

E Q U I L I B R I U M

CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÕES

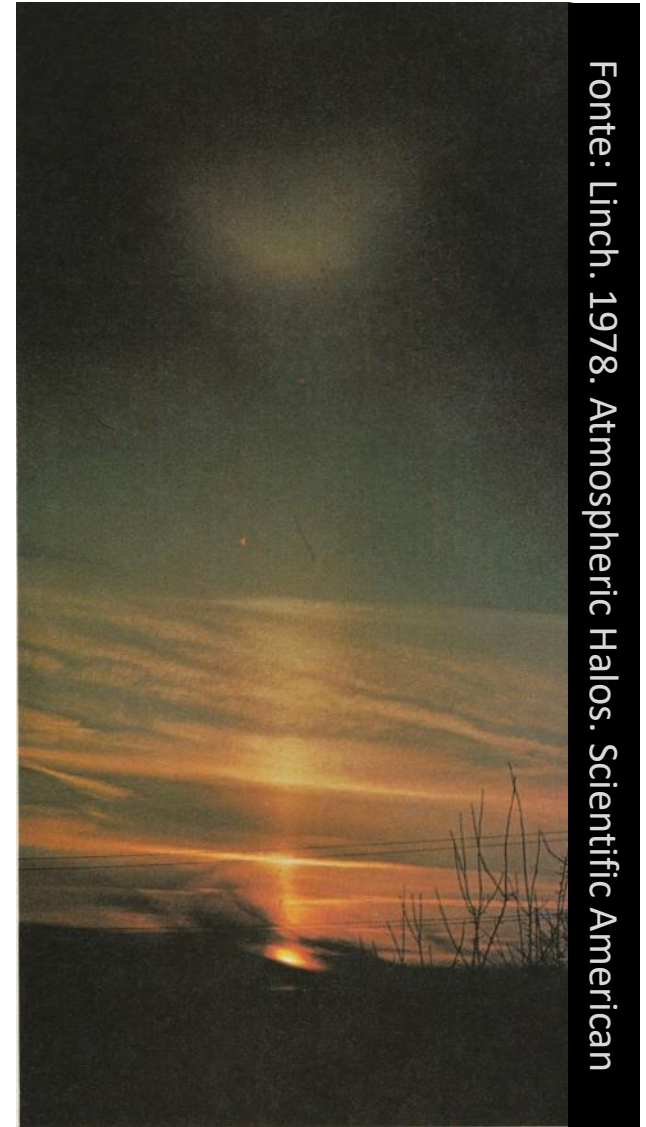
Métodos de cristalização e balanços

Marcelo Seckler

Cristalização na natureza

Halos atmosféricos
Pilar (abaixo) e arco tangente (acima)

Formações geológicas, México
cristais de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Cristalização na sociedade

- Engenho de açúcar

Frans Post, ~1650 In: ENCICLOPÉDIA Itaú Cultural de Arte e Cultura Brasileiras. São Paulo: Itaú Cultural, 2019.



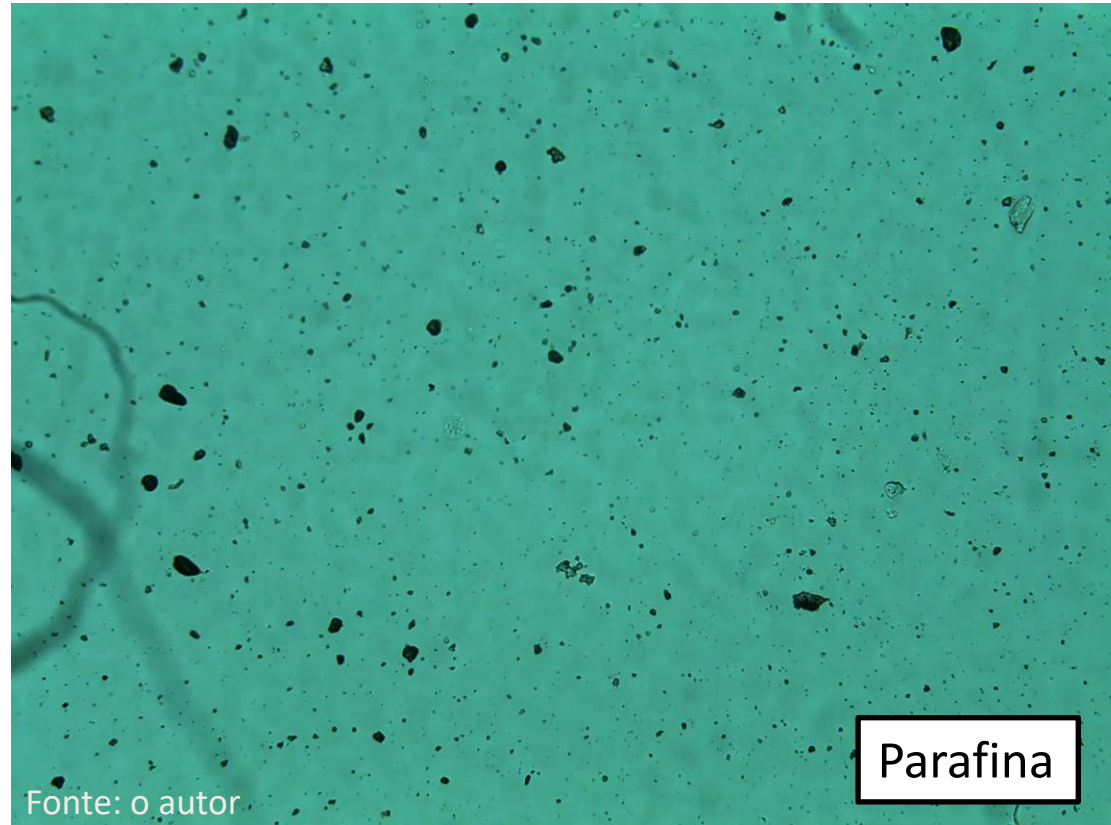
Cristalização na sociedade

- Flor de sal



<https://www.brittanytourism.com/offers/terre-de-sel-guerande-en-2113598/>

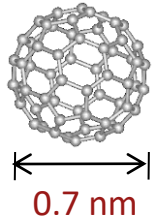
Cristalização na sociedade



<https://fineartamerica.com/featured/light-micrograph-of-aspirin-crystals-sinclair-stammers.html>

Dimensões das partículas

Fullerenes C_{60}



1 nm

10^{-9}

1 μ m

10^{-6}

1 mm

10^{-3}

100 nm

Nanopartícula
Bactericida

1 μ m

Fosfato de cálcio
Biomaterial que
substitui ossos

1 mm

Sulfato de amônio
Fertilizante

Relevância da cristalização

- Objetivo 1: separação de componentes de uma mistura
 - Provavelmente a tecnologia de **separação** mais comum após destilação
 - Produtos de fermentação: antibióticos, enzimas
 - Orgânicos: P-xileno, Caprolactama, Parafina
 - Hidrometalurgia: Cu Co Mn
 - Tratam. Efluentes: metais, fósforo
 - Reúso de água: NaCl, CaCO₃
- Objetivo2: síntese de produto particulado
 - ~ 70 % de todos os **produtos** da indústria química são sólidos
 - Sais & derivados: CuSO₄, NaOH
 - Alimentos: adoçantes, sucos
 - Química fina: pigmentos
 - Fármacos: antibióticos, enzimas, insulina

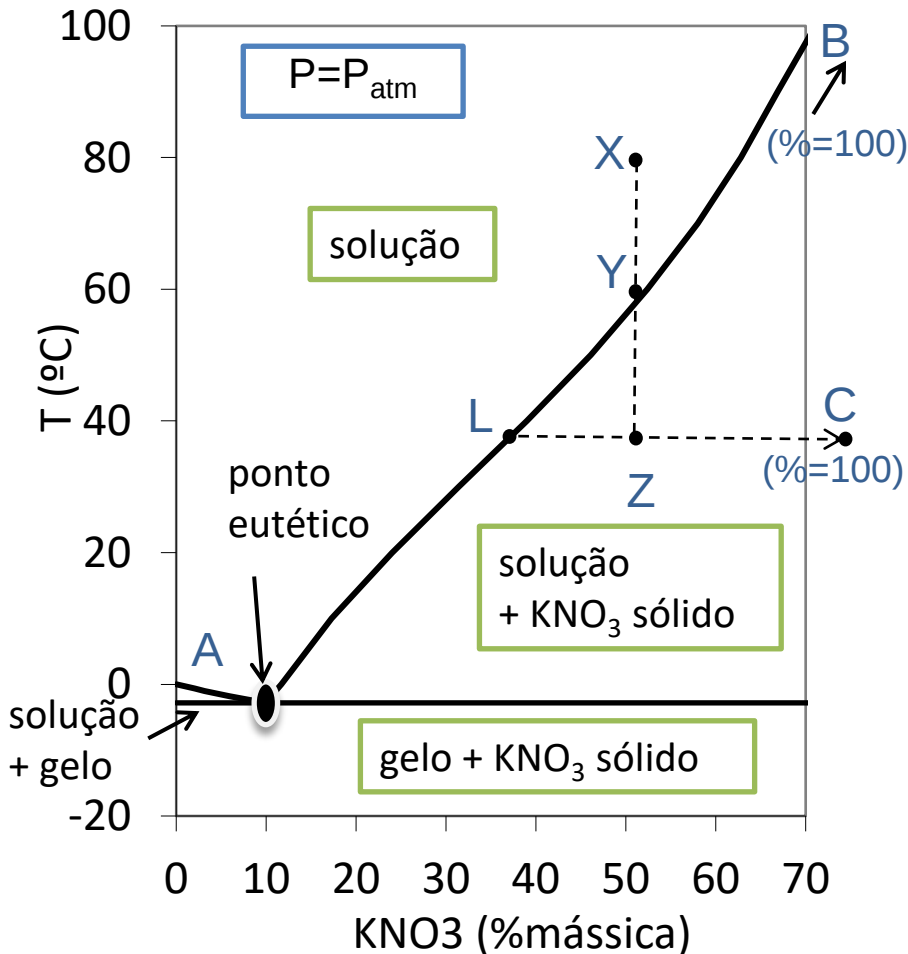
Introdução

- Cristalização admite algumas simplificações

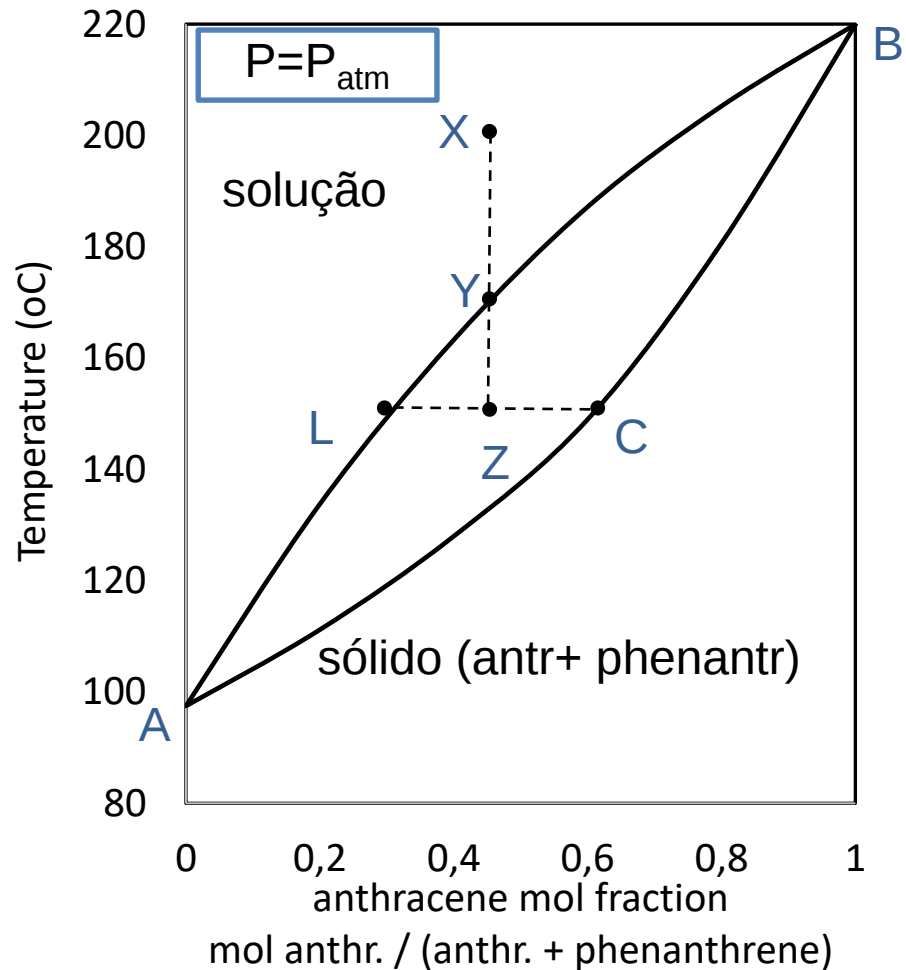
Variável	Caso simplificado	cristalização
Concentrações	Baixas	Elevadas
Equilíbrio termodinâmico	Gás perfeito, Solução ideal	Desvios da idealidade em ambas as fases
K constante?	$K_i = K_i(T)$	$K_i = K_i(x_i, T)$
Número de componentes transportados entre fases	1 ou +	1 ou +
Estágio de equilíbrio	Sim / Não	Sim / Não

Diagramas de fases S-L para sistemas binários

Eutético

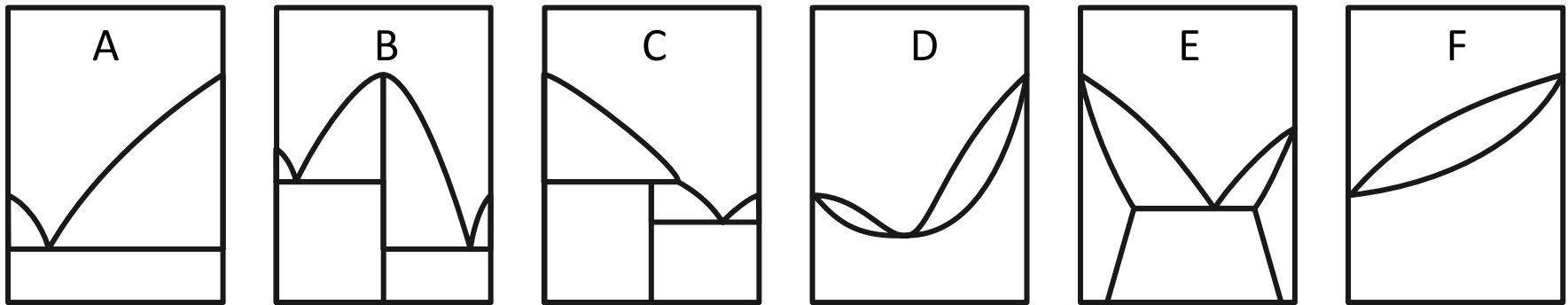


Solução sólida



Regra da alavanca: $LZ/LC = \text{kg sólido} / \text{kg suspensão}$

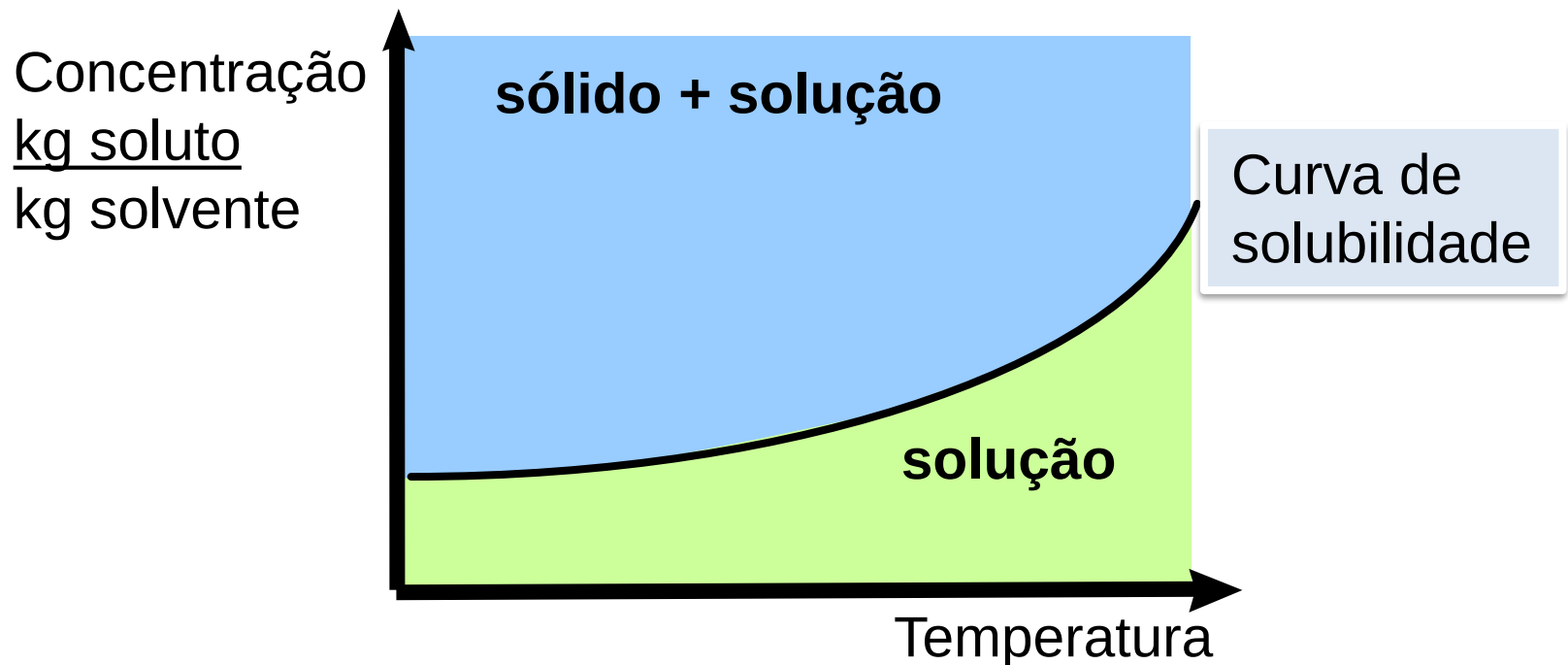
Tipos de sistemas binários



Sistema mais comum

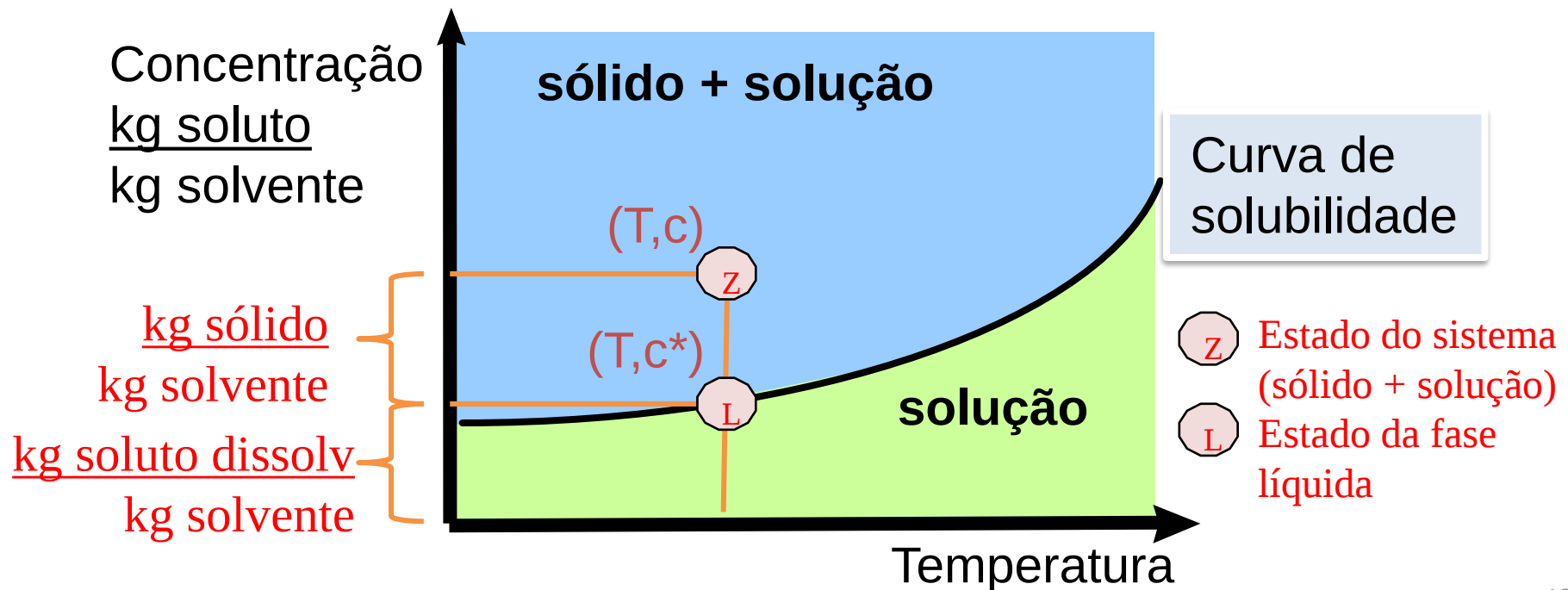
Diagramas de fases para sistemas binários

- Curva de solubilidade
 - É um trecho do diagrama de fases!
 - Usada em sistemas eutéticos (a fase sólida é constituída por um composto de composição fixa, usualmente o soluto puro)



Suspensões em equilíbrio

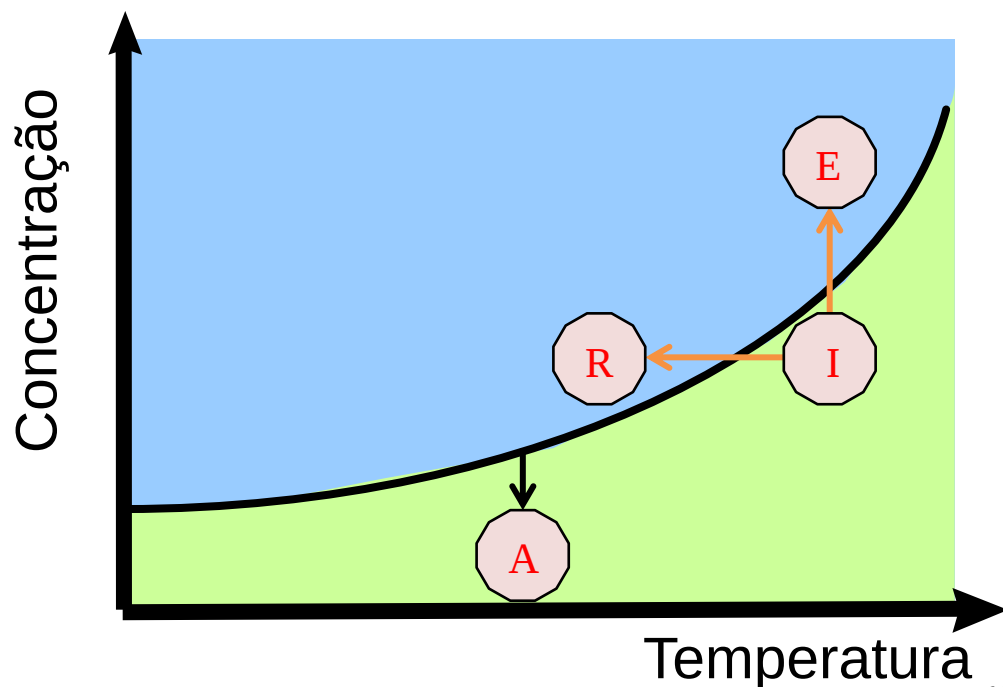
- Se a concentração for expressa em kg/kg de solvente, a quantidade de sólidos é lida diretamente no gráfico:



Métodos de cristalização

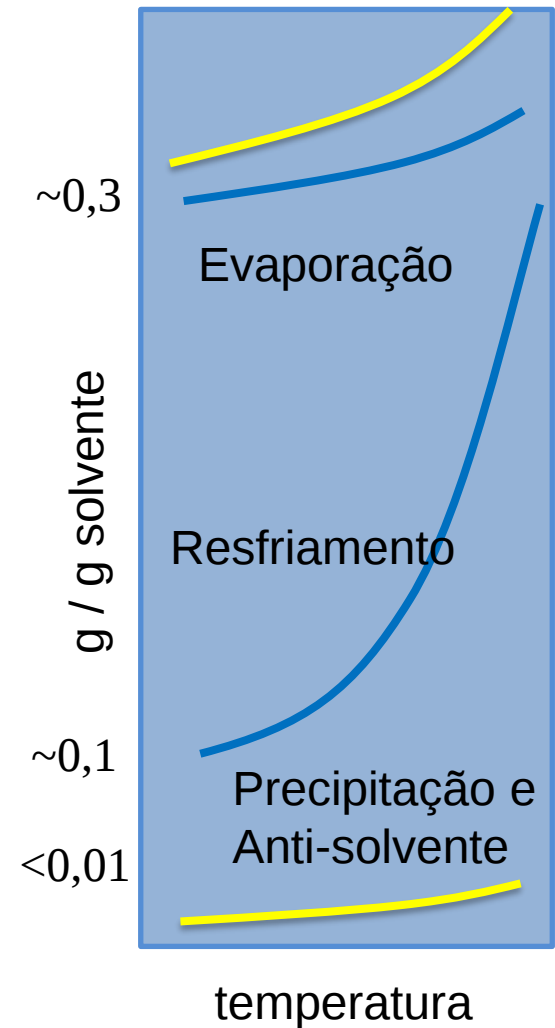
- Os métodos de cristalização são aplicados conforme a forma da curva de solubilidade (isto é, conforme o diagrama de fases).
- Há métodos de criação de fase e de adição de agente separador de massa , a saber:

- E** Cristalização evaporativa
- R** Cristalização por Resfriamento
- A** Cristalização por adição de anti-solvente
- A** Precipitação (cristalização por reação química)



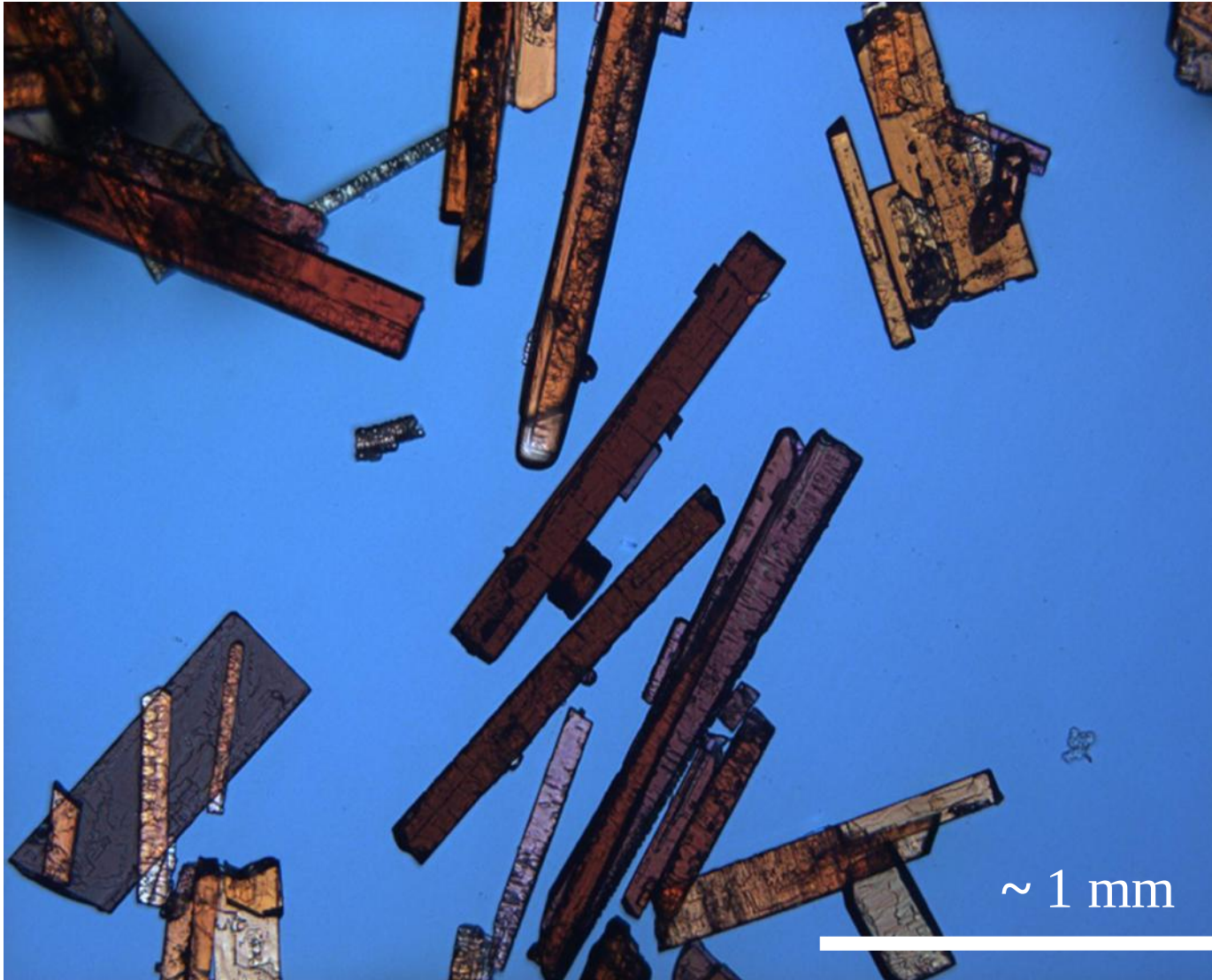
Cristalização por resfriamento

- Princípio
 - Resfriamento da solução
- Diagrama de fases:
 - Solubilidade moderada (10 a 30% massa)
 - curva de solubilidade inclinada
- Recuperação
 - Estágio de equilíbrio
 - limitada pela solubilidade na menor temperatura.
- Produto: processo é lento, logo partículas são grandes (submilimétricas), facetadas, puras



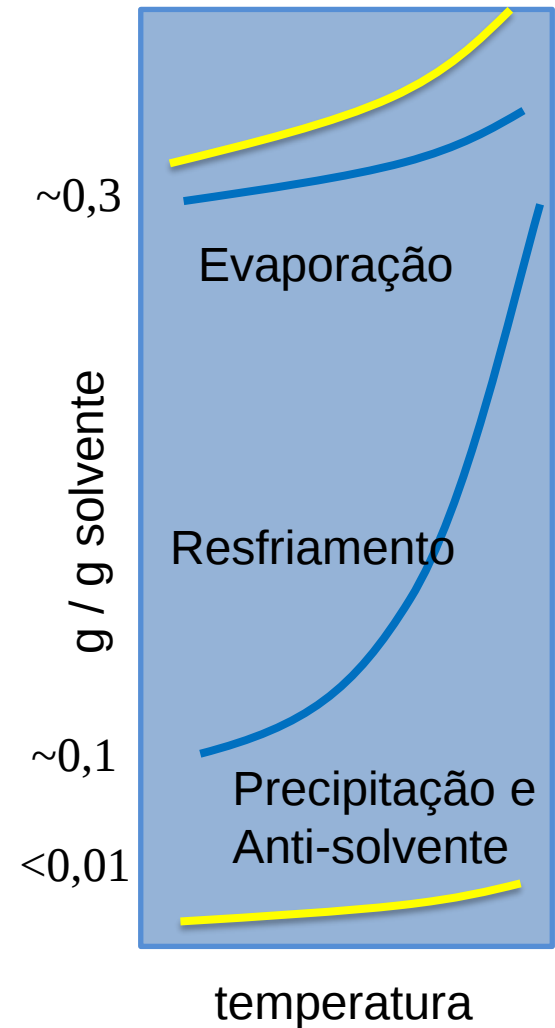
Sal de Platina

resfriamento



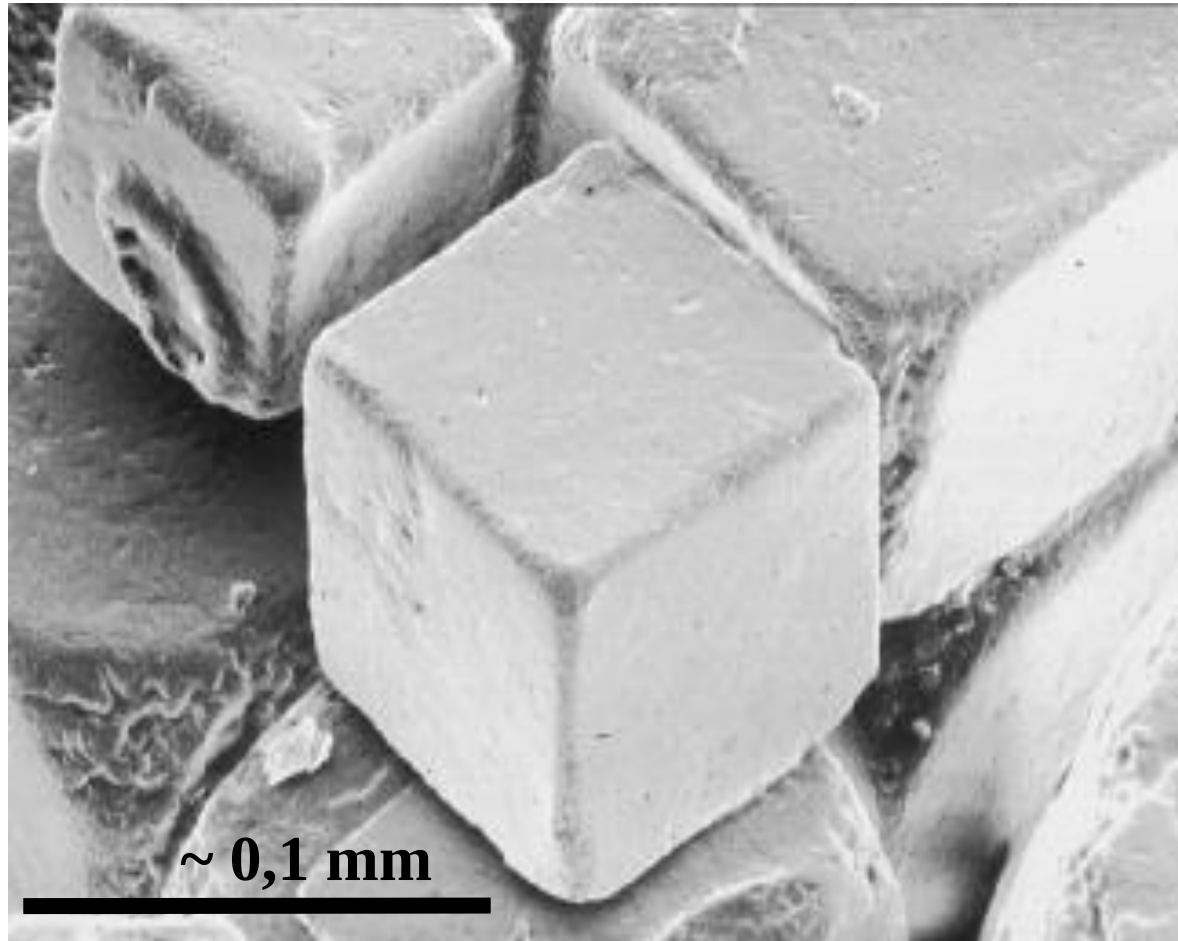
Cristalização por evaporação

- Princípio:
 - remoção do solvente por adição de calor, vácuo (flash), ou ambos
- Diagrama de fases:
 - Solubilidade moderada (10 a 30% massa)
 - única escolha para curva de solubilidade plana
- Recuperação
 - Estágio de equilíbrio
 - limitada por impurezas na alimentação
- Produto: partículas grandes (sub-milimétricas), facetadas, puras



Cloreto de sódio

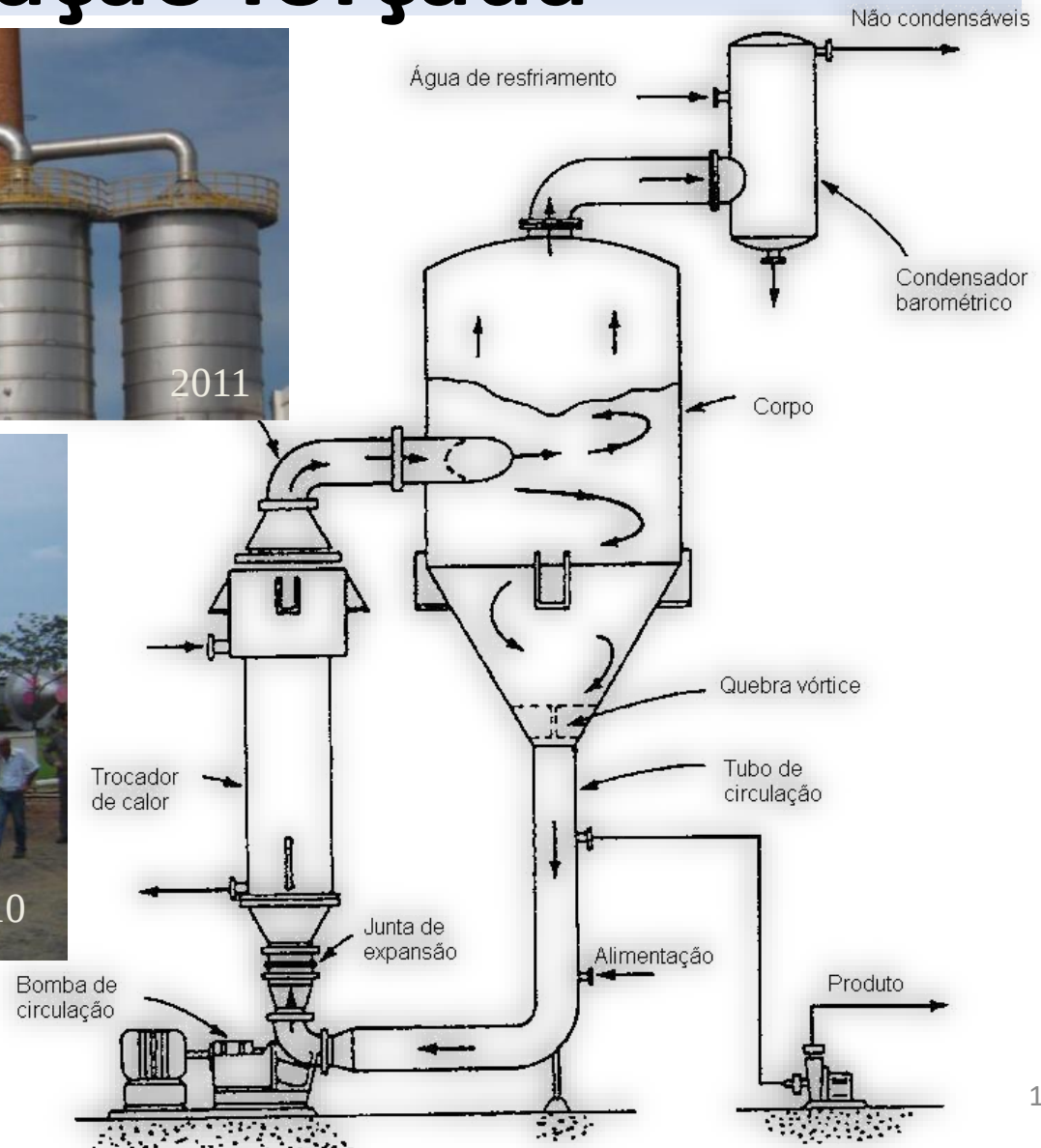
evaporação



Cristalizador evaporativo do tipo circulação forçada



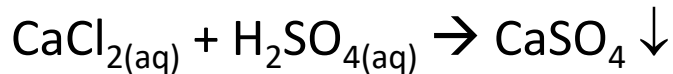
Unidade industrial da Sal Cisne
Cabo Frio, RJ
Projeto conceitual IPT



Precipitação e Anti-solvente

- Precipitação

- Dois compostos solúveis reagem entre si, formando um produto pouco solúvel

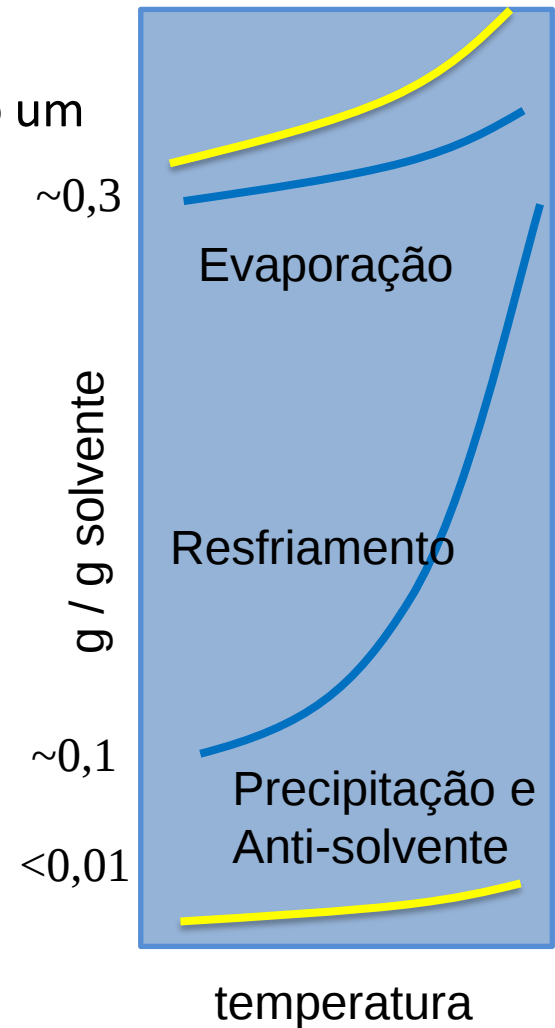


- Cristalização por anti-solventes:

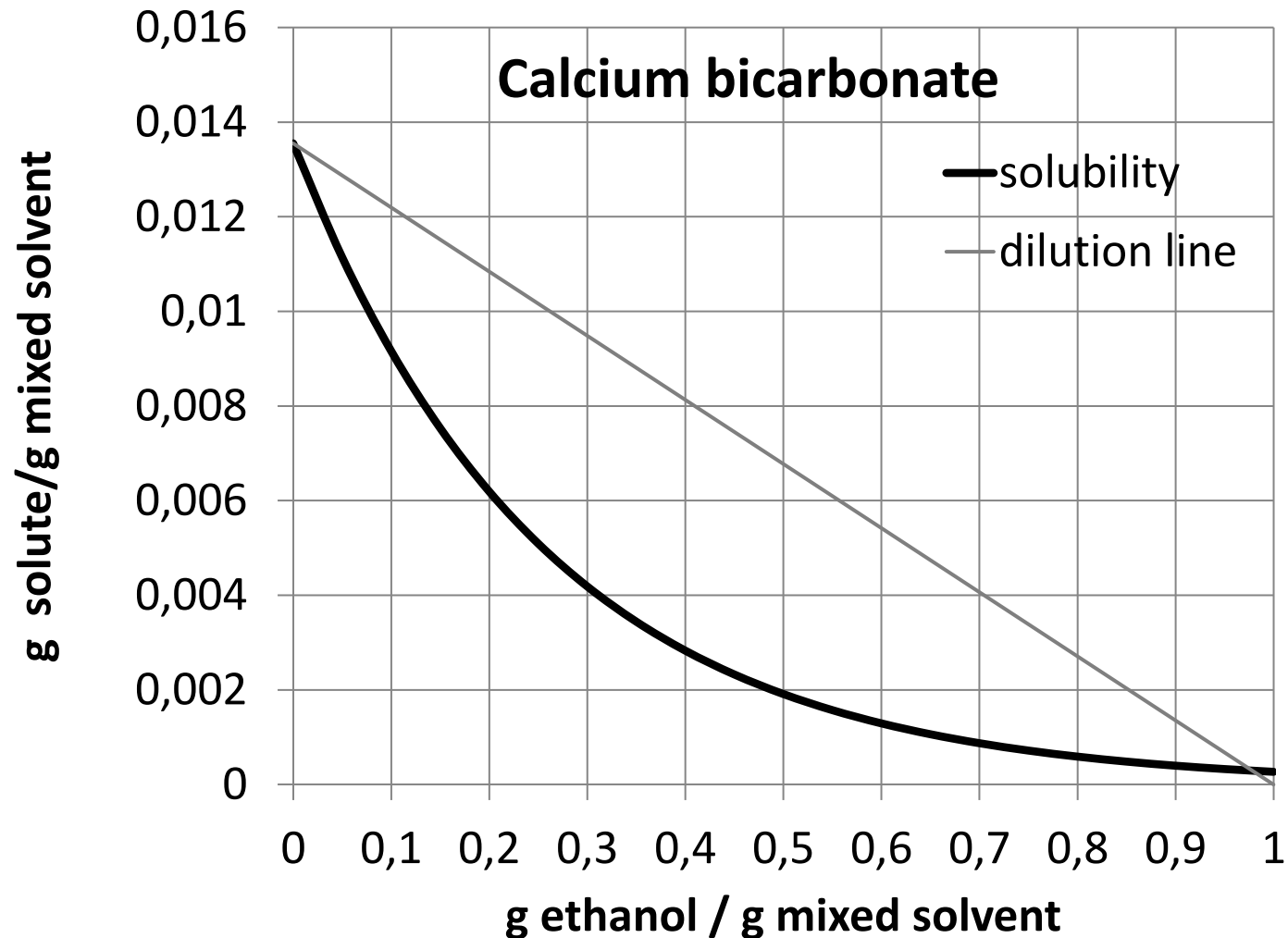
- Solute altamente solúvel no solvente ,
ex. NaCl em H₂O, mas pouco solúvel na mistura
do solvente com o anti-solvente, ex. H₂O/EtOH



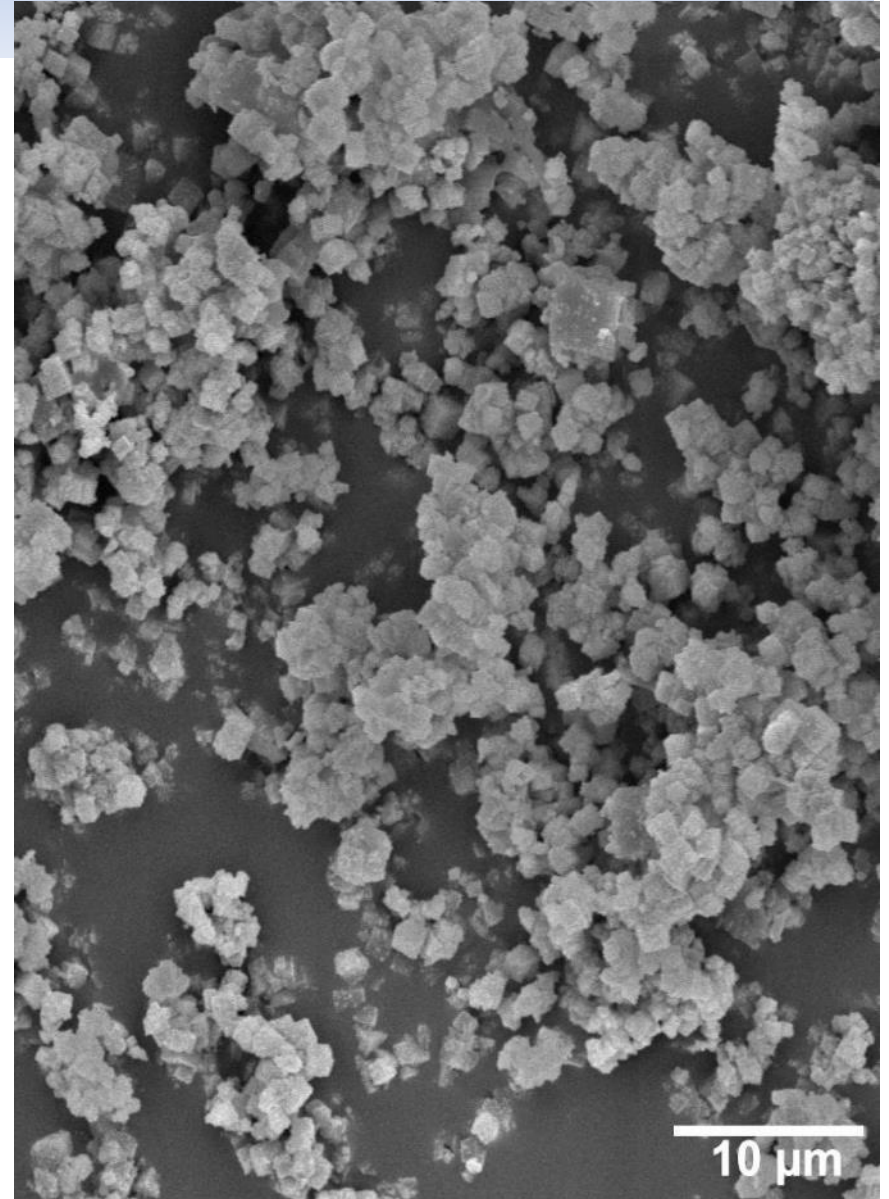
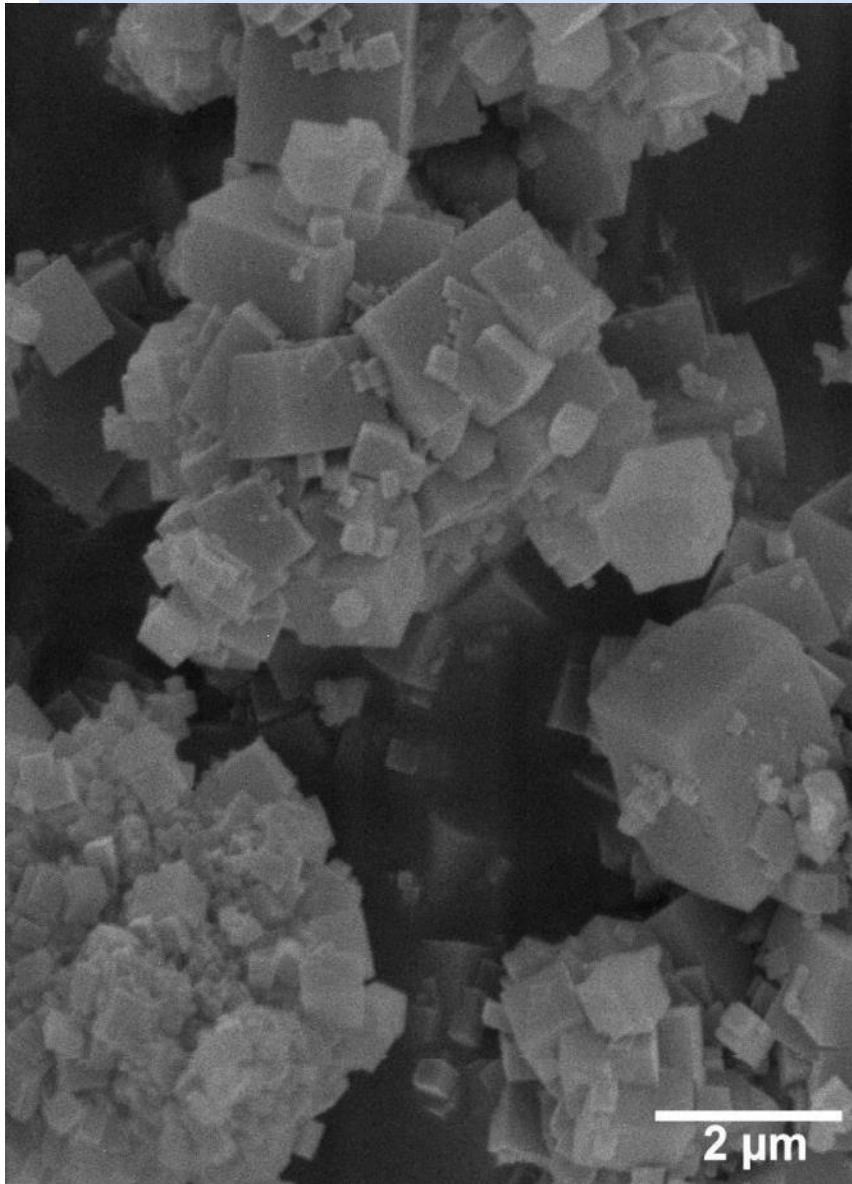
- Recuperação: não é estágio de equilíbrio!
- Produto: partículas pequenas
(micrométricas), impuras



Cristalização por anti-solvente

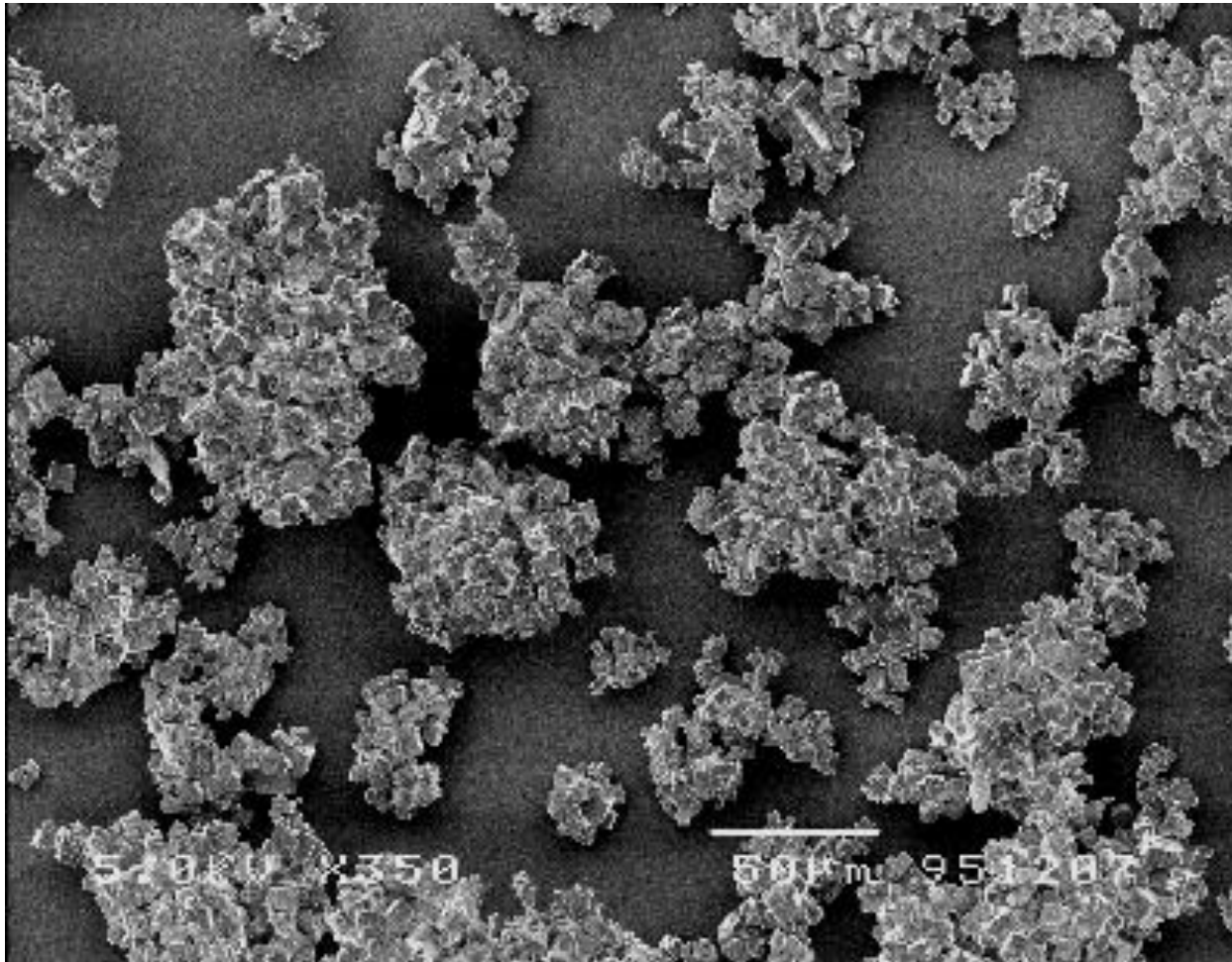


Fluoreto de Cálcio



Cloreto de sódio

Anti-solvente



Resumo

- Cristalização a partir de soluções é usada
 - Para separação
 - Para síntese de material particulado
- A cristalização é promovida trazendo o estado do sistema da região de líquido para a região-sólido líquido.
- O caminho do processo no diagrama de fases define o método de cristalização. Os métodos são:

Método	Diagrama de fases	Solubilidade (%massa)	Estágio de equilíbrio
Resfriamento	Curva de solubilidade plana	10 a 30	Sim
Evaporação	Curva de solubilidade inclinada	10 a 30	Sim
Anti-solvente	Produto pouco solúvel na mistura solvente / anti-solvente	< 1	Não
Precipitação	Produto de reação química é pouco solúvel	< 1	Não

CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÕES

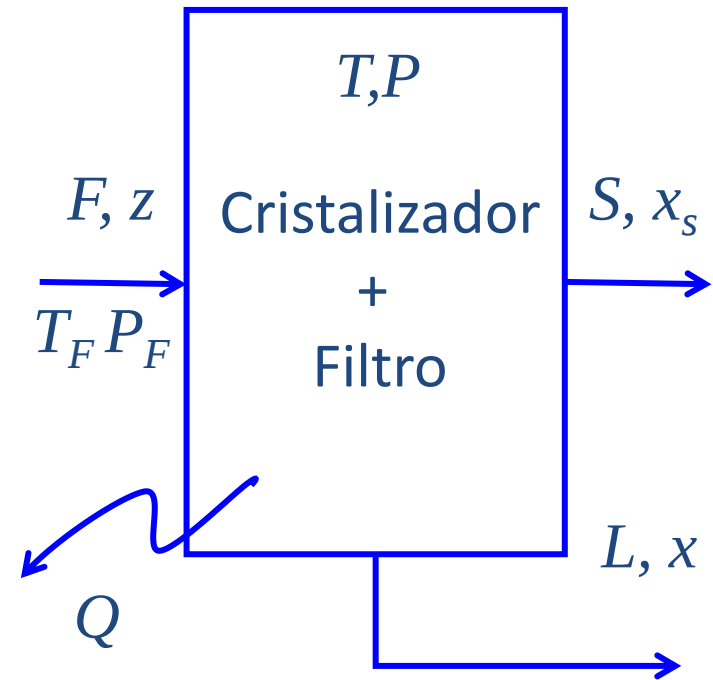
Métodos de cristalização e
Balanços – parte b

Marcelo Seckler

BM para cristalização por resfriamento

- Contínuo, binário, V.C.
cristalizador+separador
 - BMG $F = S + L$
 - BMComp $Fz = Sx_s + Lx$
 - BE $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L$
 - Estágio de equilíbrio:
 - $x = x(T)$ (solubilidade)
 - $x_s = 1$ (sist.eutético)
 - Composições
 - Optamos por não usar
 - Recuperação

$$R \equiv \frac{Sx_s}{Fz} \quad \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$$



BM para cristalização por resfriamento

- Contínuo, binário, V.C. cristalizador+separador
 - BMG $F = S + L$
 - BMComp $FZ = Sx_s + Lx$
 - BE $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L$
 - Equilíbrio
 - $x = x(T)$ (solubilidade)
 - $x_s = 1$ (sist.eutético)
 - Composições
 - Optamos por não usar
 - Recuperação

$$R \equiv \frac{Sx_s}{FZ} \quad \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$$
- Regra de fase de Gibbs estendida p/ cristalização por resfriamento:
 - Variáveis $V=12$:
 - $F \text{ z } T_F \text{ P}_F / L \times S \text{ x}_s / T \text{ P Q R}$
 - Equações $E = 6$
 - Graus de liberdade $F = V - E = 6$
 - A alimentação é conhecida: $F \text{ z } T_F \text{ P}_F$
- **Especificamos R e P**
- **Determinamos**
 - $L \times S \text{ x}_s T Q$ 

Refletir!

BM para cristalização por resfriamento

- Contínuo, binário, V.C.
cristalizador+separador

- BMG $F = S + L$

- BMComp $Fz = Sx_s + Lx$

- BE $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L$

- Equilíbrio

$$x = x(T) \quad (\text{solubilidade})$$

$$x_s = 1 \quad (\text{sist.eutético})$$

- Composições

- Optamos por não usar

- Recuperação

$$R \equiv \frac{Sx_s}{Fz} \quad \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$$

- Solução:

- Eutético $\rightarrow x_s = 1$

- $R \rightarrow S / F = Rz$

- BMG $\rightarrow L / F = 1 - Rz$

- BMC $\rightarrow x = \frac{z - Rz}{1 - Rz}$

- $x=x(T) \rightarrow T$

- BE $\rightarrow \frac{Q}{F} = - \left[h_{cryst} Rz + c_{p,F} (T_F - T) \right]$

Entalpia de cristalização $h_{cryst} > 0$
para processo exotérmico.

Estado de referência é a solução saturada na T do cristalizador

BM para cristalização por resfriamento

- Método gráfico para uso do BMC:

- Retomamos a expressão do BMC

$$x = \frac{z - Rz}{1 - Rz}$$

- rearranjando

$$Rz = \frac{z - x}{1 - x} = \frac{z' - x'}{z' + 1}$$

- E a reescrevemos em termos de x' e z' (após alguns rearranjos)

$$x' = (1 - R)z'$$

- x' pode ser lido diretamente da curva de solubilidade!

- Unidades de concentração

- x – g soluto / g solução

- x' – g soluto / g solvente

(solução = soluto + solvente)

$$\frac{1}{x} = 1 + \frac{1}{x'}$$

$$x = \frac{x'}{x' + 1}$$

$$x' = \frac{x}{1 - x}$$

$$\frac{z - x}{1 - x} = \frac{z' - x'}{z' + 1}$$

BM para cristalização por resfriamento

- ***Se especificarmos T, P , só muda a sequencia de cálculos:***
 - Eutético $\rightarrow x_s = 1$
 - $x = x(T) \rightarrow x$
 - BMC $\rightarrow Rz = \frac{z - x}{1 - x}$
 - R $\rightarrow S / F = Rz$
 - BMG $\rightarrow L / F = 1 - Rz$
 - BE $\rightarrow \frac{Q}{F} = -[h_{cryst} Rz + c_{p,F}(T_F - T)]$
- Método gráfico para BMC
 - obtemos R da leitura da curva de solubilidade
 - Dada $T \rightarrow x = x(T) \rightarrow x'$
 - BMC $\rightarrow x' = (1 - R)z'$
 - Ou seja $R = \frac{z' - x'}{z'}$

Entalpia de cristalização h_{cryst} positiva
p/ processo exotérmico

BM para cristalização por evaporação

- Sistema binário, V.C.
cristalizador+separador

- BMG $F = S + L + V$
- BMComp $FZ = Sx_s + Lx + 0$
- BE $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L + Vh_v$
- Equilíbrio

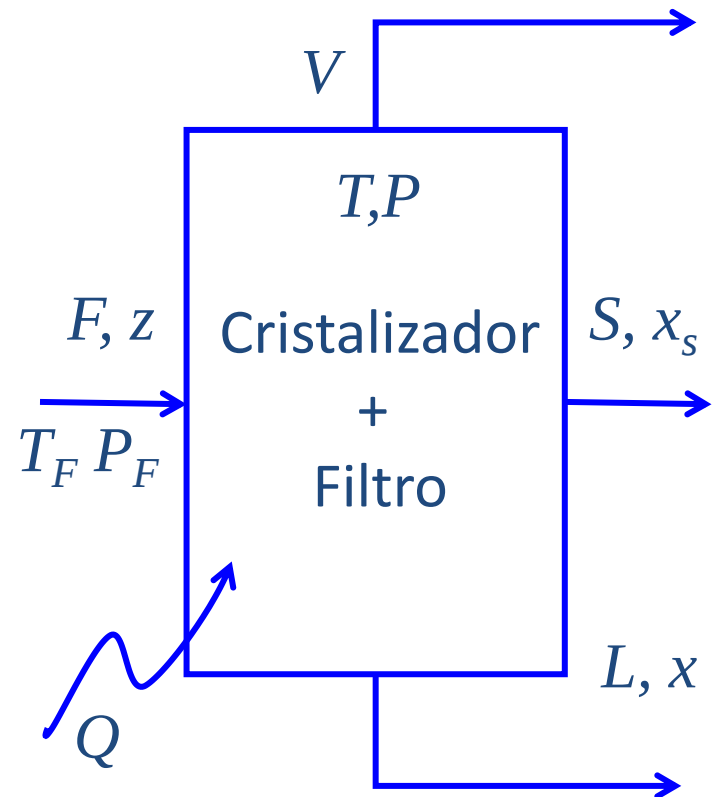
$$x = x(T, P) \text{ (solubilidade)}$$

$$x_s = 1 \text{ (eutético)}$$

$$P = P_{sat}(T) \text{ (ebulição)}$$

- Composições: não usamos
- Recuperação

$$R \equiv \frac{Sx_s}{FZ} \quad \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$$



BM para cristalização por evaporação

- Sistema binário, V.C. cristizador+separador
 - BMG $F = S + L + V$
 - BMComp $Fz = Sx_s + Lx + 0$
 - BE $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L + Vh_V$
 - Equilíbrio
 - $x = x(T, P)$ (solubilidade)
 - $x_s = 1$ (eutético)
 - $P = P_{sat}(T)$ (ebulição)
 - Composições: não usamos
 - Recuperação
 - $R \equiv \frac{Sx_s}{Fz} \quad \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$
- Gibbs estendida para cristalização evaporativa
 - Variáveis $V=13$
 - $T_F \ P_F \ F \ z \ R \ / \ L \ x \ S \ x_s \ V \ / \ T \ P \ Q$
 - Equações $E = 7$
 - Graus de liberdade $F=V-E=6$
- A alimentação é conhecida: $F \ z \ T_F \ P_F$
- Por exemplo especificamos
 - T
 - R (recuperação)

BM para cristalização por evaporação

- Sistema binário, V.C.

cristalizador+separador

- BMG $F = S + L + V$
- BMComp $Fz = Sx_s + Lx + 0$
- BE $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L + Vh_v$
- Equilíbrio
 - $x = x(T, P)$ (solubilidade)
 - $x_s = 1$ (eutético)
 - $P = P_{sat}(T)$ (ebulição)
- Composições: não usamos
- Recuperação

$$R \equiv \frac{Sx_s}{Fz} \quad \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$$

- $T \rightarrow P$ (pressão para ebulição)

- $T \rightarrow x = x(T)$

- Eutético simples $\rightarrow x_s = 1$

- $R \rightarrow$

$$S / F = Rz$$

- BMC $\rightarrow L$ $\frac{L}{F} = \frac{z}{x}(1 - R)$

- BMG $\rightarrow V$ $\frac{V}{F} = 1 - Rz - \frac{z}{x}(1 - R)$

- BE $\rightarrow$

$$\frac{Q}{F} = \frac{V}{F} h_{vap} - h_{cryst} Rz - c_{p,F}(T_F - T)$$

BM para cristalização por evaporação

- Outro índice interessante

$$\frac{V}{S} = \frac{1}{Rz} - \frac{(1-R)}{R} \frac{1}{x} - 1$$

- Consumo de vapor V para produzir uma vazão de sólidos S especificada.
- Se alimentação estiver saturada

$$z = x$$

- e as equações anteriores se simplificam para

$$\frac{L}{F} = (1-R)$$

$$\frac{V}{F} = R(1-z) \quad \frac{V}{S} = \frac{1}{z'}$$

Resumo

- Vimos como descrever uma operação de cristalização quando pode ser assumido estágio de equilíbrio:
 - Balanços de massa e energia, expressão para solubilidade do composto que cristaliza (equilíbrio)
 - Conhecida a alimentação, restam 2 variáveis a especificar
 - Cristalização por resfriamento: P e (R ou T)
 - Cristalização evaporativa: R e (T ou P)
 - São obtidos
 - R ou T , consumo energético, todas as correntes de saída (sólido, líquido, vapor)

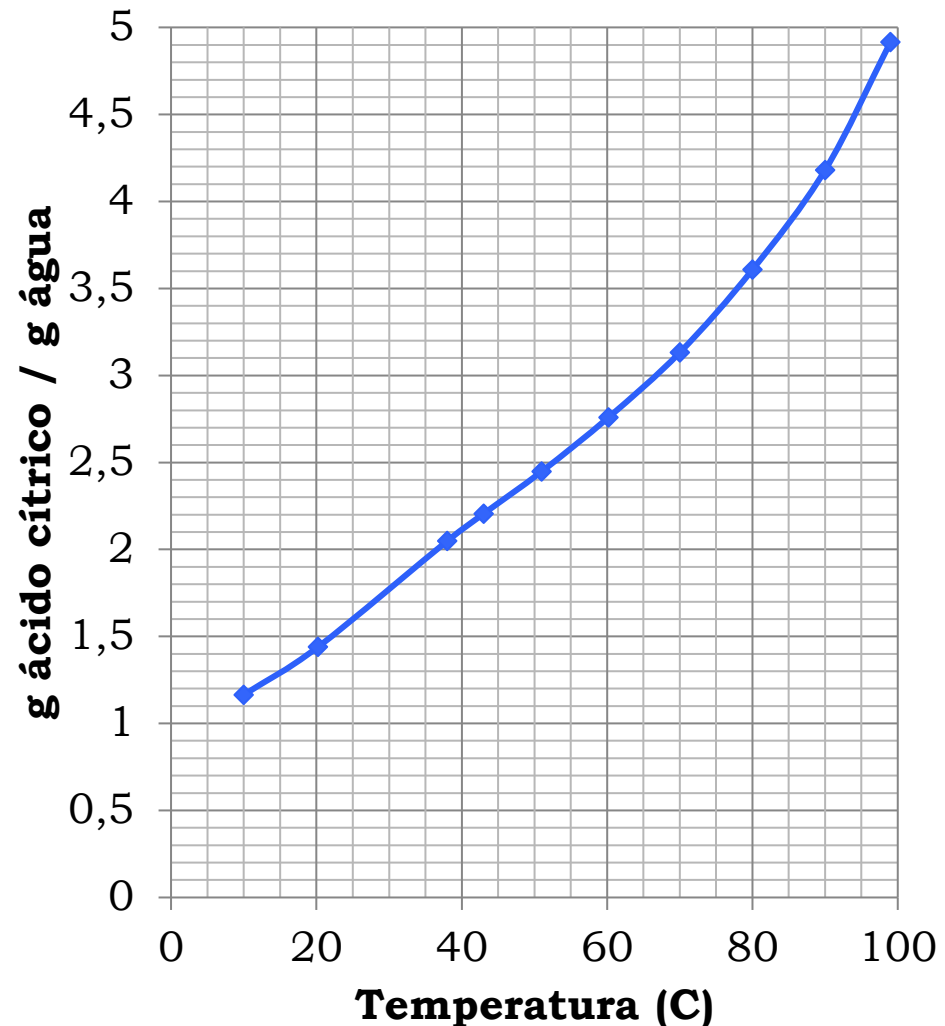
Exemplo – Suspensões em equilíbrio

1. Construa o diagrama T-x-y para uma mistura de AgNO_3 e água
2. Para uma mistura contendo 10% massa de AgNO_3 a -5°C :
Quais as fases (se houver sólido, qual composto)? Em quais proporções? Qual a composição de cada fase?
3. E para uma mistura 10% a 0°C ?
4. E uma mistura 80% a 20°C ?
5. Construa a curva de solubilidade do nitrato de prata em gramas de soluto por grama de solvente. Qual o teor de sólidos de uma mistura a 20°C com 6 g sal /g água ?

fase	x	T
	Fração mássica	(C)
gelo	0	0
gelo	0,342	-5,6
gelo+ AgNO_3 rhomb.	0,471	-7,3
gelo+ AgNO_3 rhomb.	0,471	-7,3
AgNO_3 rhomb.	0,615	10
AgNO_3 rhomb.	0,729	30
AgNO_3 rhomb.	0,800	50
AgNO_3 rhomb.	0,846	70
AgNO_3 rhomb.	0,901	100
AgNO_3 rhomb.	0,917	110
AgNO_3 rhomb.	0,942	125
AgNO_3 rhomb.	0,951	133

Exemplo: cristalização por resfriamento

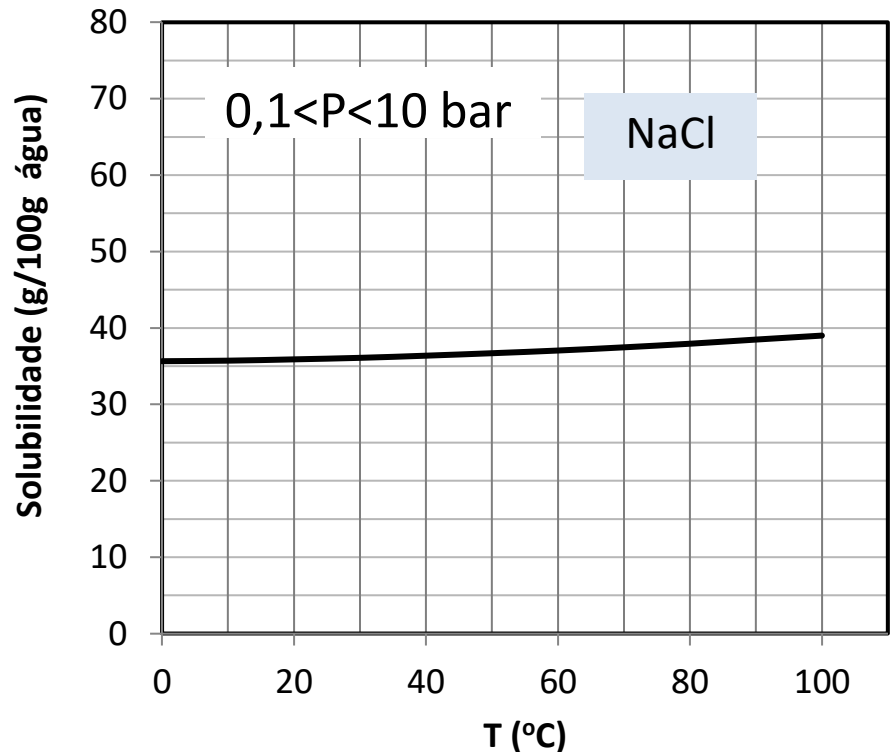
- Deseja-se cristalizar por resfriamento 2/3 do ácido cítrico contido em uma mistura com conc. 4,5 g soluto/g solvente
 - Indique uma temperatura inicial adequada e justifique
 - Determine a temperatura a que devemos resfriar a solução
 - Qual o consumo energético deste processo?
 - O calor de cristalização do ácido cítrico É 117 kJ/kg (exotérmico). Admita que o calor específico da alimentação é 2 kJ/kg/°C



Exemplo: cristalização evaporativa

Deseja-se produzir 1000 kg/h de NaCl a partir de uma solução NaCl-H₂O com 5000 kg/h, fração mássica 0,25 e a 20°C. Será empregada cristalização evaporativa a 108°C.

1. Por que não é possível usar cristalização por resfriamento?
2. Qual a pressão de operação?
3. Qual a quantidade de água a ser evaporada e o consumo energético?
4. Se a alimentação for mais diluída ($x_F=0,21$), o que acontecerá com o consumo energético?
5. E se a temperatura de cristalização for 50°C?



Calor latente de cristalização do NaCl
227 kJ/kg (exotérmico),
Cp da solução alimentada 2,7 kJ/kg/°C
Pressão de vapor salmoura saturada:
 $\log P_{\text{sat}} = A - B / (T + C)$ em mmHg e °C ,
A = 7,8783 B = 1701,05 C = 231,78

Bibliografia

- LIVROS TEXTO (disponíveis na biblioteca DEQ)
 - Lewis AE, Seckler MM, Kramer H, van Rosmalen GM Industrial crystallization: from principles to processes, Cambridge Pub., 2015.
 - equilíbrio entre fundamentos e aplicação
 - Mullin JW, Crystallization, 1997
 - Bom para fundamentos fenomenológicos
 - Myerson AS, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, 2002.
 - equilíbrio entre fundamentos e aplicação
 - Nyvlt J, Hostomský J, Giulietti M., Cristalização, Ed UFSCar, 2001
 - Aspectos industriais, muito bom para quem trabalha no tema.
 - Beckmann W. Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications. Wiley, 2013.
 - Aspectos industriais, poucos bons capítulos

Bibliografia

- REVISÕES / APOSTILAS

- Davey and Garside, From molecules to crystallizers – An introduction to crystallization, Oxford University Press, 2000
- Seckler MM, Cekinski E, Giulietti M, Derenzo S, Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. Brazilian J. Chem. Engineering., v.18, p.423 - 440, 2001.
- COSTA CBB e GIULIETTI M, Introdução à cristalização, Princípios e aplicações. EdUFSCar, São Carlos, 2010.
- Crystallization & Precipitation, J.W.Mullin, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Ed. W. Gerhartz, 1988, Vol. B2, page 3-1 to 3-46.