

E Q U I L I B R I U M

Supersaturação e Processos elementares da cristalização

Marcelo Seckler

BY
INGA NIELSEN

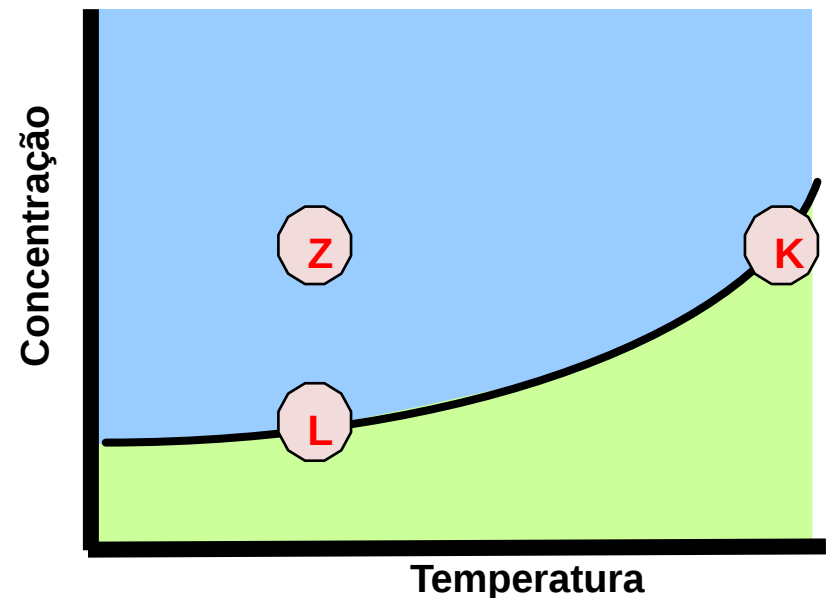
SUPERSATURAÇÃO

parte c

Marcelo Seckler

Processos: sistemas fora do equilíbrio

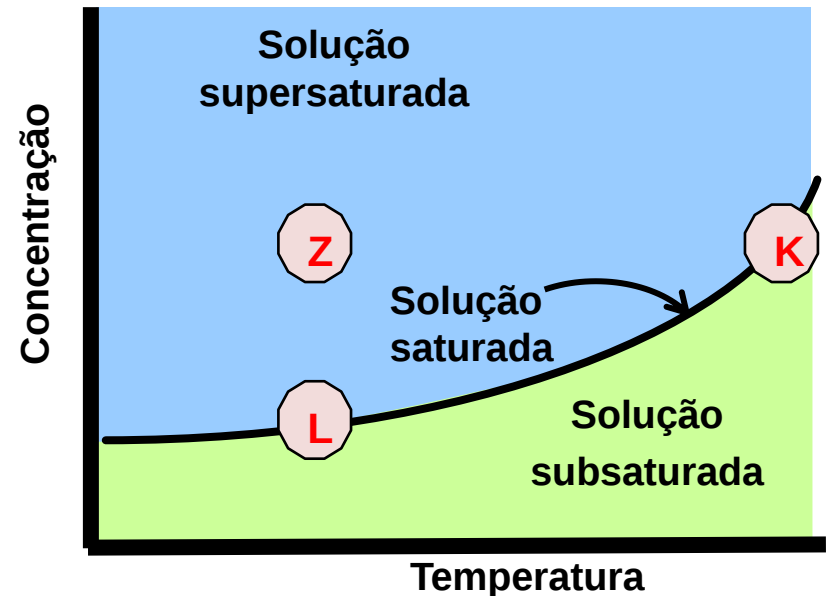
- Escolhemos como sistema apenas a solução
- Durante o processo de cristalização
 - A solução encontra-se no estado Z.
 - A solução não se encontra em equilíbrio termodinâmico
- O processo ocorre no sentido do equilíbrio → estados sobre a linha L-K (curva de solubilidade)



Processos: sistemas fora do equilíbrio

- Durante a cristalização a solução encontra-se ***supersaturada***
- No equilíbrio, ela é dita ***saturada***.
- Se a solução estiver ***subsaturada*** e na presença da fase sólida, ocorre o processo de dissolução, ao invés de cristalização.

- O diagrama de fases mostra estados nos quais estas 3 situações ocorrem.



Potencial químico e supersaturação

- A diferença entre o potencial químico da solução em seu estado real e em algum estado de equilíbrio conveniente é chamada **supersaturação**. Quando o sistema multifásico está em equilíbrio, escrevemos para o soluto:

$$\mu_{\text{solute}}^{(L)} = \mu_{\text{solute}}^{(S)} = \mu_{eq}$$

- Durante a cristalização:

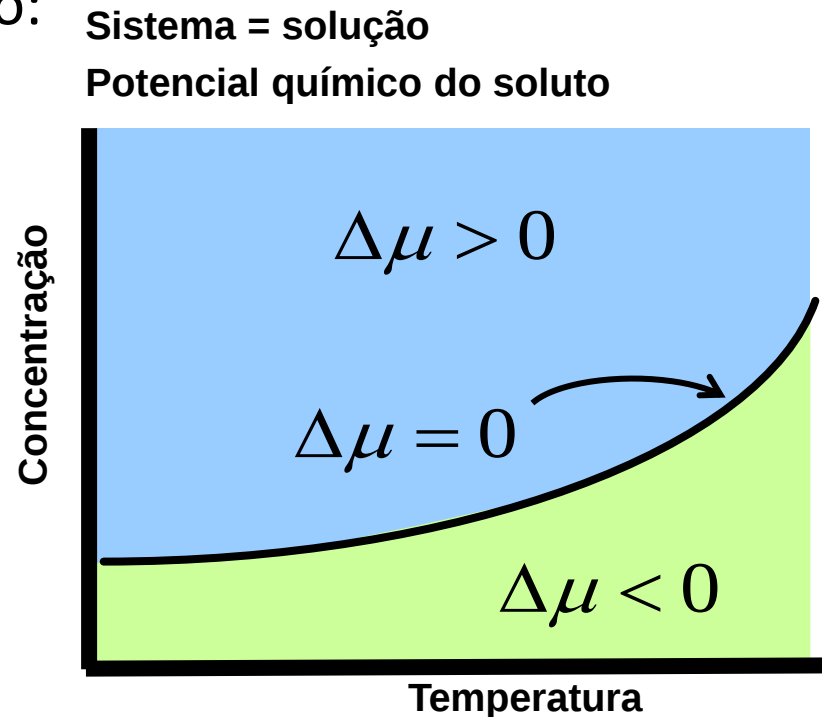
$$\mu_{\text{solute}}^{(L)} > \mu_{eq}$$

- Definimos:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{solute}}^{(L)} - \mu_{eq}$$

com: $\Delta\mu$ = supersaturação

o subscrito “eq” indica equilíbrio com presença de 2 fases.



Expressões para a supersaturação

- T,P constantes: $\Delta\mu = RT \ln(a/a_{eq}) = RT \ln(\gamma c/\gamma_{eq} c_{eq}) \approx RT \ln(c/c_{eq})$
- T variável: $-\Delta\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx (\Delta H/T_{eq}) (T-T_{eq})$
- Definimos grandezas alternativas a $\Delta\mu$:

$$S_c \equiv c/c_{eq} \quad \sigma = S - 1$$

$S_c \equiv$ razão de supersaturação

$\sigma \equiv$ supersaturação relativa

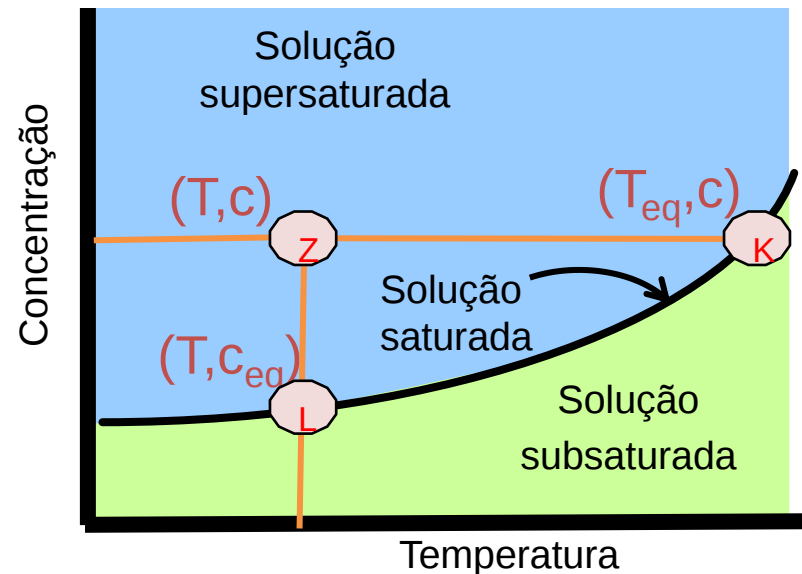
- Aplicável a cristalização evaporativa e, se S pequeno, precipitação e anti-solvente.

$$DT \equiv (T-T_{eq})$$

$DT \equiv$ subresfriamento

- Aplicável a cristalização por resfriamento

Afastamento do equilíbrio facilmente mensurável



Expressões para afastamento do equilíbrio

Expressão termodinâmica	Expressão prática	Método de cristalização	Restrição
$\Delta\mu = RT \ln S_a$ <i>Supersaturação</i>	$S_a = \gamma c / \gamma_{eq} c_{eq}$ <i>Supersaturação relativa</i>	<i>Precipitação, Anti-solvente</i>	<i>T e P constantes</i>
$\Delta\mu \cong RT \ln S_c$ <i>Supersaturação</i>	$S_c = c / c_{eq}$ <i>Razão de supersaturação</i> $\sigma = S_c - 1$ <i>Supersaturação relativa</i>	<i>Evaporação</i>	<i>T e P constantes, baixa supersaturação</i>
$\Delta\mu = (\Delta H / T_0) \Delta T$ <i>Supersaturação</i>	$(T - T_{eq})$ <i>Subresfriamento</i>	<i>Resfriamento</i>	<i>P constante, baixa supersaturação</i>

Resumo

- Durante o processo de cristalização, a solução encontra-se supersaturada
- O afastamento do equilíbrio é expresso pela supersaturação.

$$\Delta\mu = \mu - \mu_{eq} = \mu - \mu_{SÓLIDO}$$

- Expressões rigorosas para a supersaturação:

- T,P const.:

$$\Delta\mu = RT \ln(\gamma c / \gamma_{eq} c_{eq})$$

- P const. :

$$\Delta\mu = (\Delta H / T_{eq}) \Delta T$$

- Expressões simplificadas:

- T,P const e $c \rightarrow c^*$:

$$S = c / c_{eq} \text{ e } \sigma = S - 1$$

- P const. e $T \rightarrow T^*$:

$$\Delta T$$

Razão de Supersaturação

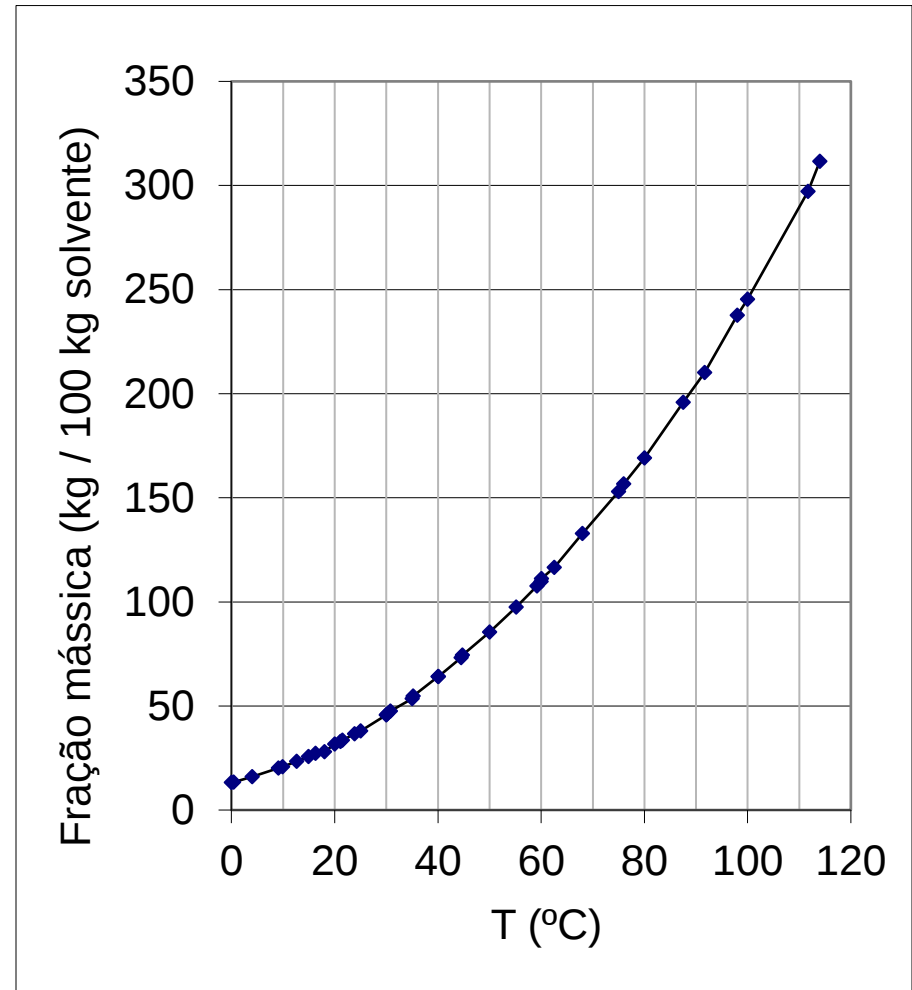
Supersaturação relativa

Subresfriamento

- Taxa de processos aumenta com a supersaturação, veremos a seguir.

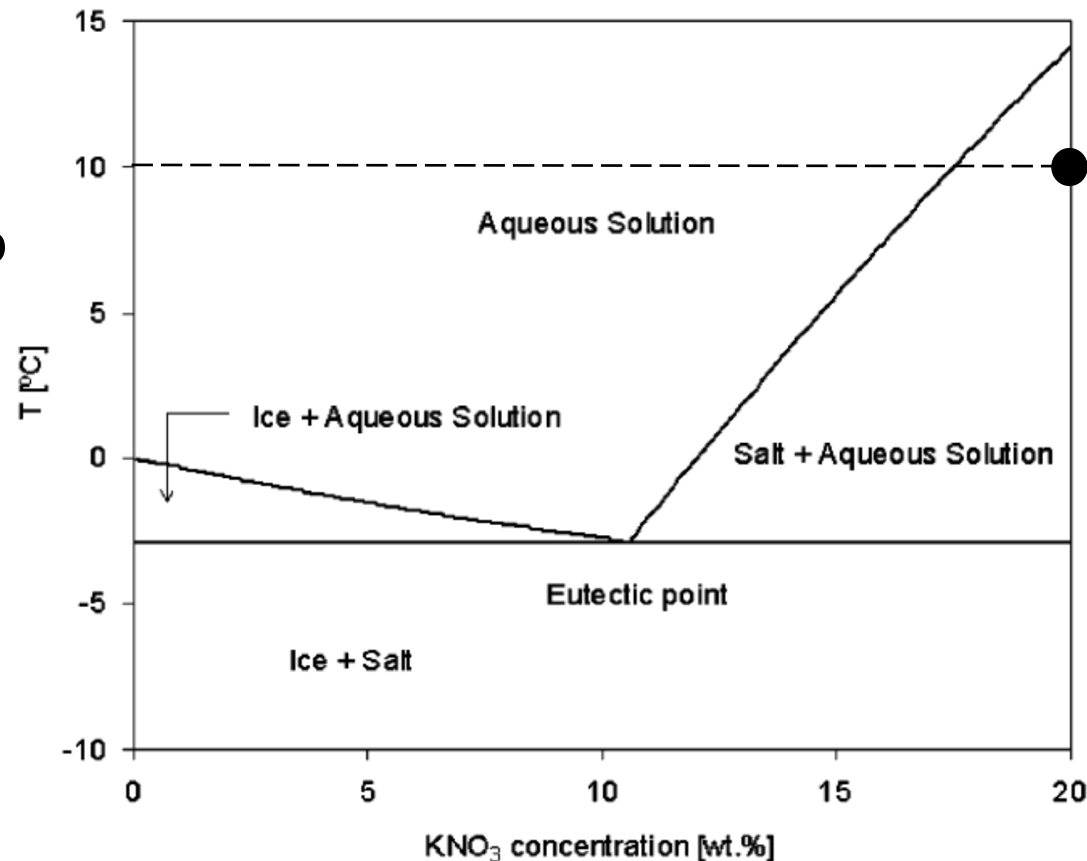
Exercício – sistemas fora do equilíbrio

- Uma solução com uma concentração de KNO_3 de 2 kg/kg água a 100 °C é subsaturada, saturada ou supersaturada?
- E se a solução estiver na temperatura de 50 °C?
- Qual a temperatura de saturação dessa solução?



Exercício - Supersaturação

- O círculo escuro indica o estado de uma solução de KNO_3 durante cristalização por resfriamento. Calcular o afastamento do equilíbrio usando as expressões aplicáveis.
- Refaça o exercício para cristalização evaporativa.

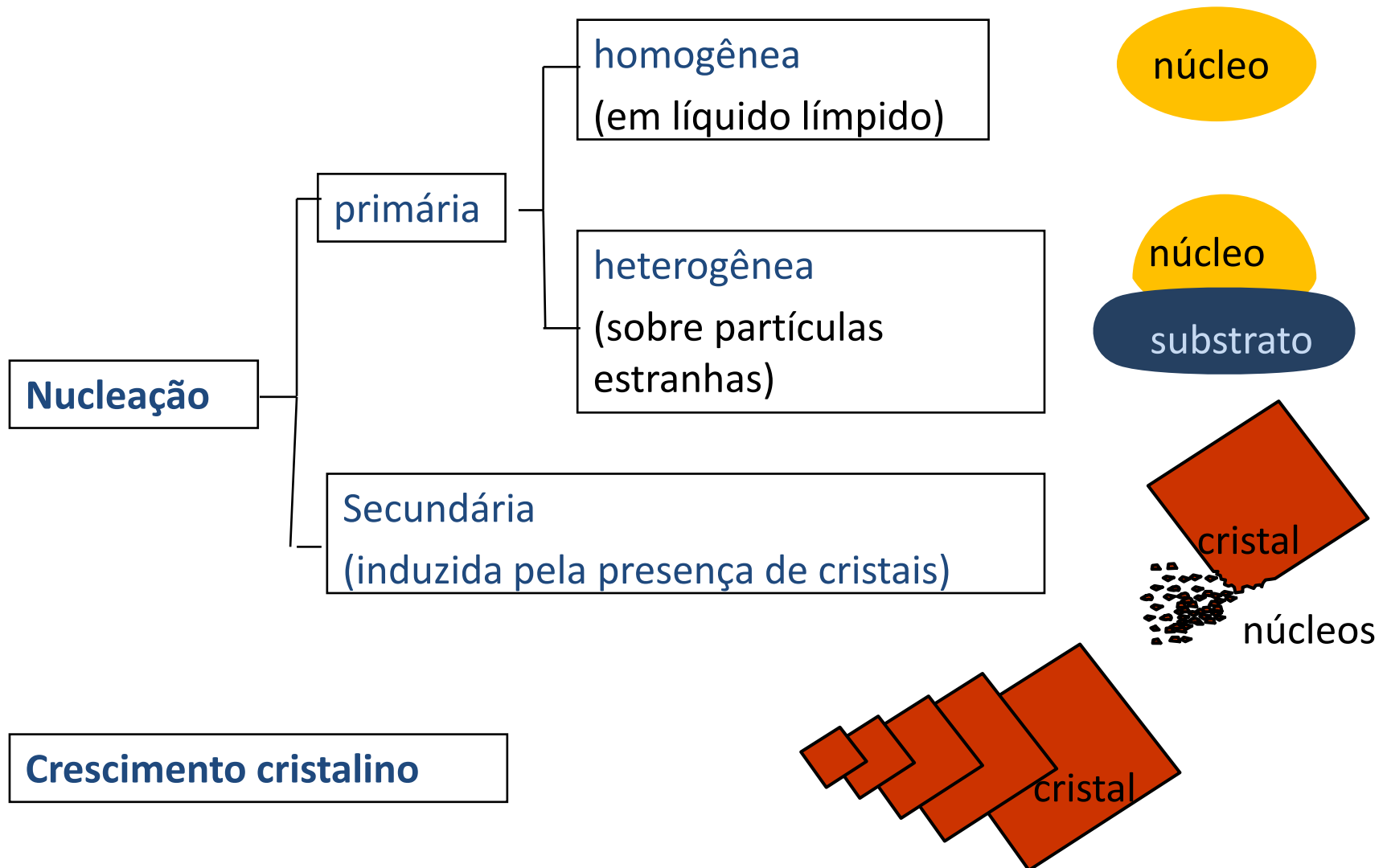


Processos elementares da cristalização: Nucleação e Crescimento

parte d

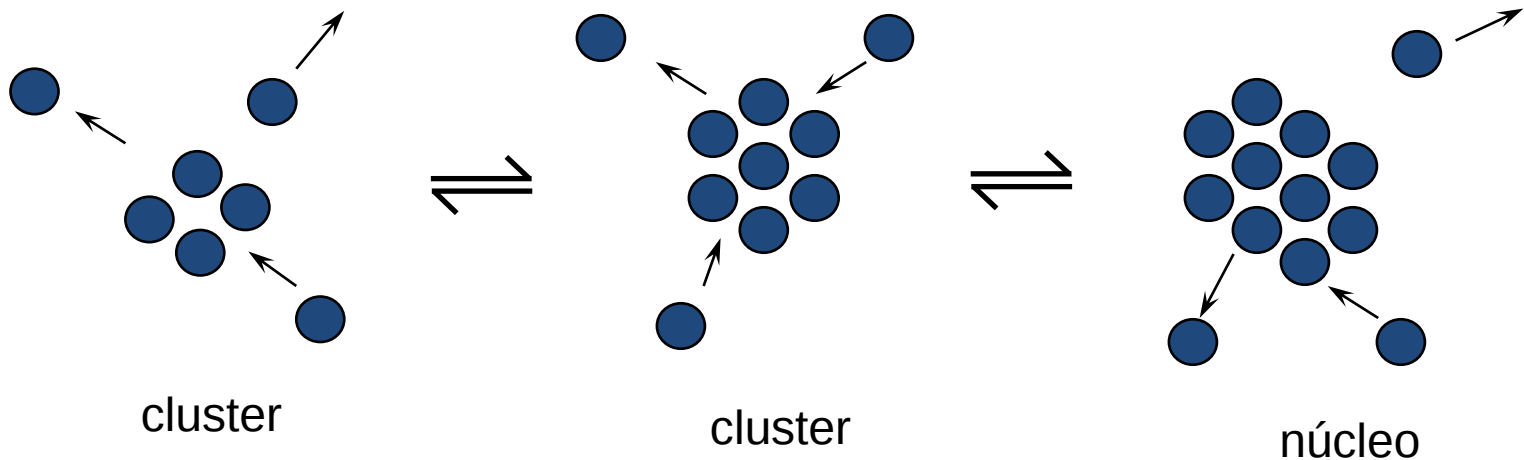
Marcelo Seckler

Processos elementares na cristalização

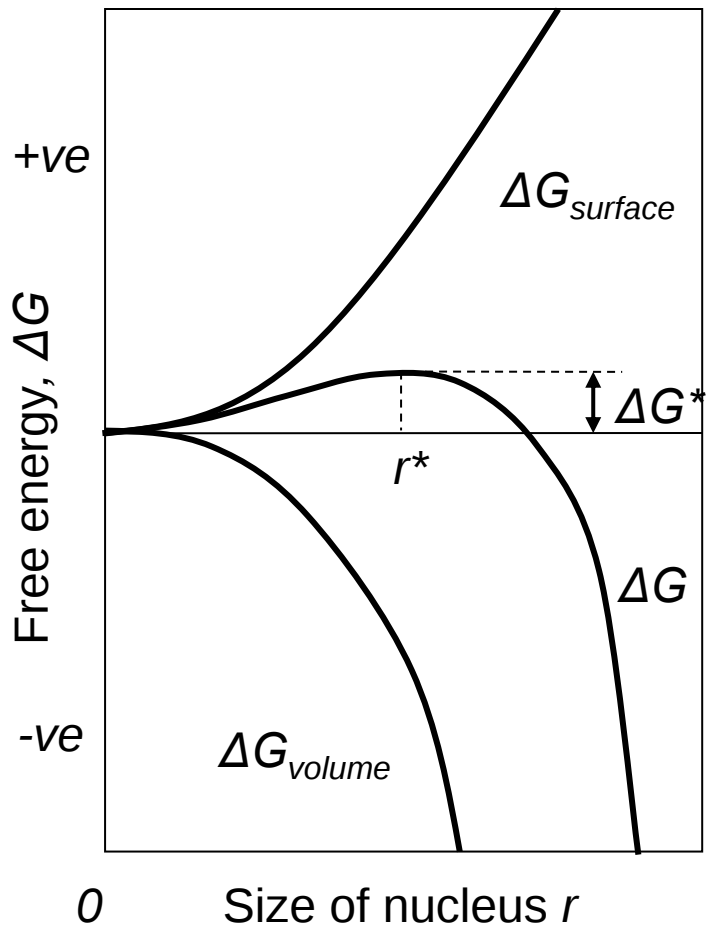


Nucleação primária homogênea

- Moléculas ou íons em solução colidem ao acaso devido a movimento browniano, formando clusters instáveis.
 - se um cluster atinge um tamanho crítico (r^*), ele torna-se estável, passa a ser chamado de núcleo



Barreira energética p/ nucleação



r = raio do cluster

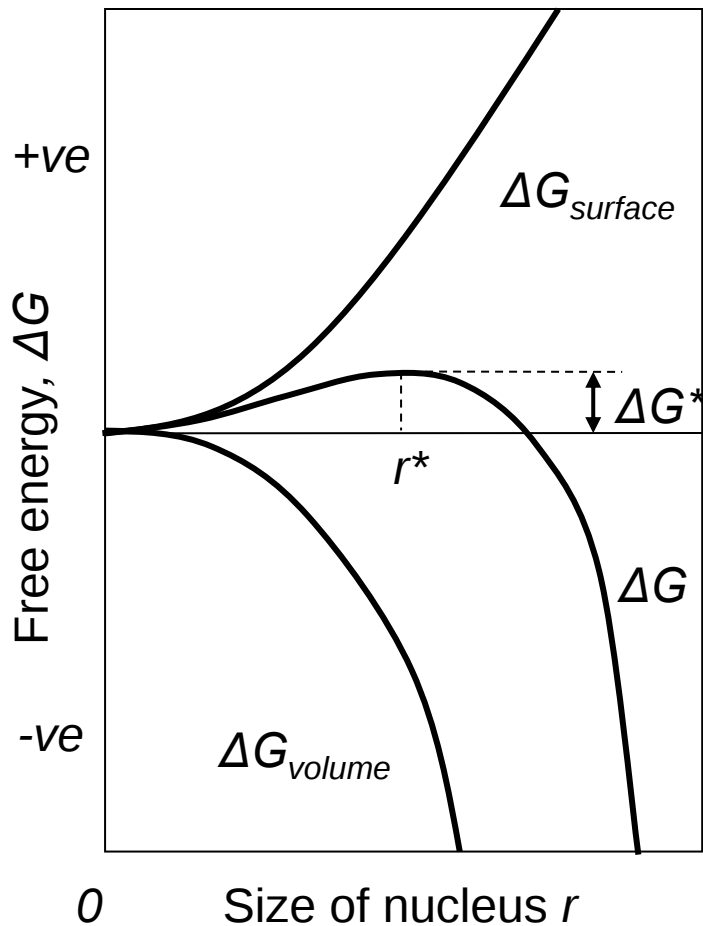
r^* = raio do núcleo

Δ = sólido – solução

ΔG = energia livre de Gibbs associada à formação do cluster/núcleo a partir da solução

ΔG^* = barreira energética à formação do núcleo

Barreira energética p/ nucleação



$$\Delta G = \Delta G_{volume} + \Delta G_{superfície}$$

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma$$

$$\Delta\mu = kT \ln(S) \quad S = \frac{c}{c_{eq}}$$

Δ		sólido - solução
G	J	G do cluster
μ	J/molec	potencial químico
γ	J/m ²	energia livre interfacial
V_m	m ³	volume molecular
S	-	supersaturação relativa
k	J/molec	const. Boltzmann

Nucleação primária homogênea

- Definição:

$$J \equiv \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \quad [\# m^{-3} s^{-1}]$$

- Da termodinâmica estatística:

$$J = A S \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right)$$

parâmetro

$$J = AS \exp \left(- \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{k^3 T^3 (\ln S)^2} \right)$$

A = constante empírica
S = supersaturação relativa
 γ = energia livre interfacial
 V_m = volume molecular
k = const. Boltzmann

- Na prática

$$J = k_J \cdot S^j$$

$$S = \frac{c}{c_{eq}}$$

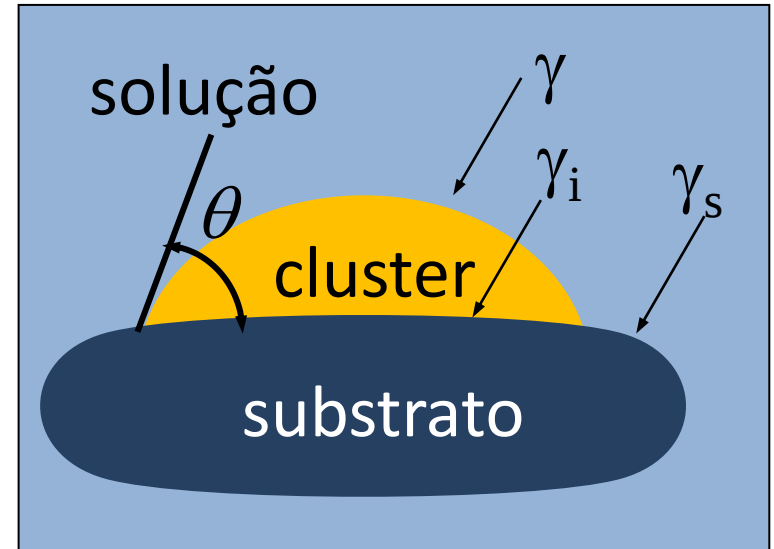
razão de supersaturação

Nucleação primária heterogênea

- Na presença de partículas estranhas (sujeidades):

γ_{eff} é usada no lugar de γ

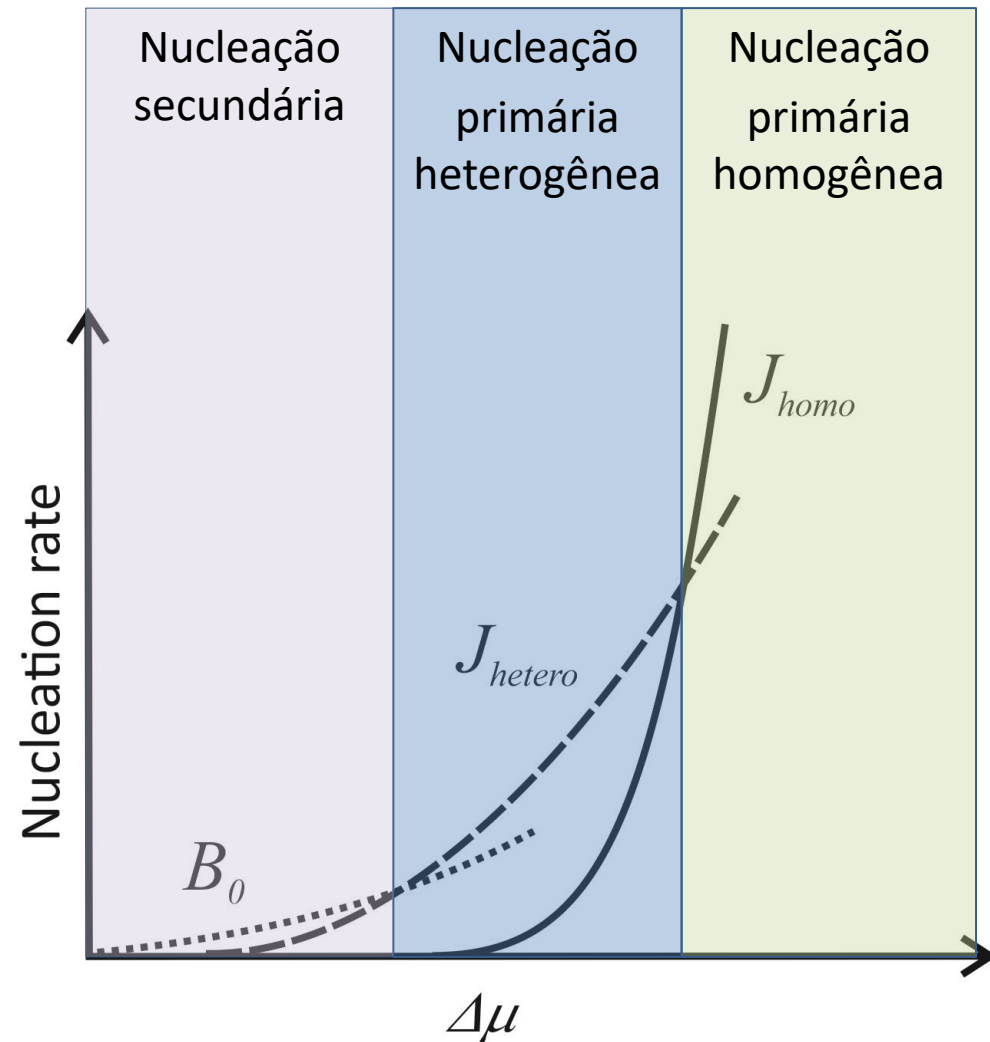
$$\gamma_{eff} < \gamma$$
$$A_{homo} = 10^{30}-10^{35} \text{ [#/m}^3\text{s]}$$
$$A_{hetero} = 10^{15}-10^{25} \text{ [#/m}^3\text{s]}$$



- Quanto maior a afinidade entre a molécula do soluto e o substrato sólido, menor será γ_{eff}
- Nucleação 1^{aria} heterogênea é muito mais comum que a homogênea na prática industrial

Tipos de nucleação

- Nucleação primária só ocorre em supersaturações elevadas
 - Limite metaestável tem que ser excedido



Zona meta-estável

• Como $J \propto \exp(S)$, inferimos

$S < S_{LME} \rightarrow J \approx 0$ zona metaestável

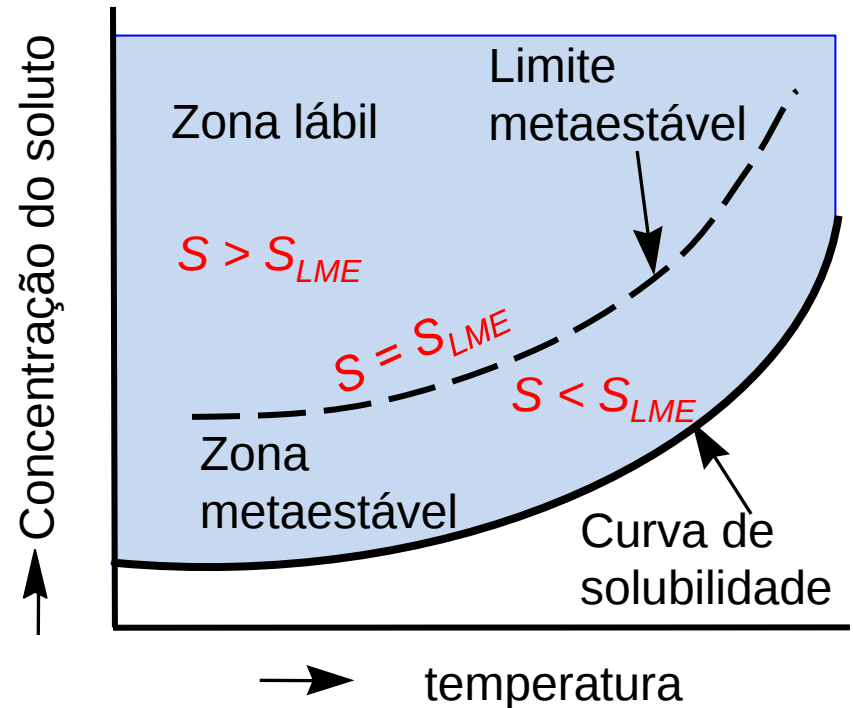
- Solução permanece supersaturada por longo tempo, sem aparecimento de cristais

$S > S_{LME} \rightarrow J = \infty$ zona lábil

- O sistema não penetra nesta região pois a cristalização é muito rápida

$S = S_{LME} \rightarrow$ curva do limite metaestável

° S_{LME} é a supersaturação no limite metaestável



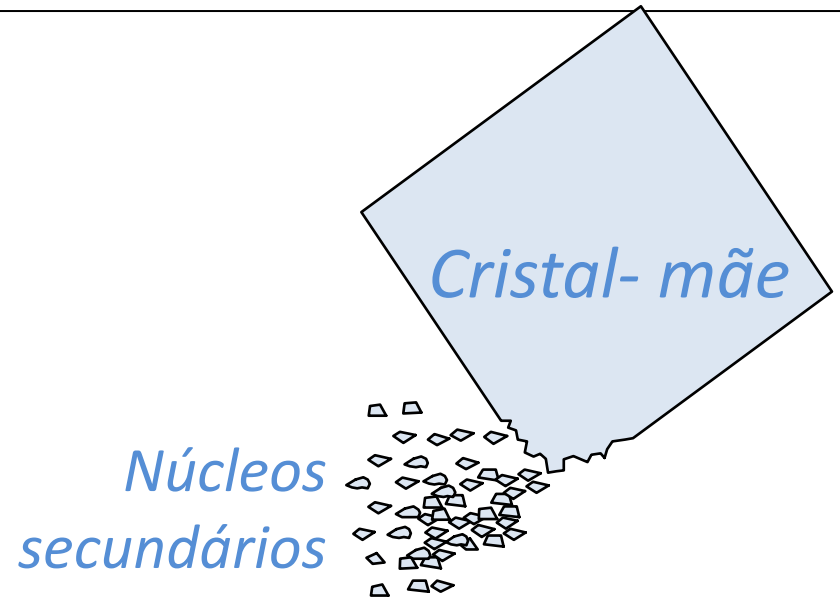
- Solução supersaturada
- Solução saturada
- Solução subsaturada

Nucleação secundária

- Núcleos secundários são fragmentos de um cristal-mãe (do mesmo material)

- Etapas:

- Colisões cristal-cristal ou cristal-impelidor
- Geração de fragmentos por atrito
- Reposição de cantos vivos no cristal-mãe por crescimento cristalino



- Só ocorre se houver:

- supersaturação
- cristais-mãe $> 100 \mu\text{m}$
- Teor de sólidos $> 5\%$
- agitação

Taxa de nucleação secundária: lei de potência

- Definição de taxa de nucleação:

$$B_0 \equiv \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

- Expressão cinética

$$B_0 = k_N \sigma^b \varepsilon^k M_T^j$$

- B_0 taxa de nucleação secundária [# m⁻³ s⁻¹]
- σ Supersaturação relativa [-]
- ε potência agitação [J kg⁻¹]
- M_T teor sólidos, [kg/m³ susp.]

- Onde k_N b k j são constantes características do sistema (sólido e solução) e das condições hidrodinâmicas (geometria do cristalizador, tipo de impelidor, escala de operação)
- Usualmente:

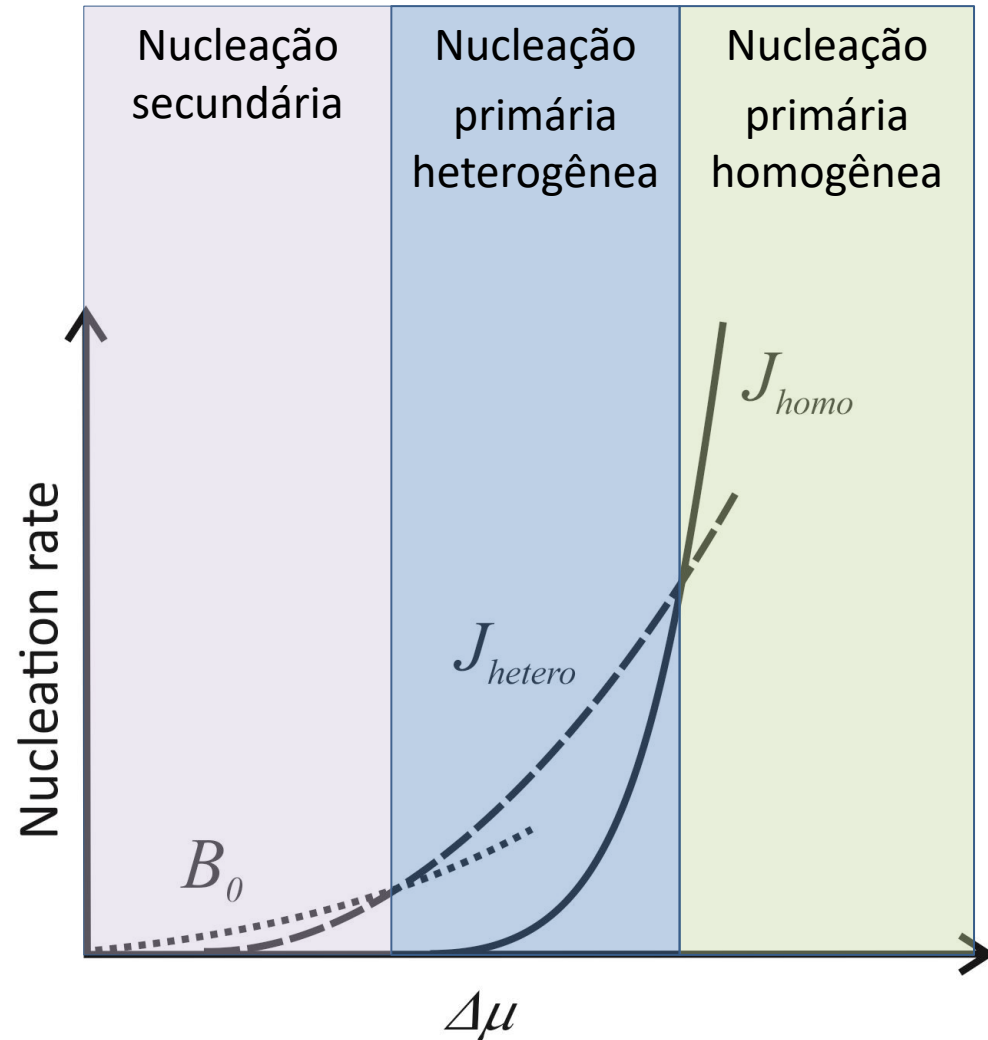
$$1 < b < 3$$

$$0.6 < k < 0.7$$

$$j = 1 \text{ ou } 2$$

Tipos de nucleação

- Nucleação primária só ocorre em supersaturações elevadas
 - Limite metaestável tem que ser excedido
- Nucleação secundária ocorre em supersaturações baixas



Crescimento cristalino

- Taxa de crescimento linear é definida por:

$$G = \frac{dL}{dt}$$



- Taxa de crescimento base mássica:

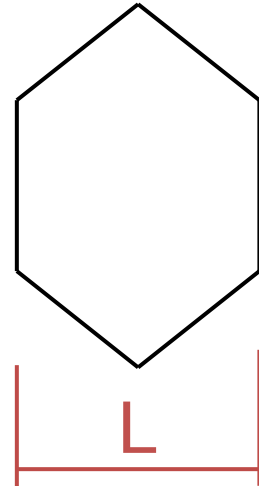
$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{\rho k_v}{k_a L^2} \frac{dL^3}{dt} = 3 \frac{k_v}{k_a} \rho G \quad [\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

com m = massa de um cristal

A = área da superfície de um cristal

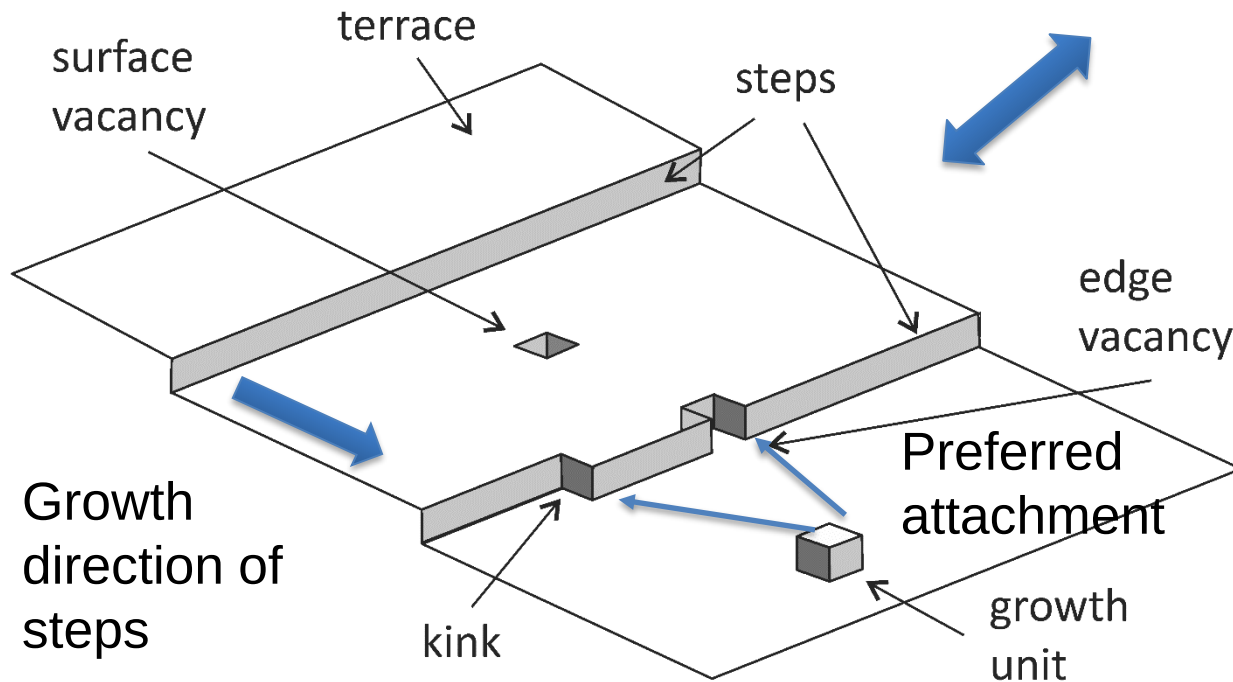
k_a e k_v = fatores de forma ($A_p = k_a L^2$ $V_p = k_v L^3$)

L = tamanho do cristal



Etapas do crescimento dos cristais

- Difusão volumétrica das moléculas (ou íons) de soluto para a superfície do cristal
- Integração dessas moléculas na camada superficial
- Transporte de calor a partir da superfície do cristal



Crescimento controlado por difusão

- Aumento da massa do cristal:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (c_b - c^*)$$

- Como vimos anteriormente:

$$G = \frac{k_a}{3k_v \rho} \frac{1}{A} \frac{dm}{dt}$$

- Substituindo na equação de difusão:

$$G = \frac{k_a k_d}{3k_v \rho} (c_b - c^*) = \frac{k_a k_d}{3k_v \rho} c^* \sigma$$

- Ou:

$$G = k_g \sigma$$

- G é proporcional à supersaturação relativa σ e à solubilidade c^*
- O coeficiente de difusão k_d depende da fluidodinâmica e pode ser estimado, p.ex.:
 - Correlação tipo Sherwood

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

$$Sh = \frac{k_d L}{D_{AB}} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

- Teoria de filme :

$$k_d = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad \delta - \text{espessura do filme}$$

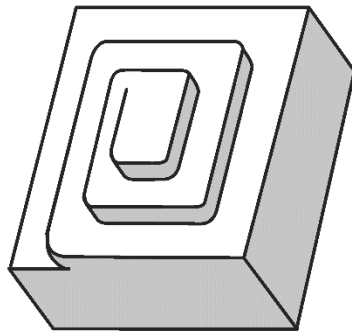
Crescimento controlado por integração superficial

$$G = k_g \sigma^g$$

com k_g aumenta com a solubilidade

($g=1$ ou $g=2$)

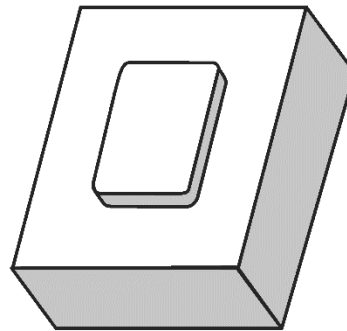
spiral growth



smooth

($g>2$)

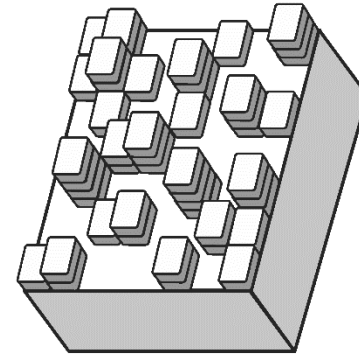
two-dimensional
nucleation growth



transition

($g=1$)

adhesive type



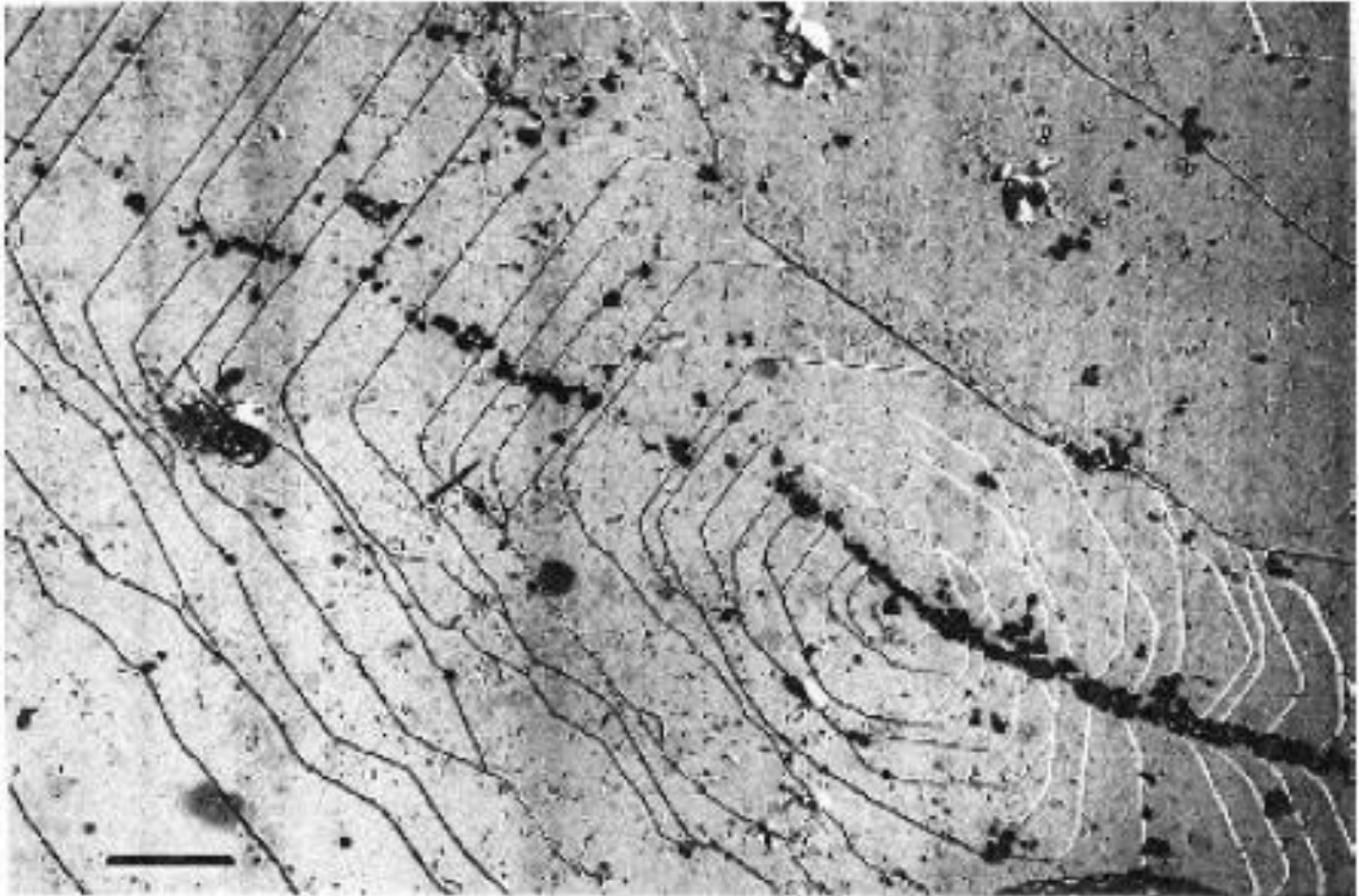
rough

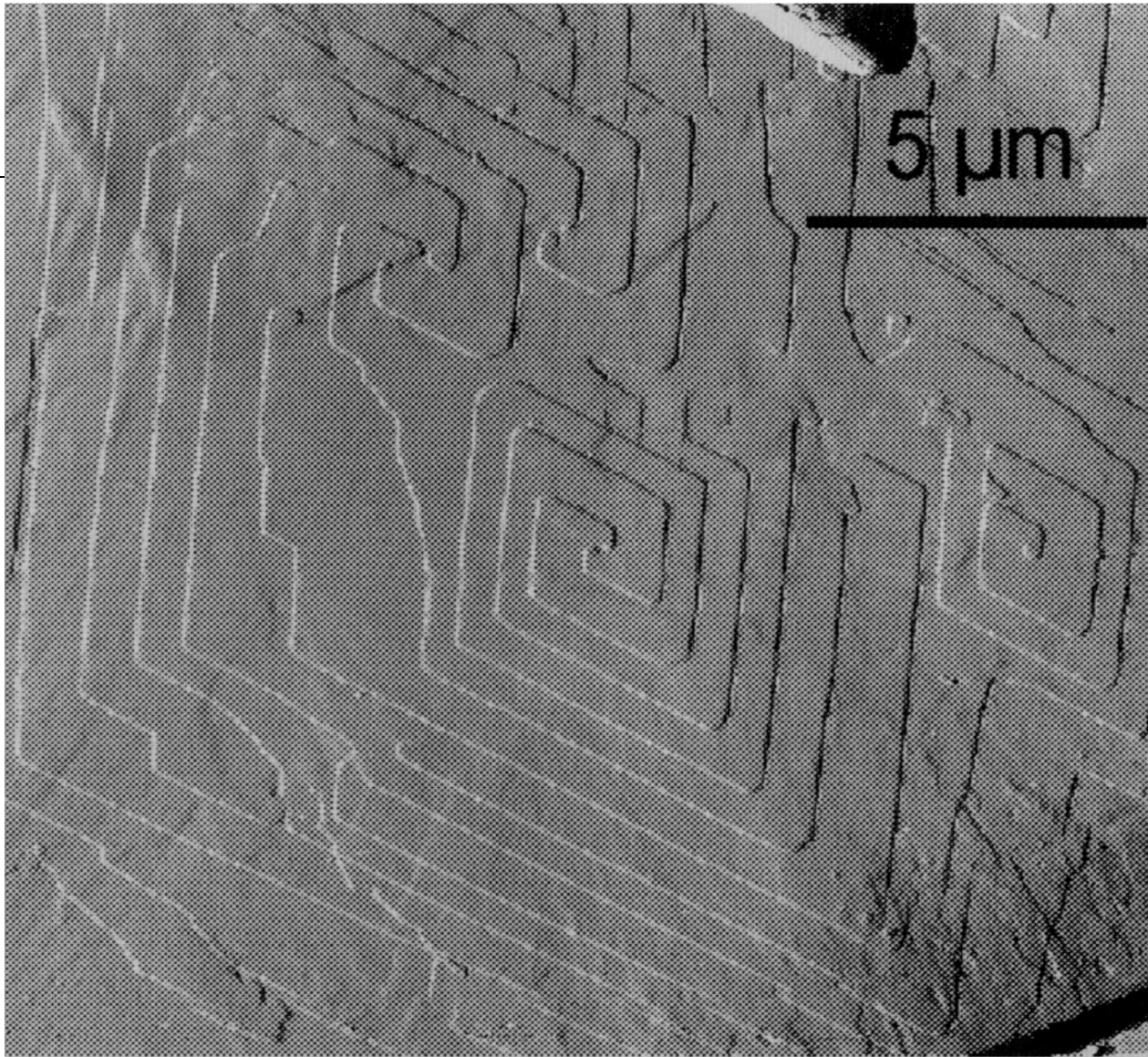


driving force

Crescimento espiral

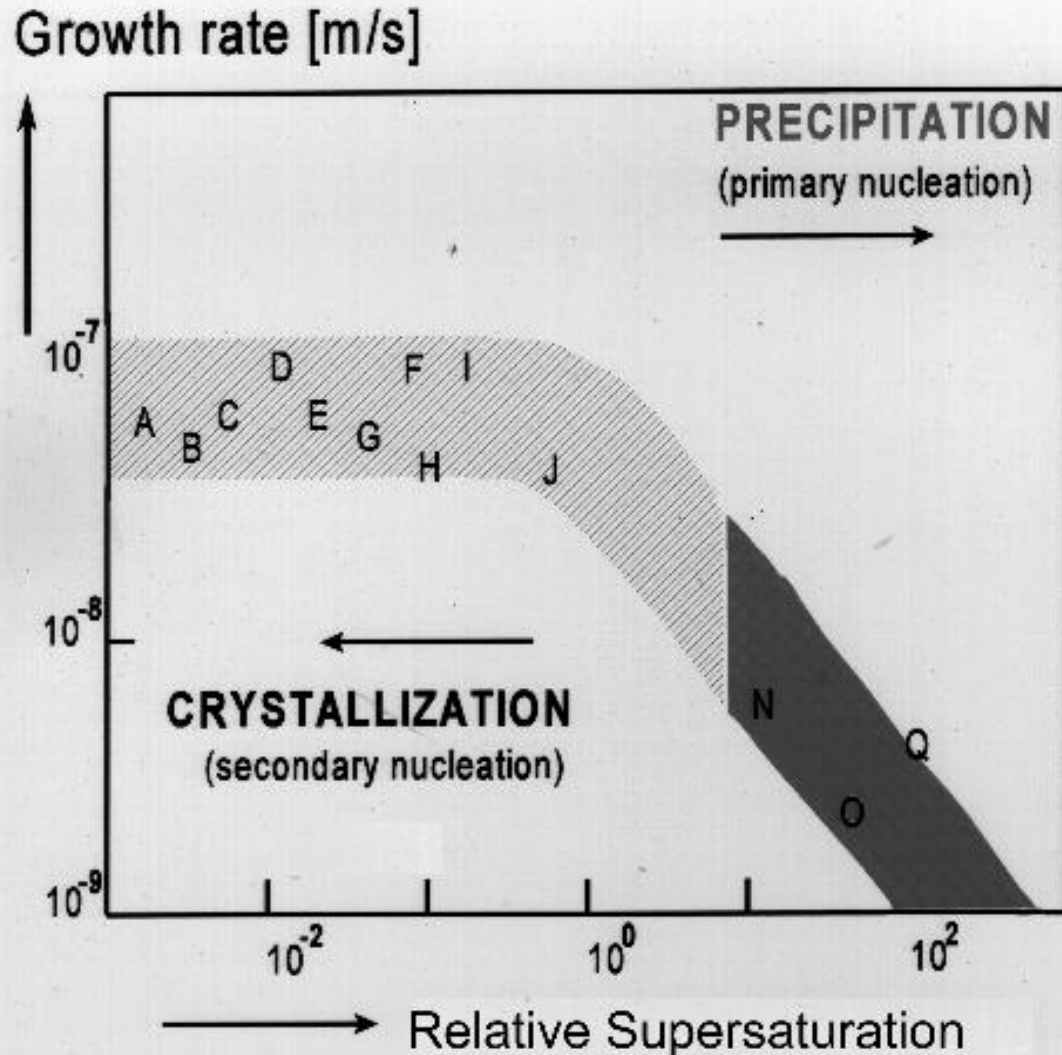
Example: Spiral growth on (001) face of a beryl crystals





AFM picture of polygonal spirals on the {001} surface of a $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ paraffine crystal

Valores típicos



A: KCl,
 B: NaCl,
 C: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$
 D: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 E: KNO_3
 F: Na_2SO_4 ,
 G: K_2SO_4
 H: $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$,
 I: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 J: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$,
 N: CaCO_3
 O: TiO_2
 Q: BaSO_4

Mersmann and Kind (1988)

Resumo

- A supersaturação é a força motriz para os processos elementares da cristalização
- Nucleação primária homogênea $J \propto S^j \quad j > 5$
 - Ocorre em solução **límpida** e acima do limite metaestável, **pouco comum**
- Nucleação primária heterogênea
 - Ocorre em solução **com sujidades** e acima do limite metaestável, **comum**
- Nucleação secundária
 - ocorre por choques envolvendo cristais-mãe se $>100 \mu\text{m}$, $> 5 \text{ vol\%}$, na presença de supersaturação e de agitação

Resumo

- Crescimento cristalino ocorre em 3 etapas:
 - Difusão: taxa linear com a supersaturação, taxa proporcional à solubilidade
 - Integração superficial: taxa varia na potencia 1 ou 2 com a supersaturação, taxa proporcional à solubilidade
 - Troca de calor: importante apenas para compostos com altíssima solubilidade
- Os mecanismos e taxas de nucleação e crescimento definem:
 - A recuperação
 - O tamanho e a forma dos cristais

Resumo

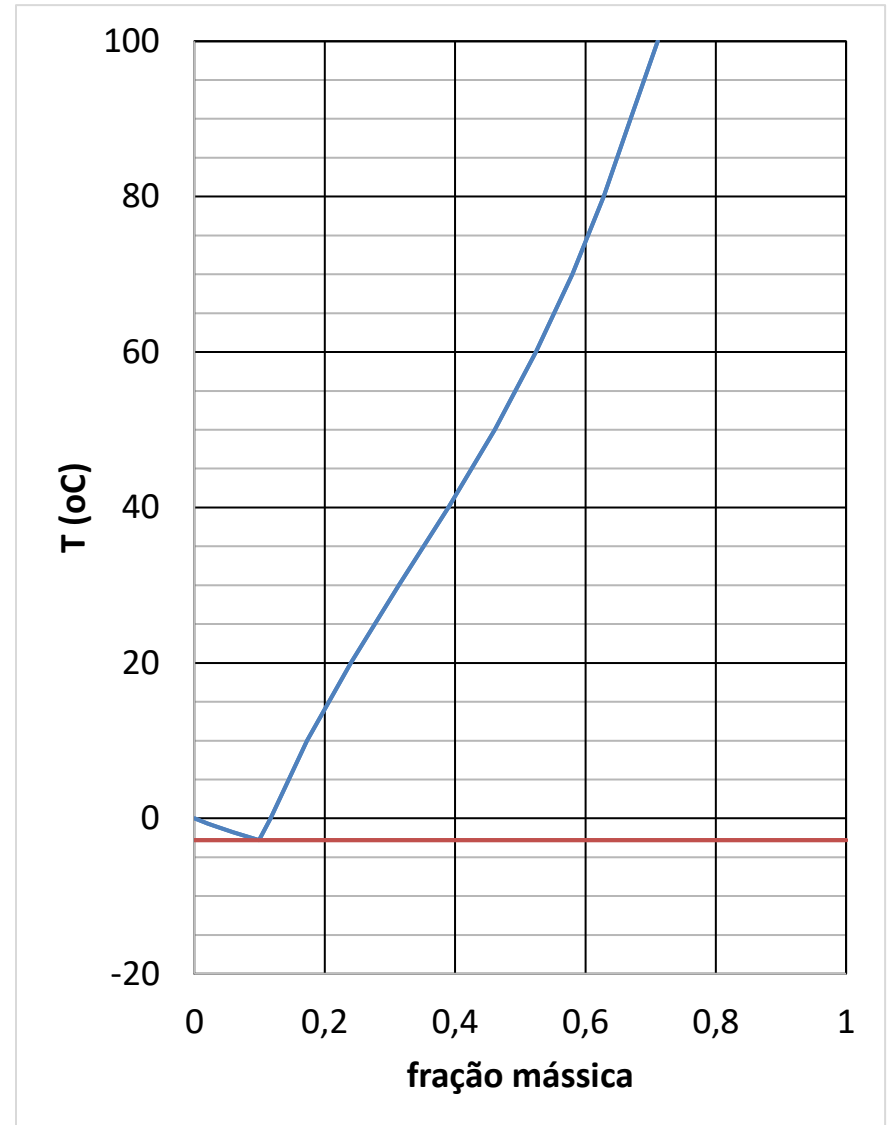
- Os processos elementares dependem da supersaturação

- MUITÍSSIMO $J \propto S^j \quad j > 5$
- MUITO $B_0 \propto S^b \quad 2 < b < 5$
 $G \propto S^g \quad 1 < g < 3$
- Medianamente

- Zona metaestável é resultado da barreira energética à nucleação:
 - Na zona metaestável (sob o limite metaestável) ocorrem apenas B_0 e G
 - A partir do limite metaestável J também acontece

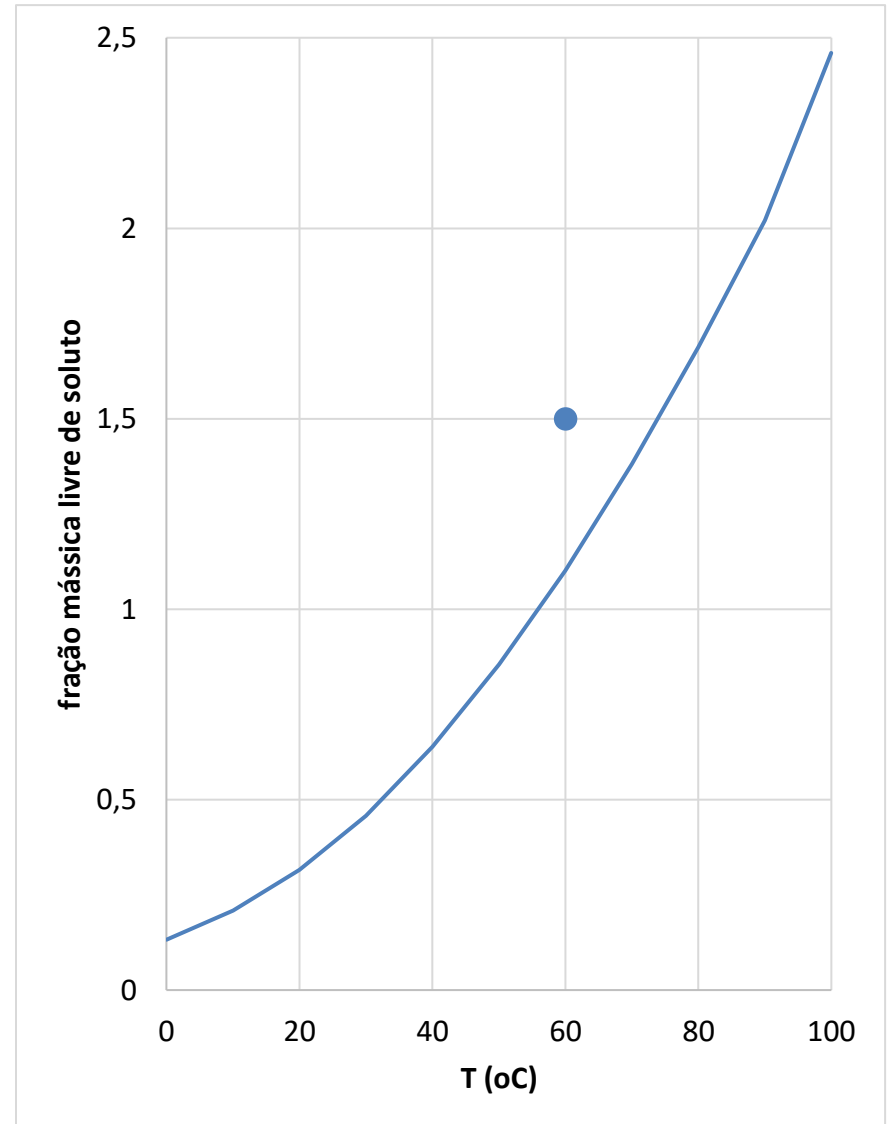
Exercício – sistemas fora do equilíbrio

- Uma solução aquosa com fração mássica de KNO_3 de 0,6 a 90 °C é subsaturada, saturada ou supersaturada?
- E se a solução estiver na temperatura de 60 °C?
- Qual a temperatura de saturação desta solução?



Exercício - Supersaturação

- Suponha um processo de cristalização de KNO_3 em solução aquosa por resfriamento em contínuo. O círculo escuro indica o estado da solução durante o processo. Calcular o afastamento do equilíbrio usando as expressões aplicáveis.
- Refaça o exercício para cristalização evaporativa



Exercício: nucleação e crescimento

- Um cristalizador evaporativo de KNO_3 em água opera continuamente em regime permanente com uma supersaturação relativa $\sigma=0.145$. O teor de sólidos é $M_t=0,2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ suspensão e a energia dissipada pelo agitador é $\varepsilon=0,1 \text{ W/kg}$.
- A taxa de crescimento cristalino é de primeira ordem em relação à supersaturação relativa e tem constante $1\text{e-}6 \text{ m/s}$.
- A taxa de nucleação secundária (em $\#/\text{m}^3 \text{ solução} / \text{s}$) é de ordem ~~3~~² em relação à supersaturação relativa, de 1ª ordem em relação ao teor de sólidos M_t (em fração volumétrica), e de ordem 0,6 em relação à energia dissipada (em W/kg), com constante $1\text{e}10$. Pede-se

1. Determine a taxa de crescimento cristalino
2. Considerando um tempo de residência $\tau=3600 \text{ s}$, estime o tamanho dos cristais.
3. Determine a taxa de nucleação