

Principios de Cristalización

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

22 de Junio de 2021

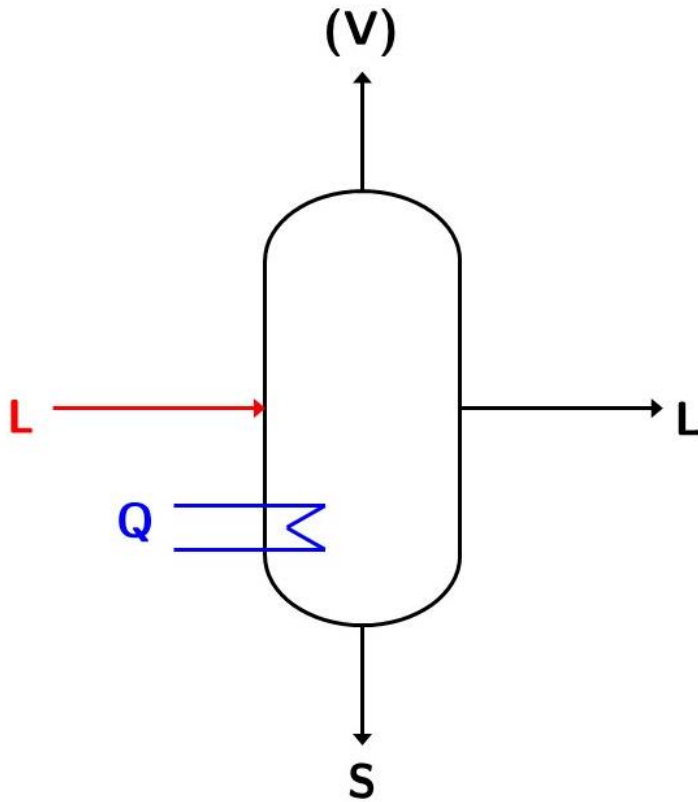


- Recordatorio de la clase anterior
- Objetivos de la Clase
- Proceso de Cristalización
 - Diagramas de fases en la cristalización
 - Formación del Cristal
 - Concepto de Fuerza Motriz

Objetivos de la Clase

- Conocer la importancia de la cristalización y los diagramas de fases en la cristalización
- Conocer las etapas de la formación de un cristal
- Comprender el concepto de fuerza motriz que rige en el proceso de cristalización

Cristalización: Operación de Interfase



Agente Separador:

- Energía (Calor)

La cristalización consiste en la separación de los solutos contenidos en una solución (alimentación en rojo) mediante su sobresaturación. La sobresaturación de la solución se puede lograr ajustando las condiciones de temperatura (enfriando) y/o concentración (evaporando).

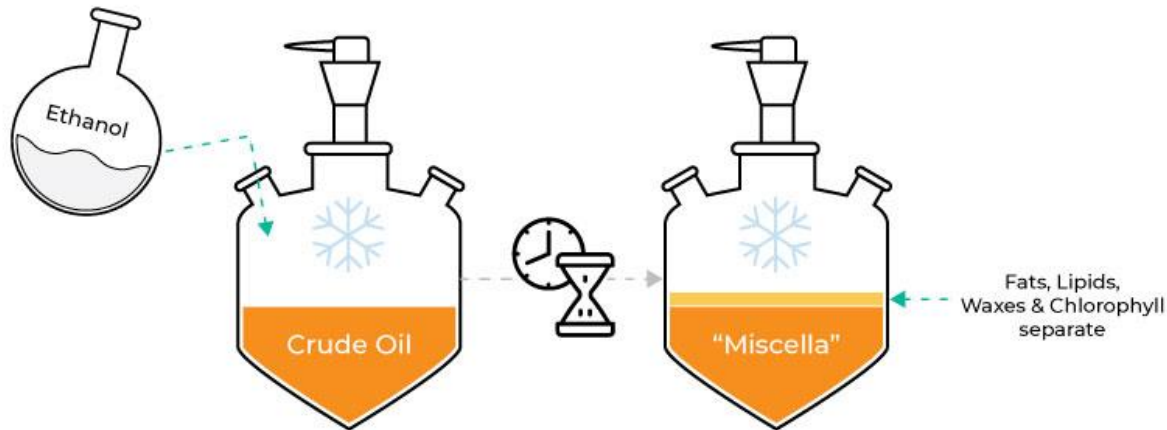
Importancia del Proceso de Cristalización

La cristalización se puede utilizar para diferentes propósitos:

Como un proceso de fraccionamiento (por ejemplo: *winterization of oils and fats*): Es una forma simplificada de fraccionamiento. Se le llama simplificada porque consiste en la eliminación de partes menores del aceite únicamente.

Estas partes que se remueven son triglicéridos y/o ceras de alto punto de fusión.

Entonces, como las grasas son una mezcla de triglicéridos. Cuando se enfría un aceite, los ácidos grasos de cadena larga y/o saturados, cristalizan y precipitan en la mezcla.

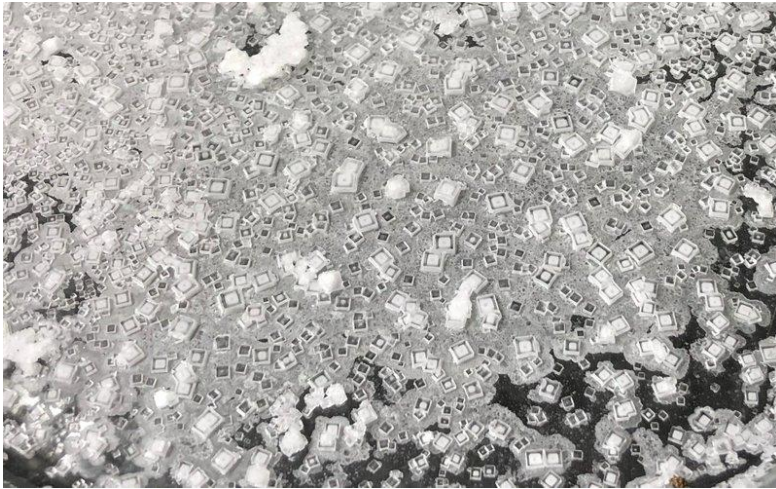


Importancia del Proceso de Cristalización

La cristalización se puede utilizar para diferentes propósitos:

Como un proceso de obtención de cristales: A la solución sobresaturada se le aplica un descenso de temperatura y a medida que la solución disminuye su temperatura se inicia la formación de cristales.

Esta formación depende de la solución, las condiciones ambientales y principalmente la “rampa” de temperatura



Cristales de sal



Cristales de azúcar

Importancia del Proceso de Cristalización

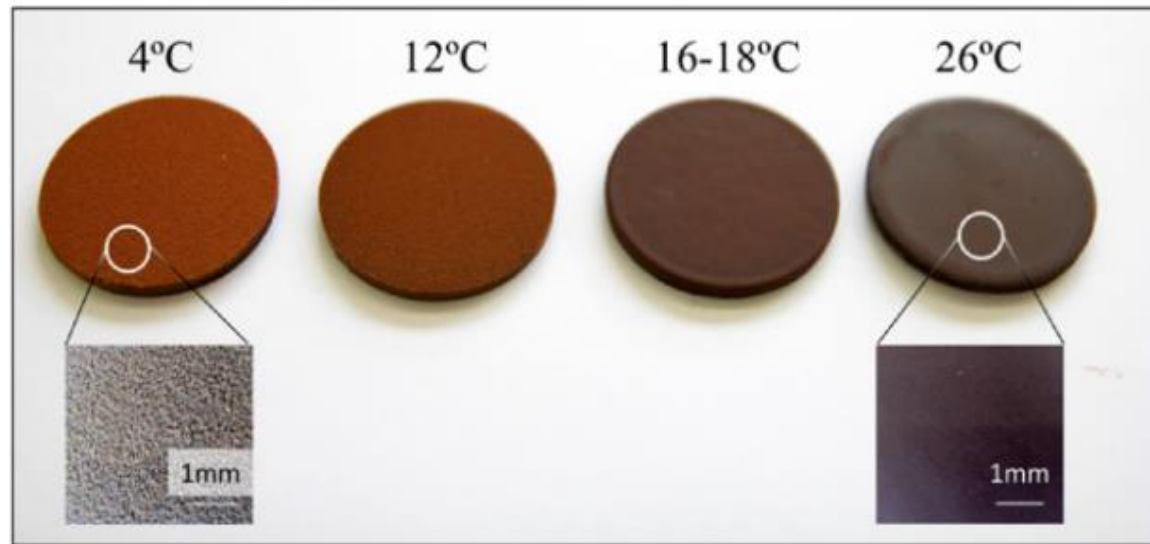
La cristalización se puede utilizar para diferentes propósitos:

Como un proceso para obtener características deseadas en ciertos productos: En el proceso de generación del cristal, estamos priorizando ciertas estructuras con el fin de mejorar ciertas propiedades organolépticas (por ejemplo, chocolate, alimentos congelados, helados).



En el caso de la mantequilla de cacao al momento de cristalizar dependiendo de como va ocurriendo el proceso de enfriamiento podemos obtener los siguientes cristales:

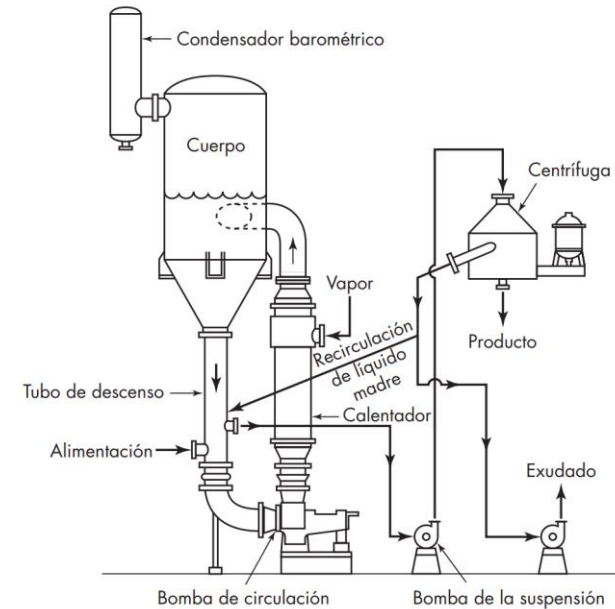
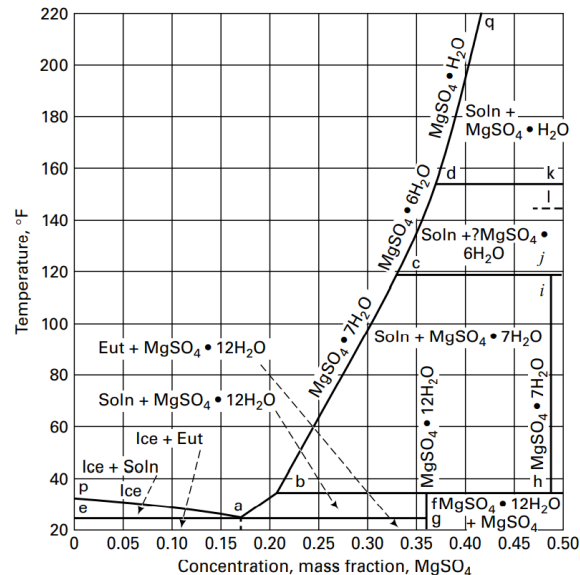
Forma del Cristal	Tipos de Cristales	Punto de Fusión (°C)
I	Sub- α o γ	16-18
II	α	21-22
III	β'_2	25.5
IV	β'_1	27-29
V	β_2	34-35
VI	β_1	36



Fundamentos de la Cristalización

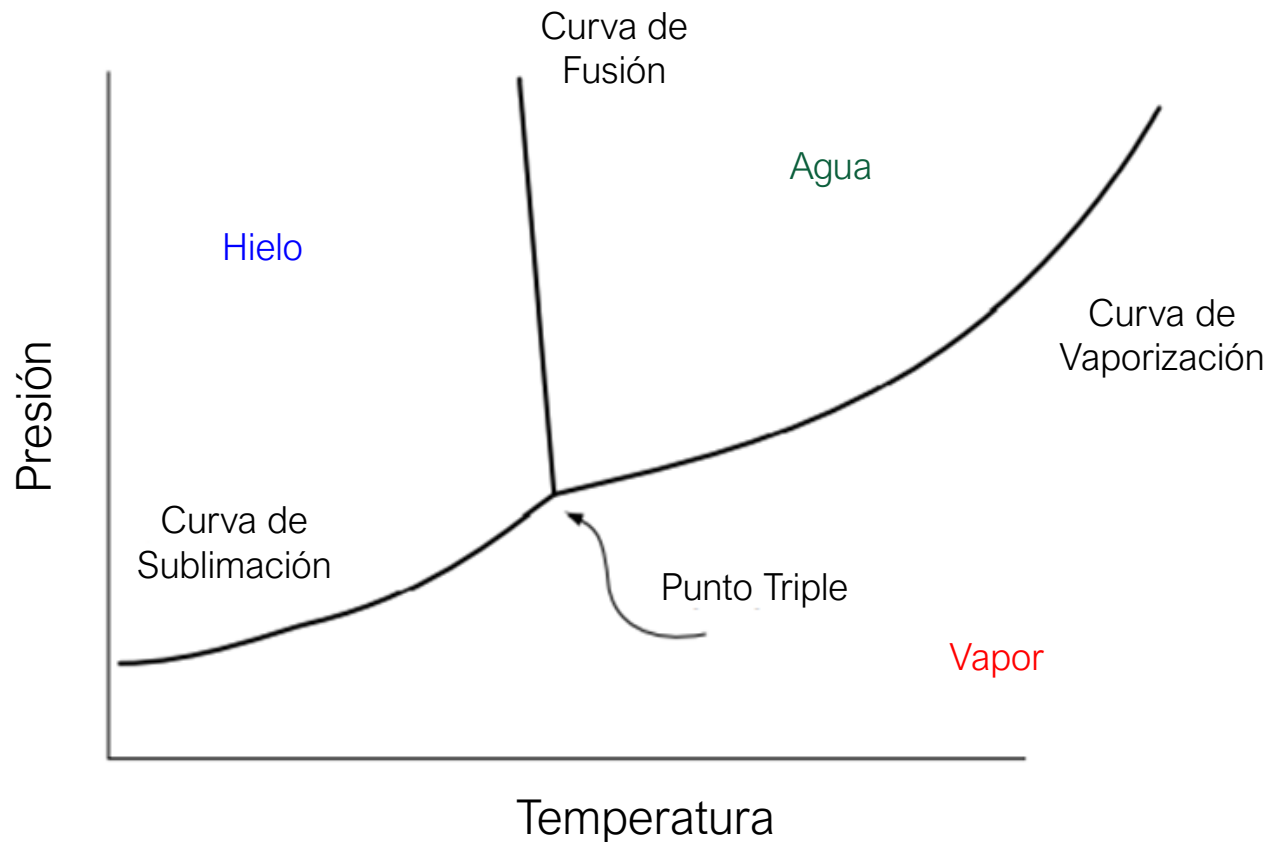
Para entender el funcionamiento de la cristalización hay que entender como es el impacto de la concentración del líquido que ingresa sobresaturado tanto a nivel de compuestos que puede formar (diagrama de fases) como a nivel de la fuerza motriz disponible

Adicionalmente, hay que entender el proceso de formación y crecimiento de los cristales ya que terminan impactando en el tiempo de residencia necesario y la capacidad del cristalizador.

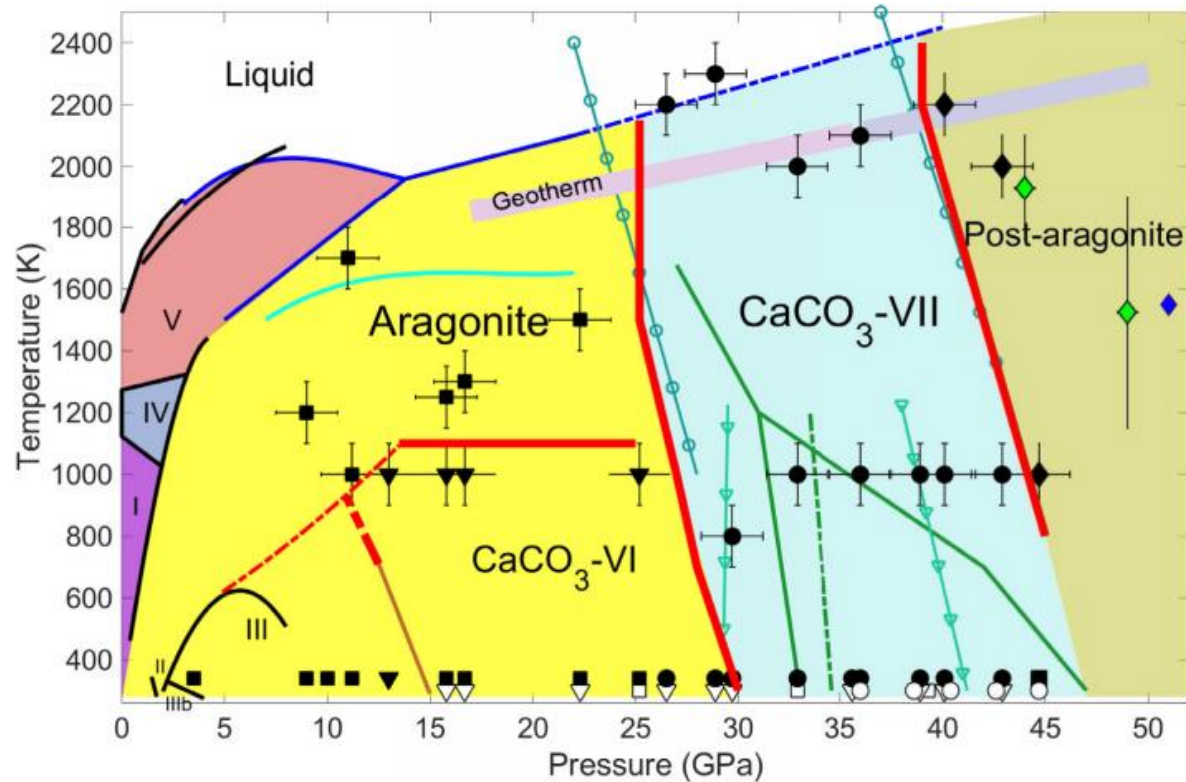
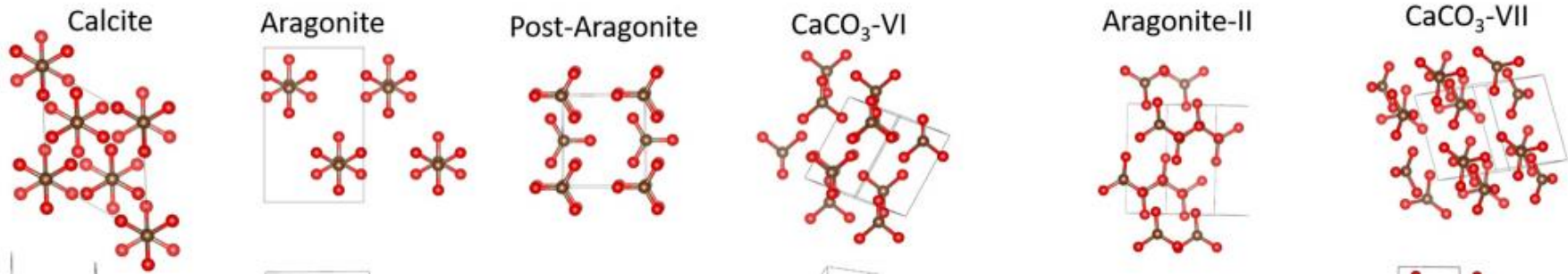


Diagramas de Equilibrio – Sistema de un componente

Cuando estamos en frente a un sistema de un solo componente las variables más importantes y que son más simples de manipular son: presión y temperatura.



Es importante mencionar que dependiendo de la presión y la temperatura es posible obtener distintos cristales, como es el caso de los compuestos polimorfos, como la calcita (CaCO_3)

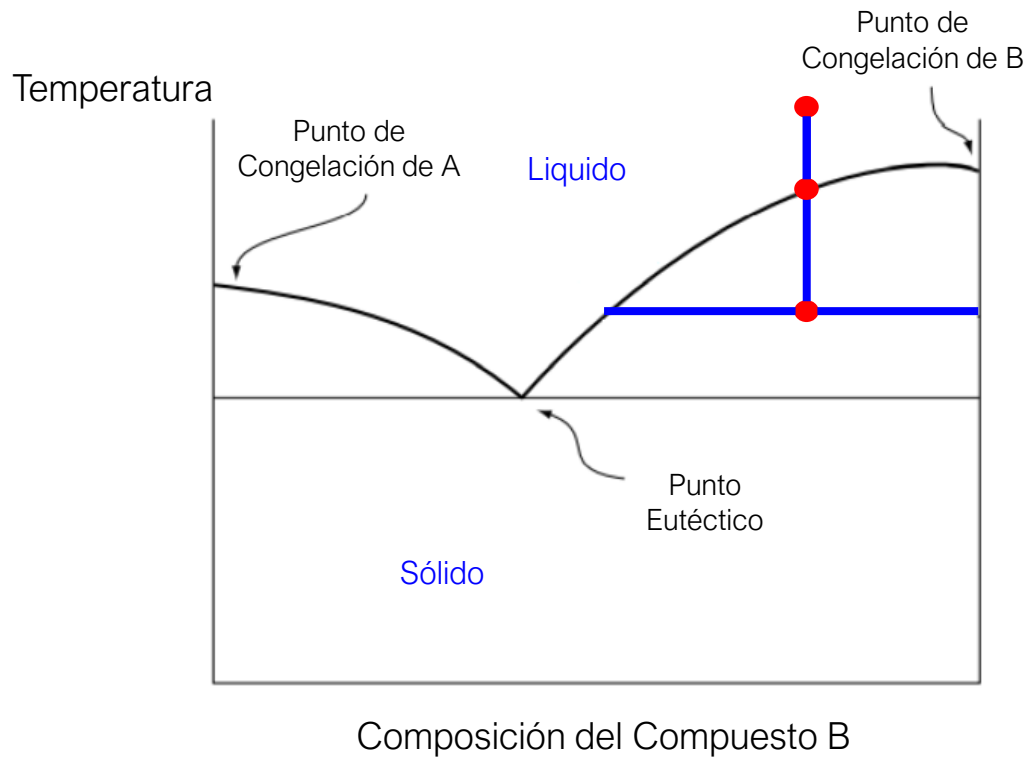


Diagramas de Equilibrio – Sistema de dos componentes

Cuando estos en presencia de mezclas binarias, tenemos que tener en consideración la presión, la temperatura y la composición de la mezcla.

Usualmente, el efecto de la presión se desprecia, por lo que se trabaja en diagrama de dos dimensiones de temperatura versus composición.

Y dependiendo del sistema que formen, podemos tener: **Sistemas Eutécticos**

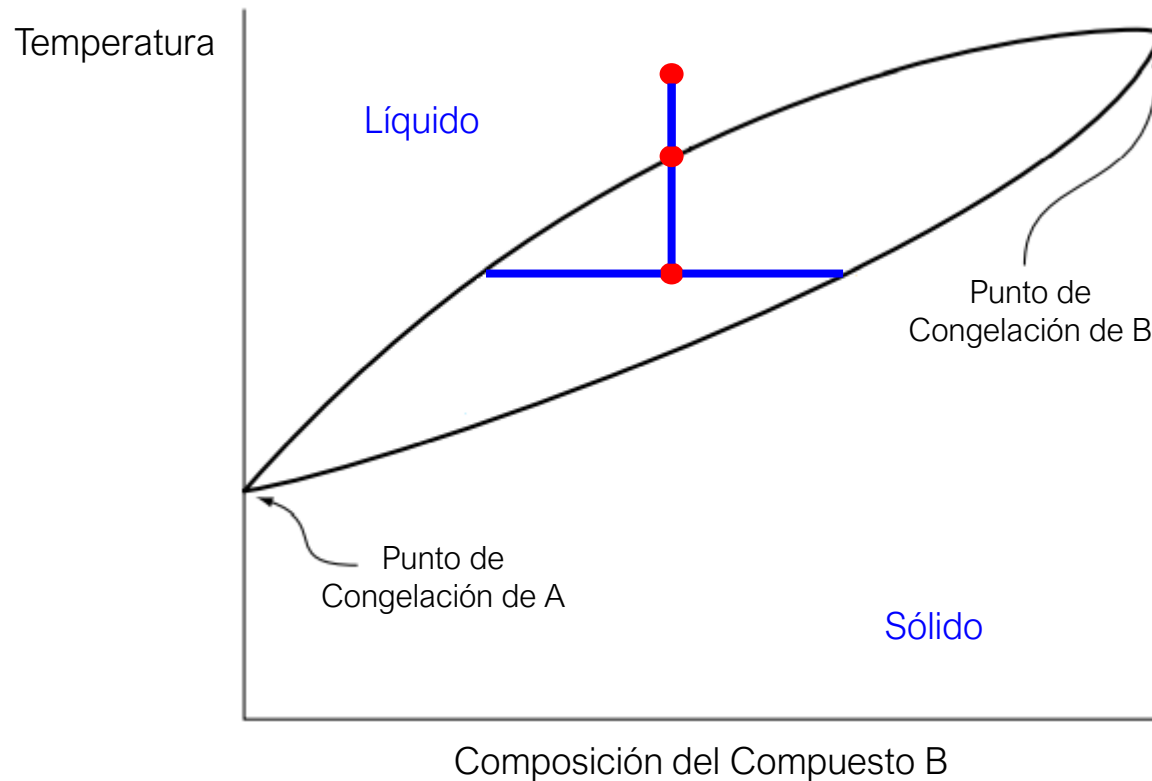


Diagramas de Equilibrio – Sistema de dos componentes

Cuando estos en presencia de mezclas binarias, tenemos que tener en consideración la presión, la temperatura y la composición de la mezcla.

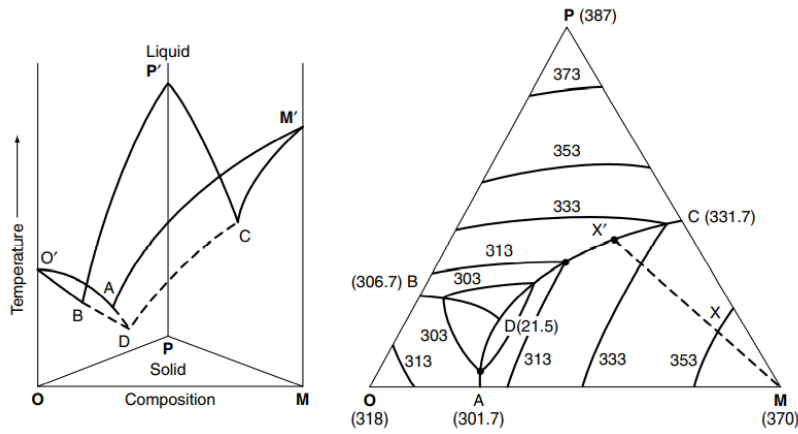
Usualmente, el efecto de la presión se desprecia, por lo que se trabaja en diagrama de dos dimensiones de temperatura versus composición.

Y dependiendo del sistema que formen, podemos tener: **Sistemas de Soluciones Sólidas**



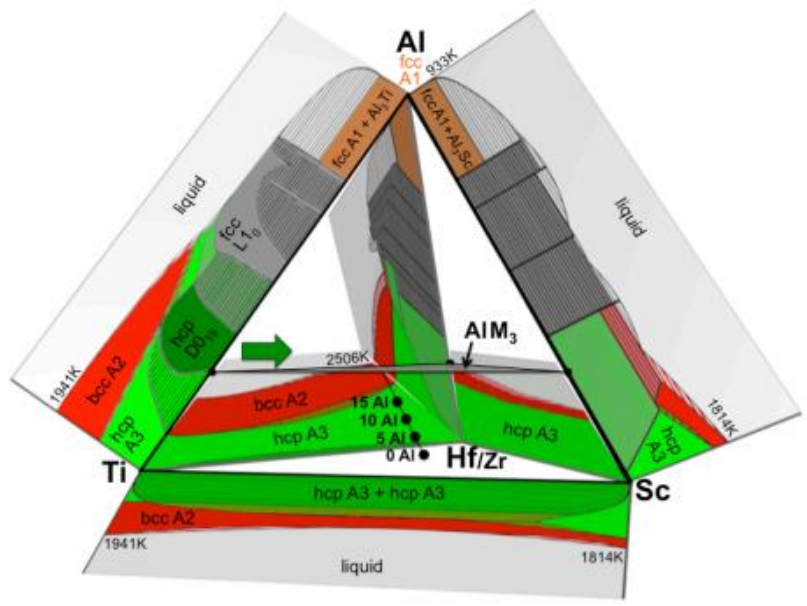
Diagramas de Equilibrio – Sistema de multicomponentes

Cuando nos enfrentamos a sistemas de tres o más componentes, nos enfrentamos a diagramas de fases más complejos, por lo que generalmente se terminan haciendo reducciones de compuestos para trabajar estos sistemas



Sistema Multicomponente

Sistema Ternario

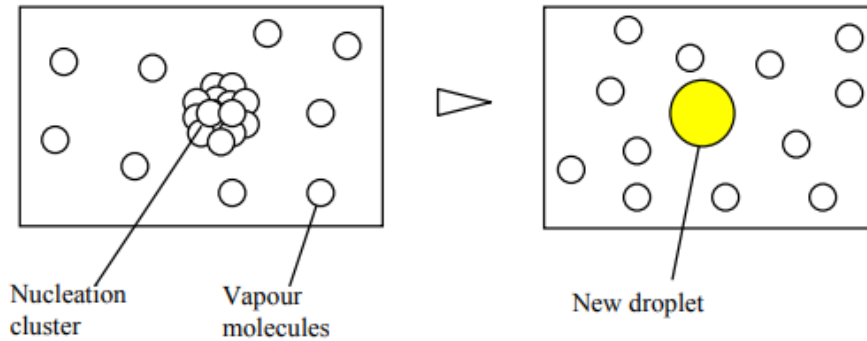


Etapas para la Formación de Cristales

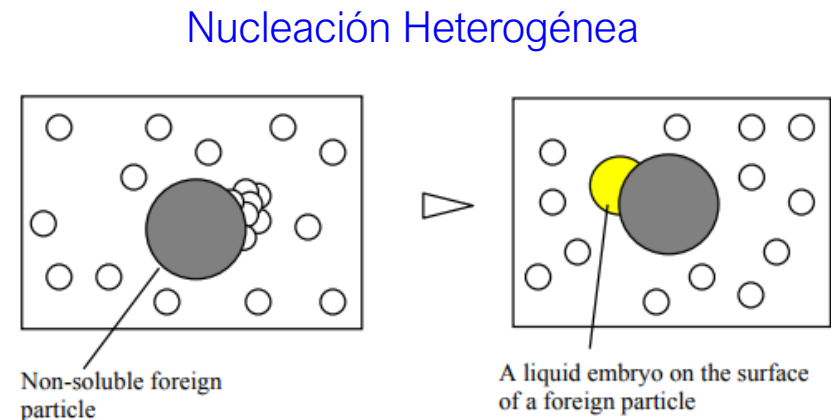
El concepto que se refiere al nacimiento de cuerpos muy pequeños en el interior de una fase homogénea sobresaturada se conoce como nucleación.

Si estamos dentro de un sistema de una fase que no se ve influenciada en absoluto por ningún tipo de sólidos, incluyendo las paredes del recipiente u otro sólido extraño presente, se conoce como **nucleación homogénea**.

Una variante de la nucleación homogénea tiene lugar cuando partículas sólidas de sustancias extrañas influyen sobre el proceso de nucleación catalizando un aumento de la velocidad de nucleación para una sobresaturación y la nucleación homogénea sólo ocurrirá después de un tiempo dilatado. Esto se le conoce como **nucleación heterogénea**



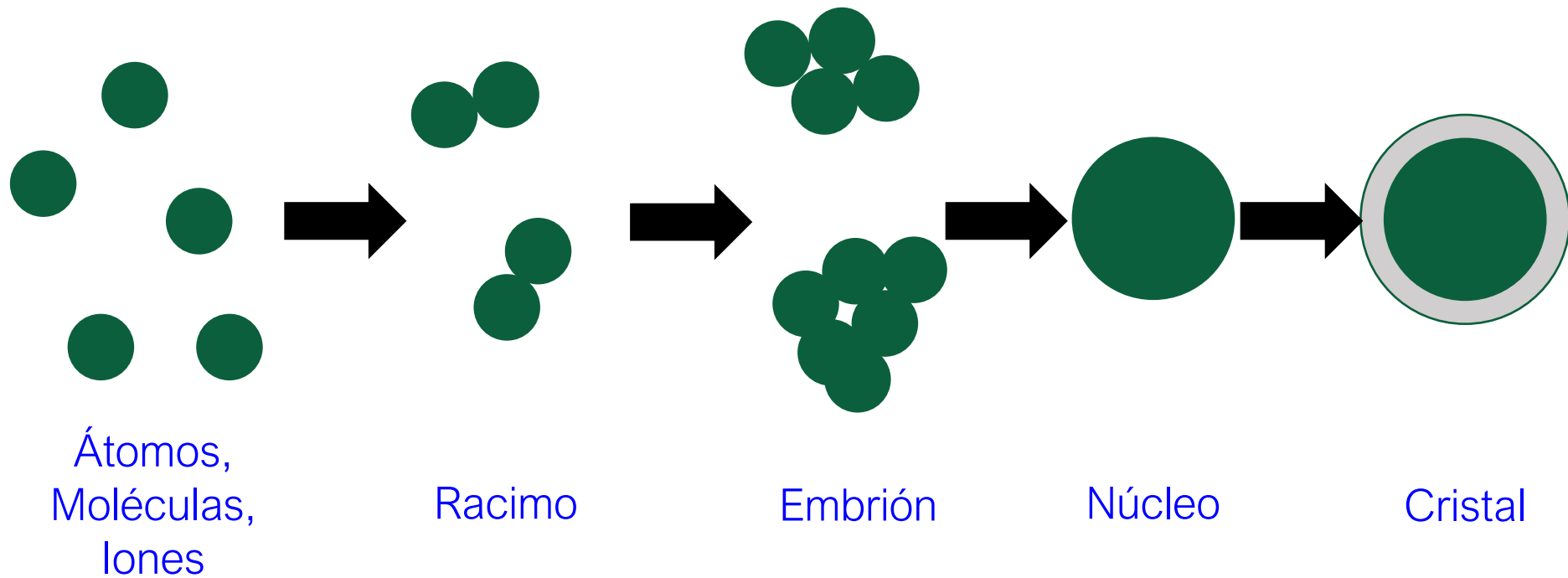
Nucleación Homogénea



Nucleación Homogénea

En la industria, generalmente no se tiene el proceso de nucleación homogénea debido a las limitaciones de tiempo y dinero, a excepción de las reacciones de precipitación.

Sin embargo, los fundamentos de este proceso son importantes para comprender los fundamentos de los tipos más útiles de nucleación



Por ejemplo, para formar un cristal de agua se requiere aprox. 80 moléculas

Nucleación Heterogénea y Secundaria

En el caso de la nucleación heterogénea, el efecto de estas partículas sólidas adicionales es reducir la energía que se requiere para realización la nucleación.

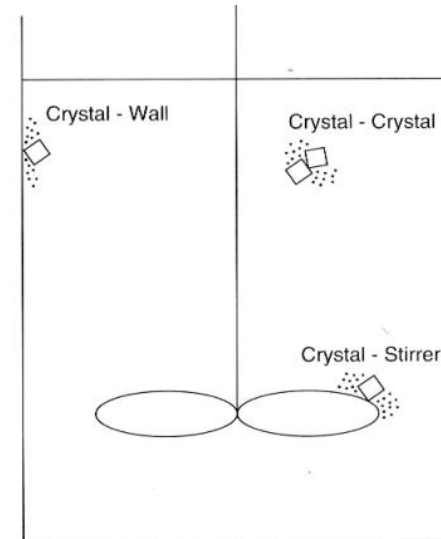
Este solido permite reducir, dependiendo el ángulo con el que contacte al líquido, la tensión superficial del sistema, promoviendo la formación de los núcleos.

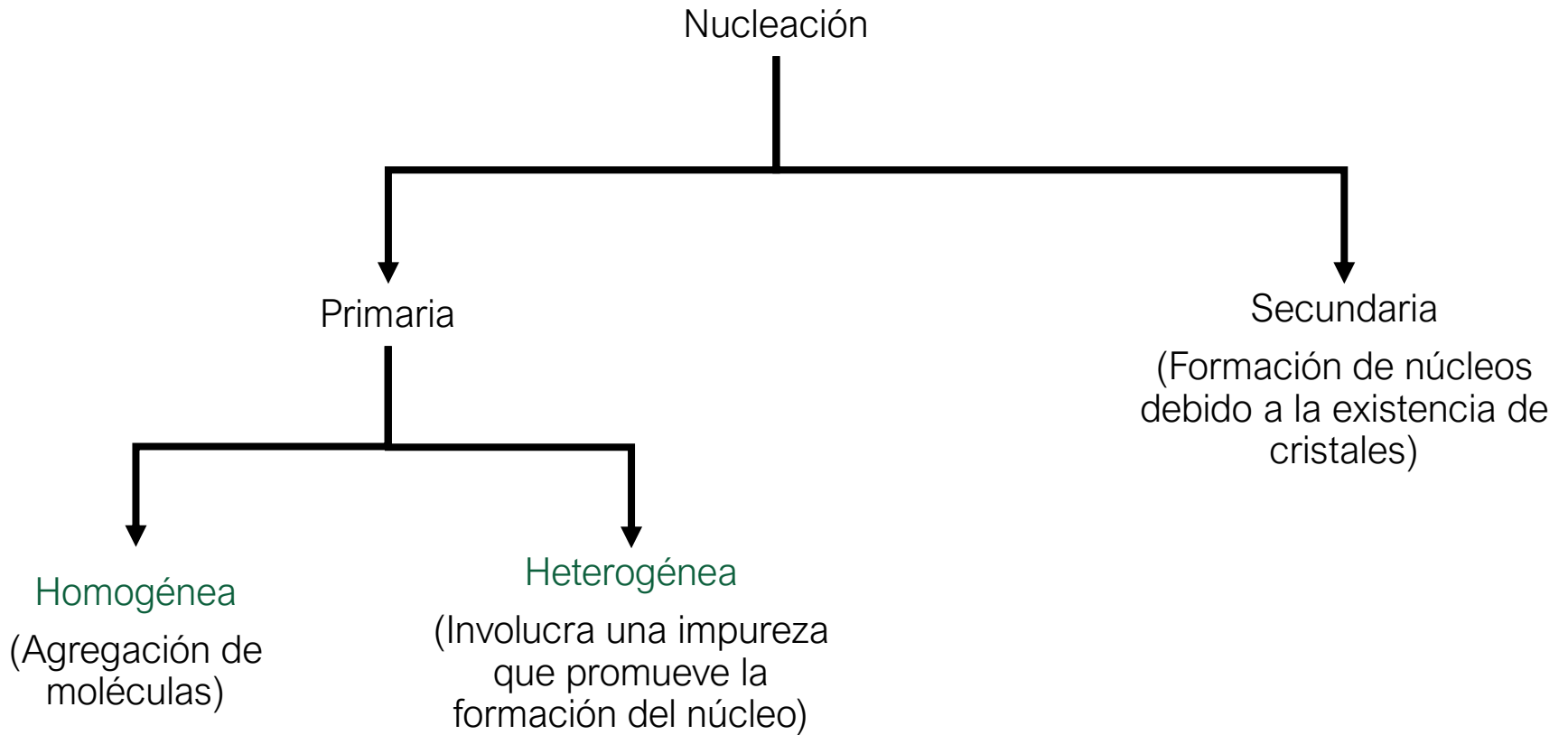
En el caso de que el proceso de nucleación es promovido por la presencia de los cristales de la especie en cuestión, estamos refiriéndonos a la nucleación secundaria. En esta nucleación existen dos tipos: Nucleación por el esfuerzo cortante del fluido y Nucleación por colisión (entre cristales existentes o los cristales de las paredes)

Nucleación Heterogénea



Nucleación Secundaria





Solubilidad y Saturación

La cristalización, nos basamos en aprovechar la diferencia de solubilidad de un compuesto a diferentes condiciones (fuerza motriz). Para ello, podemos:

1. Disminuir la temperatura del Sistema
2. Aumentar la presión del sistema
3. Adicional un compuesto adicional (proceso de salinación)

Con ello, podemos decir que una mezcla que tiene una concentración mayor de soluto que la concentración de equilibrio, decimos que el sistema está **sobresaturado**.

En el caso de mezclas de baja sobresaturación, tenemos que la fuerza motriz es:

$$\Delta c = c - c^*$$

Donde c y c^* son las concentraciones de la solución y del punto de saturación en equilibrio, respectivamente.

La tasa de sobresaturación (S) es:

$$S = c/c^*$$

Y la sobresaturación relativa (φ):

$$\varphi = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1$$

Solubilidad y Saturación

Este grado de sobresaturación finalmente termina impactando en el tamaño de los cristales y generalmente, esta relación viene dada por la ecuación de Kelvin:

$$\ln \left(\frac{c}{c^*} \right) = \left(\frac{4v_s \sigma_{s,L}}{vRTD_p} \right)$$

Donde:

v_s = Volumen molar de los cristales

$\sigma_{s,L}$ = Tensión interfacial

v = número de iones o moléculas de soluto

R = Constante de los gases

T = Temperatura de la solución

D_p = Diámetro del cristal

Para concentraciones bajas:

$$\ln \left(\frac{c}{c^*} \right) \approx \frac{(c - c^*)}{c^*} = \left(\frac{4v_s \sigma_{s,L}}{vRTD_p} \right)$$

- Conocer la importancia de la cristalización y los diagramas de fases en la cristalización
- Conocer las etapas de la formación de un cristal
- Comprender el concepto de fuerza motriz que rige en el proceso de cristalización

Principios de Cristalización

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

22 de Junio de 2021

