GUSTAVO PEREIRA ZAGO

**Estudo da co-cristalização em sistema ternário NaCl-CaSO₄-H₂O para
dessalinização de água**

**São Paulo
2017**

GUSTAVO PEREIRA ZAGO

**Estudo da co-cristalização em sistema ternário NaCl-CaSO₄-H₂O para
dessalinização de água**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo referente à obtenção do título de
Mestre em Ciências.

**São Paulo
2017**

GUSTAVO PEREIRA ZAGO

**Estudo da co-cristalização em sistema ternário NaCl-CaSO₄-H₂O para
dessalinização de água**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo referente à obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins
Seckler

**São Paulo
2017**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Zago, Gustavo Pereira

Estudo da co-cristalização em sistema ternário NaCl-CaSO₄-H₂O para dessalinização de água / G. P. Zago -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
108 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Cristalização Industrial 2.Processos de Separação 3.Dessalinização
4.Operações Unitárias I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela oportunidade de terminar mais uma etapa da minha vida. Presença constante no meu dia-a-dia, fonte de inspiração, motivação e sabedoria.

À minha família, pelo apoio para seguir em frente e enfrentar todos os obstáculos encontrados durante essa jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler, pela imensa ajuda, paciência, prontidão e disponibilidade. Obrigado pela ajuda e amizade durante todo esse tempo.

Em especial ao meu amigo Frederico Marques Penha, pela amizade e por toda a ajuda oferecida durante a etapa de execução deste trabalho.

À Denise Trigilio Tavares, que com passar do tempo se tornou uma grande amiga, quero agradecer por toda a disponibilidade e cooperação oferecida durante a execução dos experimentos deste trabalho.

Aos amigos Felipe, Leonardo, Rafael David, Layane, Henrique, Rafael Marson, André, Beatriz, Letícia e Isabele pela amizade inquestionável, pelos bons momentos compartilhados e pelo apoio para atravessar as dificuldades encontradas durante esse período.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho..

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

O crescimento acelerado da população mundial e o consequente aumento da produção de bens de consumo tem impulsionado uma crise na disponibilidade de recursos naturais, principalmente os hídricos. Diante da escassez de recursos hídricos, processos de tratamento de efluentes industriais e domésticos que visam o descarte zero de líquido (ZLD – *Zero Liquid Discharge*) vêm sendo cada vez mais estudados. Atualmente, diversos processos têm sido empregados com este propósito. No entanto, ainda há a geração, juntamente com a água recuperada, de uma corrente composta por uma solução salina concentrada, cuja composição normalmente é constituída por diferentes tipos de sais inorgânicos. Uma das formas de alcançar o descarte zero de líquidos é por meio da implementação de um processo adicional de separação, sendo a cristalização evaporativa considerada viável para essa finalidade. O emprego deste processo é limitado ao controle das características morfológicas das partículas obtidas, visto que estas influenciam diretamente na efetividade de separação dos processos subsequentes à cristalização (filtração, centrifugação). Além disso, efluentes industriais são soluções complexas, e a utilização da cristalização envolve a presença de mais de um sal em solução (co-cristalização). Este processo é pouco investigado na literatura científica, logo, a determinação de condições de processos visando controlar a características destas partículas não é trivial. Neste trabalho, foram estudados o efeito da taxa de evaporação e da presença de sementes na morfologia, composição, tamanho e hábito de partículas de cloreto de sódio e sulfato de cálcio obtidas por co-cristalização evaporativa em bateladas. Os resultados serviram para a determinação de parâmetros de operação para a co-cristalização visando a obtenção de partículas com elevado tamanho médio e baixa dispersão de tamanhos. Taxas de evaporação elevadas favoreceram a obtenção de aglomerados de partículas. A presença de sulfato de cálcio em solução resultou em partículas maiores, menos polidispersas e com menor grau de aglomeração. Tal resultado foi considerado positivo, visto que, estas características são desejáveis para a separação dos cristais da solução mãe. Foi também observado que as sementes de hemihidrato atuam inibindo a aglomeração dos cristais de NaCl. O aumento da quantidade de sementes destes sais culminou na obtenção de partículas menos aglomeradas, porém houve um alargamento das distribuições de tamanho de partículas. Nos experimentos em que foram utilizadas sementes de ambos os sais, o mesmo efeito na aglomeração foi observado. Em todos os experimentos com semeadura de hemihidrato, foi observada a aglomeração deste sal com o NaCl, que foi intensificada com o aumento da taxa de evaporação e com o aumento da concentração de sementes. Foi identificada a possibilidade de recuperação de ambos os sais e obtenção – em determinadas condições - de mais de 90% do NaCl com até 99,50% de pureza.

Palavras-chave: Co-cristalização. Dessalinização. Cristalização evaporativa em batelada. Processos de separação. Sistemas multicomponentes.

ABSTRACT

The accelerated growth of the world population and the consequent increase in the production of consumer goods, has driven to a crisis in the availability of natural resources, especially water. Due to the scarcity of water resources, industrial and domestic wastewater treatment processes that aim the Zero Liquid Discharge (ZLD) have been increasingly studied. Nowadays, several processes have been used for this purpose. However, in all of them, there is still the generation of a brine composed of a concentrated salt solution, concomitantly with the recovered water, whose composition is normally constituted by different types of inorganic salts. One way to achieve the ZLD is through the implementation of an additional separation process, for which the evaporative crystallization is considered technically viable for this purpose. The use of this process is limited to the control of the morphological characteristics of the particles obtained, since this influences directly the separation effectiveness of the downstream processes to crystallization (filtration, centrifugation). Besides, industrial effluents are complex solutions and its crystallization involves the presence of more than one salt in solution (cocrystallization). This process is still not well investigated on scientific literature, thus, the determination of process conditions aiming to control the characteristics of these particles is not trivial. In this work, the effect of the evaporation rate and the presence of seeds on the morphology, composition, size and habit of sodium chloride and calcium sulfate particles obtained by batch evaporative co-crystallization were studied. The results were used to determine the operating parameters for the cocrystallization in order to obtain particles with high average size and narrow dispersion of sizes. High evaporation rates favored the obtaining of agglomerated particles. The presence of calcium sulfate in solution resulted in larger particles, less polydisperse and with less degree of agglomeration. Such result was considered positive, since, these characteristics are desirable for the separation of the crystals from the solution. Seeds of hemihydrate inhibited the agglomeration of the NaCl crystals. The increase in seed load of hemihydrate culminated in obtaining less agglomerated particles, but there was an increase in particle size distributions. In the experiments in which seeds of both salts were used, the same effect in the agglomeration was observed. In all experiments with seeds of hemihydrate, agglomeration of this salt with NaCl was observed, which was intensified with increasing evaporation rate and increasing seed amount. It was identified the possibility of recovery of both salts and, for certain conditions, obtaining more than 90% of NaCl with up to 99.50% purity.

Keywords: Cocrystallization. Desalination. Evaporative batch crystallization. Separation processes. Multicomponent systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de saturação.....	24
Figura 2 – Processos de nucleação.	25
Figura 3 - Taxa de nucleação em função da supersaturação.....	27
Figura 4 – Efeito da supersaturação nos diferentes mecanismos de crescimento cristalino controlado por integração.....	29
Figura 5 – Esquema do crescimento tipo Hopper (“Hopper Growth”).	30
Figura 6 – Esquema das etapas do processo de formação de aglomerados.....	31
Figura 7 – Diagrama de Solubilidade do gesso, hemihidrato e anidrita na faixa de temperatura de 0-200 ⁰ C na pressão de saturação.....	41
Figura 8 – Possíveis sítios de adsorção de um cristal em crescimento: nas quinas (a), nos degraus (b) e no terraço (c).....	44
Figura 9 – Esquema do aparato experimental.....	49
Figura 10 – Difrátograma padrão para o CaSO ₄ .2H ₂ O (Torre et al., 2004), CaSO ₄ .½H ₂ O (Christensen et al., 2010), CaSO ₄ (Antao, 2011) e NaCl (Fontana et al., 2011).	58
Figura 11 – Difrátograma das sementes de hemihidrato.....	59
Figura 12 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) das sementes de hemihidrato.....	60
Figura 13 – Massa evaporada por massa inicial de água em função do tempo para os ensaios realizados com taxas de evaporação 0,002 min ⁻¹ (E1 e E4), 0,006 min ⁻¹ (E2 e E5) e 0,010 min ⁻¹ (E3 e E6).	61
Figura 14 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) para os experimentos realizados na presença do sulfato de cálcio e com taxas de evaporação de 0,002 min ⁻¹ – E1 (a), 0,006 min ⁻¹ – E2(b), 0,010 min ⁻¹ – E3 (c) e para os experimentos realizados na ausência do sulfato de cálcio (branco) e com taxas de evaporação de 0,002 min ⁻¹ – E4 (d), 0,006 min ⁻¹ – E5 (e) e 0,010 min ⁻¹ – E6 (f).	62
Figura 15 – Distribuição de tamanho de partículas para os experimentos realizados na presença do CaSO ₄ e com taxas de evaporação de 0,002 (E1), 0,006 (E2) e 0,010 min ⁻¹ (E3) e na ausência de CaSO ₄ (branco) com taxas de evaporação de 0,002 (E4), 0,006 (E5) e 0,010 min ⁻¹ (E6).	64

Figura 16 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais obtidos nas amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% dos experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c) e para os experimentos realizados na ausência do CaSO_4 (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (e), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (f).	67
Figura 17 – Imagem dos cristais obtidas por microscopia ótica para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c) e para os experimentos realizados na ausência do CaSO_4 (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (e), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (f).	69
Figura 18 – Microscopias com maior ampliação para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c) e para os experimentos realizados na ausência do CaSO_4 (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (e), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (f).	70
Figura 19 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) com maior ampliação das partículas obtidas nos experimentos realizados na presença de sulfato de cálcio e com taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c).	71
Figura 20 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) com menor e maior ampliação (imagem superior e inferior, respectivamente) das frações na faixa de 58 a 83 μm do produto obtido na presença de sulfato de cálcio e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c).	72
Figura 21 – Porcentagem mássica de hemihidrato por faixas granulométricas da DTP (linha cheia – eixo primário) e distribuição cumulativa do produto (linha pontilhada – eixo secundário) para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E1), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (E2), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E3).	74
Figura 22 – Difrátograma dos cristais retidos nas peneiras de diâmetro 53, 63, 75 e 90 μm do experimento com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E1).	75

Figura 23 – Massa evaporada por massa inicial de água em função do tempo para o ensaio realizado na ausência de semente (E1) e para os ensaios realizados com diferentes concentrações de sementes, 1,4 (E7), 7 (E8) e 14 g/kg _{solução} (E9).....	76
Figura 24 – Distribuição de tamanho de partículas para o experimento realizado na ausência de sementes (E1) e para os experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 1,4 (E7), 7 (E8) e 14 g/kg _{solução} (E9) (eixo primário). Distribuição de tamanho de partículas das sementes utilizadas nos experimentos com semeadura (eixo secundário).....	77
Figura 25 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) na ausência de sementes (a), com concentrações de sementes em g/kg _{solução} de 1,4 (b), 7 (c) e 14 (d) hemihidrato, respectivamente experimentos E1, E7, E8 e E9.	79
Figura 26 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) das faces das partículas para o experimento na ausência de sementes E1 (a) os experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (b), E8 (c) e E9	81
Figura 27 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais obtidos nas amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% com maior ampliação dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (a), E8 (b) e E9 (c).	82
Figura 28 – Imagens dos cristais obtidas por microscopia ótica para os experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E1(a), E7 (b), E8 (c) e E9 (d).....	83
Figura 29 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais obtidos nas amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (a), E8 (b) e E9 (c).	84
Figura 30 – Gráfico dos resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes aos picos da distribuição de tamanho de partículas (linha cheia) e distribuição cumulativa do produto (linha pontilhada) para o experimento realizado na ausência de sementes (E1) e para os experimentos com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E7, E8 e E9).	85

Figura 31 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais separados por peneiramento e com tamanho característico na faixa de 58 a 83 μm dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (a), E8 (b) e E9 (c).	86
Figura 32 – Massa evaporada por massa inicial de água em função do tempo para o ensaio realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (E10) e para os ensaios realizados na presença de sementes de ambos os sais e com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato, 7 (E11), 14 $\text{g/kg}_{\text{solução}}$ (E12).	87
Figura 33 – Imagens obtidas por microscopia óptica (a) e eletrônica de varredura (b) das sementes da NaCl utilizadas.	88
Figura 34 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 $\text{g/kg}_{\text{prod}}$ (b) – E11 – e 14 $\text{g/kg}_{\text{prod}}$ (c) – E12.....	89
Figura 35 – Distribuição de tamanho de partículas dos experimentos realizados com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (E10 – Branco) e com sementes de NaCl e diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E11 e E12) (a). Distribuição de tamanho de partículas das sementes de hemihidrato (eixo primário) e NaCl (eixo secundário) (b).	90
Figura 36 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) do produto das faixas de 390 e 550 μm para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 $\text{g/kg}_{\text{prod}}$ (b) – E11 – e 14 $\text{g/kg}_{\text{prod}}$ – E12.....	92
Figura 37 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da superfície do produto do experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 $\text{g/kg}_{\text{prod}}$ (b) – E11 – e 14 $\text{g/kg}_{\text{prod}}$ – E12.	93
Figura 38 – Imagem dos cristais obtidas por microscopia ótica para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) –	

E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg _{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg _{prod} – E12.....	94
Figura 39 – Gráfico dos resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes aos picos da distribuição de tamanho de partículas (linha cheia) distribuição cumulativa do produto (linha pontilhada) para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg _{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg _{prod} – E12.....	96
Figura 40 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais separados por peneiramento e com tamanha característico de 58 a 83 µm dos experimentos realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg _{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg _{prod} – E12.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solubilidade dos sais e condições experimentais para cristalização em bateladas sem semeadura com diferentes taxas de evaporação em sistema binário e ternário.	51
Tabela 2 – Plano de amostragem dos cristais em função do percentual da massa de água inicial evaporada.	51
Tabela 3 – Condições experimentais para cristalização em batelada com sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	52
Tabela 4 – Solubilidade dos sais e condições experimentais para cristalização em batelada com semeadura de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	53
Tabela 5 - Tamanhos médios mássicos das partículas e coeficientes de variação das DTP's dos experimentos realizados na presença (E1, E2 e E3) e na ausência (E4, E5 e E6) de sulfato de cálcio.	65
Tabela 6 – Tamanhos médios mássicos das partículas e coeficientes de variação das DTP's do experimento realizado na ausência de sementes (E1) e dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E7, E8 e E9).	78
Tabela 7 – Tamanhos médios mássicos das partículas e coeficientes de variação das DTP's do experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg _{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg _{prod} – E12.	91
Tabela 8 - Resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes as faixas granulométricas da DTP para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de 0,002 min ⁻¹ (E1), 0,006 min ⁻¹ (E2), 0,010 min ⁻¹ (E3).	108
Tabela 9 - Resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes as faixas granulométricas da DTP para o experimento realizado na ausência de sementes (E1) e para os experimentos com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E7, E8 e E9).	108
Tabela 10 - Resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes as faixas granulométricas da DTP para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (E10) e dos	

experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (E11) e 14 g/kg_{prod} (E12).108

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	20
2.1.	Geral	20
2.2.	Específicos	20
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1.	Cristalização	21
3.2.	Processos elementares em cristalização	24
3.2.1.	Nucleação	25
3.2.2.	Crescimento cristalino	28
3.2.2.1.	Formação de cristais em formato funil (" <i>Hopper Growth</i> ")	29
3.2.3.	Aglomeração e quebra	30
3.3.	Cristalização evaporativa em batelada	32
3.4.	Semeadura	33
3.5.	Caracterização de um produto cristalino	37
3.6.	Diferentes formas do sulfato de cálcio	39
3.7.	Sistemas multicomponente em cristalização	41
3.8.	Considerações finais	48
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1.	Equipamento	49
4.2.	Materiais	49
4.3.	Métodos	50
4.3.1.	Cristalização evaporativa em batelada com diferentes taxas de evaporação	50
4.3.2.	Cristalização evaporativa em batelada com semeadura de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$..	52
4.3.3.	Cristalização evaporativa em batelada com semeadura de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	53
4.3.4.	Síntese das sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	54
4.3.5.	Sementes de NaCl	55
4.3.6.	Caracterização dos cristais	55
4.3.6.1.	Microscopia óptica	55
4.3.6.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.3.6.3.	Análise granulométrica	56

4.3.6.4. Difração de Raios-X (DRX)	57
4.3.6.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. Síntese das sementes de hemihidrato.	59
5.2. Efeito da taxa de evaporação.....	60
5.3. Estudo das cargas de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	76
5.4. Estudo da carga de sementes de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ concomitantemente.	86
5.5. Perspectivas de aplicação em processos de dessalinização	97
6. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
ANEXO A – Quantificação do hemihidrato.	108

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural de grande importância para os seres humanos. Além da sua função básica na manutenção da vida, é um dos principais insumos para todas as atividades produtivas. Atualmente, vivemos em um cenário de escassez deste recurso, impulsionado pelo intenso crescimento populacional e, conseqüentemente, pelo aumento de sua demanda em diversos segmentos industriais (Vorosmarty *et al.*, 2000). Além disso, a qualidade deste recurso é frequentemente deteriorada pela atividade humana.

No Brasil, as plantas de refino de petróleo são grandes consumidoras de água (em média 760 m³ por 1000 m³ de petróleo processado) e destacam-se pela alta geração de efluentes salinos. Outras atividades, porém em menor proporção, inserem-se neste cenário: a indústria metalúrgica (Gurtubay *et al.*, 2010), de curtumes (Vankar *et al.*, 2006), têxtil (Krishnaveni e Palanivelu, 2013b) e alimentícia (Lefebvre e Moletta, 2006). Uma das alternativas para minimização do impacto decorrente da geração deste tipo de efluente é a implementação de processos que promovam seu tratamento para o reúso, com a finalidade de diminuir a captação de água dos corpos hídricos (Unesco, 2012).

Convencionalmente, o tratamento de efluentes aquosos da indústria envolve a remoção de partículas suspensas (tratamento primário), seguida por uma digestão e estabilização biológica (tratamento secundário). O efluente resultante destas duas etapas de tratamento consiste numa solução contendo sais solúveis e insolúveis que apresenta qualidade suficiente para ser descartada, mas insuficiente para reúso em processos industriais. Para que se possa reutilizar a água, faz-se necessário um tratamento adicional, também conhecido como tratamento terciário, que pode envolver diversos processos, dependendo das condições do efluente e do tipo de reúso.

Atualmente, os processos mais utilizados no tratamento terciário são os de separação por membranas, tais como osmose inversa e eletrodialise reversa (Santiago, 2010; Fornari e Godói, 2012). Estes processos, embora apresentem alta seletividade para a água no tratamento destes efluentes, recuperam apenas de 70 a 80%, mas em alguns casos não excedem 50%, dependendo da composição da corrente de alimentação (Baker, 2004). O restante do efluente, denominado

retentado ou concentrado, é composto por uma solução salina mais concentrada que a corrente de alimentação. Tendo em vista o impacto ambiental associado ao descarte do retentado, torna-se desejável atingir o descarte zero de líquido. Para tal, a cristalização evaporativa mostra-se como uma alternativa tecnicamente viável e vem sendo empregada na solução deste problema de separação (Lu *et al.*, 2017). Neste processo, efetua-se a evaporação do solvente a partir do fornecimento de calor à solução. Simultaneamente à evaporação da água, os sais dissolvidos passam a constituir os materiais particulados que são subsequentemente separados por filtração ou centrifugação (Mullin, 2001).

Embora a cristalização evaporativa de um único sal a partir de um sistema multicomponente seja uma tecnologia bem estabelecida, a cristalização simultânea de mais de um composto (co-cristalização), ainda se encontra insuficientemente explorada. No tratamento de efluentes salinos, é desejável que os particulados formados apresentem formas bem definidas e tamanhos em escala milimétrica (consideradas grandes), o que favorece a separação sólido-líquido nos processos a jusante (filtração, por exemplo) (Seckler, 2011). Além disso, é desejável obter partículas de sais puros que permitam recuperar cada sal de forma independente. Desta forma, este trabalho visa o estudo da cristalização a partir de soluções multicomponentes, em condições onde há a ocorrência da co-cristalização, motivado pela relevância do tema frente à grande variedade de efluentes constituídos de soluções salinas multicomponentes nas mais diversas indústrias. Pretende-se investigar a morfologia, composição, tamanho e hábito das partículas resultantes destes processos. O melhor entendimento da co-cristalização nestes processos possibilitará a viabilização de parâmetros e estratégias para a promoção de características desejáveis nas partículas, permitindo projetar de forma segura cristalizadores multicomponentes para aplicação em reuso de água.

Neste estudo foi escolhido um sistema ternário composto por cloreto de sódio (NaCl), sulfato de cálcio (CaSO₄) e água (H₂O). Um dos fatores que motivaram a sua escolha foi a uma grande importância industrial, pois a combinação destes sais é uma das prevalentes em vários efluentes. Além disso, outro fator determinante é o fato de o sistema ser constituído por um sal solúvel (NaCl) e outro pouco solúvel (CaSO₄). A solubilidade dos sais é uma variável determinante no tamanho das partículas pois, enquanto sais altamente solúveis geram partículas milimétricas, sais

pouco solúveis geram partículas micrométricas. Portanto, como o tamanho das partículas e as características de morfologia e hábito são variáveis determinantes em processos de separação *downstream*, o estudo de um sistema com essas características é importante.

Neste trabalho, foram também investigados os efeitos da taxa de evaporação e carga de sementes de ambos os sais sobre a morfologia, composição, tamanho e hábito do produto particulado obtido, já que estes parâmetros são importantes para facilitar a separação sólido-líquido.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Investigar o comportamento de um sistema ternário modelo composto por um sal solúvel e outro pouco solúvel ($\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em processos de cristalização evaporativa em batelada.

2.2. Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Investigar os processos elementares de cristalização de ambos os sais;
- Avaliar a influência de parâmetros de processo (taxa de evaporação, carga de semeadura e tamanho de sementes) sobre a composição química, hábito e tamanho do produto particulado formado;
- Determinar parâmetros de operação adequados para a co-cristalização visando a obtenção de um particulado com características satisfatórias para processos de separação a jusante do cristalizador (filtração e centrifugação);
- Investigar a possibilidade de recuperação dos sais puros;
- Investigar a formação de polimorfos de sulfato de cálcio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cristalização

A cristalização é uma das operações unitárias mais antigas e importantes na indústria química. Ela pode ser definida como um processo de conversão de um ou mais compostos do estado gasoso, líquido ou sólido amorfo para o estado cristalino (Lewis *et al.*, 2015). Quando o processo é realizado a partir de uma solução, o produto de interesse pode ser tanto o sólido particulado formado quanto a fase líquida separada. No segundo caso, embora o produto alvo seja o líquido purificado, é importante atentar para o particulado formado, uma vez que a eficiência de separação das fases (sólido-líquido), depende fortemente das características morfológicas do sólido, como o tamanho e a forma dos particulados. Estes por sua vez, dependem das condições e do curso da operação de cristalização.

Assim, a operação de um cristalizador deve contemplar as condições necessárias para que se obtenha um sólido com as características desejadas, favorecendo, assim, os processos de separação sólido-líquido a jusante do cristalizador. Por exemplo, em processos de filtração, para que a separação dos sólidos seja favorecida, é desejável que os particulados sejam grandes (escala de tamanho milimétrica) e não apresentem formato acicular (Seckler, 2011).

Os fundamentos de cristalização se originam em conceitos de termodinâmica que definem as condições de equilíbrio em sistemas multifásicos, como, por exemplo, sólido-líquido-vapor (S-L-V). Considerando um sistema composto por dois componentes, solvente e soluto, com a possibilidade de coexistência de fases líquida e sólida (L-S), e que permita a transferência de massa dos componentes entre as fases, existe uma quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida numa quantidade fixa de solvente a dada temperatura e pressão. Essa quantidade representa a condição de equilíbrio termodinâmico em que o potencial químico do soluto é igual em ambas as fases. Adotando-se $\mu_{líquido}$ e $\mu_{sólido}$ como sendo o potencial químico de dada substância em solução e no sólido, respectivamente. Na condição de equilíbrio, tem-se:

$$\mu_{líquido,eq} = \mu_{sólido} \quad (01)$$

Nessas condições, o soluto encontra-se na condição de saturação e a solução é dita saturada. A concentração nessa condição é conhecida como solubilidade (Lewis *et al.*, 2015). O afastamento do equilíbrio ocorre quando a concentração de um determinado soluto em um dado solvente excede a sua solubilidade, caracterizando, assim, uma solução supersaturada. Além disso, quando uma solução contém menos soluto do que a máxima quantidade possível, essa solução é dita subsaturada.

Nesse contexto, a condição necessária para que ocorra a cristalização é que o sistema esteja longe de equilíbrio, na condição de supersaturação. É por meio da cristalização que o sistema busca retornar a esta condição termodinâmica de equilíbrio. Na condição de supersaturação, o potencial químico do soluto na fase líquida ($\mu_{liquido}$) é maior que o seu correspondente na condição de equilíbrio ($\mu_{liquido,eq}$). Assim, a supersaturação é a força motriz para qualquer processo de cristalização e é definida como a diferença entre o potencial químico do soluto na condição de supersaturação e do potencial no equilíbrio (saturação) (Lewis *et al.*, 2015):

$$\Delta\mu = \mu_{liquido} - \mu_{liquido,eq} = \mu_{liquido} - \mu_{sólido} \quad (02)$$

Em um processo de cristalização a pressão e temperatura constantes, a supersaturação pode ser calculada em termos das atividades do soluto.

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{a}{a_{eq}} \right) = RT \ln \left(\frac{\gamma c}{\gamma_{eq} c_{eq}} \right) \quad (03)$$

Em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema, a é a atividade do soluto, γ é o coeficiente de atividade, c é a concentração molar do soluto em solução e “eq” representa a concentração deste na condição de equilíbrio (Lewis *et al.*, 2015).

Porém, outras expressões práticas são frequentemente usadas. No caso da cristalização evaporativa, estas expressões são baseadas apenas nas concentrações de soluto em solução e na condição de equilíbrio, visto que estas variáveis são mais simples de serem mensuradas. Dentre as formas mais comuns para expressar a supersaturação, têm-se o grau de supersaturação (Δc), a razão de supersaturação (S) e a supersaturação relativa (σ) (Lewis *et al.*, 2015). Essas variáveis são definidas como:

$$\Delta c = c - c_{eq} \quad (04)$$

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \quad (05)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c_{eq}} = S - 1 \quad (06)$$

Em que c é a concentração da solução e c_{eq} é o valor da concentração de saturação.

A condição de equilíbrio termodinâmico é geralmente determinada por meio de diagramas de fases. Quando aplicado a sistemas de cristalização, estes diagramas ilustram a curva de solubilidade dos solutos que representa a dependência da concentração de saturação nos solventes com a temperatura. A partir deles pode-se determinar todos os estados termodinâmicos possíveis para um dado sistema.

Adicionalmente à curva de solubilidade, este tipo de gráfico pode conter a curva de supersolubilidade, também chamada de curva de limite metaestável (Figura 1). Esta curva delimita a máxima supersaturação atingível no processo. Ao contrário da curva de solubilidade, que é definida em termos dos parâmetros termodinâmicos de pressão, temperatura e concentração, a curva de limite metaestável sempre depende de parâmetros de processo como presença ou ausência de cristais, velocidade de agitação e presença de impurezas (Mullin, 2001).

Conforme pode ser observado na Figura 1, toda a região situada abaixo da curva de solubilidade caracteriza soluções insaturadas. Nessa condição, qualquer cristal do soluto encontra-se dissolvido. A região acima da curva de solubilidade é a região onde a solução encontra-se supersaturada e aonde existe a força-motriz para ocorrência da cristalização. A região compreendida entre as duas curvas é chamada região metaestável. Quando a concentração do sistema atinge um valor que excede a curva de limite metaestável, o sistema atinge a região de zona lábil que é caracterizada pela ocorrência espontânea de nucleação, levando a um decaimento da concentração, de modo que a zona lábil nunca é atingida na prática (Mullin, 2001).

Figura 1 - Curva de saturação.

Fonte: Adaptado de Jones (2002).

Conforme já discutido, a supersaturação é força motriz para qualquer processo de cristalização. Esta condição pode ser atingida de diversas formas: pelo resfriamento da solução abaixo da temperatura de saturação, pela evaporação do solvente da solução, ou através da adição de um anti-solvente. Ela pode também ser gerada quando dois ou mais compostos solúveis reagem formando um produto com baixa solubilidade (precipitação) (Lewis *et al.*, 2015).

3.2. Processos elementares em cristalização

Após atingir a supersaturação, a cristalização é governada pelos seus processos elementares: nucleação e crescimento. O primeiro ocorre devido à tendência do soluto de se organizar para a formação de uma fase sólida que, nas condições de supersaturação, é energeticamente mais favorável. Após a nucleação, os cristais formados crescem devido à incorporação de unidades de soluto (íons, átomos ou moléculas) em sua superfície, promovendo, assim, o aumento do seu tamanho (Nývlt *et al.*, 2001). Ambos os processos dependem da supersaturação e competem entre si em diferentes etapas, originando um produto final com determinada forma e uma distribuição de tamanho de partículas (DTP).

3.2.1. Nucleação

A nucleação é o mecanismo responsável pela formação de novos cristais a partir de uma solução supersaturada. Esta etapa pode ocorrer por diferentes meios e, por isso, diferentes classes podem ser definidas. A primeira delas é a nucleação primária, que pode ser subdividida em homogênea e heterogênea. No primeiro caso, a formação dos núcleos que dão origem aos cristais ocorre em solução límpida, ausente de superfícies “estranhas” ao meio. Já na heterogênea, a nucleação é induzida pela presença dessas superfícies “estranhas” ao meio. A outra classe de nucleação é a nucleação secundária. A condição necessária para a ocorrência desse tipo é a presença de cristais de mesma natureza do soluto na solução. Na prática, ela é resultado do choque mecânico entre os cristais e as partes físicas do cristalizador, e, também, do atrito entre cristais presentes na solução (Derenzo, 1994). Um esquema dos diferentes processos de nucleação é mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Processos de nucleação.

Fonte: Adaptado de Mullin (2001).

No que se refere à nucleação homogênea, quando a solução atinge a condição de supersaturação, existe um equilíbrio dinâmico entre a formação e desintegração de agregados de moléculas do soluto. Estes agregados são formados por algumas dezenas de moléculas do soluto organizadas de modo regular e unidas por forças intermoleculares relativamente fracas – os chamados *clusters*. À medida que estes agregados de moléculas crescem, eles eventualmente se organizam na forma de uma estrutura cristalina e ocorre a formação dos núcleos que imediatamente passam a ser cristais na solução (Mullin, 2001; Lewis *et al.*, 2015). O crescimento destes agregados até a formação de um *cluster* e posterior formação do cristal é favorecido em regiões onde a supersaturação é mais alta. Esta transição é

acompanhada por uma variação na energia livre global (energia livre de Gibbs, G), que está diretamente relacionada com o tamanho destes novos cristais. Portanto, para que este processo ocorra, existe uma barreira energética a ser vencida até que o *cluster* atinja o tamanho crítico (conhecido como núcleo crítico). Durante este processo, nem todos os clusters formados darão origem a um núcleo, uma vez que em regiões onde a supersaturação não é alta o suficiente, os clusters formados são instáveis e simplesmente se redissolvem (Mullin, 2001).

A taxa de nucleação, ou seja, o número de núcleos criados em um período de tempo específico pode ser descrita em termos da teoria clássica baseada em eventos de colisões e interações entre as moléculas do soluto em um fluido supersaturado, que resulta na formação de corpos estruturados em rede cristalina (Nývlt *et al.*, 2001; Lewis *et al.*, 2015). A partir desta teoria, a expressão que descreve a taxa de nucleação primária homogênea J é:

$$J = AS \exp \left(- \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right) \quad (07)$$

Nesta equação, a taxa de nucleação depende da temperatura T , da razão de supersaturação S , da tensão interfacial γ , k a constante de Boltzmann, do volume molecular V_m e da constante empírica A .

Adicionalmente, vale destacar o conceito do tempo de indução no processo nucleação. Por definição, o tempo de indução (t_{ind}) é o intervalo de tempo entre o surgimento da supersaturação e o aparecimento de cristais. Este tempo mede a “habilidade” do sistema permanecer na condição de metaestabilidade e, portanto, pode ser utilizado para quantificar a largura da zona metaestável, uma vez que quanto maior o tempo de indução, maior será o valor desta variável. Além disso, ele depende de parâmetros como, supersaturação, agitação, viscosidade e presença de impurezas (Lewis *et al.*, 2015).

No que se refere à nucleação primária heterogênea, esta é a mais comum de ocorrer em processos industriais, uma vez que partículas estranhas são pouco prováveis de serem evitadas em processos dessa escala. Assim sendo, superfícies estranhas ao meio podem atuar como núcleo para o material cristalizante e, a depender da afinidade entre as estruturas cristalinas, eventualmente ocorre a diminuição da variação da energia livre de Gibbs, favorecendo a nucleação heterogênea frente a homogênea (Nývlt *et al.*, 2001).

A nucleação secundária refere-se à geração de novos cristais a partir de cristais pré-existent na solução. Os novos núcleos são formados a partir de fragmentos desprendidos dos cristais existentes por diversos mecanismos, tais como atrito, fratura e contato (Mersmann, 2001).

O gráfico da Figura 3 compara os três processos de nucleação com relação à supersaturação requerida. Para a nucleação primária homogênea, altas supersaturações são necessárias para superar a barreira energética para a formação dos núcleos. Por outro lado, com relação à nucleação primária heterogênea, menores supersaturações são demandadas, uma vez que as partículas estranhas podem diminuir a energia livre de Gibbs do processo. Por fim, a nucleação secundária, ao contrário da primária, requer supersaturações relativamente baixas, pois sua ocorrência depende em maior proporção das condições hidrodinâmicas do processo.

Figura 3 - Taxa de nucleação em função da supersaturação.

Fonte: (Lewis *et al.*, 2015).

Com relação aos processos de nucleação discutidos, é provável que, em um processo de cristalização, todos ocorram simultaneamente. Entretanto, a nucleação secundária prevalece fortemente em cristalizadores industriais, enquanto a nucleação primária é mais relevante em situações de supersaturação muito elevada como em precipitações ou soluções muito puras (Nývlt *et al.*, 2001).

3.2.2. Crescimento cristalino

A nucleação é apenas o começo do processo de cristalização, na qual as moléculas de soluto se unem de forma organizada para dar origem aos cristais na solução. O próximo estágio do processo é o crescimento destas partículas recém-formadas através da incorporação de moléculas de soluto que estão dissolvidas na solução supersaturada. Este processo é chamado crescimento cristalino.

O crescimento cristalino numa solução pode ser descrito como um processo em duas etapas: transferência de massa, por difusão de unidades de crescimento do seio da solução até a superfície do cristal (etapa de difusão), seguida pela incorporação dessas unidades na superfície do cristal, ou seja, à rede cristalina (etapa de integração).

À medida que ocorre o crescimento cristalino, a estrutura das superfícies, em um nível atômico ou molecular, é influenciada por diversos fatores, tais como, a energia de ligação entre os átomos, os íons e as moléculas, o solvente, a temperatura, a supersaturação e a presença de impurezas. Existem diferentes modelos que descrevem a etapa de integração das unidades de crescimento na superfície do cristal, e a ocorrência ou não de cada um deles depende dos fatores mencionados anteriormente, especialmente da supersaturação (conforme esquema mostrado na Figura 4). Os modelos são: crescimento espiral, crescimento polinuclear (ambos considerados crescimento liso) e crescimento rugoso. O primeiro, também conhecido como crescimento BCF (Burton-Cabrera-Frank), ocorre em supersaturações mais baixas, em que a incorporação das unidades de crescimento ocorre apenas nas quinas, gerando um defeito que faz com que o degrau se curve e forme um espiral na superfície do cristal. Já o crescimento polinuclear, também chamado modelo B+S (*birth and spread*) ou modelo de nucleação bidimensional, ocorre em supersaturações relativamente altas onde há a formação de núcleos bidimensionais na superfície do cristal, que geram novos degraus para a incorporação de unidades de crescimento e crescem lateralmente pela superfície do cristal. Por fim, em supersaturações ainda mais altas, tem-se a ocorrência do crescimento rugoso, em que as unidades de crescimento se ligam aleatoriamente na superfície do cristal (no terraço, nos degraus e nas quinas, concomitantemente), gerando uma superfície rugosa no cristal (Giulietti *et al.*, 2001; Lewis *et al.*, 2015).

Figura 4 – Efeito da supersaturação nos diferentes mecanismos de crescimento cristalino controlado por integração.

Fonte: (Mullin, 2001; Lewis *et al.*, 2015).

Sendo assim, é necessário um conjunto de teorias complementares para que se possa explicar o crescimento cristalino, em que cada uma delas se relaciona com um único aspecto do processo de crescimento. As teorias fornecem base para a correlação de dados experimentais e a determinação de parâmetros cinéticos desses dados para serem usados em modelos de processos de cristalização.

Em muitas situações, o processo de crescimento é controlado por ambos, difusão e integração. Neste caso, em geral, utiliza-se uma expressão básica para descrever a relação entre a supersaturação e o crescimento:

$$G = k_g \sigma^g \quad (08)$$

em que k_g é a constante de velocidade de crescimento cristalino e g é o expoente (ordem) da equação do crescimento e geralmente é igual a 1 para altas supersaturações e 2 para baixas supersaturações (Lewis *et al.*, 2015).

3.2.2.1. Formação de cristais em formato funil (“Hopper Growth”)

Um dos fatores que pode influenciar no hábito de um cristal em crescimento é o chamado efeito Berg. Segundo este efeito, a supersaturação na superfície do cristal é variável, sendo maior nas bordas e cantos e menor na parte central da face (Byrappa e Ohachi, 2003). Em condições de alta supersaturação, como consequência do efeito Berg, há a formação de cristais em funil (“Hopper Growth”),

em que a nucleação e o crescimento ocorre preferencialmente nos cantos e nas bordas do cristal. A Figura 5 mostra um esquema deste tipo de crescimento.

O crescimento tipo Hopper é comumente encontrado em cristais de NaCl cristalizados a partir de solução aquosa (Sunagawa, 2005). No início de um processo de cristalização em bateladas sem semeadura, logo após a nucleação primária, a supersaturação do sistema é elevada. Nesta condição inicial de alta supersaturação os cristais crescem rapidamente e, devido ao efeito Berg há a formação de cristais tipo funil. Em seguida, a supersaturação diminui, o crescimento subsequente ocorre mais lentamente e faces do cristal voltam a ser lisas. Durante este processo, inclusões de solução são presas no centro de crescimento à medida que as “extremidades do funil” se fecham (Elwell e Scheel, 1975).

Figura 5 – Esquema do crescimento tipo *Hopper* (“*Hopper Growth*”).

Fonte: (Holden e Morrison, 1982).

3.2.3. Aglomeração e quebra

Além da nucleação e do crescimento, dois outros fenômenos (conhecidos como fenômenos acessórios) podem se fazer presentes durante a cristalização e, apesar de não consumirem massa de soluto da solução, alteram a distribuição de cristais nos diversos tamanhos de partícula: a aglomeração e a quebra de cristais.

A aglomeração é um processo de formação de partículas que leva a um rápido aumento do tamanho dos cristais no processo. Este fenômeno ocorre por forças de coesão entre dois ou mais cristais que se encontram e permanecem juntos por tempo suficiente para se unirem e formarem uma única entidade, chamada aglomerado. Estas novas entidades são compostas pelos cristais primários que se ligaram e possuem diferentes propriedades e formas irregulares (Lewis *et al.*, 2015).

O processo de formação dos aglomerados consiste, primeiramente, no transporte e colisão das partículas para a formação dos agregados (precursores dos aglomerados). Esta etapa é reversível, e a taxa de formação e quebra dos agregados irá depender da turbulência da movimentação das partículas e da suspensão. As partículas dos agregados encontram-se unidas por forças intermoleculares que desempenham um papel importante na formação dos aglomerados, pois são responsáveis por manter as partículas unidas até que ocorra a “cimentação” e estabilização da partícula para a formação do aglomerado. As partículas que não se desfazem, continuam a crescer até que ocorra a “cimentação” e consequente formação do aglomerado (Lewis *et al.*, 2015). O esquema da formação dos aglomerados é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema das etapas do processo de formação de aglomerados.

Fonte: (Jones, 2002).

Além da movimentação das partículas, a formação de aglomerados é também afetada pelo grau de supersaturação da solução. Supersaturações mais elevadas induzem a ocorrência de aglomeração. Como exemplo, em processos de precipitação nos quais a supersaturação é muito alta, espera-se que as partículas formadas estejam majoritariamente na forma de aglomerados (Jones, 2002).

Além da aglomeração, a quebra de cristais também ocorre em processos de cristalização. Este fenômeno é decorrente do atrito entre os cristais e as partes mecânicas do cristalizador (paredes e pás do agitador) e entre os próprios cristais. É a partir dele que ocorre a geração de pequenos fragmentos de cristais, sendo assim o responsável pela nucleação secundária.

3.3. Cristalização evaporativa em batelada

Em processos de cristalização evaporativa, a fase sólida (produto cristalino) é obtida por meio da supersaturação gerada durante a remoção de solvente por evaporação. À medida que se procede a evaporação, a concentração do sistema aumenta até que o estado de supersaturação seja alcançado e a cristalização se inicie. Cristalizadores evaporativos podem operar tanto sob pressão atmosférica quanto sob pressões reduzidas, quando o produto cristalizado é sensível à temperatura de ebulição atmosférica ou em casos em que a disponibilidade de fonte calorífica é limitada (Tung *et al.*, 2009).

A cristalização evaporativa é tipicamente aplicada em sistemas com solubilidade moderada a alta, o que possibilita a obtenção de uma elevada razão sólido formado por solvente evaporado a partir do ponto de saturação do sistema. Este modo de operação é também atrativo para compostos que apresentam solubilidade com fraca dependência da temperatura (por exemplo, o NaCl) ou que varie inversamente em função desta (por exemplo, o Na₂SO₄) (Tung *et al.*, 2009; Lewis *et al.*, 2015).

Cristalizadores evaporativos podem operar tanto em modo contínuo, quanto descontínuo (batelada) e também semi-batelada. Em batelada, a retirada do produto cristalino é realizada numa única etapa, ao final do processo. Em geral, esses cristalizadores envolvem tecnologias mais simples que os contínuos e são empregados em processos com menor produtividade, aproximadamente 1m³ de produto por dia (pequena e média escala). Porém, a qualidade e a reprodutibilidade do produto obtido em cristalizados descontínuos são baixas, uma vez que o controle destes parâmetros depende de algumas variáveis do processo, especialmente a supersaturação, que é difícil de ser controlada em processos em batelada. Assim, nestas condições, a supersaturação pode variar e impactar na ocorrência de eventos

de nucleação primária em diferentes tempos de operação e conferir um produto com distribuição de tamanhos polidispersa.

A fim de evitar as consequências supracitadas decorrentes da nucleação primária, faz-se a utilização de sementes, que é a inserção de pequenos cristais do material a ser cristalizado no sistema. Estes cristais são adicionados no início da operação, quando o sistema se encontra na zona metaestável de supersaturação (região compreendida entre a curva de saturação e do limite metaestável). Assim, estas partículas começam a crescer imediatamente pelo consumo da supersaturação e a concentração da solução diminui. Se utilizada uma área superficial de sementes mínima, a supersaturação pode ser mantida abaixo do limite metaestável e, conseqüentemente, evitar a ocorrência de nucleação primária. Logo, uso de sementes auxilia no controle da distribuição de tamanhos (menor dispersão de tamanhos e obtenção de faixa de tamanhos específicas) (Lewis *et al.*, 2015).

Vale ressaltar que a fluidodinâmica do sistema também impacta substancialmente na ocorrência da nucleação primária, uma vez que variações espaciais de temperatura e concentração resultam em gradientes locais de supersaturação. Estas variações são induzidas pela geração de vapor nas superfícies de troca térmica e na interface líquido-vapor à medida que as bolhas de vapor deixam a superfície do líquido. Com isso, as supersaturações nessas regiões podem extrapolar o limite metaestável do sistema, ocasionando em focos pontuais de nucleação primária. Logo, a distribuição de tamanhos dos particulados pode se tornar imprevisível. A ocorrência destes gradientes são inerentes à evaporação do solvente, desprendimento de vapor e distribuição das bolhas de vapor, podendo ser reduzidos através de agitação adequada (Tung *et al.*, 2009).

3.4. Semeadura

A cristalização, por ser um processo de separação e/ou purificação tipicamente empregado com foco na obtenção de sólidos especificados, tem como destaque o controle das características morfológicas desses particulados. Tais características dependem de como os processos elementares (nucleação e crescimento) e acessórios (aglomeração e quebra) se procedem durante a respectiva operação. Com intuito de aumentar o tamanho característico médio do

produto cristalino e estreitar a sua distribuição de tamanhos, algumas estratégias se destacam por sua eficácia e robustez, como a redução e uniformização da taxa de evaporação. A semeadura é uma outra estratégia interessante que se encontra amplamente aplicada em escala industrial (Huang *et al.*, 2010).

A introdução de sementes em um sistema supersaturado é uma maneira de controlar o seu nível de supersaturação desde o início da operação. Isso possibilita que a concentração do sistema seja mantida dentro da zona metaestável, onde as sementes consomem parcialmente a supersaturação gerada pela evaporação e crescem. Em comparação com processos sem semeadura, o uso de sementes possibilita o aumento da pureza do sólido, controle da distribuição de tamanhos e a redução da ocorrência de aglomerados (Lewis *et al.*, 2015). Vale mencionar que a supersaturação residual ou líquida de um sistema depende tanto da área superficial promovida pelo uso de sementes – que consome parte da supersaturação gerada – quanto da taxa de evaporação do solvente – que gera a supersaturação (Nývlt *et al.*, 2001; Lewis *et al.*, 2015).

Griffiths (1925) estudou pela primeira vez o processo de cristalização com semeadura e propôs a utilização de sementes para o controle da nucleação e DTC do produto. Mais tarde, Ting e McCabe (1934) realizaram experimentos de cristalização contínua por resfriamento com sulfato de magnésio na presença de sementes, e, provaram que, sob supersaturações baixas, a presença de sementes pode restringir a formação de novos cristais por nucleação primária.

Doki *et al.*, (1999) realizou experimentos com diferentes quantidades de sementes com diferentes tamanhos (diferentes áreas superficiais de sementes) em um processo de cristalização por resfriamento em batelada de alúmen de potássio e descobriu que, para cada tamanho de semente, existe uma carga de sementes mínima na qual o processo de nucleação primária é evitado, de forma a se obter uma distribuição de tamanhos unimodal do produto. Loï Mi Lung-Somarriba *et al.*, (2004) estudaram a cristalização por resfriamento em batelada de glicina com foco no impacto de diferentes áreas superficiais de semente na DTC do produto obtido. Mostrou-se que a DTC pode ser controlada se a área superficial é maior ou igual a um valor específico, denominado área de superfície crítica.

Huang *et al.*, (2010) estudaram o efeito de diferentes quantidades de sementes na cinética de cristalização por resfriamento de $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ em função da

capacidade de nucleação e de crescimento dos sólidos. Os resultados obtidos mostraram que a nucleação diminui e o crescimento aumenta com a quantidade de sementes utilizada. Além disso, a distribuição de tamanhos dos cristais tende a ser menos dispersa. A justificativa seria que quantidades maiores de sementes fornecem uma maior área superficial que aumentam a capacidade de crescimento e concomitantemente diminuem a supersaturação do sistema, fazendo com que a capacidade de nucleação primária diminua. Nesse trabalho, avaliou-se também o crescimento linear dos cristais, que diminuiu em quantidades maiores de sementes, ocasionado por um maior número de cristais no meio que competem pelo consumo de soluto para o crescimento. Além disso, maiores quantidades de sementes resultam em cristais menores. Para uma quantidade fixa de soluto cristalizada, caso haja muita semente, cada uma cresce muito pouco supondo crescimento igual e uniforme, pois essa massa fixa seria dividida igualmente entre as sementes. Se a semente for grande, o crescimento pode ser pouco expressivo, em contrapartida se a semente for pequena, o inverso ocorre.

Além da quantidade, a qualidade das sementes é também um fator que deve ser considerado em processos de cristalização. Em geral, deseja-se que as sementes não sejam partículas aglomeradas, possuam uma distribuição de tamanhos relativamente estreita e morfologia consistente com o estado cristalino de interesse. Sementes podem ser obtidas por peneiramento, moagem de cristais maiores ou por precipitação química. Contudo, as sementes obtidas através dos dois primeiros processos geralmente se apresentam danificadas, com quinas e bordas quebradas e fragmentos (finos) aderidos à sua superfície. Finos também podem ser gerados nas superfícies dos cristais pelo manuseio do material seco (Lewis *et al.*, 2015).

A fim de melhorar a qualidade das sementes e, conseqüentemente, a qualidade final do produto, um tratamento preliminar dessas é recomendado. Geralmente, para a remoção dos finos e restauração das irregularidades faz-se a suspensão das sementes em solução ligeiramente supersaturada - próximo da curva de saturação e afastado da curva do limite metaestável, tratamento conhecido como cura das sementes. Kalbasenka *et al.*, (2007) conduziram experimentos em que cristais de sulfato de amônio classificados por peneiramento foram dispersos em uma solução ligeiramente supersaturada durante um intervalo de tempo pré-definido.

Segundo os autores, a qualidade das sementes foi aumentada, o que resultou em uma melhor reprodutibilidade do processo e a obtenção de cristais maiores e mais uniformes, em comparação com os cristais obtidos com sementes sem tratamento.

A massa total de sementes (m_{seed}) pode ser calculada em função do tamanho (L_{seed}) e do número total de cristais (N), a partir da Equação 09:

$$m_{seed} = Nk_v\rho L_{seed}^3 \quad (09)$$

Em que k_v e ρ são, respectivamente, o fator de forma do volume da semente e a massa específica.

Durante a cristalização, as sementes crescem até o tamanho final L_{prod} . A partir da consideração de que não há a ocorrência de nucleação primária e secundária, pode-se inferir que o número total de partículas N é constante durante todo o processo. Assim, para um processo em batelada, a massa de sólidos (Δm) formados pode ser calculada por:

$$\Delta m = Nk_v\rho(L_{prod}^3 - L_{seed}^3) \quad (10)$$

Para utilizar esta equação deve-se assumir que a taxa de crescimento independe do tamanho do cristal e é a mesma para todos os cristais e que todos os cristais da semente possuem o mesmo tamanho.

Rearranjando a Equação (10), pode-se calcular o tamanho final das partículas a partir da massa de sólidos cristalizada (Δm) e das características das sementes:

$$L_{prod} = \sqrt[3]{L_{seed}^3 + \frac{\Delta m}{Nk_v\rho}} \quad (11)$$

Um parâmetro utilizado para mensurar a quantidade de sementes de um sistema é a carga de sementes C_s , que é a razão entre a massa de sementes utilizada m_{seed} e a massa de sólidos Δm formada na batelada:

$$C_s = \frac{m_{seed}}{\Delta m} \quad (12)$$

Para evitar a ocorrência de nucleação primária e, assim, obter um produto com morfologia mais controlada, uma carga de sementes mínima deve ser utilizada.

A quantidade mínima a ser adicionada no sistema de forma a inibir completamente a nucleação primária é definida em diversos trabalhos como carga crítica de semeadura (Jagadesh *et al.*, 1996; Doki *et al.*, 1999; Doki *et al.*, 2002).

A correlação empírica para a carga crítica proposta por Doki *et al.*, (2002), apresentada na Equação 13, será a adotada neste estudo. Esta correlação foi validada para poucos compostos, devendo ser confirmada experimentalmente para o sistema em pauta.

$$C_s^* = 2.17 \times 10^{-6} L_{seed}^2 \quad (13)$$

em que, a unidade de medida de L_{seed} deve ser em μm .

3.5. Caracterização de um produto cristalino

A fim de descrever a forma e a aparência de um cristal, utilizam-se os termos morfologia e hábito do cristal. O termo morfologia descreve a aparência das faces cristalográficas do cristal (Randolph e Larson, 1988). Já o hábito do cristal refere-se à sua aparência externa, ou seja, quais as faces presentes, suas respectivas áreas, as distâncias dos eixos nas três direções, os ângulos entre as faces e o fator de forma do cristal (Myerson, 2002).

Assim sendo, a partir da análise morfológica dos cristais, é possível propor ferramentas que descrevem o tamanho das partículas produzidas. Geralmente, o tamanho das partículas é definido em função dos fatores de forma e da distribuição de tamanhos, e estes dependem do método de medida utilizado. A depender do método utilizado, define-se o tamanho do cristal como sendo a sua dimensão característica L .

Fatores de forma são uma ferramenta matemática para descrever a geometria do cristal. Eles relacionam as características dimensionais das partículas com sua área superficial ou volumétrica. Utilizando a definição da dimensão característica do cristal (L), dois fatores de forma adimensionais podem ser definidos: o fator de forma em volume (k_v) e o fator de forma em área (k_a) (Jones, 2002; Lewis *et al.*, 2015):

$$A = k_a L^2 \quad (14)$$

$$V = k_v L^3 \quad (15)$$

Em que,

A = área superficial do cristal (m^2);

V = volume do cristal (m^3);

L = tamanho característico da partícula definido a partir de técnicas de medida (m);

k_a , k_v = Fatores forma de superficial ou volumétrico, respectivamente, da partícula que dependem do formato característico adotado para o cristal.

Além dos aspectos relacionados à forma e a aparência do cristal, a distribuição de tamanho dos cristais (DTC) produzidos no cristalizador é de extrema importância para conhecer a qualidade do produto e a eficiência dos processos de separação sólido-líquido a jusante do cristalizador (Davey e Garside, 2000). Um produto cristalino não é caracterizado de acordo com um tamanho singular, e sim uma distribuição de tamanhos, que é descrita em função dos diferentes tamanhos característicos fornecidos pelo método de medição (Lewis *et al.*, 2015).

Um dos métodos mais utilizados para determinar a DTC é a análise granulométrica em peneiras. Os tamanhos característicos são obtidos pela mínima abertura da peneira na qual os cristais podem passar. Porém existem outros métodos que também são utilizados nas determinações de DTC, que são: métodos de microscopia, turbidimétricos, condutimétricos (Coulter Counter) e baseados na difração de raio laser (Malvern) (Nývlt *et al.*, 2001).

Independentemente do método de medição utilizado, a DTC pode ser descrita de duas formas: distribuição diferencial e acumulada (Jones, 2002). Além disso, ambas podem ser em base numérica ou mássica.

A distribuição acumulada do número de cristais $N(L)$ fornece o número total de partículas com tamanhos entre 0 e L em um dado volume (volume da suspensão ou volume total de partículas). Já a distribuição acumulada da massa de cristais $M(L)$ representa a massa total de cristais com tamanho de 0 a L em um dado volume de referência. Matematicamente são descritas como:

$$N(L) = \int_0^L n(L)dL \quad (16)$$

$$M(L) = \int_0^L m(L)dL = \rho \cdot k_v \cdot \int_0^L L^3 n(L)dL \quad (17)$$

A distribuição diferencial de número de cristais $n(L)$ representa a fração numérica das partículas na faixa de tamanhos L a $L+\Delta L$, dividida pela largura da

faixa de tamanhos dL e é obtida a partir da derivada da distribuição acumulada do número de cristais em relação a L . Enquanto que a distribuição diferencial de massa $m(L)$, analogamente, diz respeito à fração mássica das partículas na faixa de tamanhos L a $L+\Delta L$, dividida pela largura da faixa de tamanhos dL (Lewis *et al.*, 2015):

$$n(L) = \left. \frac{dN(L)}{dL} \right|_L \quad (18)$$

$$m(L) = \left. \frac{dM(L)}{dL} \right|_L \quad (19)$$

A partir da DTC, pode-se obter algumas propriedades que são utilizadas para simplificar a sua interpretação e são interessantes em termos de processo. As propriedades mais importantes derivadas da DTC são calculadas a partir da distribuição diferencial. Uma delas é o momento da distribuição (m_i), definido como:

$$m_i = \int_0^\infty L^i n(L) dL \quad [m^i/m^3] \quad (20)$$

A partir da definição de momento, pode-se obter o tamanho médio com base em número, área ou na massa de partículas:

$$\text{Tamanho médio ponderado em número} \quad L_{1,0} = \frac{m_1}{m_0} \quad (21)$$

$$\text{Tamanho médio ponderado em área} \quad L_{3,2} = \frac{m_3}{m_2} \quad (22)$$

$$\text{Tamanho médio ponderado em volume} \quad L_{4,3} = \frac{m_4}{m_3} \quad (23)$$

A partir da DTC pode-se obter o coeficiente de variação CV da distribuição. O CV quantifica a dispersão da distribuição, sendo uma propriedade estatística relacionada ao desvio padrão de uma distribuição gaussiana e é normalmente expressa como uma porcentagem:

$$CV = \frac{L_{80} - L_{20}}{2L_{50}} \quad (24)$$

em que, L_{20} , L_{50} e L_{80} representam os tamanhos característicos acumulados referentes à 20, 50 e 80 % da amostra, respectivamente.

3.6. Diferentes formas do sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio dihidratado (gesso) pode ser aplicado em materiais de construção e ortopédicos. No entanto, inúmeros processos, tais como a produção de

ácido fosfórico ou fertilizantes fosfatados, produção hidrometalúrgica de zinco e cobre, recuperação de gás natural e dessalinização de efluentes salinos e água do mar são influenciados pelas distintas formas de cristalização deste sal e suas propriedades. Neste contexto, no último século, um esforço tem sido direcionado para o entendimento do processo de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio, além do controle dos processos elementares no seu processo de cristalização e da morfologia dos cristais formados (Feldmann, 2013).

O sulfato de cálcio pode cristalizar como três pseudo-polimorfos, de acordo com a quantidade de água contida na estrutura cristalina: dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - gesso), hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4). Dentre estas, a anidrita e o gesso representam os minerais mais abundantes na natureza (Krishnaveni e Palanivelu, 2013a).

Em condições de temperatura e pressão ambiente, o gesso é o polimorfo mais estável termodinamicamente e, portanto, geralmente encontrado em depósitos naturais. A anidrita aparece como fase estável em temperaturas acima 40°C . Tal comportamento pode ser explicado pelas curvas de solubilidade em água dos três polimorfos do sulfato de cálcio (Figura 7). Numa dada temperatura, a fase sólida com a menor solubilidade representa a fase mais estável. Portanto, em baixas temperaturas tem-se o gesso e em altas a anidrita. O hemihidrato permanece metaestável em toda a faixa de temperatura (Krishnaveni e Palanivelu, 2013a). A fase a ser cristalizada também é influenciada pela presença de eletrólito ou orgânicos, e pela presença de outros minerais (Krishnaveni e Palanivelu, 2013a; Feldmann e Demopoulos, 2014).

Figura 7 – Diagrama de Solubilidade do gesso, hemihidrato e anidrita na faixa de temperatura de 0-200°C na pressão de saturação.

Fonte: (Krishnaveni e Palanivelu, 2013a).

Os três polimorfos do sulfato de cálcio possuem diferentes morfologias e isso influencia diretamente nas taxas de filtração de suspensões contendo estes sais. Os cristais de sulfato dihidratado apresentam maiores taxas de filtração, se comparados com o hemihidrato e anidrita. Isso ocorre, pois, em geral, cristais de dihidrato possuem morfologia tipo placa, enquanto cristais de hemihidrato aparecem como cristais alongados e os de anidrita aparecem como placas retangulares ou fibras (Feldmann e Demopoulos, 2014).

3.7. Sistemas multicomponente em cristalização

Em processos de cristalização deseja-se obter um material particulado com características controladas, seja para o processamento a jusante do particulado ou para sua aplicação como produto. Alimentações industriais contêm, além do composto de interesse, outros compostos em solução que, mesmo em pequena quantidade, podem influenciar nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da cristalização tais como, solubilidade, taxa de nucleação, crescimento e dissolução. Tais fatores afetam diretamente o hábito, a morfologia e a pureza do produto cristalino (Nývlt e Ulrich, 1995). Assim, o controle das características do particulado depende da composição da solução. Entretanto, há ainda lacunas para explicar

como a solução e seus componentes afetam o equilíbrio, a cinética de cristalização e a morfologia (forma, tamanho e estrutura) dos particulados produzidos (Rauls *et al.*, 2000).

Em sistemas ternários constituídos por dois sais e um solvente, um dos sais pode ser considerado como uma impureza durante a cristalização do outro e vice-versa. O efeito de uma impureza sobre a morfologia do produto particulado depende da fase na qual a impureza se encontra – dissolvida ou em suspensão. Quando dissolvida, a impureza pode alterar a solubilidade do outro sal e também influenciar os parâmetros cinéticos de cristalização e, por conseguinte, o tamanho, a forma e a estrutura (pureza do produto). No entanto, quando em sistemas ternários em que os sais se encontram em condições de supersaturação, pode ocorrer o fenômeno de co-cristalização. Neste processo, há a cristalização simultânea de ambos os sais a partir de uma única solução. Nesse caso, a superfície de um sal pode servir como núcleo para nucleação primária heterogênea do outro ou como superfícies para crescimento cristalino epitaxial, o que resulta na formação de partículas com composição mista.

Nas últimas décadas, diversas pesquisas foram publicadas acerca de sistemas multicomponente em cristalização. Sangwal (2007) propôs dois possíveis mecanismos para o efeito de impurezas em solução na cristalização de um produto cristalino baseados na Equação 06, que inclui todos os parâmetros associados à taxa de nucleação. O primeiro relaciona o efeito das moléculas/íons sobre a tensão interfacial γ que pode ser reduzida quando elas se adsorvem na superfície do núcleo. Nesse caso, ocorre o aumento da taxa de nucleação primária (J) (conforme Equação 07). Porém, como o tempo de vida dos núcleos é muito pequeno, há a possibilidade de as moléculas/íons não serem adsorvidas. Assim, a presença deste tipo de impureza pode tanto promover um aumento na taxa de nucleação pela diminuição em γ , quanto não apresentar nenhum efeito caso não ocorra a adsorção (Kashchiev e Firoozabadi, 2002). O outro mecanismo possível refere-se à adsorção das moléculas/íons em sítios ativos específicos que são responsáveis pelo acoplamento de unidades de crescimento, resultando na diminuição da taxa de crescimento do núcleo. Neste caso, a taxa de nucleação diminui através da diminuição de A , que é o parâmetro cinético do processo de nucleação (Sangwal, 2007). Outra hipótese abordada para tentar explicar as variações na taxa de

nucleação refere-se ao efeito das impurezas na solubilidade e, conseqüentemente, na supersaturação (S). De acordo com a Equação 07, um aumento em S causado pela presença de impureza, resultaria em um aumento em J (Buchfink e Ulrich, 2011).

A presença de compostos solúveis no meio pode também alterar o tempo de indução. Enquanto algumas espécies iônicas, tais como Fe^{+3} e Cr^{+3} , podem aumentar o período de indução em soluções aquosas de sais inorgânicos, outras atuam na redução desta variável. Este efeito também pode ser explicado por alterações na solubilidade dos sais presentes ou na estrutura da solução (Mullin, 2001).

A presença de outros compostos no meio também pode influenciar a taxa de crescimento cristalino. Comumente, as impurezas são adsorvidas seletivamente nas diferentes faces do cristal, retardando o crescimento. Este efeito pode ser explicado pelo modelo de Kossel. Segundo este modelo, existem três sítios possíveis nos quais as espécies de impurezas podem ser adsorvidas e romperem o fluxo de crescimento nas diferentes faces do cristal: nas quinas, nos degraus ou nos terraços, conforme esquema mostrado na Figura 8 (Mullin, 2001). Além disso, alguns compostos agem apenas em faces cristalográficas específicas e, portanto, modificam o hábito do cristal. Neste contexto, é importante compreender também este efeito na taxa de crescimento cristalino, uma vez que variações nesse parâmetro podem alterar, além do tamanho do cristal, a sua forma (Sangwal, 2007).

Figura 8 – Possíveis sítios de adsorção de um cristal em crescimento: nas quinas (a), nos degraus (b) e no terraço (c).

Fonte: (Mullin, 2001).

A partir de um estudo a respeito da adsorção em cada um dos possíveis sítios e observações experimentais, Davey e Mullin (1976) concluíram que é possível avaliar quais dos possíveis sítios de adsorção são determinantes na redução da velocidade de crescimento da camada. De modo geral, se a adsorção nas quinas é possível (Figura 8a), a taxa de crescimento pode ser reduzida até mesmo em concentrações muito baixas de impureza na solução. Por outro lado, uma maior quantidade de impureza seria necessária para retardar o crescimento se a adsorção destas ocorresse preferivelmente nos degraus (Figura 8b) e uma quantidade ainda maior seria necessária caso o terraço fosse o sítio predominante (Figura 8c). As moléculas de impurezas são adsorvidas preferencialmente no sítio em que a energia livre de adsorção for máxima. Isto explicaria porque algumas impurezas exercem alterações na cinética de cristalização quando em concentrações baixas (menor que 1 ppm), enquanto outros mesmo em grandes quantidades não apresentam efeito algum.

São encontrados inúmeros trabalhos na literatura sobre o efeito de aditivos orgânicos e inorgânicos na cristalização do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os quais inibem significativamente a nucleação e o crescimento deste sal. Prisciandaro *et al.*, (2003) observaram o efeito inibitório do ácido cítrico e ácido tetrametilenofosfônico na cinética de nucleação. Oner *et al.*, (1998) concluíram que vários polieletrólitos inibem a nucleação e o crescimento. Já Klepetsanis e Koutsoukos (1998) observaram que

compostos organofosforados reduzem significativamente a taxa de nucleação em concentrações variando de 0,1 a 1 μM .

Ahmed *et al.*, (2014) mostrou que íons magnésio (adicionados na forma de MgCl_2) prolongam o tempo de nucleação e diminuem a taxa de crescimento do sulfato de cálcio dihidratado a partir de uma solução $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este resultado foi atribuído não só ao efeito inibitório do Mg^{+2} , mas também ao aumento da força iônica do meio, que faz com que as atividades iônicas sejam reduzidas. De acordo com os autores, em diferentes concentrações de NaCl , a solubilidade do gesso aumenta até que a força iônica atinja 0,31 mol.L^{-1} , e então começa a diminuir. Porém, na presença de MgCl_2 , a solubilidade continuou a aumentar em forças iônicas maiores. Análises do produto por difração de raios-X mostraram que os íons magnésio alteram a estrutura cristalina do gesso através da substituição dos íons cálcio ou pela sua inserção nos defeitos da rede cristalina.

Prisciandaro *et al.*, (2001) estudaram a nucleação primária do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na presença de NaCl com diferentes concentrações e a 25°C. A presença deste sal aumentou o tempo de indução e, conseqüentemente, retardou a nucleação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este efeito foi explicado com base na variação da solubilidade do gesso na presença do NaCl . O acréscimo do tempo de indução se deu pelo fato deste sal aumentar a solubilidade do gesso em solução.

Al-Jibbouri e Ulrich (2001) estudaram a influência dos sais MgCl_2 , PbCl_2 e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução sobre a cristalização de NaCl em um cristalizador de leito fluidizado. O efeito destes sais na taxa de crescimento foi dividido em dois tipos: termodinâmico e cinético. No primeiro, a presença dos sais alterou a solubilidade do NaCl , enquanto que, no segundo, as espécies advindas destes sais suprimiram a taxa de crescimento cristalino. A temperatura de saturação de NaCl foi aumentada de 30°C para 31, 33 e 36°C pela adição de 50, 100 e 250 ppm de MgCl_2 , respectivamente. Esta variação foi resultado da redução da solubilidade do NaCl com o aumento da concentração de MgCl_2 . Além disso, a taxa de crescimento dos cristais de NaCl diminuiu na presença do MgCl_2 . Esta redução foi mais pronunciada em concentrações maiores deste sal. Efeitos similares foram observados para os experimentos com adição de PbCl_2 e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. De acordo com os autores, o crescimento cristalino do NaCl na ausência de outros sais é controlado pela etapa de difusão, em que as unidades de crescimento são transportadas do seio da

solução até a superfície do cristal. Porém, quando há outros sais na solução, a etapa dominante passa a ser a etapa de reação, em que ocorre a integração das unidades de crescimento no retículo cristalino.

Zhang *et al.*, (1996) estudaram experimentalmente o efeito de quatorze diferentes sais inorgânicos na cristalização de NaCl. Os sais estudados foram: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, SrCl_2 , NaBr, NaI, NaF, Na_2SO_4 , $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Os efeitos destes sais foram também divididos em termodinâmicos e cinéticos. A solubilidade do NaCl diminuiu na presença do ZnSO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, SrCl_2 , NaBr, and NaI, e não sofreu nenhuma variação com relação aos demais sais explorados. Os sais de ZnSO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, SrCl_2 , NaBr e NaI reduziram pouco a taxa de crescimento se comparada com o efeito registrado para os sais PbCl_2 e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, que a reduziram consideravelmente, mesmo em pequenas quantidades. Por outro lado, o Na_2SO_4 , NaF e o $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reduziram a taxa de crescimento a um limite zero até uma dada supersaturação, a partir da qual o cristal começava a crescer novamente. Além disso, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, não provocaram qualquer efeito sobre a taxa de crescimento do NaCl.

De acordo com Freyer e Voigt (2003), a cristalização do sulfato de cálcio (CaSO_4) em suas três possíveis formas cristalográficas, isto é nos pseudo-polimorfos CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é influenciada de maneira complexa pela temperatura, pressão, presença de eletrólitos, de orgânicos dissolvidos, de sólidos do próprio CaSO_4 e de outros minerais. A adição de compostos que liberam íons não comuns em solução, como o NaCl, a uma solução inicialmente somente de CaSO_4 , implica no aumento da solubilidade em até dez vezes em relação a uma solução de CaSO_4 pura.

Bock (1961) estudou a solubilidade da anidrita (CaSO_4) e do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em soluções concentradas de NaCl nas temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C. Foi reportado que a solubilidade de ambos os sais aumenta com a concentração de NaCl e com a temperatura. Além disso, observou-se que a temperatura de transição do gesso em anidrita diminui com o aumento da concentração de NaCl. Segundo o autor, esta temperatura passou de 42°C em solução aquosa para aproximadamente 25°C numa solução 4,3 mol.L⁻¹ de NaCl.

Gomis *et al.*, (2013) estudaram a solubilidade do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em misturas água-etanol-NaCl a 25°C. Como esperado, o aumento da concentração do etanol acarreta numa diminuição da solubilidade do gesso. Ao contrário, a presença do NaCl acarreta em um aumento da solubilidade do gesso. Quando a quantidade de NaCl é aumentada, tem-se a elevação da força iônica do meio. Logo, a precipitação deste sal induzida pelo etanol necessita de uma quantidade maior deste antissolvente, se comparada com a quantidade necessária para o gesso em solução aquosa sem a presença do NaCl. O aumento da solubilidade do gesso com a concentração de NaCl foi atribuído principalmente à redução do coeficiente de atividade médio (produto do coeficiente de atividade dos dois íons livres - Ca^{+2} e SO_4^{-2}) e também pela formação de complexos na solução, tais como NaSO_4^- , conforme a Equação 25.

Sun *et al.*, (2015) estudaram a dissolução e a solubilidade do gesso em solução aquosa contendo diferentes concentrações de NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 e AlCl_3 , numa faixa de temperatura de 5 a 35 °C. Os autores mostraram que a solubilidade do gesso aumenta consideravelmente com a concentração de NaCl, MgCl_2 , e AlCl_3 e diminui após atingir um valor máximo. O efeito do CaCl_2 , como consequência do efeito do íon comum, é reduzir a solubilidade do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A presença de sais de cloreto aumenta a solubilidade de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ devido à formação de complexos entre o sulfato e cátions dos sais adicionados. Na presença do AlCl_3 , um aumento expressivo na solubilidade foi observado devido à formação dos complexos $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$ e AlSO_4^{+} , de AlOCl_2 e HCl , o que promove a formação de íons H^+ na solução. Para os quatro sais de cloreto estudados, maiores temperaturas resultaram em um aumento da solubilidade do gesso. É de conhecimento prévio que a solubilidade do gesso em solução aquosa aumenta até 50°C e então começa a diminuir gradualmente até aproximadamente 100 °C (Seidell e Linke, 1958; Stephen e Silcock, 1979).

Conforme apresentado, em sistemas de cristalização com mais de um sal, um dos sais pode atuar como impureza em relação aos demais, e, por isso, a largura da zona metaestável destes é diferente da do sal puro. Para entender o impacto das impurezas, é preciso distinguir os seus efeitos na nucleação e no crescimento, uma

vez que a largura de zona metaestável pode ser alargada ou estreitada pela adição de outros componentes. Reduções na taxa de nucleação primária e do crescimento cristalino leva a um aumento no período de indução, o que é um indicativo de alargamento da zona metaestável. Por outro lado, um aumento na taxa de nucleação primária e uma redução moderada do crescimento cristalino pode reduzir o tempo de indução, em comparação com sistemas puros. Enquanto impurezas sólidas podem aumentar a taxa de nucleação primária heterogênea, a nucleação primária homogênea pode também ser afetada, quando os sítios ativos são bloqueados. Por esta razão, não é possível destacar um indicativo na largura da zona metaestável quando os mecanismos de nucleação e crescimento são desconhecidos (Rauls *et al.*, 2000). Uma vez que o efeito das impurezas sobre a nucleação e o crescimento possam ser descritos, o cálculo da largura da zona metaestável em sistemas impuros é possível a partir de modelos desenvolvidos para sistemas puros (Mersmann e Bartosch, 1998).

3.8. Considerações finais

Embora tenha sido verificado um grande número de trabalhos na literatura tratando sobre a cristalização de sais na presença de impurezas em solução, existem poucas pesquisas referentes à co-cristalização a partir de soluções aquosas. Como a co-cristalização é uma condição que geralmente é evitada, os aspectos elementares envolvidos na formação de cocrists e os parâmetros de processo para a produção simultânea de diferentes cristais a partir da mesma solução não se encontram suficientemente investigados até o momento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipamento

Todos os ensaios foram realizados em um cristalizador cilíndrico vertical de vidro borossilicato com fundo abaulado, tampa e camisa de troca térmica. O cristalizador possui 7,8 cm de diâmetro interno e volume útil de 600 mL, é provido de chicanas e agitação mecânica com hélices tipo âncora (com diâmetro de 4,5 cm) acionadas por um motor elétrico (IKA - RW20 Digital) (Figura 9). O controle de temperatura do cristalizador foi realizado por um banho termostático com circulação de óleo de silicone (Lauda, Eco Gold RE 620) provido de um sensor PT-100 em contato direto com a solução/suspensão. O topo do cristalizador foi conectado a um condensador externo para coleta do solvente evaporado durante a cristalização. A temperatura na camisa do condensador foi mantida a 1°C por meio de um banho termostático (Lauda, Eco Silver RE 420).

Figura 9 – Esquema do aparato experimental.

4.2. Materiais

Foram utilizados sais de NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SO_4 , todos com pureza analítica. Água destilada foi utilizada como solvente. Na síntese de sementes, utilizou-se H_2SO_4 também com pureza analítica.

4.3. Métodos

4.3.1. Cristalização evaporativa em batelada com diferentes taxas de evaporação.

Foram realizados ensaios de cristalização evaporativa em bateladas sem sementeira no sistema ternário $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ com diferentes taxas de evaporação. Foram adicionadas quantidades de ambos os sais de modo que a solução estivesse ligeiramente subsaturada, garantindo assim a dissolução completa dos sais na temperatura da ebulição da solução (106°C). A composição da solução foi determinada com base na solubilidade de ambos os sais no sistema ternário a 106°C (ponto eutônico) obtidas a partir do software de simulação termodinâmica OLI Studio, mostrada na Tabela 1.

Ao cristalizador foram adicionados 500g de água destilada e os sais NaCl , $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SO_4 . Os sais de $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SO_4 foram utilizados para substituir o $\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ pois a dissolução deste sal é muito lenta. Além dos íons cálcio e sulfato, os sais utilizados também fornecem Na^+ e Cl^- , que foram descontados da massa inicial adicionada do NaCl , mantendo assim a concentração desejada. Em seguida, o agitador foi acionado, juntamente com o banho termostático ligado à camisa do cristalizador, dando início ao processo de aquecimento. A solução foi aquecida até 105°C para a dissolução completa dos sais. Após a completa dissolução, a temperatura do banho (143 , 163 ou 183°C) foi ajustada para obter as taxas de evaporação desejadas. Foram realizados 3 ensaios, cada um com diferentes taxas de evaporação. Para cada taxa de evaporação explorada, foi realizado um ensaio em branco contendo apenas NaCl também ligeiramente subsaturado a 106°C . Os parâmetros experimentais de todos os ensaios são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Solubilidade dos sais e condições experimentais para cristalização em bateladas sem sementeira com diferentes taxas de evaporação em sistema binário e ternário.

Ensaio	Solubilidade a 106 °C		Condições experimentais	
	NaCl (kg/kgH ₂ O)	CaSO ₄ .½H ₂ O (kg/kgH ₂ O)	Temperatura do banho (°C)	Taxa de evaporação $\left(\frac{Kg_{\text{água evaporada}}}{Kg_{\text{água}} \cdot \text{min}}\right)$
E1	0,393	0,00370	143	0,0021
E2	0,393	0,00370	163	0,0061
E3	0,393	0,00370	183	0,010
E4	0,393	-	143	0,0024
E5	0,393	-	163	0,0059
E6	0,393	-	183	0,011

A evaporação do solvente se iniciou quando o sistema atinge 106 °C (temperatura de ebulição da solução). Quando a evaporação se iniciou, um condensador encamisado com fluido de circulação (água) a 1 °C foi acoplado ao reator. O vapor liberado passa através do condensador e o condensado é coletado numa proveta colocada sobre uma balança semi-analítica (Bel Engineering - Mark S 3102). A taxa de evaporação foi monitorada e determinada pela massa de condensado em função da massa de água inicial e do tempo (kg de água evaporada/kg de água/min – min⁻¹). A taxa de evaporação média para cada experimento é mostrada na Tabela 1. A evaporação foi mantida até remoção de 50 % da massa de água inicial. Durante o ensaio, eram retiradas 2 amostras, conforme o plano de amostragem apresentado na Tabela 2. Para a retirada das amostras, utilizou-se um pipetador acoplado a um tubo de vidro. As amostras dos cristais foram retiradas sempre no mesmo ponto no fundo do reator e imediatamente filtradas a vácuo com papel filtro (GE – Papel Filtro Quantitativo Faixa Branca – Filtração Média) por aproximadamente 2 minutos, lavadas com etanol e secadas em estufa a 50 °C por 12 horas. Ao final do experimento, o produto final foi retirado do reator e submetido a filtração, lavagem com etanol e secagem. As amostras e o produto final foram guardados em dessecador para posterior caracterização.

Tabela 2 – Plano de amostragem dos cristais em função do percentual da massa de água inicial evaporada.

Amostra	1	2
Água evaporada (%)	5	50

4.3.2. Cristalização evaporativa em batelada com semeadura de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Foram realizados três experimentos partindo de uma solução ligeiramente subsaturada em NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a 106°C com diferentes concentrações de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e a uma taxa de evaporação em torno de $0,002 \text{ min}^{-1}$. Os experimentos, a taxa de evaporação e as concentrações de sementes adotadas são mostrados na Tabela 3. A composição da solução foi determinada com base nas solubilidades de ambos os sais no sistema ternário a 106°C, mostradas na Tabela 2.

Tabela 3 – Condições experimentais para cristalização em batelada com sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ensaio	Concentração de sementes	Condições experimentais	
	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (g/kg Solução)	Temperatura do banho (°C)	Taxa de evaporação $\left(\frac{\text{Kg}_{\text{água evaporada}}}{\text{Kg}_{\text{água}} \cdot \text{min}} \right)$
E7	1,4	143	0,0022
E8	7,0	143	0,0021
E9	14	143	0,0021

Desde a preparação da solução no cristalizador até a dissolução dos sais, adotou-se o procedimento descrito no item 4.3.1. Após a completa dissolução dos sais a 105°C, foram adicionadas as sementes de hemihidrato nas quantidades descritas na Tabela 3. Após a adição das sementes, a suspensão foi agitada por 15 minutos para garantir a mistura das sementes e separação de possíveis agregados de partículas. A temperatura do banho foi então ajustada para 143°C, dando início à evaporação do solvente, que se manteve a uma taxa de evaporação em torno de $0,002 \text{ min}^{-1}$. O procedimento de coleta e quantificação do condensado para determinação da taxa de evaporação foi efetuado conforme descrito no item 4.3.1. Os valores obtidos para a taxa de evaporação média de cada experimento são também mostrados na Tabela 3. A evaporação prossegue até remoção de 50 % da massa de água inicial. O procedimento de amostragem, secagem e estocagem do produto foi realizado conforme descrito no item 4.3.1.

4.3.3. Cristalização evaporativa em batelada com semeadura de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Foram realizados três experimentos partindo-se de uma solução aquosa de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em quantidades compatíveis com a saturação destes sais a 100 °C e 105 °C, respectivamente, com uma concentração fixa de sementes de NaCl e diferentes concentrações de sementes de hemihidrato. A composição da solução foi determinada com base nas solubilidades dos sais nestas temperaturas, obtidas a partir do software de simulação termodinâmica OLI Studio, mostradas na Tabela 4. As condições experimentais e as concentrações de sementes utilizadas nos experimentos também são mostradas nesta tabela. O experimento E10 foi realizado como referência (branco) na investigação da presença de sementes de hemihidrato, ou seja, apenas com sementes de NaCl.

Tabela 4 – Solubilidade dos sais e condições experimentais para cristalização em batelada com semeadura de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ensaio	Solubilidade (kg/kg _{H₂O})		Condições experimentais		
	NaCl a 100 °C	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a 106 °C	Concentração de sementes de NaCl (g/kg _{solução})	Concentração de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (g/kg _{solução})	Taxa de evaporação ($\frac{\text{Kg}_{\text{água evaporada}}}{\text{Kg}_{\text{água}} \cdot \text{min}}$)
E10	0,389	0,00370	19	-	0,0026
E11	0,389	0,00370	19	7,0	0,0023
E12	0,389	0,00370	19	14	0,0022

Ao cristalizador foram adicionados 500g de água destilada e os sais de NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SO_4 . A solução foi aquecida até 100 °C para a dissolução completa dos sais. Como a solubilidade do $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ varia inversamente com a temperatura, mesmo saturado a 105 °C, a temperatura de 100°C garante a dissolução deste sal. Após a dissolução, foram adicionadas as sementes de NaCl e a temperatura do banho foi ajustada para que a temperatura da solução aumentasse para 105°C. A suspensão foi mantida à essa temperatura por 1 hora para a cura das sementes de NaCl. A solução-mãe foi preparada de forma que, na temperatura de 105°C, ela estivesse insaturada em relação ao NaCl e saturada em relação ao $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dessa forma, quando as sementes são inseridas no cristalizador, uma pequena dissolução deverá ocorrer, levando a solução-mãe a uma condição de

saturação em relação a ambos os sais. Este processo garante a remoção de finos e fragmentos de cristais e a reconstrução das quinas e correção de irregularidades nas faces dos cristais. Vale ressaltar que a solução-mãe foi preparada com o $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ saturado a 105°C pois, como a solubilidade deste sal varia inversamente com a temperatura, se a saturação utilizada fosse a 100°C , haveria a cristalização deste sal durante a cura de NaCl a 105°C .

Após a cura das sementes de NaCl, fez-se a adição das sementes de hemihidrato que foram apenas agitadas na mesma temperatura por 15 minutos para a completa mistura e separação de possíveis agregados de partículas. Além disso, como a dissolução do hemihidrato é lenta, o processo de cura deste sal foi considerado inviável.

Os experimentos foram conduzidos até a remoção de 30 % da massa inicial de água. Os procedimentos de amostragem, secagem e estocagem do produto foram realizados conforme descrito no item 4.3.1.

4.3.4. Síntese das sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

As sementes de hemihidrato foram preparadas conforme metodologia descrita por Feldmann (2013). Utilizou-se um reator cilíndrico vertical de vidro borossilicato com fundo abaulado, tampa e camisa de troca térmica. Este reator possui 10,3 cm de diâmetro interno e volume útil de 1500 mL, e é provido de chicanas e agitação mecânica com hélices tipo âncora (com diâmetro de 4,5 cm) acionadas por um motor elétrico (IKA - RW20 Digital).

Ao reator foi adicionado 1 L de uma solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com concentração de 4 M. A solução foi aquecida a 80°C e mantida sob agitação por 1 hora. Com auxílio de uma bomba peristáltica (GILSON MINIPULS® 3), fez-se a adição durante 4 horas de 500 mL de uma solução de H_2SO_4 com concentração de $6,4 \text{ mol.L}^{-1}$. O tempo de adição foi imposto fixando-se a vazão da bomba. Durante a adição do H_2SO_4 , a temperatura de 80°C e a agitação foram mantidas constantes. Após a completa adição do ácido sulfúrico a solução foi mantida sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por 2 horas para permitir que o equilíbrio fosse atingido. O controle de temperatura do cristalizador foi realizado por um banho

termostático com circulação de óleo de silicone (Lauda, Eco Gold RE 620) provido de um sensor PT-100 em contato direto com a solução/suspensão.

O produto foi filtrado a vácuo por aproximadamente 2 minutos e em seguida, lavado com 3 L de água destilada a 100°C e 0,5 L de isopropanol a temperatura ambiente. O produto foi então seco em estufa a 50°C por 12 horas. Após secagem, as partículas foram separadas de acordo com o tamanho médio através de peneiramento com peneiras da série de Tylor (Abronzinox[®] Laboratory Test Sieves) com abertura de 75, 63, 53, 45, 38, e 25 µm. Como a maior fração do produto ficou retido entre as peneiras com abertura de 45 e 38 µm, apenas esta porção das sementes foi utilizada.

4.3.5. Sementes de NaCl

Nos experimentos com semeadura de NaCl, foram utilizadas faixas de tamanho separadas do reagente com padrão analítico. As sementes foram separadas de acordo com o tamanho médio através de peneiramento utilizando peneiras da série de Taylor (Abronzinox[®] Laboratory Test Sieves) com abertura de 355, 300, 212, 250, 180, 125, e 106 µm. As sementes com tamanho médio de 231 µm foram utilizadas.

4.3.6. Caracterização dos cristais

4.3.6.1. Microscopia óptica

Os cristais foram visualmente analisados no microscópio óptico (MO) (Olympus[®] BX60F-3) e as imagens obtidas com câmera de vídeo policromática (MOTIC MOTICAM 10 CMOS 10.0MP). Os cristais foram analisados com os aumentos de 2,5x, 4x e 10x.

Em uma lâmina de vidro, foi colocada uma gota de óleo de imersão para microscopia (MERCK) e os cristais foram cuidadosamente espalhados sobre a gota de forma a ficarem isolados, evitando assim sobreposições e amontoados. Para evitar a movimentação dos cristais durante a aquisição das imagens e melhorar o seu espalhamento, a amostra foi coberta com uma lamínula de vidro.

4.3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para obter imagens com alta magnificação através da utilização de elétrons ao invés de fótons, como é caso da microscopia óptica convencional. Esta técnica foi utilizada para avaliar a forma dos cristais, os detalhes da superfície. As imagens obtidas auxiliam na determinação do tipo de sal formado (cloreto de sódio ou sulfato de cálcio), do tipo de polimorfo (anidrita, hemihidrato ou gipsita) e a morfologia destas partículas quando cristalizadas em sistemas ternários.

Esta análise foi realizada com o microscópio eletrônico modelo JEOL Neoscope JCM-5000, tensões de aceleração de 15, 10 e 5kv, magnificação máxima de 40.000x.

4.3.6.3. Análise granulométrica

Em processos de cristalização é importante que se conheça o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas (DTP) produzidas. A análise granulométrica é uma técnica utilizada com esse propósito, onde as frações de tamanhos conhecidos da amostra são separadas com auxílio de uma série de peneiras.

Foram empregadas peneiras da série Tyler (Abronzinox® Laboratory Test Sieves) com abertura de 53, 63, 75, 90, 106, 125, 180, 212, 250, 300, 355, 425, 500, 600 e 710 μm , empilhadas em ordem decrescente de abertura, com um coletor de finos no final, sem perfurações. As amostras previamente secadas em estufa a 50 °C por 1 hora foram colocadas na peneira superior. O tempo de secagem foi escolhido pois após 1 hora não há variação da massa do produto, significando que a secagem foi completa. A pilha de peneiras é então fixada a um agitador eletromagnético e agitada por 45 min. Este tempo foi determinado como ideal para a separação deste material em suas diferentes faixas de tamanho por peneiramento. Para um peneiramento com tempo superior a 45 minutos, a fragmentação dos cristais devida a agitação passa a ser significativa, afetando a distribuição de tamanho de partículas obtida. Após o peneiramento, pesam-se as massas retidas em cada uma das

peneiras, sendo que média aritmética entre as aberturas das peneiras foi adotada como comprimento característico de cada faixa retida de cristais.

A partir das massas obtidas nas diferentes faixas de tamanho, foi calculada a distribuição diferencial de densidade populacional mássica e numérica, a partir das quais foram obtidos o tamanho médio ponderado em massa ($L_{4,3}$) e o coeficiente de variação (CV) de cada uma das amostras, conforme as Equações 23 e 24, respectivamente. Para a obtenção da distribuição diferencial de densidade populacional numérica as partículas foram consideradas como sendo cúbicas, visto que o NaCl possui esta forma e encontra-se em maior proporção.

4.3.6.4. Difração de Raios-X (DRX)

Foram realizadas análises de DRX a fim de determinar o pseudo-polimorfo do sulfato de cálcio formado nas condições experimentais exploradas neste trabalho.

Como o sulfato de cálcio é pouco solúvel, o percentual mássico deste cristal contido no produto final é pequeno em relação ao cloreto de sódio. Além disso, enquanto os cristais de sulfato de cálcio possuem tamanho na ordem de 20 μm , o cloreto de sódio é aproximadamente 30 vezes maior. Assim, para aumentar a quantidade de sulfato de cálcio na amostra e garantir a obtenção do difratograma deste sal, uma preparação da amostra foi necessária. O produto foi submetido a um peneiramento com peneiras da série Tyler (Abronzinox[®] Laboratory Test Sieves) com abertura de 53, 63, 75, 90, 106, 125, 180, 212 e 250 μm . O procedimento de peneiramento foi realizado conforme descrito na análise granulométrica. Para obter a quantidade aproximada de 1 g de amostra, as massas retidas nas peneiras de 53, 63, 75 e 90 μm foram misturadas, moídas com almofariz e pistilo e analisadas por DRX.

As sementes de hemihidrato produzidas também foram analisadas por DRX.

As amostras foram caracterizadas em um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Miniflex[®], utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 1,5418 Å. As medidas foram realizadas no intervalo de 10 a 60° 2 θ , com um passo de 0,02° e velocidade de varredura 0,6 2 θ /min.

Os padrões dos difratogramas dos possíveis sais formados e que serão utilizados na análise do resultado obtido neste trabalho são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Difratoograma padrão para o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Torre *et al.*, 2004), $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Christensen *et al.*, 2010), CaSO_4 (Antao, 2011) e NaCl (Fontana *et al.*, 2011).

4.3.6.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)

A fração do produto retida em algumas das peneiras na análise granulométrica de todos os experimentos foi analisada quanto à composição do hemihidrato. Esta fração foi escolhida para cada experimento de acordo com os picos da DTP obtida para cada experimento. Para determinar a quantidade de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ presente em cada amostra, fez-se a quantificação de íons Ca^{+2} presentes em uma quantidade conhecida da amostra através de um Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. As faixas de tamanho analisadas para cada experimento podem ser consultadas no Anexo A.

Para a preparação das amostras, pesou-se aproximadamente 0,1 g dos cristais (das diferentes faixas de peneiramento) que foram adicionados a 50 mL de uma solução de HCl 2 mol.L⁻¹. Após a adição dos sais à solução de ácido clorídrico, a amostra foi colocada em um banho ultrassônico por 1 h e então homogeneizada por 2 horas em agitador magnético (ABNT, 1991; ASTM, 2002). Todas as amostras foram preparadas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese das sementes de hemihidrato.

O sulfato de cálcio apresenta três pseudo-polimorfos, portanto as sementes produzidas foram analisadas por DRX a fim de validar a formação do hemihidrato no procedimento de síntese utilizado. Também foram obtidas imagens de MEV das partículas. Os resultados das análises são mostrados nas Figura 11 e 12, respectivamente.

Figura 11 – Difratoograma das sementes de hemihidrato.

Comparando o difratograma obtido para o produto da síntese (Figura 11) com os padrões de referência (Figura 10), pode-se observar que as sementes são constituídas pelo pseudo-polimorfo $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (hemihidrato). Além disso, as imagens de MEV da Figura 12 mostram que as partículas primárias apresentaram-se sob a forma de cristais alongados, morfologia característica do hemihidrato.

Figura 12 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) das sementes de hemihidrato.

5.2. Efeito da taxa de evaporação

Em cristalização evaporativa, a supersaturação é gerada por meio da evaporação do solvente. Por isso, em ensaios de cristalização evaporativa sem sementeira, a supersaturação aumenta com a taxa na qual o solvente é evaporado. Como a supersaturação determina os fenômenos elementares da cristalização (nucleação e crescimento) e também os fenômenos acessórios (aglomeração), diferentes taxas de evaporação foram exploradas utilizando o sistema $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ como modelo.

Foram realizados três experimentos em batelada e sem sementeira, partindo de uma solução ligeiramente subsaturada em NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a 106°C com taxas de evaporação de $0,002$ (E1), $0,006$ (E2) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E3). Também foram realizados três experimentos em branco, isto é, a partir de uma solução ligeiramente subsaturada apenas em cloreto de sódio a 106°C (E4, E5 e E6), com as mesmas taxas de evaporação. A variação da massa de vapor condensado em função da massa inicial de solvente por intervalo de tempo foi plotada para cada ensaio e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 13. Os valores da taxa média de evaporação foram calculados através do coeficiente angular da reta obtida pela linearização dos dados experimentais. Para aumentar a reprodutibilidade da taxa de evaporação entre os experimentos com e sem sulfato de cálcio (branco), a mesma temperatura do banho termostático foi adotada.

Figura 13 – Massa evaporada por massa inicial de água em função do tempo para os ensaios realizados com taxas de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E1 e E4), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (E2 e E5) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E3 e E6).

Ao comparar curvas da Figura 13, observou-se que houve uma pequena variação nas taxas de evaporação. Esta variação foi maior para os experimentos a $0,002 \text{ min}^{-1}$. Estes desvios são atribuídos a variações na temperatura ambiente, já que os experimentos foram realizados em dias com condições climáticas diferentes. Isto porque a camisa do cristalizador não é isolada e, portanto, apresenta troca térmica com o ambiente, o que afeta a força motriz da evaporação. As taxas de evaporação média, calculadas para os experimentos com e sem sulfato de cálcio e que apresentaram maior variação, E1 e E4, são de $0,0021$ e $0,0024 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Mesmo com o deslocamento observado, os valores médios são próximos e foram considerados similares.

Imagens de MEV do produto obtido são apresentadas na Figura 14. Foi observado que, para todos os experimentos realizados na presença de sulfato de cálcio (Figura 14a, b, c), os cristais primários têm hábito exclusivamente cúbico, que é característico da estrutura cristalina do cloreto de sódio. Além disso, em todas as taxas de evaporação, as partículas obtidas são formadas por aglomerados. O aumento da taxa de evaporação resultou em um maior grau de aglomeração, sendo o grau de aglomeração definido pela quantidade de cristais primários em cada aglomerado (partícula). Quanto maior a quantidade de cristais primários num aglomerado, maior o grau de aglomeração. Vale destacar que, mesmo na presença

de sulfato de cálcio, observou-se majoritariamente cristais de NaCl. Tal resultado era esperado pois, como a solubilidade do sulfato de cálcio é bem menor que a do NaCl, a fase mais abundante é o cloreto de sódio.

Figura 14 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) para os experimentos realizados na presença do sulfato de cálcio e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ – E1 (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ – E2(b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ – E3 (c) e para os experimentos realizados na ausência do sulfato de cálcio (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ – E4 (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ – E5 (e) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ – E6 (f).

Na ausência do sulfato de cálcio (Figura 14d, e, f), também foram observados cristais primários cúbicos, como esperado. Foi também observada aglomeração nas três taxas de evaporação investigadas. Comparando as três taxas de evaporação, o comportamento foi o mesmo que no caso da presença do sulfato de cálcio: uma maior supersaturação resultou em cristais primários menores e num maior grau de aglomeração das partículas, como pode ser observado na Figura 14 (d-f).

Em ambas condições experimentais (na ausência e na presença de sulfato de cálcio), as partículas obtidas sob a menor taxa ($0,002 \text{ min}^{-1}$), as partículas têm arestas mal definidas que conferem a elas um formato arredondado. Isto ocorreu pois, como a extensão de evaporação foi a mesma para todos os experimentos (50% da massa inicial de água), em menores taxas de evaporação, o tempo de residência das partículas no reator é maior. Assim sendo, o formato arredondado observado pode ser explicado como resultado de uma maior abrasão entre os cristais devido ao longo tempo de residência.

As distribuições de tamanhos de partículas (DTP) do produto obtido em todos os experimentos são mostradas na Figura 15. Para os experimentos conduzidos na presença de sulfato de cálcio (Figura 15a), a taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E1) resultou numa DTP unimodal (somente um pico), enquanto que para taxas de $0,006$ (E2) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E3) a distribuição obtida foi bimodal (dois picos). Além disso, o tamanho característico dominante da distribuição (representado pelo pico de maior intensidade) diminuiu com o aumento da taxa de evaporação. Consequentemente, o aumento da taxa de evaporação provocou um alargamento da distribuição, comprovado pelo aumento dos coeficientes de variação (CV) das distribuições, ver Tabela 5. O tamanho médio ponderado em massa das partículas, $L_{4,3}$, também diminuiu com o aumento da taxa de evaporação (Tabela 5).

Em taxas de evaporação maiores, o aparecimento de um segundo pico e o alargamento da distribuição são provavelmente resultado do aparecimento de partículas menores e do aumento do grau de aglomeração, o qual foi observado nas análises de MEV, mostradas nas Figuras 14b e 14c. Distribuições bimodais são características comuns de sistemas com aglomeração e nucleação. Uma maior taxa de evaporação favorece uma supersaturação maior que, por sua vez, favorece tanto a formação de partículas primárias menores (por nucleação primária) quanto a formação de aglomerados.

Considerando-se ainda a cristalização na presença de sulfato de cálcio, mas com uma baixa taxa de evaporação ($0,002 \text{ min}^{-1}$, E1), a distribuição é unimodal e as partículas são aglomerados, porém formados por uma menor quantidade de cristais primários (2 a 3) se comparados com as partículas formadas sob taxas de evaporação mais elevadas (Figura 14a). Este comportamento pode ser explicado porque a supersaturação é a mais baixa e consequentemente os fenômenos de nucleação e aglomeração são menos acentuados.

Figura 15 – Distribuição de tamanho de partículas para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002$ (E1), $0,006$ (E2) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E3) e na ausência de CaSO_4 (branco) com taxas de evaporação de $0,002$ (E4), $0,006$ (E5) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E6).

Tabela 5 - Tamanhos médios mássicos das partículas e coeficientes de variação das DTP's dos experimentos realizados na presença (E1, E2 e E3) e na ausência (E4, E5 e E6) de sulfato de cálcio.

Experimento	Taxa de evaporação (min^{-1})	Tamanho médio mássico ($L_{4,3}$) (μm)	Coeficiente de Variação (C.V.) (%)
E1	0,002	561	8
E2	0,006	517	10
E3	0,010	422	23
E4	0,002	431	20
E5	0,006	415	25
E6	0,010	379	29

Na cristalização em ausência de sulfato de cálcio, o comportamento foi o mesmo que no caso da presença deste composto: uma maior supersaturação resultou em cristais primários menores e num maior grau de aglomeração das partículas, como pode ser observado na Figura 14. Para todas as taxas de evaporação, obtiveram-se distribuições multimodais (Figura 15b). Com o aumento da taxa de evaporação, houve uma diminuição do tamanho médio ($L_{4,3}$) das partículas, sendo de 432, 415 e 319 μm para os experimentos a 0,002, 0,006 e 0,010 min^{-1} , respectivamente. Além disso, a largura da distribuição (CV) aumentou com a taxa de evaporação (20, 25 e 29%). Os valores do tamanho médio e CV são também mostrados na Tabela 5. Estes resultados, assim como na presença do sulfato de cálcio, podem ser explicados pelo aumento da supersaturação em função da taxa de evaporação. Uma supersaturação mais elevada, favorece a nucleação e a aglomeração, deslocando os picos da distribuição para a esquerda, o que resulta em distribuições mais polidispersas e partículas menores.

Ao compararmos as partículas obtidas na presença e ausência de sulfato de cálcio, notamos que no primeiro caso o grau de aglomeração é menor e as partículas primárias são maiores (Figura 14). Além disso, o tamanho médio é maior e a distribuição de tamanhos é mais estreita (Tabela 5). Este comportamento pode ser explicado pela inibição da taxa de nucleação do cloreto de sódio pelo sulfato de cálcio em solução (Nývlt e Ulrich, 1995). A inibição da taxa de nucleação é consistente com partículas primárias grandes observadas na Figura 14.

Imagens de MEV de amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% (conforme protocolo de amostragem da Tabela 2) são mostradas na Figura 16. As partículas apresentam hábito do tipo *Hopper* ("funil") tanto na presença quanto na ausência de sulfato de cálcio. Este tipo de hábito cristalino é caracterizado pela

formação de um “funil” nas faces cristal, sendo comum durante o crescimento de cristais de cloreto de sódio (Fontana *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011). Na presença do sulfato de cálcio, as partes do *Hopper* nas faces do cristal encontram-se deformadas. Já nos experimentos conduzidos na ausência deste composto, elas são lisas. Alguns trabalhos são encontrados abordando o efeito de diferentes concentrações de ferrocianida no hábito do NaCl (Rodriguez-Navarro *et al.*, 2002), porém não foram encontrados trabalhos que abordem o efeito do sulfato de cálcio.

Figura 16 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais obtidos nas amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% dos experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c) e para os experimentos realizados na ausência do CaSO_4 (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (e), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (f).

Imagens de microscopia óptica mostradas na Figura 17 revelaram a presença de inclusões fluidas em todos os experimentos. A inclusão fluida é definida como o aprisionamento de pequenas porções da solução dentro dos cristais durante o processo de crescimento. O aparecimento destas inclusões é um fenômeno comum na cristalização do NaCl e ocorre devido ao aparecimento do hábito do tipo *Hopper*.

Durante este processo, gotículas de solventes são presas no centro de crescimento do Hopper à medida que as “extremidades do funil” se fecham (Elwell e Scheel, 1975). As inclusões fluidas se intensificaram com o aumento da taxa de evaporação. Este fenômeno é explicado pelo aumento da supersaturação, resultando em uma taxa de crescimento maior. Por outro lado, ao comparar os experimentos realizados na presença (Figuras 17a-c) e na ausência do sulfato de cálcio (Figuras 17d-f), constatou-se que este sal favoreceu a formação de inclusões fluidas no interior dos cristais. Este resultado é consistente com as imperfeições observadas na superfície dos cristais mostradas na Figura 16, em comparação com as superfícies planas que foram obtidas na ausência do sulfato de cálcio. É provável que as alterações no hábito nos cristais de NaCl na presença do sulfato de cálcio, facilitaram a formação de inclusões nestes cristais. As inclusões podem ser melhor observadas nas imagens das partículas com maior ampliação mostradas na Figura 18.

Figura 17 – Imagem dos cristais obtidas por microscopia ótica para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c) e para os experimentos realizados na ausência do CaSO_4 (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (e), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (f).

Figura 18 – Microscopias com maior ampliação para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (a), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (b), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (c) e para os experimentos realizados na ausência do CaSO_4 (branco) e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (d), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (e), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (f).

Como cristais de sais pouco solúveis são consideravelmente pequenos (na ordem de micra), uma ampliação maior das imagens de MEV foi necessária para que os cristais de hemihidrato fossem melhor visualizados. As imagens obtidas estão mostradas na Figura 19. Conforme esperado, o sulfato de cálcio tem dimensões de algumas dezenas de micra e formato acicular. É possível observar também que alguns cristais se encontram parcialmente “enterrados” nos cristais de cloreto de sódio. Outra forma de visualizar as partículas do sulfato de cálcio foi por

meio de imagens de MEV de partículas na faixa de 58 a 83 μm obtidas através de peneiramento, mostradas na Figura 20. Observou-se que a quantidade de partículas de hemihidrato aumentou com o aumento da taxa de evaporação. Estas partículas foram observadas, em sua maioria, na superfície dos cristais de cloreto de sódio, sendo rara a ocorrência de cristais isolados.

Figura 19 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) com maior ampliação das partículas obtidas nos experimentos realizados na presença de sulfato de cálcio e com taxa de evaporação de $0,002\text{ min}^{-1}$ (a), $0,006\text{ min}^{-1}$ (b) e $0,010\text{ min}^{-1}$ (c).

Figura 20 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) com menor e maior ampliação (imagem superior e inferior, respectivamente) das frações na faixa de 58 a 83 μm do produto obtido na presença de sulfato de cálcio e com taxas de evaporação de 0,002 min^{-1} (a), 0,006 (b) min^{-1} e 0,010 min^{-1} (c).

Tanto nas imagens do produto final com maior ampliação, quanto das frações granulométricas mais finas, observou-se uma maior abundância de cristais de sulfato de cálcio aderidos ao cloreto de sódio, mas cristais isolados são raros. Os cristais na superfície são decorrência de aglomeração, como será visto mais adiante (item 5.4). Como a taxa de crescimento do cloreto de sódio é muito maior que a de

sulfato de cálcio, com o tempo o cristal de sulfato de cálcio acaba totalmente envolvido pelo primeiro, o que explica a sua presença apenas ocasional e algumas vezes “enterrados” na superfície. A presença inexpressiva de cristais de sulfato de cálcio também poderia ser explicada pela nucleação heterogênea de cloreto de sódio sobre esses cristais. No entanto, neste caso um balanço populacional simples (não mostrado) implicaria em partículas de cloreto de sódio micrométricas, o que não foi observado, mesmo em supersaturações mais elevadas. Assim sendo, conclui-se que a principal interação entre os dois sólidos é a aglomeração, com incorporação do sulfato de cálcio aos cristais de cloreto de sódio.

As imagens de MEV das frações mais finas sugerem que taxas de evaporação mais elevadas resultam em menores proporções de cristais de sulfato de cálcio. Uma possível explicação é intensificação do envolvimento dos cristais de hemihidrato pelos cristais de NaCl com o aumento da supersaturação e consequentemente da taxa de crescimento destes cristais. Além disso, maiores supersaturações resultam no grau de aglomeração de ambos os cristais fazendo com que os cristais de hemihidrato sejam incorporados ao NaCl em maior quantidade.

A porcentagem mássica de hemihidrato no sólido (determinada por ICP) de cada faixa granulométrica é mostrada na Figura 21. As faixas granulométricas analisadas foram as de 655, 550, 463, 390, 328, 275, 231, 196, 83 e 58 μm . No gráfico da Figura 21, também é mostrada distribuição granulométrica cumulativa do produto. Os valores dos pontos do gráfico são mostrados na Tabela 8 do Anexo A.

É possível observar que a porcentagem mássica de hemihidrato aumenta nas frações granulométricas menores e atingem o seu máximo na faixa com menor tamanho característico analisada (58 μm). A porcentagem mássica de hemihidrato nas faixas menores é maior para a menor taxa de evaporação ($0,002 \text{ min}^{-1}$ – E1). Tais resultados são consistentes com as imagens de MEV, segundo as quais partículas de hemihidrato eram mais abundantes na faixa de 58 a 83 μm e em menores taxas de evaporação, conforme Figura 20.

Nas frações de partículas maiores que 500 μm a porcentagem mássica de hemihidrato na amostra foi superior para os experimentos sob taxas de evaporação mais elevadas (E2 e E3). Tal resultado é consistente com a hipótese de que com o aumento da supersaturação em função da taxa de evaporação, a taxa de

crescimento dos cristais de NaCl aumenta e uma maior quantidade de cristais de hemihidrato são incorporados aos cristais de NaCl.

Observa-se também que as frações grosseiras pobres em hemihidrato representam uma grande parte da massa total de sólidos. Assim sendo, dependendo da taxa de evaporação empregada é possível separar mais que 80% do produto obtido na cristalização, sendo este constituído por cristais grandes de NaCl (superiores a $500\mu\text{m}$) com pureza de aproximadamente 99,5%. É o caso do experimento à menor taxa de evaporação (E1), em que 94,45% do produto é constituído por partículas de NaCl com tamanho característico superiores a $500\mu\text{m}$ e com pureza em torno de 99,50% em relação ao NaCl (Ver Anexo A – Tabela 8).

Figura 21 – Porcentagem mássica de hemihidrato por faixas granulométricas da DTP (linha cheia – eixo primário) e distribuição cumulativa do produto (linha pontilhada – eixo secundário) para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002\text{ min}^{-1}$ (E1), $0,006\text{ min}^{-1}$ (E2), $0,010\text{ min}^{-1}$ (E3).

Para determinar o tipo de polimorfo formado, análise de DRX na fração retida nas partículas na faixa de 58 a $98\mu\text{m}$ do experimento a $0,002\text{ min}^{-1}$ foi realizada. Esta fração foi utilizada pois apresenta uma maior proporção de cristais de sulfato de cálcio, que foi confirmado nas microscopias eletrônicas da Figura 20 e nos resultados da análise quantitativa para o sulfato de cálcio da Figura 21. Tal procedimento visa garantir que o sulfato de cálcio esteja em quantidade suficiente

para análise. O difratograma é mostrado na Figura 22. Verificou-se que a amostra é constituída de hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) e NaCl, por comparação com difratogramas de referência retirados da literatura para o NaCl e os três diferentes polimorfos do sulfato cálcio (Figura 10). Como pode ser verificado, os picos obtidos para o hemihidrato foram apenas os mais representativos (com maior intensidade), em comparação com a referência adotada. Isto ocorreu devido à menor concentração de hemihidrato na amostra em relação ao NaCl. Embora tenham sido utilizadas as frações da amostra contendo a maior quantidade possível de sulfato de cálcio, esta quantidade não foi suficiente para obter o difratograma completo do hemihidrato. Contudo, apenas com estes picos é possível identificar o polimorfo de sulfato de cálcio formado. Além disso, como o hemihidrato e o NaCl possuem um pico característico em ângulos muito próximos (31,78 e 31,72, respectivamente), é possível que o pico com maior intensidade no difratograma seja uma sobreposição dos picos referentes aos dois sais.

Figura 22 – Difratograma dos cristais retidos nas peneiras de diâmetro 53, 63, 75 e 90 μm do experimento com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E1).

5.3. Estudo das cargas de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Foram realizados três experimentos partindo de uma solução ligeiramente subsaturada em NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a 106°C com diferentes concentrações de sementes, calculadas pela massa de semente em relação à massa de solução, e a uma taxa de evaporação fixa em torno de $0,002 \text{ min}^{-1}$. As concentrações utilizadas são: 1,4 (E7), 7,0 (E8) e $14 \text{ g/kg}_{\text{solução}}$ (E9). O experimento E1 (da seção 5.2) serviu como branco, visto que foi realizado na ausência de sementes e nas mesmas condições de concentração e taxa de evaporação.

A massa de vapor condensado em função da massa inicial de solvente por intervalo de tempo foi plotada para cada ensaio e as curvas obtidas são apresentadas no gráfico da Figura 23. As taxas de evaporação médias, calculadas para os experimentos foram de, 0,0023, 0,0022, 0,0021 e $0,0021 \text{ min}^{-1}$ para os experimentos E1, E7, E8 e E9, respectivamente. Mesmo com o desvio observado, os valores médios são próximos e foram considerados similares para todos os experimentos.

Figura 23 – Massa evaporada por massa inicial de água em função do tempo para o ensaio realizado na ausência de semente (E1) e para os ensaios realizados com diferentes concentrações de sementes, 1,4 (E7), 7 (E8) e $14 \text{ g/kg}_{\text{solução}}$ (E9).

As DTP's do produto e das sementes de hemihidrato são mostradas na Figura 24. Como pode ser observado, para todos os experimentos com semeadura, obteve-se distribuições multimodais com tamanho característico dominante de 550 μm . A densidade populacional de cristais nesta faixa de tamanhos se mantém praticamente constante entre os experimentos E7 e E8 e diminui para o experimento com maior concentração de sementes (E9) em aproximadamente 25%. Consequentemente, a proporção de cristais nos picos em tamanhos característicos menores aumenta com o aumento da concentração de sementes utilizada. A partir destes efeitos na DTP, é possível observar que em concentrações de sementes maiores, há um deslocamento da distribuição para a esquerda e um aumento da dispersão de tamanhos das partículas. Tal fato é também observado pelo aumento dos coeficientes de variação (CV) das distribuições, que foram de 12, 20 e 34% para os experimentos a 1,4, 7,0 e 14,0 $\text{g/kg}_{\text{solução}}$, respectivamente. Além disso, o tamanho médio ponderado em massa das partículas, $L_{4,3}$, diminuiu com o aumento da concentração de sementes utilizada. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 6.

Figura 24 – Distribuição de tamanho de partículas para o experimento realizado na ausência de sementes (E1) e para os experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 1,4 (E7), 7 (E8) e 14 $\text{g/kg}_{\text{solução}}$ (E9) (eixo primário). Distribuição de tamanho de partículas das sementes utilizadas nos experimentos com semeadura (eixo secundário).

Tabela 6 – Tamanhos médios mássicos das partículas e coeficientes de variação das DTP's do experimento realizado na ausência de sementes (E1) e dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E7, E8 e E9).

Experimento	Concentração de semente (g/kg _{solução})	Tamanho médio mássico (L _{4,3}) (μm)	Coeficiente de Variação (C.V.) (%)
E1 (Branco)	-	561	8
E7	1,4	482	12
E8	7,0	426	20
E9	14,0	337	34

Comparando-se a distribuição do experimento sem semeadura (E1), com semeadura observou-se um deslocamento da DTP para a esquerda, evidenciado pela diminuição do tamanho dominante de 655 para 550 μm. Além disso, o tamanho médio das partículas obtidas com semeadura é menor do que sem semeadura. A adição de sementes também resultou no alargamento da distribuição, visto o CV do experimento E1 foi de 8%, o menor entre todos os experimentos.

Obteve-se também a DTP das sementes, que é também mostrada na Figura 24. Como esperado, obteve-se uma distribuição unimodal, com tamanho característico dominante de 42 μm. Além disso, comparando-se os produtos com a semente utilizada, o pico do tamanho característico dominante das sementes não foi observado na DTP do produto dos experimentos na presença destas.

Imagens de MEV dos produtos são apresentadas na Figura 25. Observa-se cristais primários com hábito predominantemente cúbico, que é característico de cristais de NaCl, em parte formando partículas aglomeradas. As maiores partículas têm arestas mal definidas que conferem a elas um formato arredondado, o qual é atribuído à abrasão destas partículas (através de choques entre cristais e partes mecânicas do cristalizador) devido ao fato de o tempo de residência no reator ter sido consideravelmente alto, visto que uma baixa taxa de evaporação foi adotada. Partículas de tamanho intermediário possivelmente se formaram tardiamente no processo (por nucleação), e por isso foram menos susceptíveis à abrasão, mantendo suas arestas bem definidas. As menores partículas da distribuição apresentam hábito acicular característico do hemihidrato.

Em todos os experimentos, foram obtidas partículas grandes em conjunto com partículas menores. A proporção de partículas menores é mais expressiva nos experimentos com maiores concentrações de sementes (E8 e E9). Além disso, as partículas menores, na maioria das vezes, são cristais primários de NaCl. Esta

observação é consistente com o aumento da intensidade dos picos com tamanhos característicos menores que o tamanho característico dominante com o aumento da concentração de sementes utilizadas (mostrado na Figura 24). A inspeção de uma quantidade expressiva de micrografias similares às da Figura 25 (não mostradas) revelam que o grau de aglomeração diminui com o aumento da quantidade de sementes, pois diminui a quantidade de cristais primários formadores das partículas maiores. Finalmente, a partir de 7 g/kg_{solução} de sementes, é possível observar quantidades crescentes de partículas isoladas de hemihidrato juntamente com as de cloreto de sódio. Para 1,4 g/kg_{solução} de sementes tais partículas isoladas não foram observadas.

Figura 25 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) na ausência de sementes (a), com concentrações de sementes em g/kg_{solução} de 1,4 (b), 7 (c) e 14 (d) hemihidrato, respectivamente experimentos E1, E7, E8 e E9.

A presença de cristais isolados de hemihidrato observados nas imagens de MEV contribui com a hipótese de que estes são pouco efetivos ou mesmo não atuam como núcleo heterogêneo para o cloreto de sódio.

Os resultados sugerem que as sementes de hemihidrato atuam na redução da taxa de aglomeração dos cristais de NaCl e que esta inibição é intensificada com o aumento da quantidade de sementes. Isto explica o alargamento da distribuição, o aumento da quantidade de partículas menores (observadas nas imagens de MEV) e a diminuição da quantidade de cristais primários formadores das partículas maiores. Além disso, a inibição da aglomeração está diretamente relacionada à diminuição do tamanho médio ($L_{4,3}$) das partículas do produto.

Para entender o efeito das partículas de hemihidrato na taxa de aglomeração do NaCl, imagens de MEV das faces das partículas do produto são mostradas na Figura 26. Foi observado que parte das partículas de hemihidrato se encontram aglomeradas nas faces dos cristais de NaCl, como também foi observado na cristalização sem sementeira apresentada na seção anterior. A quantidade de hemihidrato nas faces dos cristais de NaCl aumenta com a quantidade de sementes. É provável que esta adesão de cristais de hemihidrato à superfície dos cristais de NaCl seja a responsável por dificultar aglomeração entre cristais de NaCl que foi observada por ação mecânica.

Figura 26 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) das faces das partículas para o experimento na ausência de sementes E1 (a) os experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (b), E8 (c) e E9

A aglomeração do hemihidrato na superfície do cloreto de sódio resulta em uma diminuição da superfície de crescimento do NaCl. Como consequência, é provável que a supersaturação aumente. Caso a supersaturação aumente até o limite metaestável do sistema, eventos isolados de nucleação ocorrem durante o processo, resultando num alargamento da DTP e no aparecimento de partículas menores, que foram observadas na Figura 25.

Como a taxa de crescimento do NaCl é maior que a taxa de crescimento do sulfato de cálcio (Mersmann, 2001; Feldmann, 2013), as partículas de hemihidrato que estão aglomeradas na superfície do NaCl são eventualmente incorporadas aos cristais de NaCl à medida que estes crescem. Isto pode ser observado nas imagens de MEV dos cristais das amostras retiradas dos experimentos com extensão de evaporação de 5% mostradas na Figura 27, em que há partículas de hemihidrato parcialmente “enterradas” nos cristais de NaCl. A quantidade de partículas “enterradas” aumenta com o aumento da concentração de sementes de hemihidrato.

Possivelmente, com o prosseguimento do crescimento cristalino, estas partículas são totalmente incorporadas aos cristais de NaCl.

Figura 27 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais obtidos nas amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% com maior ampliação dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (a), E8 (b) e E9 (c).

As partículas do produto cristalino foram também investigadas por microscopia ótica e são mostradas na Figura 28. Os resultados corroboram com os obtidos nas imagens de MEV, onde as partículas são formadas por aglomerados e há um aumento da dispersão de tamanho das partículas com o aumento da concentração de sementes utilizada. A diminuição do grau de aglomeração das partículas nos experimentos com maiores concentrações de sementes de hemihidrato foi também observada. Também foram observadas inclusões fluidas, as quais aparentam aumentar com o aumento da quantidade de sementes utilizada. Nos experimentos realizados com quantidades maiores de sementes (Figura 28c e 28d), é possível visualizar os cristais isolados de hemihidrato, juntamente com os cristais de cloreto de sódio.

Figura 28 – Imagens dos cristais obtidas por microscopia ótica para os experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E1(a), E7 (b), E8 (c) e E9 (d).

Para melhor investigar a ocorrência de inclusões nos cristais de NaCl, imagens de MEV das amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% (conforme protocolo de amostragem da Tabela 2) são mostradas na Figura 29. Os cristais de NaCl em todos os experimentos são predominantemente cúbicos e apresentam um relevo no formato de “funil” em suas faces, que é característico da ocorrência do crescimento tipo “hopper”. Além disso, é possível observar que com o aumento da concentração de sementes, há uma tendência das camadas do “hopper” se tornarem mais irregulares. As irregularidades das superfícies ocorrem devido à aglomeração de partículas de hemihidrato nas faces do NaCl em crescimento durante a cristalização, promovendo barreiras ao crescimento do cristal. As irregularidades observadas nas imagens de MEV da Figura 29 são consistentes com os aglomerados entre partículas de hemihidrato e NaCl observados nas imagens da Figura 26 e 27. É possível que as irregularidades no crescimento Hopper causadas pela presença de sementes favoreçam o aprisionamento de gotículas de fluido durante o crescimento.

Figura 29 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais obtidos nas amostras retiradas com extensão de evaporação de 5% dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (a), E8 (b) e E9 (c).

Amostras de frações granulométricas selecionadas foram analisadas quanto à composição química de hemihidrato, conforme mostra o gráfico da Figura 30. Os mesmos dados são apresentados na Tabela 9 do Anexo A. Pode-se observar que a quantidade de hemihidrato aumenta nas frações com partículas menores. Por outro lado, estas frações representam apenas uma pequena parte da quantidade total de sólidos.

Com o aumento da concentração de sementes utilizadas, a quantidade de hemihidrato apresenta o maior percentual nos tamanhos característicos inferiores a 83 µm, que coincide com os picos na DTP (Figura 24). Tal resultado mostra que as frações pequenas é composta em maior proporção por hemidrato puro, que possivelmente corresponde com as sementes utilizadas. Este resultado é também observado nas imagens de MEV fração do produto com tamanho característico na faixa e 58 a 83 µm dos experimentos E7, E8 e E9 apresentados na Figura 31.

Foi possível observar também que, para qualquer quantidade de sementes utilizada, apesar das partículas primárias de hemihidrato apresentarem tamanho na faixa de 42 μm , encontra-se hemihidrato em todas as faixas granulométricas, o que é consistente com a hipótese da ocorrência de aglomeração entre aglomeração entre o hemihidrato e o cloreto de sódio. Com o aumento da quantidade de sementes utilizadas, há um aumento do teor de hemihidrato nas frações grosseiras, e não só nas faixas com tamanhos característicos menores. Este resultado é consistente com o aumento da aglomeração do hemihidrato com o NaCl em função da quantidade de sementes utilizadas e da incorporação das partículas de hemihidrato nos cristais de NaCl com o decorrer do crescimento cristalino.

Apesar da ocorrência de aglomeração entre os cristais de ambos os sais, o teor de hemihidrato nas faixas grosseiras é relativamente pequeno. Como estas faixas representam a maior parte da massa do produto, seria possível uma recuperação do NaCl com alta pureza. Por exemplo, no caso do experimento E7 (menor concentração de sementes), seria possível recuperar aproximadamente 80% do produto com partículas com tamanho característico superior 500 μm com um teor de hemihidrato inferior a 0,61%.

Figura 30 – Gráfico dos resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes aos picos da distribuição de tamanho de partículas (linha cheia) e distribuição cumulativa do produto (linha pontilhada) para o experimento realizado na ausência de sementes (E1) e para os experimentos com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E7, E8 e E9).

Figura 31 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais separados por peneiramento e com tamanho característico na faixa de 58 a 83 μm dos experimentos realizados com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato: E7 (a), E8 (b) e E9 (c).

5.4. Estudo da carga de sementes de NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ concomitantemente.

Foram realizados experimentos com uma quantidade fixa de sementes de cloreto de sódio e variou-se apenas a quantidade de sementes de hemihidrato adicionada. A quantidade de sementes de NaCl foi determinada com base na Equação 13, que fornece a quantidade mínima de semente a ser adicionada em um sistema binário para que não ocorra nucleação primária (carga crítica). Como a equação é definida apenas para alguns sistemas binários, por segurança utilizou-se o dobro da quantidade calculada a partir desta equação. Com relação à quantidade de sementes de hemihidrato, utilizou-se as mesmas quantidades dos experimentos E8 e E9. As concentrações de sementes utilizadas são mostradas na Tabela 4.

A massa evaporada em função da massa inicial de solvente por intervalo de tempo foi plotada para cada ensaio e as curvas obtidas são apresentadas no gráfico da Figura 32. Todos os experimentos foram realizados com aproximadamente a mesma taxa de evaporação, de $0,002 \text{ min}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos com extensão de evaporação de 30%, ou seja, até a remoção de 30% da quantidade inicial em massa de água.

Figura 32 – Massa evaporada por massa inicial de água em função do tempo para o ensaio realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (E10) e para os ensaios realizados na presença de sementes de ambos os sais e com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato, 7 (E11), 14 $\text{g/kg}_{\text{solução}}$ (E12).

As taxas de evaporação médias, calculadas para os experimentos foram de, 0,0026, 0,0023, $0,0022 \text{ min}^{-1}$ para os experimentos E10, E11 e E12, respectivamente. Mesmo com o deslocamento observado, os valores médios são próximos e foram considerados similares para todos os experimentos.

As sementes de NaCl foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica e as imagens são mostradas na Figura 33. Observa-se que as sementes são formadas por cristais primários de NaCl com formato predominantemente cúbico. Nas imagens obtidas por microscopia óptica, não houve quantidade expressiva de inclusões no interior dos cristais.

Figura 33 – Imagens obtidas por microscopia óptica (a) e eletrônica de varredura (b) das sementes de NaCl utilizadas.

Os produtos dos experimentos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura conforme mostrado na Figura 34. No caso do experimento E10 (sem sementes de hemihidrato), a maioria das partículas são aglomerados formados por 2 a 3 cristais primários. Já nos experimentos com semeadura de hemihidrato, parte deste material encontra-se na forma de cristais isolados, parte adere à superfície dos cristais de NaCl (este aspecto será visto mais adiante). Além disso, como antes, o cloreto de sódio apresenta-se como uma mistura de partículas primárias e de aglomerados com poucos cristais primários. No entanto, a proporção de aglomerados de cristais de NaCl diminui com o aumento da concentração de sementes de hemihidrato.

Figura 34 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg_{prod} (c) – E12.

A DTP do produto e das sementes de ambos os sais dos experimentos são mostradas nas Figura 35a e b. Comparando a DTP das sementes com a do produto, os picos com tamanho característico de ambas as sementes, não foram observados na DTP do produto. É esperado que estes picos se desloquem e sejam expressos em tamanhos característicos maiores que os originais, visto que, durante o processo de cristalização, tem-se a ocorrência de fenômenos que aumentam o tamanho das partículas, tais como, crescimento e aglomeração.

Figura 35 – Distribuição de tamanho de partículas dos experimentos realizados com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (E10 – Branco) e com sementes de NaCl e diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E11 e E12) (a). Distribuição de tamanho de partículas das sementes de hemihidrato (eixo primário) e NaCl (eixo secundário) (b).

Para todos os experimentos, foi obtida uma DTP multimodal. Enquanto os produtos dos experimentos E10 (branco) e E11 (com $7 \text{ g/kg}_{\text{solução}}$ de hemihidrato) apresentaram tamanho característico dominante em torno de $550 \mu\text{m}$, o experimento E12, conduzido com maior concentração de sementes de hemihidrato ($14 \text{ g/kg}_{\text{solução}}$), apresentou tamanho característico dominante em torno de $390 \mu\text{m}$. Tal deslocamento da DTP para a esquerda com o aumento da quantidade de sementes também é evidenciado pela diminuição da intensidade da densidade

populacional dos picos maiores e aumento nos picos menores. Observou-se ainda que, com o aumento da concentração de sementes, as partículas apresentaram maior dispersão na distribuição de tamanhos, observada também pelos coeficientes de variação (C.V.) das distribuições, conforme exposto na Tabela 7. O maior alargamento na distribuição ocorreu no experimento com maior quantidade de sementes (E12). O tamanho médio ponderado em massa das partículas, $L_{4,3}$, também diminuiu com o aumento da quantidade de sementes adicionadas. Os valores obtidos são também mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Tamanhos médios mássicos das partículas e coeficientes de variação das DTP's do experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg_{prod} – E12.

Experimento	Tamanho médio mássico ($L_{4,3}$) (μm)	Coeficiente de Variação (C.V.) (%)
E10	463	16
E11	437	18
E12	344	26

Os resultados apresentados até então corroboram com a hipótese apresentada, de que as sementes de hemihidrato inibem a taxa de aglomeração dos cristais de NaCl. Este efeito é acentuado com o aumento da quantidade de sementes adicionadas, visto que, as partículas se tornam menos aglomeradas, a DTP do produto é deslocada para a esquerda e as partículas apresenta tamanhos característicos menores.

Através da Equação 11, é possível prever o tamanho médio dos cristais primários do produto (L_{prod}) em função do tamanho e da quantidade de semente de NaCl utilizadas. O tamanho médio calculado do produto foi de aproximadamente 400 μm . A partir deste resultado, é provável que o pico com tamanho característico de 390 μm observado nas DTPs representa os cristais primários das sementes que não aglomeraram durante o processo. Esta observação foi comprovada através de imagens de MEV das partículas das faixas granulométricas dos picos com tamanhos característicos de 390 e 550 μm são mostradas na Figura 36. Como esperado, as partículas da faixa granulométrica com tamanho característico de 390 μm são constituídas por cristais primários enquanto que as da faixa de 550 μm são aglomerados formados por 2 a 3 cristais primários. O aumento da proporção do pico de 390 μm e a diminuição do pico de 550 μm com o aumento da quantidade de

sementes utilizadas são também consistentes com a hipótese de inibição da aglomeração com o aumento da concentração de sementes.

Figura 36 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) do produto das faixas de 390 e 550 μm para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg_{prod} – E12.

Para o experimento com a maior concentração de sementes (E12), observou-se partículas com tamanhos característicos menores que $390\text{ }\mu\text{m}$, ou seja, menores que as sementes. Este resultado sugere que, embora tenham sido utilizadas sementes de NaCl, a quantidade utilizada não foi suficiente para prevenir a ocorrência de nucleação primária. A supersaturação gerada pela diminuição da superfície de crescimento do NaCl em função da aglomeração com o hemihidrato, foi grande o suficiente para que eventos de nucleação ocorressem. Esta hipótese é consistente com a superfície dos cristais dos experimentos mostrados na Figura 37, em que a quantidade de cristais de hemihidrato aglomerados na superfície aumenta com a concentração utilizada.

Figura 37 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da superfície do produto do experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de $7\text{ g/kg}_{\text{prod}}$ (b) – E11 – e $14\text{ g/kg}_{\text{prod}}$ – E12.

O produto particulado dos experimentos foi também analisado por microscopia ótica e as imagens são mostradas na Figura 38. Assim como nas imagens de MEV, é possível observar que a proporção de aglomerados de NaCl

diminui com o aumento da concentração de sementes utilizadas. No caso dos experimentos realizados na presença de sementes de hemihidrato, é possível observar estas partículas isoladas.

No produto, não foram observadas mais inclusões fluidas do que nas sementes (ver Figura 33a). Isto era esperado pois não houve crescimento hopper. Este resultado é consistente com a discussão dos resultados no item 5.3.

Figura 38 – Imagem dos cristais obtidas por microscopia ótica para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg_{prod} – E12.

Amostras de frações granulométricas selecionadas foram analisadas quanto à composição química de hemihidrato, conforme mostra o gráfico da Figura 39. Os valores para os dados experimentais podem ser encontrados na Tabela 10 do Anexo A.

Com o emprego de semeadura de hemihidrato, a quantidade deste sal aumenta nas faixas granulométricas com partículas com tamanhos característicos

menores e apresenta o seu máximo em tamanhos característicos inferiores a 83 μm , que coincide com os picos na DTP (Figura 35). Este resultado revela que a maior proporção dos cristais de hemidrato (provenientes da sementeira) encontram-se nas frações menores. Este resultado é também observado nas imagens de MEV fração do produto com tamanho característico na faixa de 58 a 83 μm dos experimentos E10, E11 e E12 apresentados na Figura 40.

Assim como nos experimentos com apenas sementeira de hemidrato, os resultados da análise quantitativa também revelaram que, para qualquer quantidade de sementes utilizada, mesmo possuindo tamanho bem inferior ao do NaCl, há hemidrato em todas as faixas granulométricas. Além disso, o teor de hemidrato nas frações grosseiras aumenta com a quantidade de sementes de hemidrato utilizadas. Este resultado é consistente com o aumento da aglomeração em função da quantidade de sementes utilizadas e da incorporação das partículas de hemidrato nos cristais de NaCl com o decorrer do crescimento cristalino.

Foi observado também que o teor de hemidrato nas faixas grosseiras é relativamente pequeno. Estas faixas representam a maior parte da massa do produto. Assim, nestas condições experimentais também é possível recuperar a maior parte das sementes de NaCl com alta pureza em relação ao hemidrato. Por exemplo, no caso do experimento E10 (sem sementeira de hemidrato), seria possível recuperar aproximadamente 90% do produto com partículas com tamanhos característicos superiores a 400 μm com um teor de hemidrato inferior a 0,05%.

Figura 39 – Gráfico dos resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes aos picos da distribuição de tamanho de partículas (linha cheia) distribuição cumulativa do produto (linha pontilhada) para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg_{prod} – E12.

Figura 40 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos cristais separados por peneiramento e com tamanho característico de 58 a 83 μm dos experimentos realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (a) – E10 – e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de 7 g/kg_{prod} (b) – E11 – e 14 g/kg_{prod} – E12.

5.5. Perspectivas de aplicação em processos de dessalinização

Os resultados deste trabalho podem servir para a determinação de parâmetros de operação para a co-cristalização visando a obtenção de um produto constituído por partículas com características satisfatórias para facilitar os processos a jusante do cristalizador (filtração e centrifugação), isto é, partículas com elevado tamanho médio e pequena dispersão de tamanhos.

Ao estudar a cristalização apenas de NaCl, constatou que as partículas obtidas são aglomerados com tamanhos característicos na faixa de 250 a 650 μm . A presença de sulfato de cálcio dissolvido culminou em partículas maiores com menor

grau de aglomeração, revelando, ao contrário do esperado, que a presença de sulfato de cálcio favorece a obtenção de um particulado de fácil manuseio.

A taxa de evaporação tem efeito direto sobre a supersaturação e consequentemente sobre as características morfológicas do produto particulado. No caso de uma baixa taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$, obteve-se um produto com DTP unimodal e composto por partículas com tamanhos característicos na faixa de $650 \text{ }\mu\text{m}$. Esta pequena dispersão de tamanhos e elevado tamanho médio são adequados para facilitar os processos a jusante do cristalizador.

Sementes de hemihidrato não são núcleos heterogêneos para a cristalização de NaCl. No entanto, eles inibem a aglomeração, promovendo a formação de um produto particulado de tamanho médio menor e maior dispersão de tamanhos. Este efeito também foi observado com adição simultânea de sementes de hemihidrato e NaCl. Assim sendo, a adição de sementes não é recomendada.

No caso da semeadura com NaCl apenas, obteve-se um produto pouco polidisperso, com tamanho dominante em torno de $550 \text{ }\mu\text{m}$ e formado por aglomerados de apenas 2 a 3 cristais primários, pouco polidispersas, satisfatório para os processos a jusante.

O hemihidrato concentra-se nas frações mais finas do produto, o que indica a possibilidade de recuperação do NaCl com alta pureza em relação ao hemihidrato. No caso de semeadura apenas de NaCl, a melhor resultado foi obtido neste sentido. Nestas condições, é possível obter mais que 90% do NaCl com pureza superior a 99,9%.

Em todas as condições exploradas, foram observados efeitos no hábito e nas características morfológicas do produto particulado obtido. Porém, em todos os casos as partículas apresentaram tamanhos em faixas grosseiras, indicando uma boa separação da fase sólida nos processos a jusante do cristalizador. Portanto, espera-se que, para o projeto de um cristalizador para operar uma solução multicomponentes contendo NaCl, sejam adotados os parâmetros de projeto de um cristalizador de NaCl, que é bastante conhecido.

6. CONCLUSÕES

Foram estudados o efeito da taxa de evaporação e da presença de sementes na morfologia, composição, tamanho e hábito de partículas de cloreto de sódio e sulfato de cálcio obtidas por co-cristalização evaporativa em bateladas.

Foi mostrado que o polimorfo do sulfato de cálcio formado em soluções saturadas em NaCl e $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a 106°C é o hemihidrato com hábito acicular na faixa de tamanhos de 10 a $30\mu\text{m}$.

Verificou-se que as partículas obtidas a 106°C em taxas de evaporação de $0,002$ a $0,010 \text{ min}^{-1}$ são constituídas exclusivamente por aglomerados, com densidades populacionais, em geral, multimodais, na faixa de tamanhos de 250 a $650 \mu\text{m}$. O grau de aglomeração, definido pela quantidade de cristais primários dos aglomerados, foi maior sob taxas de evaporação mais elevadas, devido ao aumento da supersaturação.

Além disso, a presença do sulfato de cálcio em solução culminou em partículas maiores, menos polidispersas e com menor grau de aglomeração. É provável que o sulfato de cálcio em solução também tenha retardado a taxa de nucleação de NaCl, já que promoveu a formação de cristais primários maiores. Este efeito é considerado positivo, pois o produto da co-cristalização $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ situa-se em faixa granulométrica grosseira, indicando facilidade na separação sólido-líquido a jusante do cristalizador.

A presença de sementes de hemihidrato culminou em um deslocamento da DTP do produto para a esquerda, com a diminuição do tamanho característico dominante de 655 (sem sementes) para $550 \mu\text{m}$ (com sementes). Além disso, aumentou a proporção de partículas menores que o tamanho característico dominante, houve um alargamento da distribuição. Estes efeitos foram intensificados com o aumento da quantidade de sementes. Esta observação foi consistente com os resultados obtidos por análise de MEV. As análises de MEV também revelaram que o grau de aglomeração das partículas diminuiu com o aumento da quantidade de sementes. Estes efeitos foram explicados pela presença de partículas de hemihidrato aderidas às faces dos cristais de NaCl observadas por MEV. Ela reduz a taxa de aglomeração entre os cristais de NaCl por ação mecânica. Além disso, ela diminui a superfície deste sal disponível para crescimento, resultando em um

aumento da supersaturação e favorecimento da ocorrência de eventos isolados de nucleação.

O emprego de sementes de hemihidrato e NaCl simultaneamente resultou numa mistura de partículas primárias de NaCl e de aglomerados constituídos por poucos cristais primários. Com o aumento da quantidade de sementes de hemihidrato, diminui a proporção de aglomerados e aumento da proporção de cristais na faixa de 400 μm , que correspondem às sementes após crescimento molecular sem sofrer aglomeração. Estes resultados confirmam que sementes de hemihidrato inibem a aglomeração no sistema ternário. Para um elevado concentração de sementes de hemihidrato (14 g/kg_{solução}), aparece uma população de partículas menores que 400 μm , isto é, ocorre a nucleação de NaCl, devido ao aumento da supersaturação em função da aderência dos cristais de hemihidrato sobre a superfície dos cristais de NaCl, como observado anteriormente.

Foi observado o hábito cristalino do tipo *Hopper* no início da cristalização do NaCl, tanto a partir do sistema binário NaCl-H₂O quanto no ternário NaCl-H₂O-CaSO₄. A presença de sulfato de cálcio em solução e sólido, promoveu uma deformação das faces cristalinas. Inclusões fluidas foram observadas, sendo mais proeminentes na presença de sulfato de cálcio. Outro fator que culminou na intensificação das inclusões foi a utilização de taxas de evaporação elevadas. A intensificação de inclusões fluidas é indesejável, visto que durante o processamento após a cristalização.

Foram observadas partículas do sulfato de cálcio hemihidrato na superfície do cloreto de sódio. Por isso, é provável que também haja cristais de hemihidrato no interior dos cristais de NaCl, já que este último sal cresce a uma taxa muito maior que o primeiro. Assim sendo, os aglomerados provavelmente contem cristais de hemihidrato na superfície e no interior das partículas.

A aglomeração de hemihidrato com NaCl foi intensificada com o aumento da taxa de evaporação e com o aumento da concentração de sementes, revelado por um aumento do teor de hemihidrato nas frações mais grosseiras. Esta maior contaminação das faixas grosseiras por sulfato de cálcio é considerada negativa, caso se deseje obter um NaCl grosseiro praticamente livre de hemihidrato.

A maior proporção de hemidrato apareceu nas faixas granulométricas menores. Isto permite concluir que não houve a nucleação heterogênea substancial

de NaCl sobre cristais de hemihidrato. A única interação entre os sais foi de aglomeração.

Foi identificada a possibilidade de separação de ambos os sais e obtenção de, dependendo da condição, mais de 90 % do produto constituído por NaCl com até 99,50% de pureza. Este resultado é considerado positivo, pois mostra que, mesmo na presença de impurezas, é possível obter cristais de NaCl com alta pureza e que podem ser utilizados para outros fins.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S. B.; TLILI, M. M.; AMAMI, A.; BEN AMOR, M.; Gypsum Precipitation Kinetics and Solubility in the NaCl-MgCl₂-CaSO₄-H₂O System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 23, p. 9554-9560, Jun 2014. ISSN 0888-5885.

AL-JIBBOURI, S.; ULRICH, J. The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride. **Crystal Research and Technology**, v. 36, n. 12, p. 1365-1375, 2001. ISSN 0232-1300. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000173094600006 >.

ANTAO, S. M. Crystal-structure analysis of four mineral samples of anhydrite, CaSO₄, using synchrotron high-resolution powder X-ray diffraction data. **Powder Diffraction**, v. 26, n. 4, p. 326-330, Dec 2011. ISSN 0885-7156. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000299132300005 >.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2. West Sussex: 2004. 538.

BOCK, E. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C. **Can. J. Chem.**, v. 39, n. 3, p. 1746-1751, 1961.

BUCHFINK, R.; ULRICH, J. Influence of Trivalent Metal Ions on the Metastable Zone Width of Ammonium Sulfate. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 4, p. 505-509, Apr 2011. ISSN 0930-7516. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000288794300002 >.

BYRAPPA, K.; OHACHI, T. **Crystal Growth Technology**. Springer, 2003. ISBN 9783540003670. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=win7M66SjYIC> >.

CHRISTENSEN, A. N.; JENSEN, T. R.; NONAT, A. A new calcium sulfate hemihydrate. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 8, p. 2044-2048, 2010. ISSN 1477-9226. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000274405200023 >.

DAVEY, R.; GARSIDE, J. **From Molecules to Crystallizers**. Oxford University Press, 2000. ISBN 9780198504894. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=alF2QgAACAAJ> >.

DAVEY, R. J.; MULLIN, J. W. A mechanism for the habit modification of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species in aqueous solution. **CRYST RES TECHNOL**, v. 11, n. 3, p. 229-233, 1976.

DERENZO, S. **Estudo da cristalização do ácido adípico em escala de laboratório em regime descontínuo, por resfriamento**. 1994. 162 (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DOKI, N.; KUBOTA, N.; SATO, A.; YOKOTA, M. Scaleup experiments on seeded batch cooling crystallization of potassium alum. **Aiche Journal**, v. 45, n. 12, p. 2527-2533, Dec 1999. ISSN 0001-1541. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000084265600007 >.

DOKI, N.; KUBOTA, N.; YOKOTA, M.; CHIANESE, A.. Determination of critical seed loading ratio for the production of crystals of uni-modal size distribution in batch cooling crystallization of potassium alum. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, n. 7, p. 670-676, Jul 2002. ISSN 0021-9592. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000177042500010 >.

ELWELL, D.; SCHEEL, H. J. **Crystal Growth from High-temperature Solutions**. Academic Press, 1975. ISBN 9780122375507. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=IDShpwAACAAJ> >.

FELDMANN, T. **Crystallization Kinetic Investigations of Calcium Sulfate Phases in Aqueous CaCl_2 -HCl Solutions**. 2013. 221 (Doutorado). Department of Mining and Materials Engineering, McGill University

FELDMANN, T.; DEMOPOULOS, G. P. Effects of crystal habit modifiers on the morphology of calcium sulfate dihydrate grown in strong CaCl_2 -HCl solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 10, p. 1523-1533, Oct 2014. ISSN 0268-2575. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000341764500009 >.

FONTANA, P.; SCHEFER, J.; PETTIT, D. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. **Journal of Crystal Growth**, v. 324, n. 1, p. 207-211, 6/1/ 2011. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024811003575> >.

FORNARI, M.; GODÓI, L. **Cresce reuso de água no Brasil**. São Paulo: Saneamento Ambiental: 12-15 p. 2012.

FREYER, D.; VOIGT, W. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 134, n. 5, p. 693-719, May 2003. ISSN 0026-9247. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000182968400008 >.

GIULIETTI, M.; SECKLER, M. M.; DERENZO, S.; RÉ, M.I.; CEKINSKI, E. Industrial crystallization and precipitation from solutions: State of the technique. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 423-440, Dec 2001. ISSN 0104-6632. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000172914500007 >.

GOMIS, V.; SAQUETE, M. D.; GARCIA-CANO, J. CaSO_4 solubility in water-ethanol mixtures in the presence of sodium chloride at 25 degrees C. Application to a reverse osmosis process. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 248-252, Dec 2013. ISSN 0378-3812. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000329416000032 >.

GRIFFITHS, H. Mechanical crystallization. **J. Soc. Chem. Ind.**, v. 44, p. 7T-18T, 1925.

GURTUBAY, L.; DANOBEITIA, I.; BARONA, A.; PRADO, J.; ELIAS, A. Viability study on two treatments for an industrial effluent containing sulphide and fluoride. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 91-96, Aug 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000280625500011 >.

HOLDEN, A.; MORRISON, P. **Crystals and Crystal Growing**. London, 1982. ISBN 9780262580502. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=Sco5b7N4Pb8C> >.

HUANG, D. C.; LIU, W.; ZHAO, S. K.; SHI, Y. Q.; WANG, Z. X.; SUN, Y. M. Quantitative design of seed load for solution cooling crystallization based on kinetic analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 360-365, 1/15/ 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470900672X> >.

JAGADESH, D.; KUBOTA, N.; YOKOTA, M.; SATO, A.; TAVARE, N. Large and mono-sized product crystals from natural cooling mode batch crystallizer. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 29, n. 5, p. 865-873, Oct 1996. ISSN 0021-9592. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996VN64000017 >.

JONES, A. G. **Crystallization Process Systems**. Butterworth-Heinemann, 2002. ISBN 9780750655200. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=niMr-Gdt_4C >.

KALBASENKA, A.; SPIERINGS, L.; HUESMAN, A.; KRAMER, H. Application of seeding as a process actuator in a model predictive control framework for fed-batch crystallization of ammonium sulphate. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 24, n. 1, p. 40-48, May 2007. ISSN 0934-0866. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000247388100006 >.

KASHCHIEV, D.; FIROOZABADI, A. Nucleation of gas hydrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 243, n. 3-4, p. 476-489, Sep 2002. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000177685000016 >.

KLEPETSANIS, P. G.; KOUTSOUKOS, P. G. Kinetics of calcium sulfate formation in aqueous media: effect of organophosphorus compounds. **Journal of Crystal Growth**, v. 193, n. 1-2, p. 156-163, Sep 1998. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000076081700022 >.

KRISHNAVENI, V.; PALANIVELU, K. Recovery of Sodium Bicarbonate from Textile Dye Bath Effluent Using Carbon Dioxide Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 47, p. 16922-16928, Nov 2013a. ISSN 0888-5885.

KRISHNAVENI, V.; PALANIVELU, K.. Recovery of Sodium Bicarbonate from Textile Dye Bath Effluent Using Carbon Dioxide Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 47, p. 16922-16928, Nov 2013b. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000327812400039 >.

LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3671-3682, Dec 2006. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000242988600002 >.

LEWIS, A.; SECKLER, M.; KRAMER, H.; van ROSMALEN, G. **Industrial Crystallization**. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2015. 323.

LUNG-SOMARRIBA, B.; MOSCOSA-SANTILLÁN, M.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Effect of seeded surface area on crystal size distribution in glycine batch cooling crystallization: a seeding methodology. **Journal of Crystal Growth**, v. 270, n. 3-4, p. 624-632, 10/1/ 2004. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024804008371> >.

LU, H. J.; WANG, J.; WANG, N.; BAO, Y.; HAO, H. Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. **Chemosphere**, v. 173, p. 474-484, Apr 2017. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000395213700055 >.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. Taylor & Francis, 2001. ISBN 9780824745110. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=BVJdDw59IDcC> >.

MERSMANN, A.; BARTOSCH, K. How to predict the metastable zone width. **Journal of Crystal Growth**, v. 183, n. 1-2, p. 240-250, Jan 1998. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000071255000031 >.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. Elsevier Science, 2001. ISBN 9780080530116. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=Et0EtojQmvsC> >.

MYERSON, A. **Handbook of Industrial Crystallization**. Elsevier Science, 2002. ISBN 9780080533513. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=gJ7KNvbMtREC> >.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos - SP: EDUFSCar/IPT, 2001. 160.

NÝVLT, J.; ULRICH, J. **Admixtures in Crystallization**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995.

ONER, M.; DOGAN, O.; ONER, G. The influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulfate dihydrate growth retardation. **Journal of Crystal Growth**, v. 186, n. 3, p. 427-437, Mar 1998. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000072852400019 >.

PRISCIANDARO, M.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Calcium sulfate dihydrate nucleation in the presence of calcium and sodium chloride salts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 10, p. 2335-2339, May 2001. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000168620500015 >.

PRISCIANDARO, M.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. The retarding effect of citric acid on calcium sulfate nucleation kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 25, p. 6647-6652, Dec 2003. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000187119200046 >.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization**. Academic Press, 1988. ISBN 9780125796521. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=y3DxAAAAMAAJ> >.

RAULS, M.; BARTOSH, K.; KIND, M.; KUCH, ST.; LACMANN, R.; MERSMANN, A.. The influence of impurities on crystallization kinetics - a case study on ammonium sulfate. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, n. 1-2, p. 116-128, May 2000. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000087091300018 >.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. et al. Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. **Journal of Crystal Growth**, v. 243, n. 3-4, p. 503-516, 9// 2002. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024802014999> >.

SANGWAL, K. **Additives and Crystallization Processes: From Fundamentals to Applications**. Wiley, 2007. ISBN 9780470517826. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=FqAdB55utb0C> >.

SANTIAGO, V. M. J. **Pesquisas e implantação de tecnologias de ponta no tratamento e reuso de efluentes hídricos em refinarias**. VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL. Porto Alegre 2010.

SECKLER, M. M. **Cristalização industrial a partir de soluções: sobre fundamentos e aplicações**. 2011. (Livre-Declaração). Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

SEIDELL, A.; LINKE, W. F. **Solubilities: Inorganic and metal-organic compounds**. American Chemical Society, 1958. Disponível em: < <https://books.google.com.au/books?id=cg0LAQAAMAAJ> >.

STEPHEN, H.; SILCOCK, H. L. **Solubilities of Inorganic and Organic Compounds: Vol. 3. Ternary and multicomponent systems of inorganic substances ; pt. 1**. Pergamon Press, 1979. ISBN 9780080235707. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=cXqqQgAACAAJ> >.

SUN, J.; WANG, L. S.; YU, G. M. Effects of Na, Ca, Mg, and Al Chloride Salts on Dissolution and Phase Stability of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Solutions at 278.15 K to 308.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 9, p. 2559-2566, Sep 2015. ISSN 0021-9568. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000361253500004 >.

SUNAGAWA, I. **Crystals: Growth, Morphology, & Perfection**. Cambridge University Press, 2005. ISBN 9781139444323. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=CjO2_4-l8xsC >.

TING, H. H.; MCCABE, W. L. Supersaturation and crystal formation in seeded solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1201-1207, 1934. ISSN 0019-7866. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000188443200295 >.

TORRE, A. G. D. L.; OLMO, M. G. L.; RUA, C. A.; GRANDA, S. G. Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses. **Powder Diffraction**, v. 19, n. 3, p. 240-246, Sep 2004. ISSN 0885-7156. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000223780200004 >.

TUNG, H. H.; PAUL, E. L.; MIDLER, M.; McCAULEY, J. A. **Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective**. Wiley, 2009. ISBN 9780470447789. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=Qsz3UdKs87AC> >.

UNESCO. **Managing water development under uncertainty and risk: the United Nations world water development report**. Paris: United Nations Scientific and Cultural Organization. 1 2012.

VANKAR, P. S.; DWIVEDI, A.; SARASWAT, R. Sodium sulphate as a curing agent to reduce saline chloride ions in the tannery effluent at Kanpur: A preliminary study on techno-economic feasibility. **Desalination**, v. 201, n. 1-3, p. 14-22, Nov 2006. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000243254800002 >.

VOROSMARTY, C. J.; GREEN, P.; SALISBURY, J.; LAMMERS, R. B. Global water resources: Vulnerability from climate change and population growth. **Science**, v. 289, n. 5477, p. 284-288, Jul 2000. ISSN 0036-8075. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000088169400037 >.

ZHANG, S. B.; YUAN, J. J.; MOHAMEED, H. A.; ULRICH, I. J. The effect of different inorganic salts on the growth rate of NaCl crystallized from sea water. **Crystal Research and Technology**, v. 31, n. 1, p. 19-25, 1996. ISSN 0232-1300. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996TR18400003 >.

ANEXO A – Quantificação do hemihidrato.

Tabela 8 - Resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes as faixas granulométricas da DTP para os experimentos realizados na presença do CaSO_4 e com taxas de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E1), $0,006 \text{ min}^{-1}$ (E2), $0,010 \text{ min}^{-1}$ (E3).

Tamanho característico (μm)	Porcentagem mássica de Hemihidrato (%)		
	E1	E2	E3
58	18,03	5,56	5,95
83	6,82	3,66	3,84
196	3,77	1,69	1,51
231	1,92	0,68	1,04
275	0,85	0,41	0,62
328	0,71	0,36	0,40
390	0,42	0,37	0,36
463	0,43	0,42	0,37
550	0,28	0,40	0,40
655	0,31	0,48	0,46

Tabela 9 - Resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes as faixas granulométricas da DTP para o experimento realizado na ausência de sementes (E1) e para os experimentos com diferentes concentrações de sementes de hemihidrato (E7, E8 e E9).

Tamanho característico (μm)	Porcentagem mássica de hemihidrato (%)			
	E1	E7	E8	E9
58	18,03	16,04	75,85	92,75
83	6,82	7,61	88,48	94,59
231	3,77	2,70	12,41	13,78
390	0,42	0,73	2,51	3,61
550	0,28	0,61	2,27	3,26
655	0,31	0,54	2,03	2,30

Tabela 10 - Resultados da análise quantitativa do hemihidrato nas amostras correspondentes as faixas granulométricas da DTP para o experimento realizado com sementes de NaCl e na ausência de sementes de hemihidrato (E10) e dos experimentos realizados com sementes de NaCl e com concentrações de sementes de hemihidrato de $7 \text{ g/kg}_{\text{prod}}$ (E11) e $14 \text{ g/kg}_{\text{prod}}$ (E12).

Tamanho característico (μm)	Porcentagem mássica de hemihidrato (%)		
	E10	E11	E12
58	0,80	82,74	84,02
83	0,27	63,71	87,80
275	0,10	2,89	4,01
390	0,05	0,86	1,62
550	0,05	1,04	1,96