,  $k_{d,0}$  é a constante pré-exponencial e  $Ea$  é energia de ativação da reação.

O termo  $f(\Delta\bar{G})$  representa a dependência de  $D$  com a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta\bar{G}$ ) associada à reação de dissolução, que é considerada igual a zero no equilíbrio, o que garante que a cinética considerada está de acordo com as condições limitantes da termodinâmica. Um valor positivo de  $\Delta\bar{G}$  indica supersaturação e um valor negativo subsaturação da solução com respeito ao sal considerado. No caso de soluções aquosas,  $\Delta\bar{G}$  pode ser definida como (LASAGA, 1998):

$$\Delta\bar{G} = RT \cdot \ln \left[ \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{K_{eq}} \right] \quad (3.21)$$

em que  $a_i$  é a atividade da espécie  $i$  em solução,  $v_i$  é o coeficiente estequiométrico de dissociação dessa espécie e  $K_{eq}$  é o produto de solubilidade ou constante de equilíbrio da dissociação, expressa como:

$$K_{eq} = \prod_i (a_i^*)^{v_i} \quad (3.22)$$

em que onde  $a_i^*$  é a atividade da espécie  $i$  na condição de equilíbrio de solubilidade, ou saturação. Utilizando  $S$  para representar o grau de saturação do meio, pode-se reescrever  $\Delta\bar{G}$ :

$$\Delta\bar{G} = RT \cdot \ln S, \quad S = \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{K_{eq}} \quad (3.23)$$

Definir uma expressão para  $f(\Delta\bar{G})$  não é trivial. Nesse trabalho, 3 expressões foram propostas e avaliadas de acordo com adequação com os dados experimentais.

$$f(\Delta\bar{G}) = - \left[ 1 - \exp \left[ \frac{\lambda \Delta\bar{G}}{RT} \right] \right] \quad (3.24)$$

$$f(\Delta\bar{G}) = - \left[ 1 - \exp \left[ \frac{\Delta\bar{G}}{RT} \right] \right]^\lambda \quad (3.25)$$

$$f(\Delta\bar{G}) = - \exp \left[ \frac{\Delta\bar{G}}{RT} \right] \quad (3.26)$$

A primeira expressão (Equação 3.25), retirada dos trabalhos de Aagaard e Hegelson (1982) e de Lasaga (1981), é baseada na teoria de estado transiente e inclui o fator de correção  $\lambda$  para reações não elementares. A segunda expressão (Equação 3.25) é uma variação da primeira, alterando a posição do fator  $\lambda$ . A terceira expressão (Equação 3.26) é uma versão simplificada e sem o fator  $\lambda$ , proposta a fim de testar a necessidade desse fator e o efeito da nova formulação.

Substituindo a definição de  $\Delta\bar{G}$  e as expressões de  $f(\Delta\bar{G})$  na Equação 3.19, obtemos os três Modelos (I, II e III) a serem testados para a taxa de dissolução,  $D(t)$ :

$$D = -k_d \cdot [1 - S^\lambda] \quad (3.27)$$

$$D = -k_d \cdot [1 - S]^\lambda \quad (3.28)$$

$$D = -k_d \cdot S \quad (3.29)$$

Para calcular a taxa de dissolução é necessário primeiro calcular a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) e as atividades ( $a_i$ ), além de conhecer os valores dos parâmetros  $Ea$ ,  $k_{d,0}$  e  $\lambda$ .

As atividades são calculadas utilizando o coeficiente de atividade de Pitzer, baseado nas molalidades dos íons em solução,  $m_{K^+}$  e  $m_{SO_4^{2-}}$ . Para cada mol de  $K_2SO_4$ , que dissocia, dois íons  $K^+$  e um íon  $SO_4^{2-}$  são liberados em solução ( $m_{K^+} = 2m_{SO_4^{2-}} = 2m_{K_2SO_4}$ ), logo o produto de atividades iônicas pode ser escrito como na Equação 3.30:

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = (a_{K^+})^2 \cdot a_{SO_4^{2-}} = (m_{K^+} \cdot \gamma_{K^+})^2 \cdot m_{SO_4^{2-}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \Rightarrow \quad (3.30)$$

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = 4 \cdot (m_{K_2SO_4})^3 \cdot (\gamma_{\pm})^3, \quad \gamma_{\pm} = ((\gamma_{K^+})^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}})^{1/3}$$

De forma análoga, a constante  $K_{eq}$  é calculada em função da molalidade de equilíbrio de sulfato de potássio e do coeficiente médio de atividade correspondente. Essa constante está associada à condição de equilíbrio, que depende da temperatura do meio.

$$K_{eq} = \prod_i (a_i^*)^{\nu_i} = 4 \cdot (m_{K_2SO_4}^*)^3 \cdot (\gamma_{\pm})^3 \quad (3.31)$$

A molalidade de saturação ( $m_{K_2SO_4}^*$ ) é calculada com base na Equação 3.32, avaliada com a temperatura ( $T$ ) em °C e válida no intervalo de 0 a 60 °C (CHENG et al., 2006).

$$\begin{aligned}
m_{K_2SO_4}^* = & 0,456471 + 5,12736 \cdot 10^{-3} T + 7,46818 \cdot 10^{-4} T^2 - \\
& 4,7938 \cdot 10^{-5} T^3 + 1,51276 \cdot 10^{-6} T^4 - 2,26422 \cdot 10^{-8} T^5 + \\
& 1,28022 \cdot 10^{-10} T^6
\end{aligned} \tag{3.32}$$

O coeficiente de atividade médio de atividade é calculado segundo o modelo de Pitzer, apresentado na revisão bibliográfica, utilizando os parâmetros calculados por Pitzer (1973 apud ZEMAITIS et al., 1986).

**Tabela 3.5 – Parâmetros de Pitzer utilizados**

Parâmetro	Valor
$\beta_0$	0,04995
$\beta_1$	0,77925
$C^\phi$	0

Fonte: (ZEMAITIS et al., 1986)

Os modelos propostos para  $D$  também foram avaliados com uma definição mais simples da saturação do meio, calculada como a simples razão entre molalidade de sal dissolvido e a molalidade de saturação, desconsiderando o cálculo de atividade. Essa versão de  $S$  também pode ser definida como a razão entre concentrações mássicas, dado que a conversão de molalidade para concentração mássica ( $C$ ) é a mesma para numerador e denominador.

$$S = \frac{m_{K_2SO_4}}{m_{K_2SO_4}^*} = \frac{C}{C^*} \tag{3.33}$$

### 3.3.4 Estimação dos parâmetros

#### 3.3.4.1 Função objetivo e parâmetros utilizados

Os parâmetros do modelo são estimados de modo minimizem os desvios quadráticos entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo. Supondo que os experimentos tenham sido realizados independentemente, que as variáveis independentes do modelo são isentas de erros e que apenas as variáveis dependentes apresentem flutuações experimentais segundo uma distribuição normal, a função objetivo escolhida foi a minimização do erro quadrático acumulado, definido na Equação 3.3.

$$Fobj(\theta) = \min E^2(\theta) = \min \sum_i (y_i - \hat{y}_i(\theta))^2 \quad (3.34)$$

Assim,  $\theta$  representa o vetor dos parâmetros;  $\hat{y}_i$  e  $y_i$  são os valores calculados e experimentais, respectivamente.

Considerando a otimização de modelos lineares, a região de confiança de valores dos parâmetros estimados possui a forma de um hiper elipsoide com os pontos ótimos localizados no centro. Para modelos não lineares, não existe essa garantia, dado que os parâmetros seguem uma distribuição normal, podendo obter regiões de confiança com diferentes formatos. Para a resolução de problemas não lineares, métodos com variáveis estocásticas, como o enxame de partículas (PSO), auxiliam na obtenção de informações estatísticas detalhadas do espaço paramétrico.

Os parâmetros escolhidos para estimação nesse trabalho foram: a constante pré-exponencial ( $k_{d,0}$ ), o fator de correção ( $\lambda$ ), a Energia de ativação ( $Ea$ ) e o fator de forma ( $k_V$ ).

#### 3.3.4.2 Cálculo de intervalos de confiança

Para obter os intervalos de confiança e as regiões de confiança dos parâmetros, a variação de medição deve ser conhecida. Presumiu-se que a variação residual fosse um estimador da variação da medição, definida como:

$$s_R^2 = \frac{Fobj(\hat{\theta})}{N - P} \quad (3.35)$$

em que  $\hat{\theta}$  é o vetor de parâmetros estimados,  $N$  é o número de dados experimentais e  $P$  o número de parâmetros (tamanho de  $\hat{\theta}$ ).

A matriz de covariância dos parâmetros é, então, dada por:

$$\mathbf{V}_\theta = s_R^2 (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \quad (3.36)$$

em que  $\mathbf{B}$  é a matriz de sensibilidade, com dimensões ( $N \times P$ ). A matriz  $\mathbf{B}$  é obtida como uma matriz de blocos composta por  $N_e$  matrizes  $\mathbf{B}^e$  de dimensão ( $K_e N_y \times P$ ).

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^1 \\ \mathbf{B}^2 \\ \vdots \\ \mathbf{B}^{N_e} \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

$$\mathbf{B}^e = \frac{\partial \mathbf{y}^e}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (3.38)$$

em que  $K_e$  é o número de instantes de tempo considerados em um experimento,  $N_e$  é o número de experimentos,  $N_y$  é o número de variáveis medidas,  $\mathbf{y}^e$  é o vetor que contém os dados experimentais de um experimento  $e$ .

Os intervalos de confiança aproximados de um parâmetro  $\theta_i$  foram determinados com o teste t de Student

$$\hat{\theta}_i - t_{\alpha/2, (N-P)} \sqrt{v_{ii}} < \theta_i < \hat{\theta}_i + t_{\alpha/2, (N-P)} \sqrt{v_{ii}} \quad (3.39)$$

utilizando  $\alpha = 0,05$ .

### 3.3.4.3 Normalização das variáveis

Os valores experimentais das variáveis foram normalizados antes de serem utilizadas nas rotinas de otimização. O motivo para a normalização é reduzir o efeito da magnitude das variáveis utilizadas durante a otimização. Essa prática é especialmente necessária quando a função objetivo empregada é a minimização do erro quadrático, dado que o erro de uma variável com valores naturalmente maiores que os das outras, tende a possuir maior impacto no somatório final. Essa discrepância acaba enviesando a estimação para dar mais relevância aos aspectos do problema relacionados à essa variável em detrimento dos demais.

A normalização para cada variável foi inspirada no trabalho de Moraes et al. (2023):

$$C^{norm} = \frac{C}{C_{ref}} \quad C_{ref} = 0,125 \text{ g/cm}^3 \quad (3.40)$$

$$\mu_1^{norm} = \frac{\ln[\mu_1 + 1]}{2} \quad (3.41)$$

$$\mu_2^{norm} = \frac{\ln[\mu_2 + 1]}{8} \quad (3.42)$$

$$\mu_3^{norm} = \frac{\ln[\mu_3 + 1]}{18} \quad (3.43)$$

### 3.3.4.4 Softwares e bibliotecas computacionais

Para resolver o sistema de equações diferenciais que define o modelo de dissolução, a rotina DASSL (SECCHI, 2007) foi empregada na sua versão para MATLAB®. Para a estimação dos parâmetros, também em MATLAB®, o algoritmo de Otimização por Enxame de Partículas (PSO) (KENNEDY; EBERHART, 1995) foi empregado em série com o método Nelder-Mead (método de Poliedro Flexível) (NELDER; MEAD, 1965). Os parâmetros ajustados do PSO foram: 15 gerações, população de 200, parâmetros de busca local e global iguais a 1,5 e fator inercial de 0,8. Em seguida, a solução foi refinada pelo algoritmo SELEST (SECCHI et al., 2006), que garante um problema de estimativa bem condicionado dos parâmetros identificáveis, selecionando os mais significativos e menos correlacionados.

Todos os gráficos da seção de resultados foram gerados no Microsoft Excel®.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

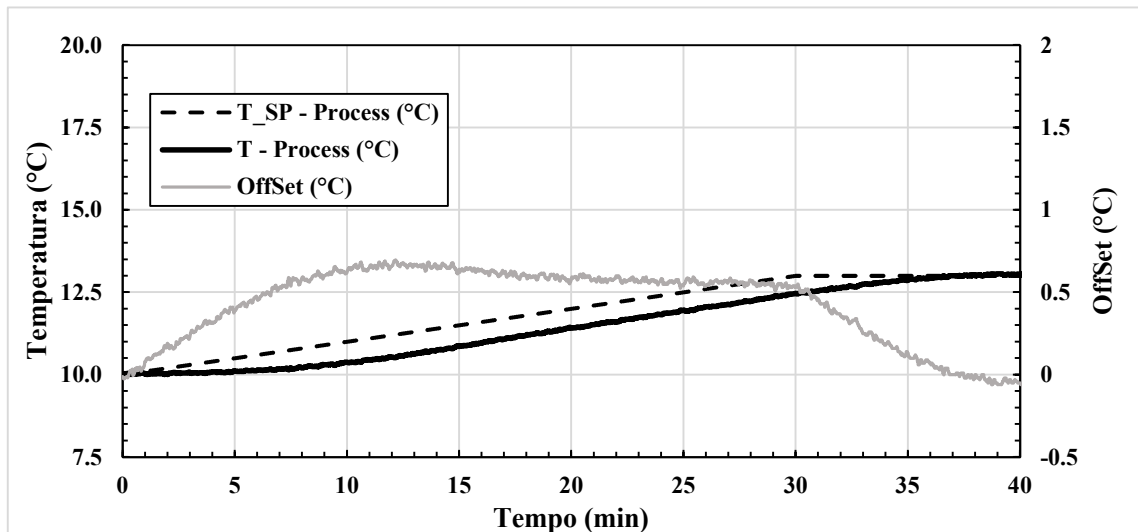
### 4.1 CONTROLE DE TEMPERATURA

Da [Figura 4.1](#) à [Figura 4.1](#) à **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, tem-se os gráficos de evolução da temperatura e do *offset* com o tempo para cada rampa avaliada.

Como esperado, as rampas com menor inclinação absoluta ( $\pm 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) são as que apresentam menor discrepância entre o valor desejado e o valor de processo, apresentando *offset* máximo entre 0,5 e 0,55  $^\circ\text{C}$  em valores absolutos. Para as rampas de inclinação intermediária ( $\pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), o valor absoluto do *offset* máximo ficou entre 3,0 e 2,5  $^\circ\text{C}$ . Por fim, para as rampas de maior inclinação analisada ( $\pm 1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ ), o *offset* máximo ficou entre 5,0 e 5,5  $^\circ\text{C}$ .

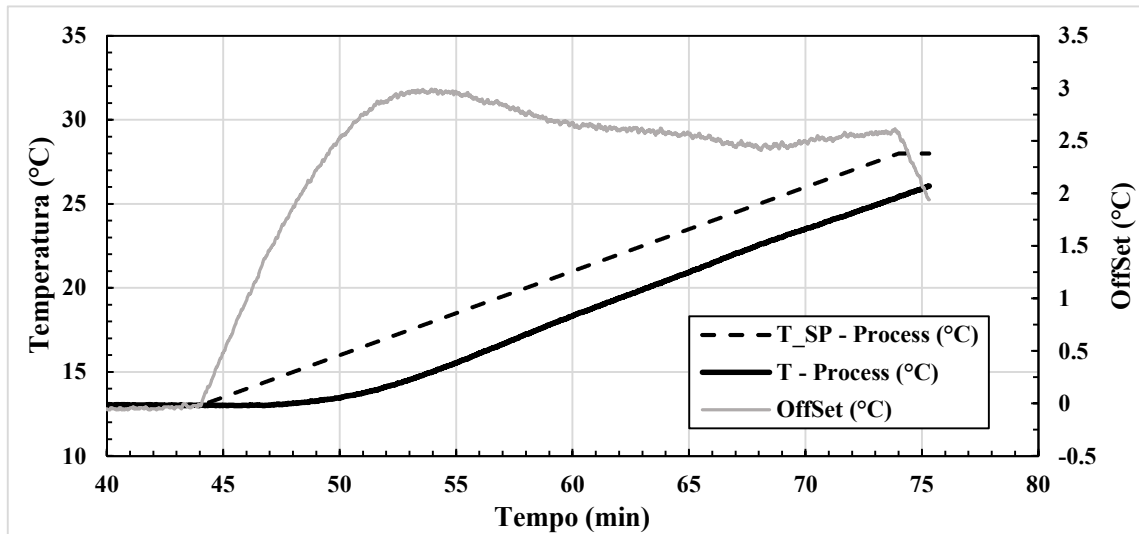
Esses resultados sugerem uma correlação entre o valor do *offset* máximo e taxa de aquecimento/resfriamento, em que o valor do *offset* máximo atingido seria cinco vezes o valor da taxa de aquecimento/resfriamento, ou seja  $\text{offset máx}(^\circ\text{C}) = 5 \text{ min} \cdot \text{taxa } (^\circ\text{C}/\text{min})$ .

**Figura 4.1 - Evolução da temperatura de processo e do offset com o tempo para rampa com taxa de  $+0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



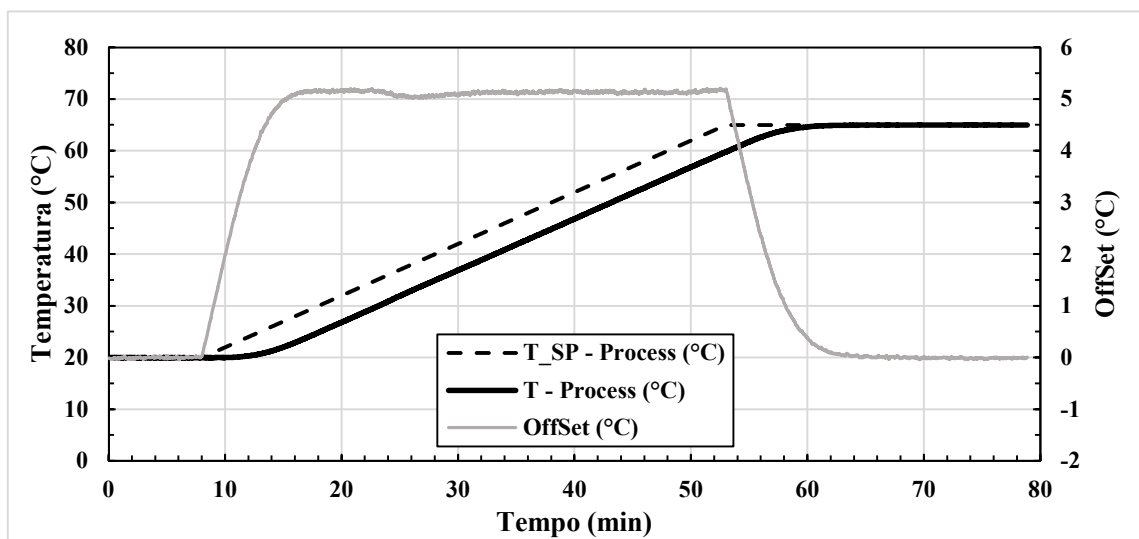
Fonte: Elaboração própria

**Figura 4.2- Evolução da temperatura de processo e do offset com o tempo para rampa com taxa de +0,5 °C/min**



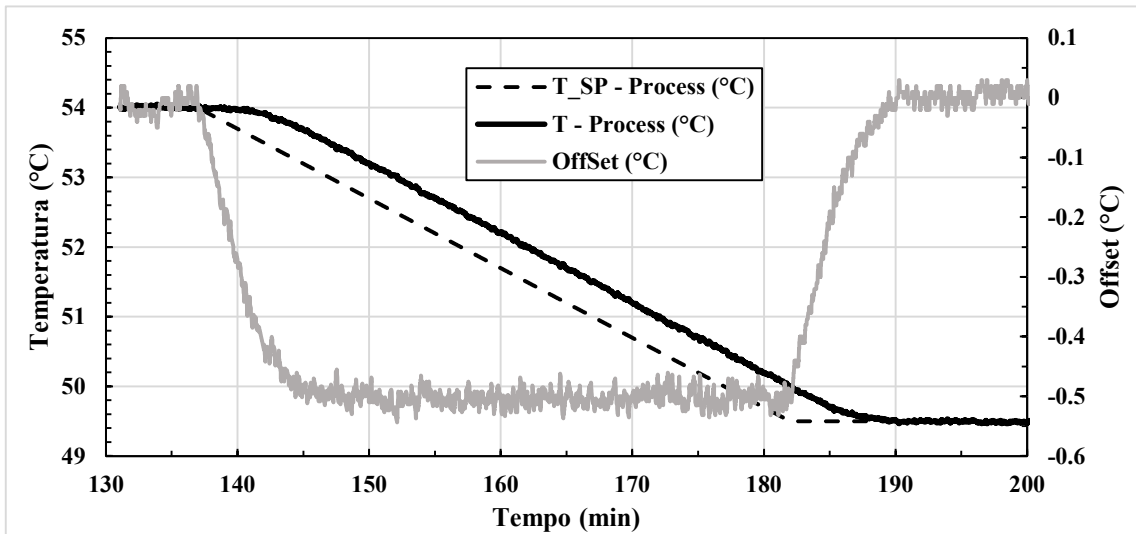
Fonte: Elaboração própria

**Figura 4.3 - Evolução da temperatura de processo e do offset com o tempo para rampa com taxa de +1,0 °C/min**



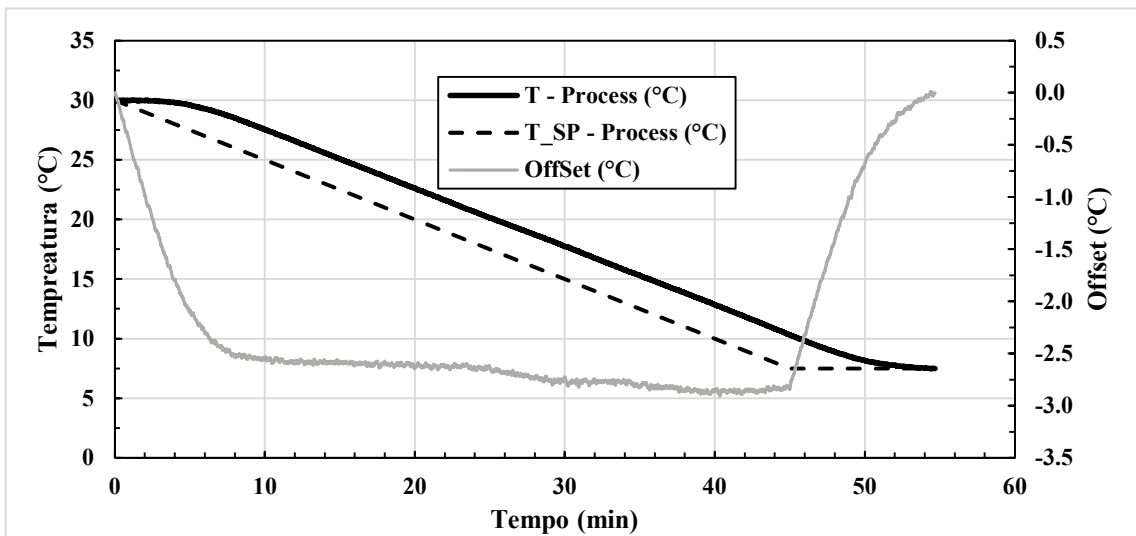
Fonte: Elaboração própria

**Figura 4.4 - Evolução da temperatura de processo e do offset com o tempo para rampa com taxa de  $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$**



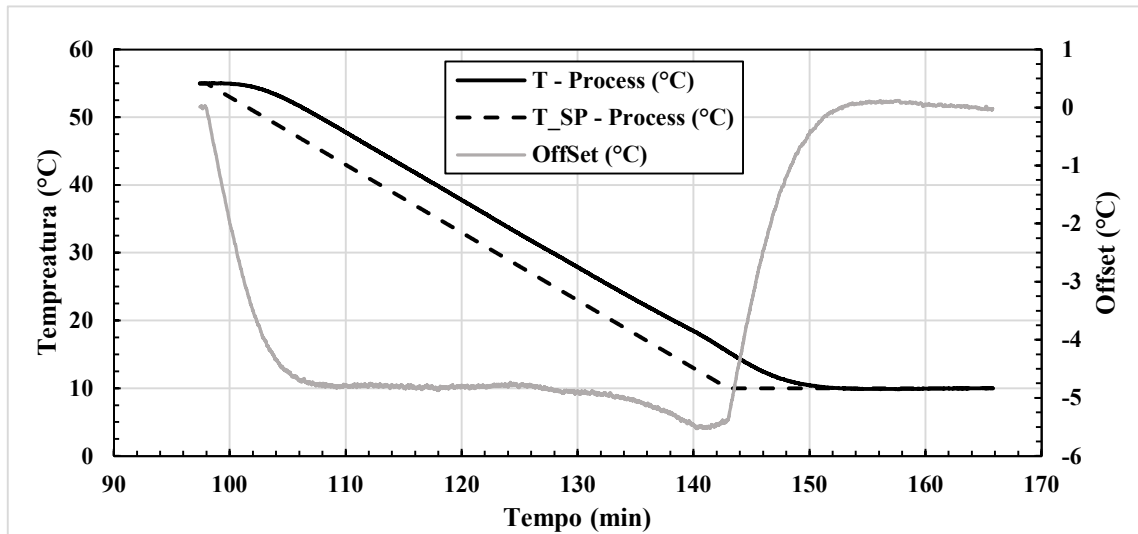
Fonte: Elaboração própria

**Figura 4.5 - Evolução da temperatura de processo e do offset com o tempo para rampa com taxa de  $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$**



Fonte: Elaboração própria

**Figura 4.6 - Evolução da temperatura de processo e do offset com o tempo para rampa com taxa de  $-1,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$**



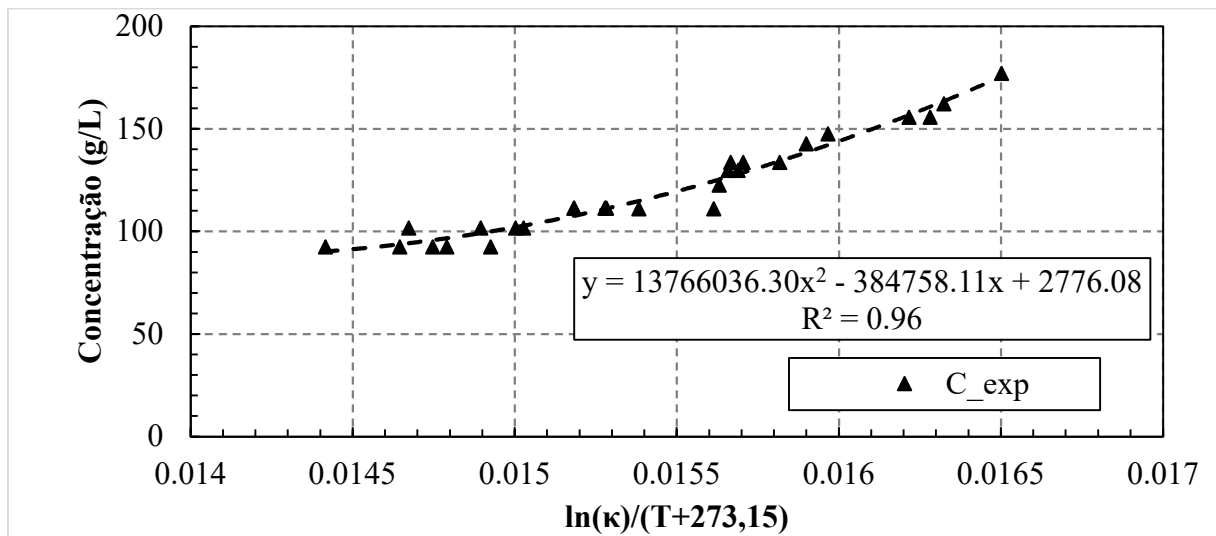
Fonte: Elaboração própria

Em todos os casos, observa-se que o *set-point* de temperatura foi atingido, dada a característica integradora do controlador PID utilizado no banho termostático. Também é observado um atraso de tempo de cerca de cinco minutos na resposta do controlador, que é atribuído às dinâmicas do banho termostático e do vaso do cristalizador.

#### 4.2 MODELO DE INFERÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO

Na [Figura 4.7](#), estão dispostos os dados experimentais de concentração de sulfato de potássio em água e a linha de tendência gerada pelo programa Microsoft Excel, representando os valores de concentração calculados para o Modelo C-I. O eixo vertical contém os valores de concentração em  $\text{g}/\text{cm}^3$  e o horizontal os valores para a variável agrupada  $\ln\left(\frac{\kappa}{T+273,15}\right)$ , sendo  $\kappa$  a condutividade em  $\text{mS}/\text{cm}$  e  $T$  a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 4.7 - Valores experimentais de concentração em função de  $\ln(\kappa)/(T+273,15)$  e linha de tendência polinomial de segundo grau.**



Fonte: Elaboração própria

Os parâmetros ótimos encontrados foram:

$$\theta_0 = 2776,08 \text{ g/L}$$

$$\theta_1 = -384758,11 \text{ g} \cdot \text{K/L}$$

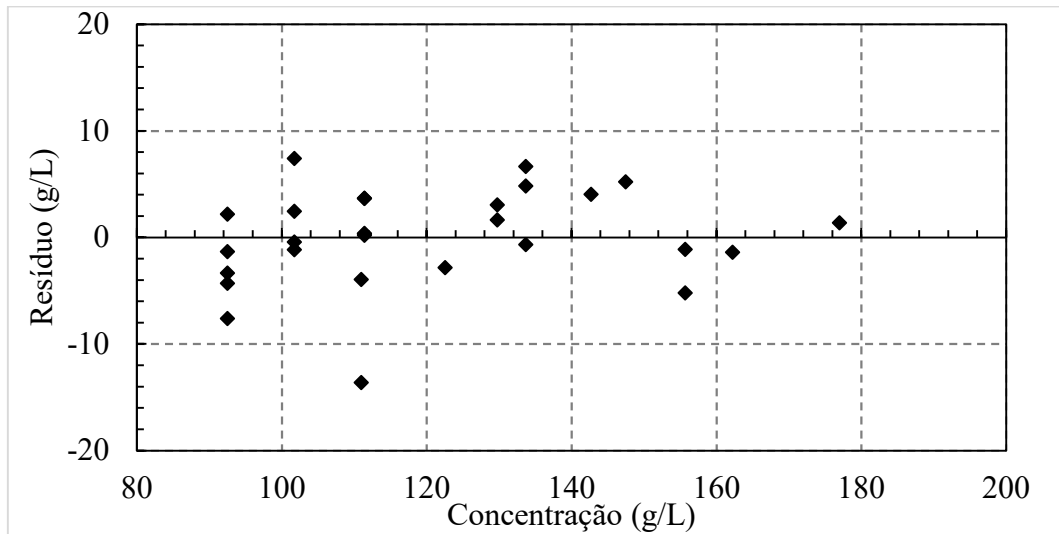
$$\theta_2 = 13766036,30 \text{ g} \cdot \text{K}^2/\text{L}$$

Substituindo os parâmetros na Equação 3.1, Modelo C-I toma a forma seguinte:

$$C(\kappa, T) = 2776,08 - 384758,11 \frac{\ln(\kappa)}{T + 273,15} + 13766036,30 \left( \frac{\ln(\kappa)}{T + 273,15} \right)^2 \quad (4.1)$$

Pode-se observar, na [Figura 4.7](#), que as concentrações calculadas por esse modelo estão próximas aos dados experimentais. Os resíduos entre o valor medido e o valor calculado estão bem distribuídos em torno do zero ([Figura 4.8](#)), que é indicativo de um bom modelo, também corroborado pelo coeficiente de discriminação de 0,96.

**Figura 4.8 - Distribuição de resíduos entre os valores experimentais de concentração e os valores calculados para o primeiro modelo.**



Fonte: Elaboração própria

A [Figura 4.9](#) apresenta os dados experimentais e calculados pelo Modelo C-II. No eixo horizontal estão os valores de condutividade em mS/cm e no vertical os valores de concentração em g/cm<sup>3</sup>. Os dados foram apresentados em isotermas, que representam cortes da superfície do modelo.

Para o Modelo C-II, os parâmetros calculados foram:

$$\theta_0 = 88,7956 \text{ g/L}$$

$$\theta_1 = -1,5842 \text{ g/(L} \cdot \text{K)}$$

$$\theta_2 = 0,2544 \text{ g/L} \cdot \text{cm/mS}$$

$$\theta_3 = 0,0145 \text{ g/L} \cdot \text{cm/(K} \cdot \text{mS)}$$

$$\theta_4 = 0 \text{ g/(L} \cdot \text{K}^2)$$

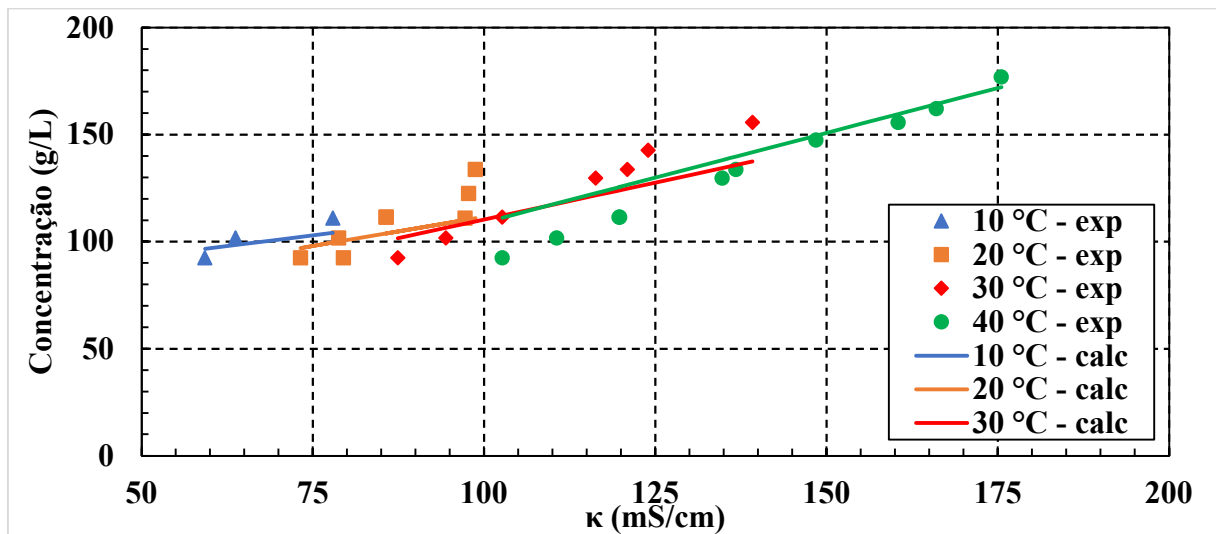
$$\theta_5 = 9,984 \times 10^{-6} \text{ g/L} \cdot (\text{cm/mS})^2$$

Substituindo na Equação 3.2:

$$C(\kappa, T) = 88,7956 - 1,5842 T + 0,2544 \kappa + 0,0145 T \kappa + 9,984 \cdot 10^{-6} \kappa^2 \quad (4.2)$$

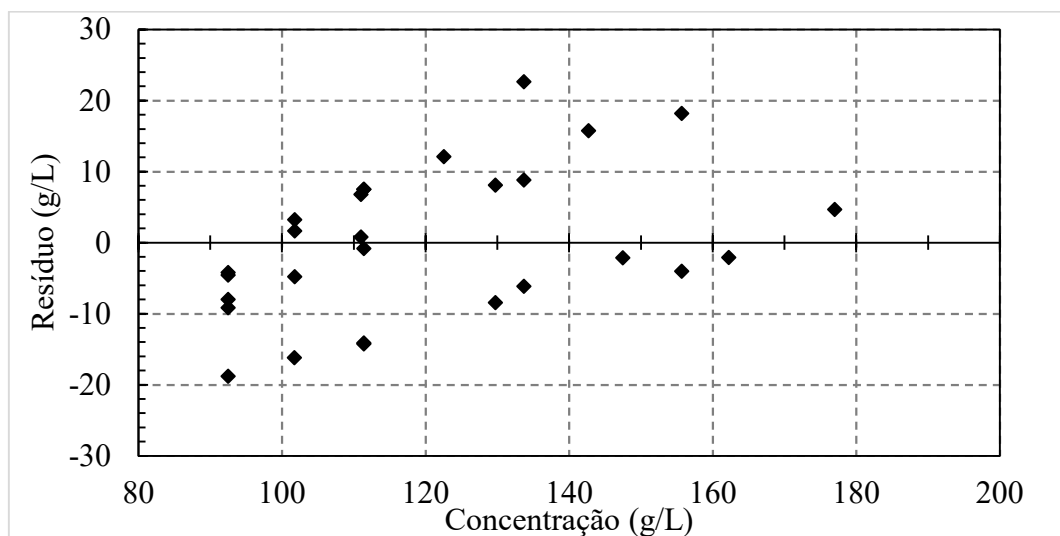
Esse modelo apresenta coeficiente de discriminação de 0,81, ou seja, se mostrou inferior ao Modelo C-I, apesar de contar com mais parâmetros. Além do valor de  $R^2$ , a [Figura 4.9](#) também deixa evidente que o modelo não é adequado, dada a distância dos pontos experimentais das isotermas do Modelo C-II.

**Figura 4.9 - Isotermas e valores experimentais de concentração em função de condutividade.**



Fonte: Elaboração própria

**Figura 4.10 - Distribuição de resíduos entre os valores experimentais de concentração e os valores calculados para o segundo modelo.**



Fonte: Elaboração própria

Avaliando os modelos propostos com base em seus gráficos de comparação entre dados experimentais e calculados, vê-se que, no primeiro, a maior parte dos pontos experimentais está próxima da linha, mas claramente alguns ficaram distantes. Já no segundo modelo, observa-se alguns pontos próximos às isotermas correspondentes, mas a quantidade de destoantes e as distâncias às isotermas são muito expressivas; os pontos parecem se alinhar a isotermas pertencentes a uma superfície de topologia diferente, com maior curvatura, o que indica que a

abordagem bi-linear adotada é inadequada. O segundo modelo é consideravelmente inferior ao primeiro.

As distribuições de resíduos referente à cada modelo corroboram com essa análise. Nota-se que os resíduos ficaram entre 10 e -10 para o primeiro, com apenas um valor fora dessa faixa; enquanto para o segundo modelo, os resíduos ficaram entre 20 e -20, com um valor fora da faixa. Não bastando essa discrepância de magnitude, também é notável que a distribuição de resíduos para o primeiro modelo é homogênea em torno do zero para todos os valores de concentração, enquanto para o segundo observa-se uma tendência linear clara de aumento do valor do resíduo com o valor da concentração.

O comportamento do segundo modelo indica um claro viés, reforçando que sua formulação não está adequada. A presença de valores destoantes em ambos os modelos indica a necessidade de repetir os experimentos com maior discrepância para confirmá-los ou corrigi-los e, se necessário, modificar o(s) modelo(s), principalmente para o segundo modelo.

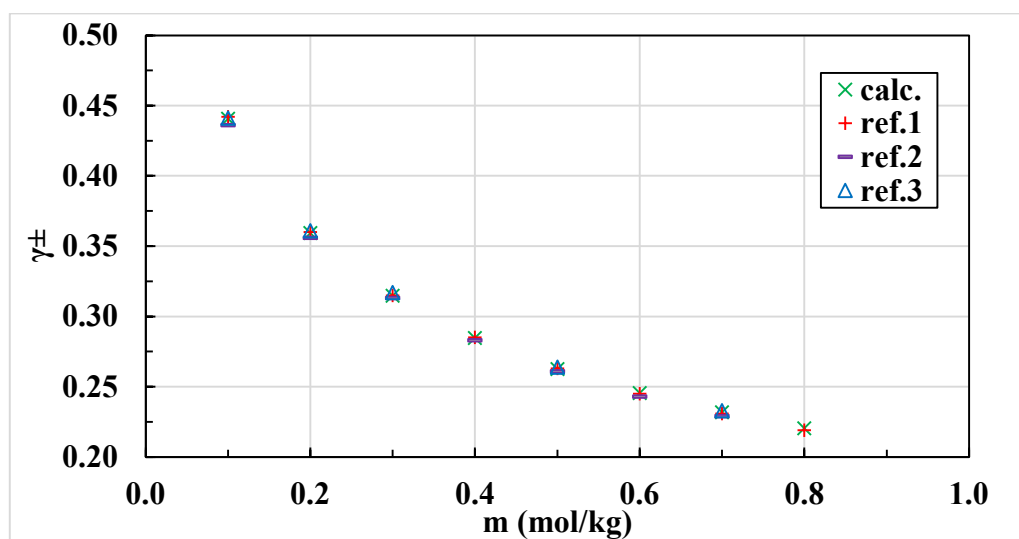
### 4.3 MODELO DE DISSOLUÇÃO

#### 4.3.1 Coeficientes de atividade pelo modelo de Pitzer

Na [Figura 4.11](#) ~~Figura 4.11~~ e [Tabela 4.1](#) ~~Tabela 4.1~~, estão apresentados os valores de coeficiente médio de atividade calculados a 298.15 K com o modelo de Pitzer e os valores de referência para algumas molalidades, encontrados na literatura para o mesmo sistema estudado



**Figura 4.11 - Valores de coeficiente de atividade a 298.15 K em função da molalidade calculados pelo modelo de Pitzer e valores de referência na literatura.**



Fonte: Valores calc.: elaboração própria; Valores de referência 1: Guendouzi (2003); 2: Robinson e Stokes (2002); e 3: Harned e Owen (1958).

**Tabela 4.1 - Valores de coeficiente de atividade a 298.15 K em função da molalidade calculados pelo modelo de Pitzer e valores de referência na literatura.**

m	calc.	ref.1	ref.2	ref.3
0.1	0.441	0.442	0.436	0.441
0.2	0.359	0.360	0.356	0.361
0.3	0.315	0.315	0.313	0.317
0.4	0.285	0.285	0.283	—
0.5	0.263	0.263	0.261	0.264
0.6	0.245	0.245	0.243	—
0.7	0.232	0.231	0.229	0.233
0.8	0.220	0.219	—	—

Fonte: Valores calc.: elaboração própria; Valores de referência 1: Guendouzi (2003); 2: Robinson e Stokes (2002); e 3: Harned e Owen (1958)

Analisando a [Tabela 4.1](#) e a [Figura 4.11](#), observa-se que os valores calculados pelo método implementado nesse trabalho estão muito próximos dos valores da literatura, portanto, pode-se afirmar que esse método é capaz de calcular os coeficientes médios de atividade corretamente e está adequado para ser utilizado na estimação de parâmetros.

### 4.3.2 Parâmetros estimados e análise comparativa das expressões propostas

Na Tabela 4.2, estão apresentados os parâmetros estimados para as 3 expressões de taxa de dissolução. A numeração corresponde aos Modelos propostos na seção de métodos. O asterisco sinaliza que os parâmetros foram estimados com as expressões análogas, em que  $S$  é calculada em função da concentração em vez de atividade. Da [Figura 4.12](#) à [Figura 4.15](#), estão apresentados os dados experimentais e calculados por meio do modelo de dissolução empregando os diferentes Modelos propostos para  $D$ .

**Tabela 4.2 - Parâmetros estimados e valor ótimo da função objetivo para as expressões propostas de taxa de dissolução.**

Modelo	$k_{d,0}$	$\lambda$	$Ea$	$k_V$	$Fobj$
I	0,02730 ± 0,0314	0,2744 ± 0,3439	2.951,7 ± 1.631,2	1,3401 ± 0,0094	0,0347
II	0,2535 ± 0,1737	1,5752 ± 0,0294	8.494,4 ± 1.768,8	1,3127 ± 0,0085	0,0275
III	(1,19 ± 0,84) · 10 <sup>-4</sup>	—	2,400 ± 1.794,1	1,1832 ± 0,0729	1,5096
I*	0,0064 ± 0,0024	1,3171 ± 0,8028	1.585,6 ± 547,1	1,3433 ± 0,0573	0,0352
II*	0,0237 ± 0,0020	1,4807 ± 0,0284	785,1 ± 9,479	1,3157 ± 0,0087	0,0285
III*	(8,02 ± 5,44) · 10 <sup>-5</sup>	—	1.439,7 ± 1.729,8	1,2056 ± 0,0696	1,3805

Fonte: Elaboração própria.

Com base nos valores finais da função objetivo, a melhor proposta foi a representada pelo Modelo II. Substituindo os parâmetros obtidos:

$$D = -0,2535 \cdot \exp \left[ -\frac{8.494,4}{RT} \right] \cdot [1 - S]^{1,5752} \quad (4.3)$$

ou, na forma expandida:

$$D = -0,2535 \cdot \exp \left[ -\frac{8.494,4}{RT} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{K_{eq}} \right]^{1,5752} \quad (4.4)$$

À primeira vista, fica claro que o Modelo III é muito inferior aos demais, dado que o valor da função objetivo, ou seja, o menor erro quadrático acumulado, é duas ordens de grandeza maior e que o perfil cinético calculado pelo modelo com essa expressão é muito diferente do experimental, como mostram as Figuras 4.9 a 4.12. Em comparação, os perfis dos Modelos I e II apresentam uma inclinação inicial alta, seguida de uma desaceleração e

aproximação assintótica à condição de equilíbrio, tal qual o perfil experimental, já para o Modelo III, o perfil mantém uma inclinação praticamente constante durante todo o tempo.

Comparando as duas formulações mais relevantes (I e II), é observado que o posicionamento do fator de correção  $\lambda$  teve impacto na qualidade de cada uma como um modelo de taxa de dissolução, ainda que os valores finais de  $Fobj$  de ambas estejam na mesma magnitude.

Como mencionado na Seção 3, o Modelo I é derivado do trabalho de Lasaga (1998), que apresenta esse parâmetro como uma correção para o caso da reação de dissociação do sal não ser elementar. O parâmetro aparece como um expoente da saturação, e expandindo a definição de  $S$ , fica evidente que  $\lambda$  está multiplicando os coeficientes estequiométricos (Equação 4.5), efetivamente corrigindo-os para valores que melhor se aproximam dos coeficientes reais da reação de dissociação.

$$S^\lambda = \left[ \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{K_{eq}} \right]^\lambda = \left[ \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_i (a_i^*)^{v_i}} \right]^\lambda = \left[ \frac{[\prod_i a_i^{v_i}]^\lambda}{[\prod_i (a_i^*)^{v_i}]^\lambda} \right] = \frac{\prod_i a_i^{\lambda v_i}}{\prod_i (a_i^*)^{\lambda v_i}} \quad (4.5)$$

Seguindo essa linha de raciocínio, os valores corrigidos dos coeficientes estequiométricos seriam obtidos segundo a seguinte equação:

$$v_i^{(corr.)} = \lambda v_i \quad (4.6)$$

e, adotando o valor de  $\lambda$  estimado para o Modelo I:

$$v_+^{(corr.)} = 0,5488 \quad (4.7)$$

$$v_-^{(corr.)} = 0,2744 \quad (4.8)$$

Retomando as etapas do processo de dissolução segundo Lasaga (1998), a reação de dissociação nada mais é que o conjunto de etapas que ocorrem na superfície do cristal para a liberação dos íons do retículo cristalino. Em comparação, uma reação elementar ocorre em uma única etapa (FOGLER, 2009), logo a dissociação salina não se enquadra nessa categoria. Ainda que algumas reações com mecanismo não elementar sigam uma cinética elementar, o presente trabalho sugere que a dissociação de sulfato de potássio não é uma delas.

O Modelo II foi proposto como uma variação que coloca esse expoente na diferença  $(1 - S)$ . Sabendo que a saturação é igual à unidade no equilíbrio, condição em que não ocorre

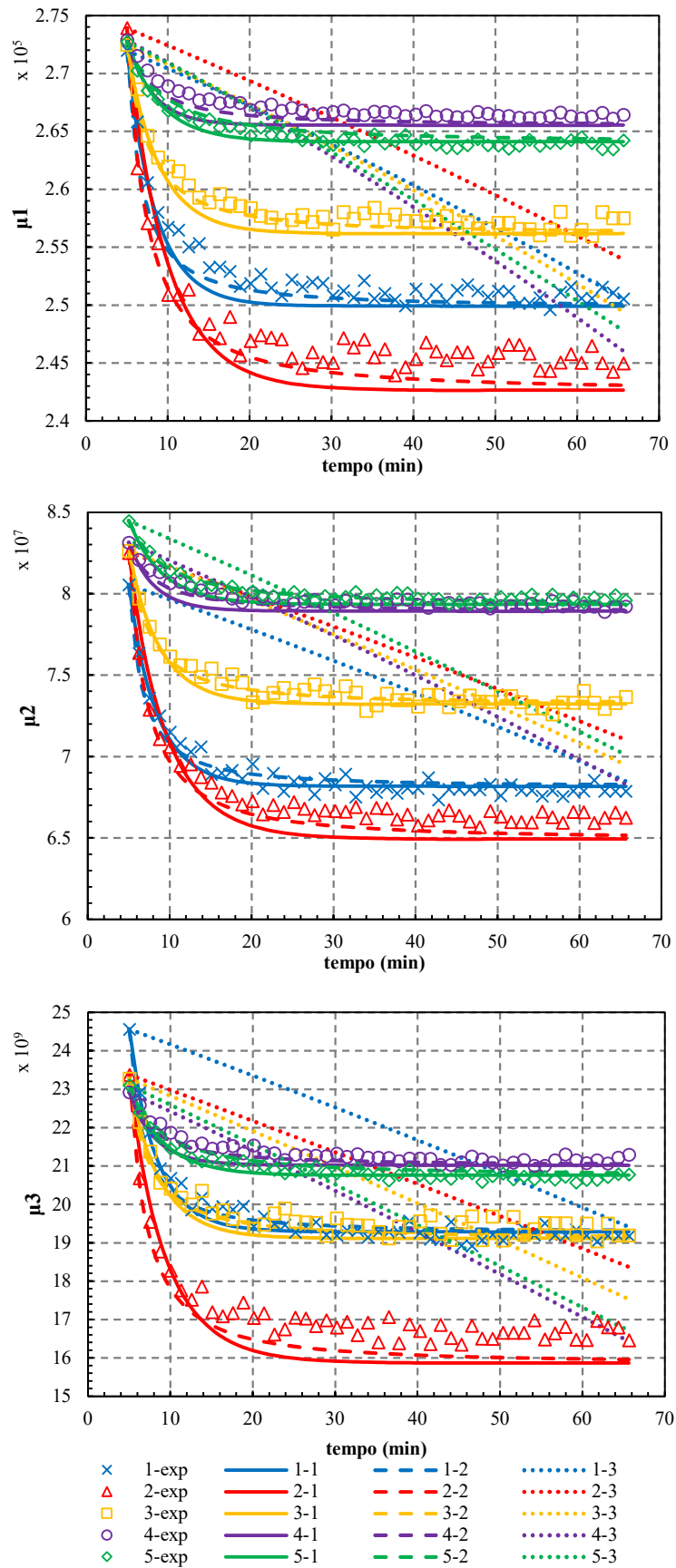
mais dissolução, essa diferença nada mais é que a força motriz da dissolução. Logo, transferir a posição do fator de correção é efetivamente adotar uma abordagem diferente da correção, que se provou melhor para os dados e métodos de estimação utilizados nesse trabalho.

Já o Modelo III é uma versão ainda mais simplificada, que desconsidera a correção a respeito da reação. Esta foi a proposta que performou pior entre todas, o que já era esperado, mas o teste teve o papel de reforçar a necessidade de realizar correção.

Comparando o desempenho dos Modelos propostos com base nos valores de  $Fobj$ , observa-se que os Modelos I\*, II\* e III\*, que usam apenas os valores de concentração para cálculo da saturação, tiveram desempenho inferior, mas muito semelhante aos pares análogos. Esse comportamento pode ser explicado pela simplicidade do sistema explorado nesse trabalho, tratando-se de uma solução com apenas um eletrólito, e perfil cinético bem comportado para todas as variáveis analisadas, como observado nos gráficos. Em todo caso, é evidente que o uso do modelo de Pitzer para cálculo de atividade tem efeito positivo perceptível no modelo de dissolução.

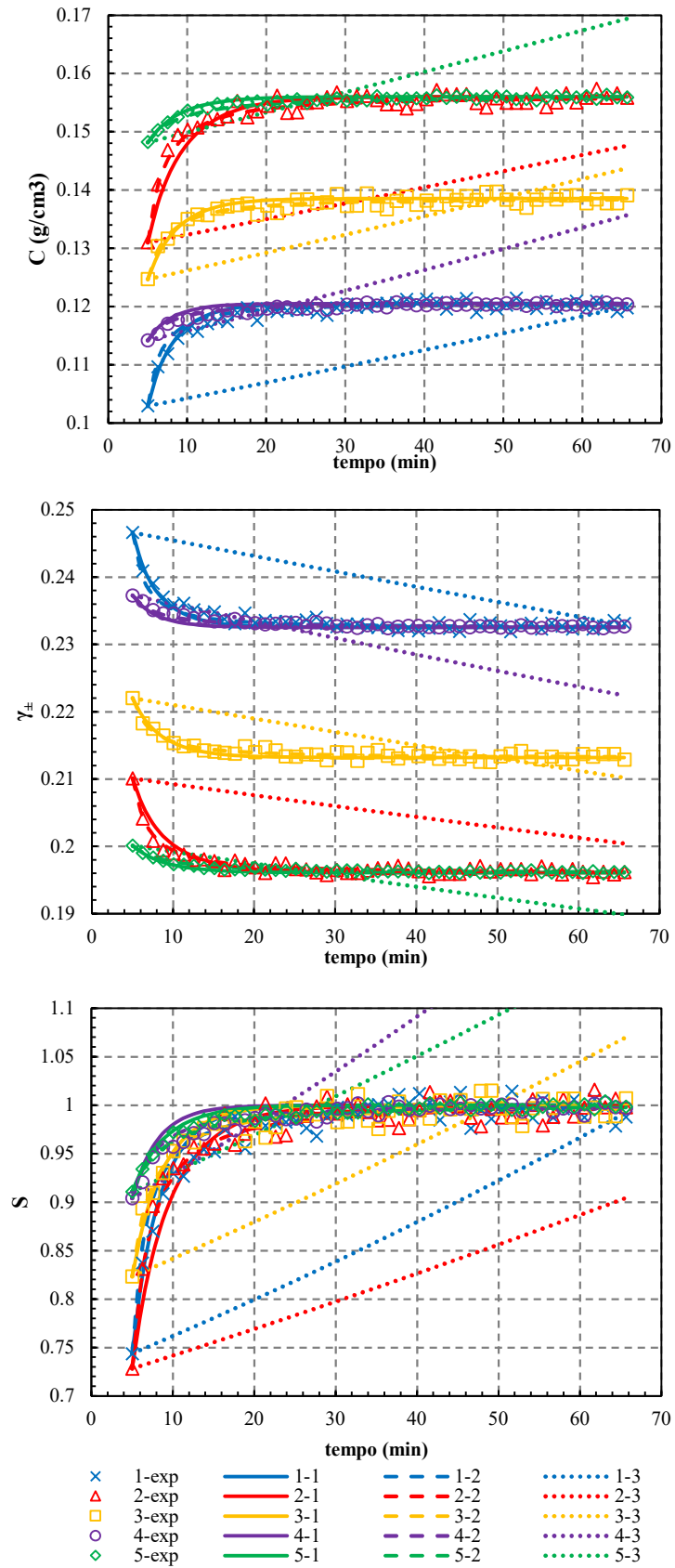
Observando os gráficos de perfil dos momentos, é visível que para o experimento 2 ocorre o maior erro, principalmente para  $\mu_1$  e  $\mu_3$ , já que as curvas de dados preditos pelos modelos parecem atingir um valor final diferente do reportado experimentalmente. O experimento 2 conta com a maior variação de concentração (85% para 100% de  $C_{eq}$ ), logo apresenta a maior força motriz inicial, e ocorre na maior temperatura avaliada (45°C), ambos fatores que propiciam uma cinética mais rápida, que pode ter causado erros de medição por parte do aparelho QICPIC. A suposição de erro nesses dados é corroborada também pela maior dispersão dos dados experimentais dos momentos desse experimento, quando comparados aos demais.

Figura 4.12 – Perfil dos momentos, para  $S$  dependente de atividade.



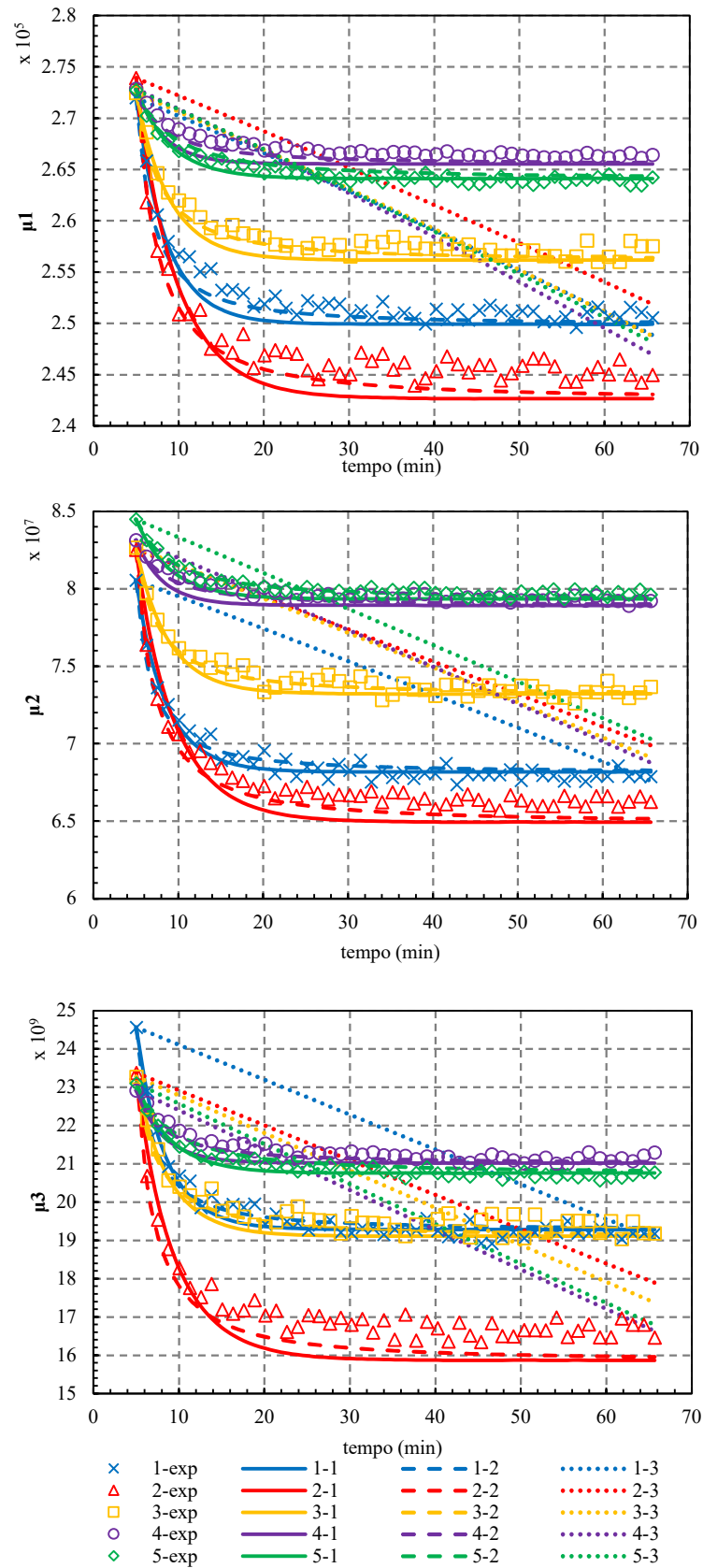
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.13 – Perfil de  $C$ ,  $\gamma_{\pm}$  e  $S$ , para  $S$  dependente de atividade.



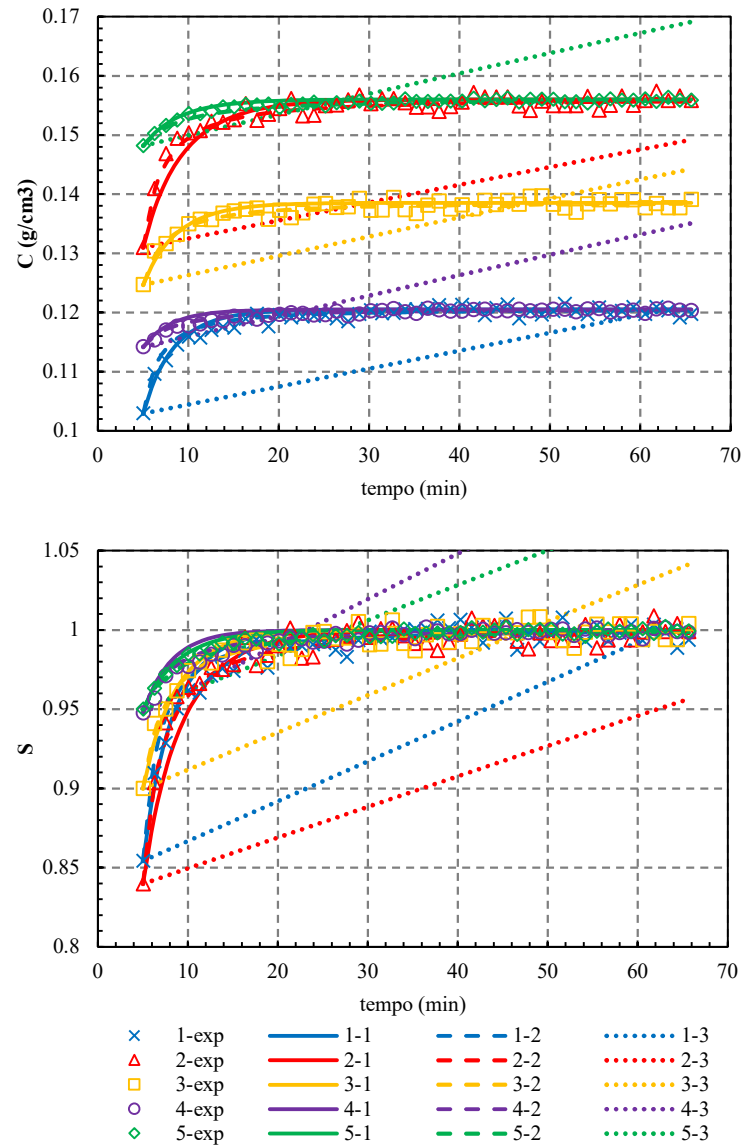
Fonte: Elaboração própria

Figura 4.14 - Perfil dos momentos, para  $S$  dependente de concentração



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.15 - Perfil de  $C$  e  $S$ , para  $S$  dependente de concentração



Fonte: Elaboração própria



## 5 CONCLUSÕES

Esse trabalho buscou obter uma expressão para a taxa de dissolução de cristais de sulfato de potássio em água, obter um modelo de cálculo de concentração de sulfato de potássio em água com dados de temperatura e condutividade e avaliar a resposta dinâmica de um banho termostático.

O modelo de cálculo de concentração de sulfato de potássio em água com dados de temperatura e condutividade foi obtido com sucesso. O estudo da resposta dinâmica do banho termostático mostrou que existe uma defasagem da resposta, ainda que o *set-point* seja alcançado, que deve ser levada em consideração em um sistema de controle ou remediada pela alteração do fluido termostático e da sintonia dos parâmetros do controlador, por exemplo. Esses dois resultados vão contribuir para realização e coleta de dados de experimentos de dissolução e cristalização, bem como numa futura tentativa de montar um sistema de controle de tamanho e forma de cristais.

Também foi obtido sucesso no desenvolvimento do modelo de dissolução por meio da resolução da EBP de dissolução de cristais pelo método dos momentos. O modelo resultante é formado por um sistema de equações diferenciais de primeira ordem, em que a taxa de dissolução está presente.

Três expressões para a taxa de dissolução foram propostas, seus parâmetros foram estimados por meio de otimização computacional e as expressões avaliadas de acordo com sua eficácia em representar esses dados. As expressões propostas são funções da atividade dos íons em solução, não apenas da concentração, como em muitos trabalhos nessa área. O modelo de Pitzer foi empregado para calcular as atividades.

O cálculo de atividades trouxe melhoria para o modelo quando comparado ao uso dos dados de concentração diretamente, ainda que pequena dada a simplicidade do sistema estudado. O método foi validado e esse resultado serve para embasar o uso de modelos termodinâmicos (de Pitzer e outros) para cálculo de atividade em modelos de sistemas mais complexos, seja em termos de composição química ou que considerem mecanismos de crescimento e dissolução de cristais de forma conjunta.

Como sugestão para trabalhos futuros, a utilização do modelo de Pitzer mais completo, que leva em consideração o efeito da temperatura sobre seus parâmetros, deve dar ao modelo de dissolução maior robustez para avaliar faixas maiores de temperatura.

Foi observado que duas das expressões para a taxa de dissolução tiveram um bom desempenho, semelhantes entre si, cada uma com uma abordagem particular. O Modelo I é

baseado na teoria de estado transiente e inclui o fator de correção  $\lambda$  para reações não elementares. O Modelo II modifica a expressão do primeiro, trocando o posicionamento de  $\lambda$  para o expoente da força motriz geral de dissolução, e mostrou melhor adequação aos experimentos.

A estimação de um valor não unitário para o fator de correção de reações não elementares no Modelo I indica que a cinética de dissociação do sulfato de potássio segue, de fato, uma cinética não elementar e sugere a oportunidade de obter maior entendimento sobre as etapas do processo de dissociação.

Como sugestão para trabalhos futuros, fica a exploração de outras expressões para a taxa de dissolução, como a união das abordagens I e II, adotando a correção cinética e o expoente sobre a força motriz. Além disso, esses modelos de dissolução seguem a abordagem da literatura e consideram os processos de dissociação e difusão como um, logo fica a sugestão de propor leis que tratem de cada etapa individualmente em trabalhos futuros. Essa abordagem tem o potencial de, além de produzir um modelo mais adequado aos dados experimentais, revelar maiores informações sobre o mecanismo de dissolução. O conhecimento obtido acerca do método de obtenção de uma expressão para a taxa de dissolução pode ser usado no estudo da dissolução de cristais de compostos mais complexos, ou em sistemas multicomponentes.

Dado o sucesso em obter um modelo para a dissolução de sulfato de potássio, a sugestão natural para trabalhos futuros é unir o mecanismo de crescimento para a formação de um modelo híbrido, que pode ser aplicado em sistemas de controle de tamanho de cristal envolvendo ciclos de crescimento e dissolução. Esse modelo representando a supersaturação/subsaturação em função das atividades poderia ser importante para representar as duas taxas cinéticas, usualmente estimadas separadamente, sob ponto de vista de mesma fenomenologia.

## 6 REFERÊNCIAS

AAGAARD, P.; HELGESON, H. C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. **American Journal of Science**, v. 282, n. 3, p. 237–285, 1 mar. 1982.

ALVES, K. C. N. **Modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros**. Mestrado em Engenharia Química—São Paulo: Universidade de São Paulo, 18 mar. 2008.

ANDRADE, J. F. M. **Dinâmica, controle contínuo e discreto de cristalizadores contínuos**. Tese de Mestrado—Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1974.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2nd, Wiley international ed. ed. New York: J. Wiley, 2002.

BROWN, C. J. **CHARACTERIZATION OF CRYSTALLIZATION PROCESSES WITH VIDEO IMAGING**. Ph.D. thesis—[s.l.] Heriot-Watt University, 2012.

CHENG, F. et al. Thermodynamic Analysis of Temperature Dependence of the Crystal Growth Rate of Potassium Sulfate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 18, p. 6266–6271, 1 ago. 2006.

CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. (EDS.). **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2012.

CHRISTOFIDES, P. D.; LI, M.; MÄDLER, L. Control of particulate processes: Recent results and future challenges. **Powder Technology**, v. 175, n. 1, p. 1–7, jun. 2007.

CURITIBA MARCELLOS, C. F. et al. Inferring kinetic dissolution of NaCl in aqueous glycol solution using a low-cost apparatus and population balance model. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, p. 2435–2450, 2020.

DE MORAES, M. G. F. **Modelagem, monitoramento e controle do tamanho e forma de cristais em processos de cristalização**. Tese de Doutorado—Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

DE MORAES, M. G. F. et al. Modeling and Predictive Control of Cooling Crystallization of Potassium Sulfate by Dynamic Image Analysis: Exploring Phenomenological and Machine Learning Approaches. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 24, p. 9515–9532, 21 jun. 2023.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Tradução: Verônica Calado; Tradução: Evaristo C. Biscaia Jr.; Tradução: Frederico W. Tavares. 4. ed ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2009.

GUENDOUZI, M. E.; MOUNIR, A.; DINANE, A. Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, and ZnSO<sub>4</sub> at T=298.15K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 2, p. 209–220, 2003.

HAGHTALAB, A. **THERMODYNAMICS OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS**. Ph.D. thesis—Montreal, Quebec, Canada: McGill University, jul. 1990.

HARNED, H. S.; OWEN, B. B. **The physical chemistry of electrolytic solutions**. 3rd. ed. New York, NY: Reinhold Publishing Corporation, 1958.

JI, Y. et al. Modeling of specific structure crystallization coupling with dissolution. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 4, n. 1, p. 52–56, mar. 2010.

JONCKBLOEDT, R. C. L. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures—implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, n. 1–3, p. 337–346, jun. 1998.

JONES, A. G. **Crystallization process systems**. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 2002.

JONES, A. G.; BUDZ, J.; MULLIN, J. W. Batch crystallization and solid-liquid separation of potassium sulphate. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 4, p. 619–629, jan. 1987.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. **Particle swarm optimization**. Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks. **Anais...** Em: ICNN'95 - INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS. Perth, WA, Australia: IEEE, 1995. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/488968/>>. Acesso em: 11 jul. 2023

LASAGA, A. C. Rate laws of geochemical reactions. Em: LASAGA, A. C.; KIRKPATRICK, J. (Eds.). **Kinetics of Geochemical Processes**. Reviews in Mineralogy. Berlin, Boston: De Gruyter, 1981. v. 8p. 1–68.

LASAGA, A. C. **Kinetic theory in the earth sciences**. Princeton, N.J: Princeton University Press, 1998.

LEAL, L. G. **Advanced transport phenomena: fluid mechanics and convective transport processes**. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2007.

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

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1 jan. 1965.

PEÇANHA, R. P. **Sistemas Particulados #: Operações Unitárias Envolvendo Partículas e Fluidos**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Elesiver Editora Ltda., 2014.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3rd ed ed. Hoboken: Pearson Education, Limited, 1998.

QAMAR, S. Modeling and simulation of population balances in particulate systems. **PAMM**, v. 7, n. 1, p. 2040009–2040010, dez. 2007.

QUILLÓ, G. L. et al. Crystal Growth Kinetics of an Industrial Active Pharmaceutical Ingredient: Implications of Different Representations of Supersaturation and Simultaneous Growth Mechanisms. **Crystal Growth & Design**, v. 21, n. 9, p. 5403–5420, 1 set. 2021.

RAMKRISHNA, D. **Population Balances**. [s.l.] Elsevier, 2000.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization**. 2nd ed ed. San Diego: Academic Press, 1988.

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte solutions**. 2nd rev. ed ed. Mineola, NY: Dover Publications, 2002.

SECCHI, A. R. et al. AN ALGORITHM FOR AUTOMATIC SELECTION AND ESTIMATION OF MODEL PARAMETERS. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 39, n. 2, p. 789–794, 2006.

SECCHI, A. R. **DASSLC User's Manual, version 3.2**. Porto Alegre, RS, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, DEQUI, 2007.

SILVA, L. et al. Comparison of the accuracy and performance of quadrature-based methods for population balance problems with simultaneous breakage and aggregation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 34, p. 286–297, 5 mar. 2010.

VALAVI, M.; SVÄRD, M.; RASMUSON, Å. C. Improving Estimates of the Crystallization Driving Force: Investigation into the Dependence on Temperature and Composition of Activity Coefficients in Solution. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 12, p. 6951–6960, 7 dez. 2016.

WANG, L.; NANCOLLAS, G. H. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 11, p. 4628–4669, 12 nov. 2008.

ZEMAITIS, J. F. et al. **Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: theory & application**. Hoboken: Wiley, 1986.