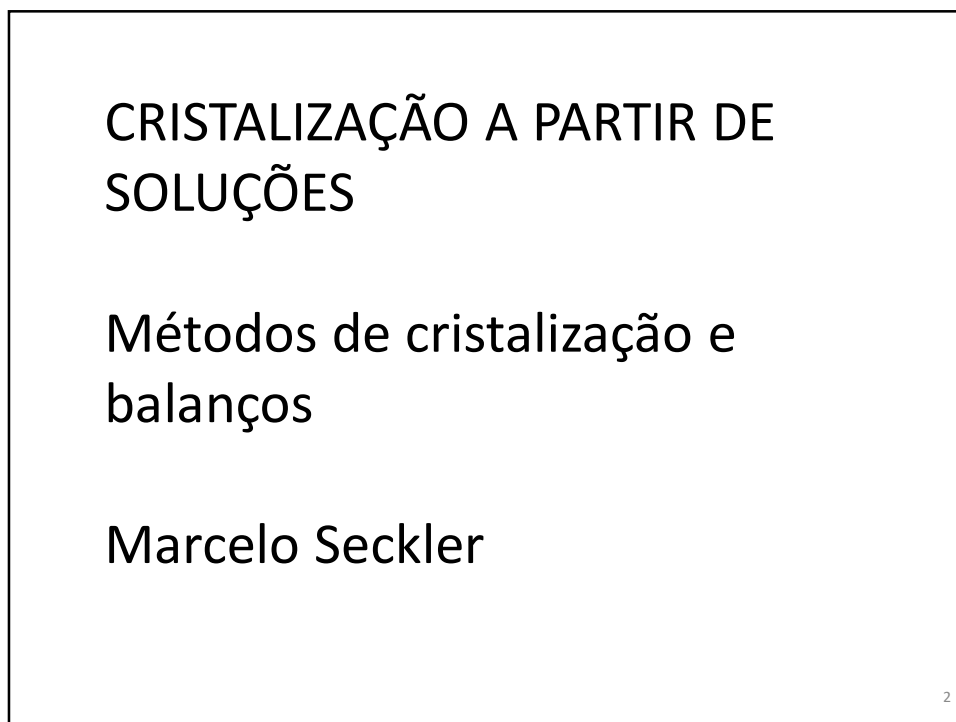




1



2

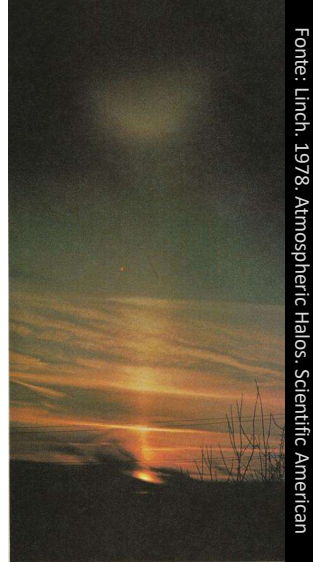
## Cristalização na natureza

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

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



Fonte: National Geographic, 2007



Fonte: Linch, 1978, Atmospheric Halos, Scientific American

3

3

## Cristalização na sociedade

• Engenho de açúcar

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



4

4

## Cristalização na sociedade

- Flor de sal



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

5

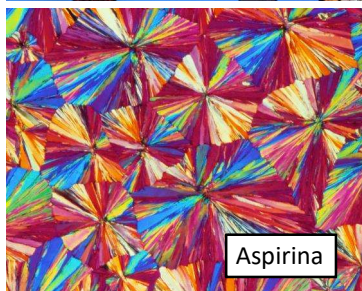
5

## Cristalização na sociedade

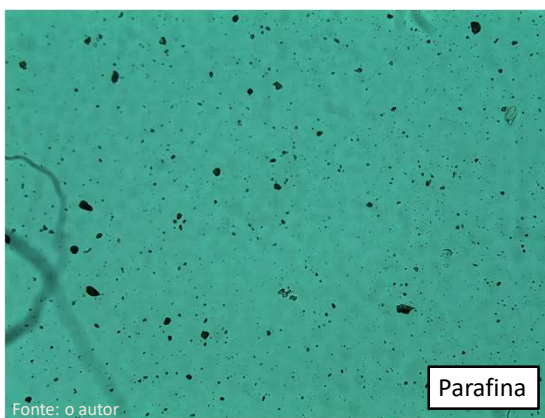


Fonte: o autor

Sal duplo de platina



Aspirina



Fonte: o autor

Parafina

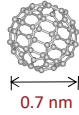
<https://fineartamerica.com/featured/light-micrograph-of-aspirin-crystals-sinclair-stammers.html>

6

6

## Dimensões das partículas

Fullerenes  $C_{60}$



1 nm

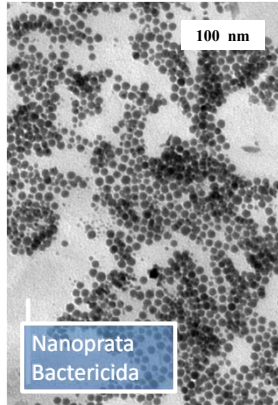
1  $\mu\text{m}$

1 mm

$10^{-9}$

$10^{-6}$

$10^{-3}$



7

## 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,  $\text{CaCO}_3$
- Objetivo 2: síntese de produto particulado
  - ~ 70 % de todos os **produtos** da indústria química são sólidos
    - Sais & derivados:  $\text{CuSO}_4$ , NaOH
    - Alimentos: adoçantes, sucos
    - Química fina: pigmentos
    - Fármacos: antibióticos, enzimas, insulina

8

8



## 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

9

9

## 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.

10

10

# Introdução

- Cristalização admite algumas simplificações

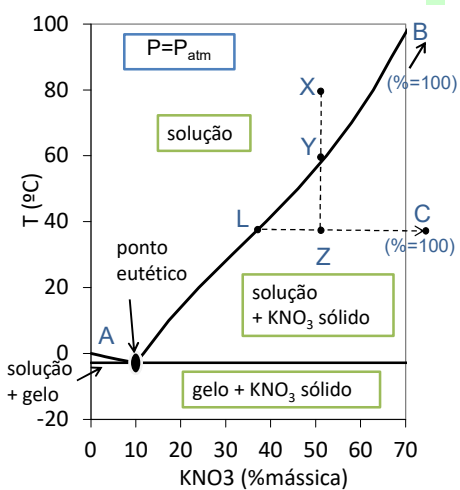
Variável	Caso simplificado	cristalização
Concentrações	Baixas	Elevadas
Equilíbrio termodinâmico	Gás perfeito, Solução ideal	Desvios da idealidade em ambas as fases
K constante?	$K_i=K_i(T)$	$K_i=K_i(x_i,T)$
Número de componentes transportados entre fases	1	1
Estágio de equilíbrio	Sim	Sim

11

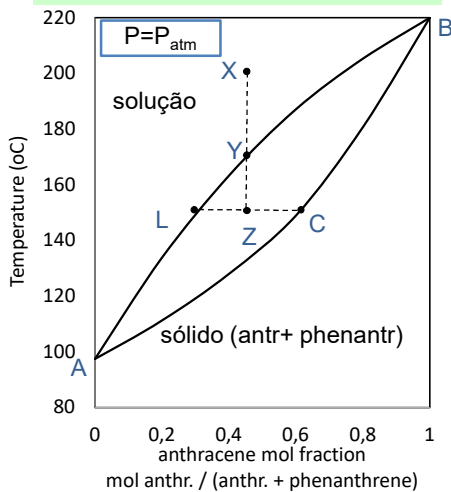
11

# Diagramas de fases S-L para sistemas binários

## Eutético



## Solução sólida

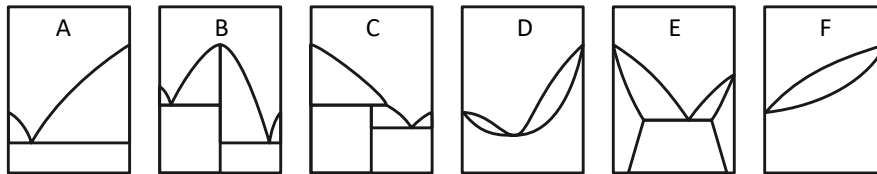


Regra da alavanca:  $LZ/LC = \text{kg sólido} / \text{kg suspensão}$

12

12

## Tipos de sistemas binários



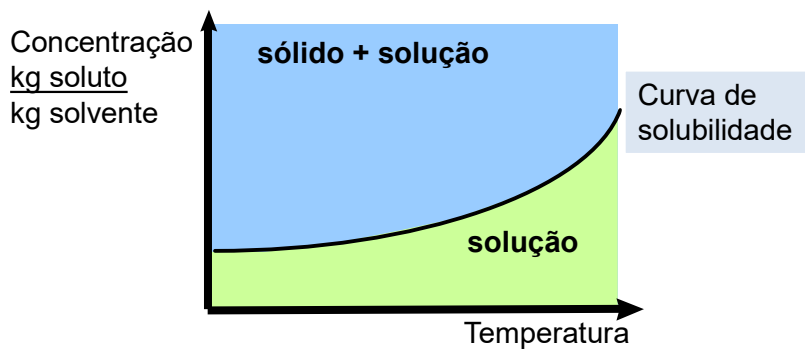
Sistema mais comum

13

13

## Diagramas de fases para sistemas binários

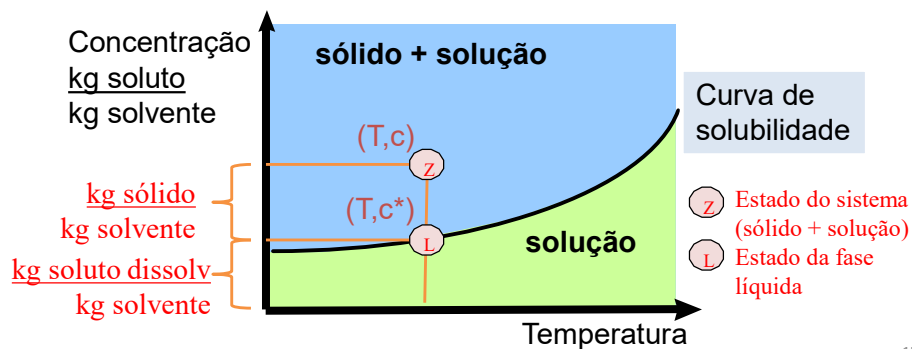
- Curva de solubilidade
  - É um trecho do diagrama de fases!
  - Usada em sistemas eutéticos (a fase sólida é constituída por um composto de composição fixa, usualmente o soluto puro)



14

## Suspensões em equilíbrio

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

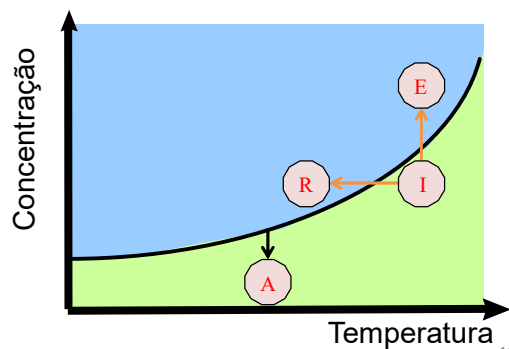


15

## 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)

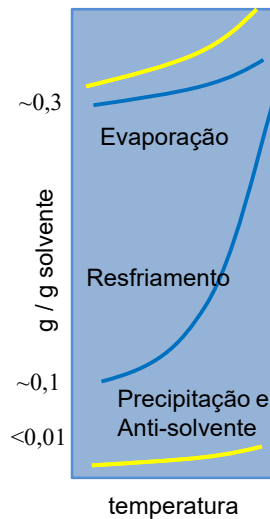


16



## Cristalização por resfriamento

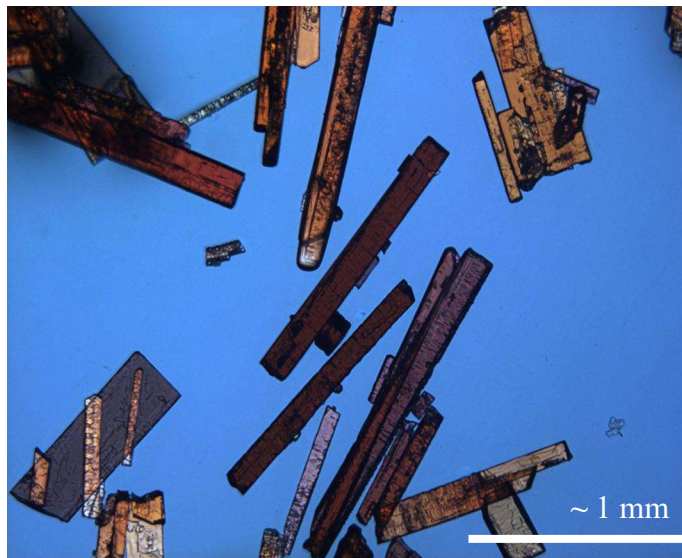
- Princípio
  - Resfriamento da solução
- Diagrama de fases:
  - Solubilidade moderada (10 a 30% massa)
  - curva de solubilidade inclinada
- Recuperação
  - Estágio de equilíbrio
  - limitada pela solubilidade na menor temperatura.
- Produto: processo é lento, logo partículas são grandes (submilimétricas),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



17

## Sal de Platina

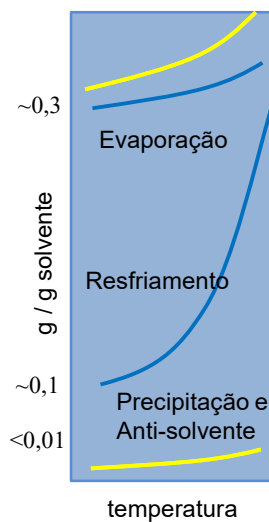
resfriamento



18

## Cristalização por evaporação

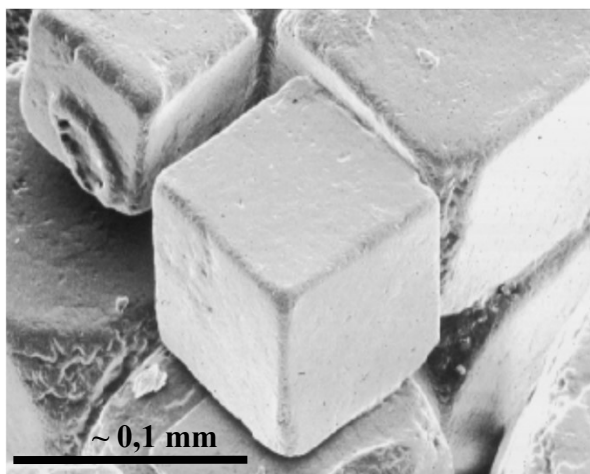
- Princípio:
  - remoção do solvente por adição de calor, vácuo (flash), ou ambos
- Diagrama de fases:
  - Solubilidade moderada (10 a 30% massa)
  - única escolha para curva de solubilidade plana
- Recuperação
  - Estágio de equilíbrio
  - limitada por impurezas na alimentação
- Produto: partículas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



19

## Cloreto de sódio

evaporação



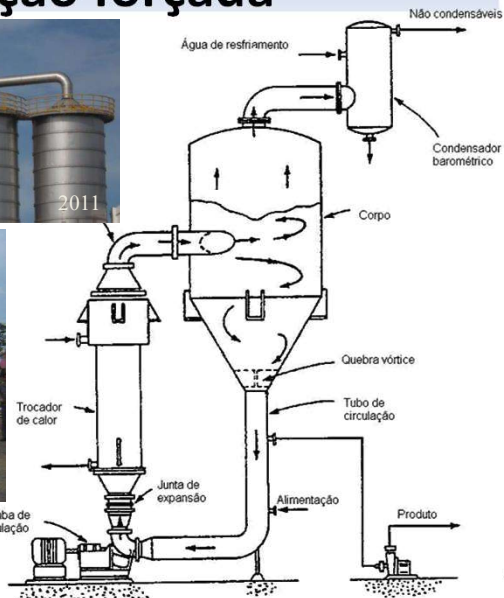
20

20

## Cristalizador evaporativo do tipo circulação forçada



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

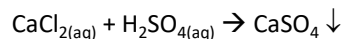


21

## Precipitação e Anti-solvente

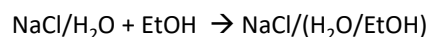
### • Precipitação

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

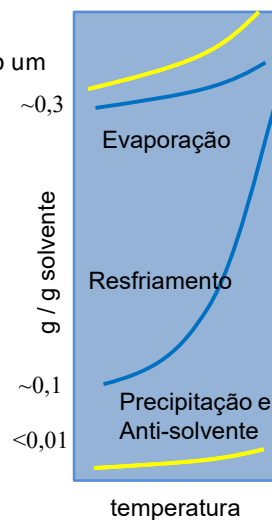


### • Cristalização por anti-solventes:

- Solute altamente solúvel no solvente, ex. NaCl em H<sub>2</sub>O, mas pouco solúvel na mistura do solvente com o anti-solvente, ex. H<sub>2</sub>O/EtOH



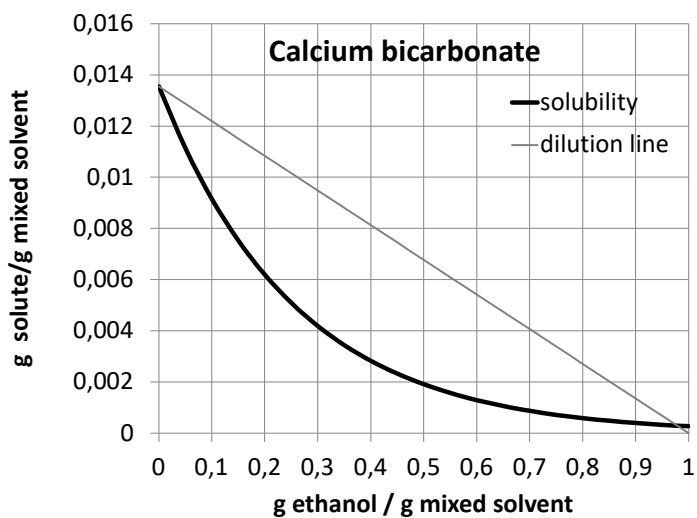
- Recuperação: não é estágio de equilíbrio!
- Produto: partículas pequenas (micrométricas), impuras



22

22

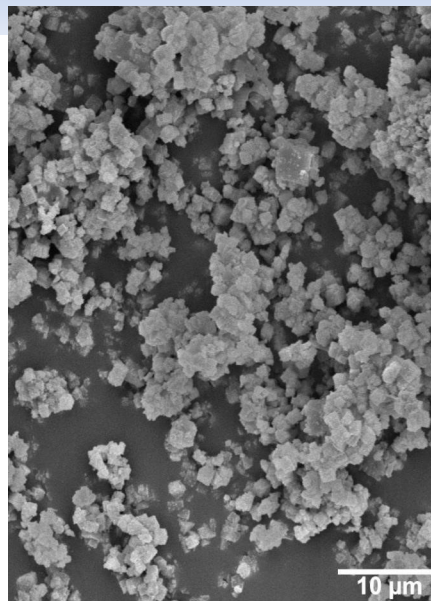
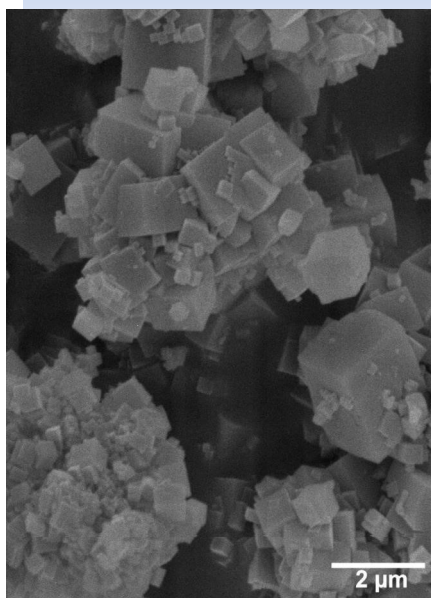
## Cristalização por anti-solvente



23

23

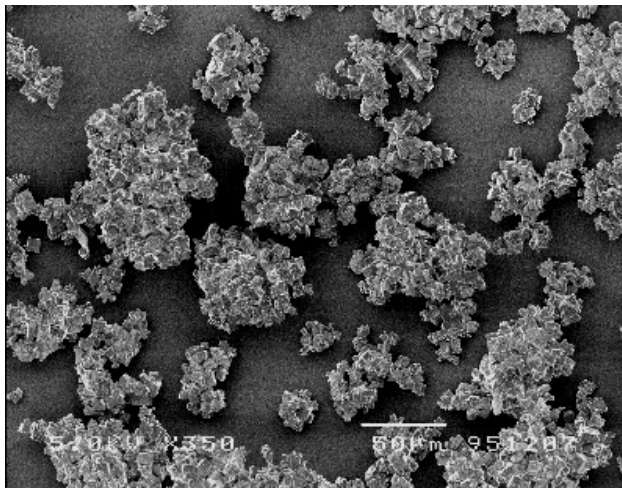
## Fluoreto de Cálcio



24

# Cloreto de sódio

Anti-solvente



25

25

## 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

26

26

# CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÕES

## Métodos de cristalização e Balanços – parte b

Marcelo Seckler

27

27

### BM para cristalização por resfriamento

- Contínuo, binário, V.C.

cristalizador+separador

- BMG  $F = S + L$
- BMComp  $Fz = Sx_s + Lx$
- BE  $Q + Fh_f = Sh_s + Lh_L$

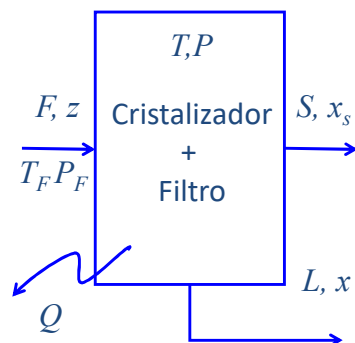
- Estágio de equilíbrio:

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

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

- Composições
  - Optamos por não usar
- Recuperação

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



28

28



## BM para cristalização por resfriamento

- Contínuo, binário, V.C. cristizador+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
    - $R \equiv \frac{Sx_s}{Fz} \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$
- Regra de fase de Gibbs estendida p/ cristalização por resfriamento:
  - Variáveis V=12:
    - F z T<sub>F</sub> P<sub>F</sub> / L x S x<sub>S</sub> / T P Q R
  - Equações E = 6
  - Graus de liberdade F = V-E = 6
  - A alimentação é conhecida: F z T<sub>F</sub> P<sub>F</sub>
- **Especificamos R e P**
- **Determinamos**
  - L x S x<sub>S</sub> T Q ← Refletir!

29

29

## BM para cristalização por resfriamento

- Contínuo, binário, V.C. cristizador+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
    - $R \equiv \frac{Sx_s}{Fz} \frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$
- Solução:
  - Eutético →  $x_s = 1$
  - R →  $S / F = Rz$
  - BMG →  $L / F = 1 - Rz$
  - BMC →  $x = \frac{z - Rz}{1 - Rz}$
  - x=x(T) → T
  - BE →  $\frac{Q}{F} = -[h_{cryst}Rz + c_{p,F}(T_F - T)]$ 
    - Entalpia de cristalização  $h_{cryst} > 0$  para processo exotérmico.
    - Estado de referência é a solução saturada na T do cristizador

30

## 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)

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

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

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

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

31

31

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

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

- 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  $R = \frac{z' - x'}{z'}$

32

## 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

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

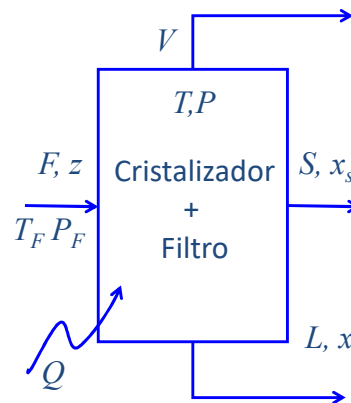
$$x_s = 1 \text{ (eutético)}$$

$$P = P_{sat}(T) \text{ (ebulição)}$$

- Composições: não usamos

- Recuperação

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



33

33

## 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

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

- Gibbs estendida para cristalização evaporativa

- Variáveis V=13

$$\bullet T_F P_F F z R / L x S x_s V / T P Q$$

- Equações E = 7

- Graus de liberdade F=V-E=6

- A alimentação é conhecida: F z T<sub>F</sub> P<sub>F</sub>

- Por exemplo especificamos

- T

- R (recuperação)

34

34

## 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
    - $R \equiv \frac{Sx_s}{Fz}$   $\frac{\text{g soluto no cristal}}{\text{g soluto na alimentação}}$
- $T \rightarrow P$  (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  $\rightarrow$   $\frac{Q}{F} = \frac{V}{F}h_{vap} - h_{crist}Rz - c_{p,F}(T_F - T)$

35

35

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

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

36

36

## 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)

37

37

## Exemplo – Suspensões em equilíbrio

1. Construa o diagrama T-x-y para uma mistura de  $\text{AgNO}_3$  e água
2. Para uma mistura contendo 10% massa de  $\text{AgNO}_3$  a  $-5^\circ\text{C}$ :  
Quais as fases (se houver sólido, qual composto?)? Em quais proporções? Qual a composição de cada fase?
3. E para uma mistura 10% a  $0^\circ\text{C}$ ?
4. E uma mistura 80% a  $20^\circ\text{C}$ ?
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  $20^\circ\text{C}$  com 6 g sal /g água?

fase	x	T
	Fração mássica	(C)
gelo	0	0
gelo	0,342	-5,6
gelo+ $\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,471	-7,3
gelo+ $\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,471	-7,3
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,615	10
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,729	30
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,800	50
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,846	70
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,901	100
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,917	110
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,942	125
$\text{AgNO}_3$ rhomb.	0,951	133

Exercício de classe

38

38

## Exemplo – Suspensões em equilíbrio

5. Construa a curva de solubilidade da prata em g soluto por g solvente. Qual o teor de sólidos de uma mistura a 20 C com 600 g  $\text{AgNO}_3$ /100 g água?

Para 100 g de água:

massa de sal total: 600 g

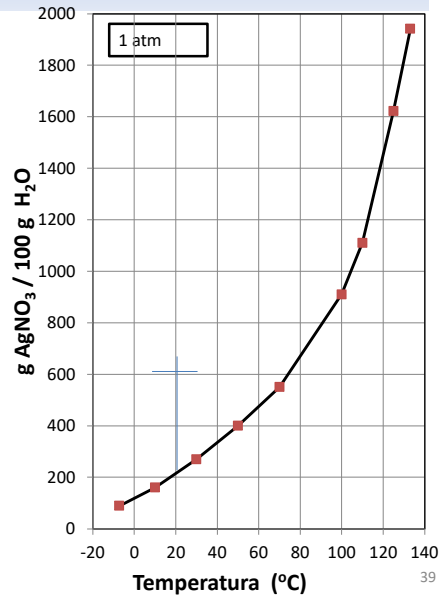
massa de sal solúvel: 210 g

massa de sal sólido:  $600 - 210 = 390$  g

Teor de sólidos

= 390 g sal / 100 g água ou

=  $390 / (100 + 390 + 210) = 0,56$  g sal / g mistura



Exercício de classe

39

## Exemplo: cristalização por resfriamento

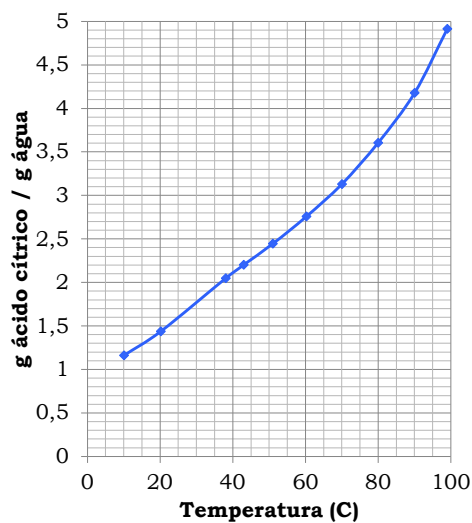
- Deseja-se cristalizar por resfriamento 2/3 do ácido cítrico contido em uma mistura com conc. 4,5 g soluto/g solvente

- 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



Resolver em duplas na aula

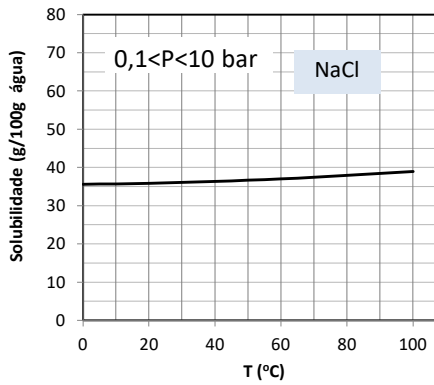
40



## Exemplo: cristalização evaporativa

Deseja-se produzir 1000 kg/h de NaCl a partir de uma solução NaCl-H<sub>2</sub>O 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