FREDERICO MARQUES PENHA

Comportamento do sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização simultânea

São Paulo

2018

FREDERICO MARQUES PENHA

Comportamento do sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização simultânea

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo referente à
obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo

2018

FREDERICO MARQUES PENHA

Comportamento do sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização simultânea

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo referente à
obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

SÃO PAULO

2018

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: _____

Catálogo-na-publicação

Penha, Frederico Marques

Comportamento do sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização simultânea / F. M. Penha -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
234 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Solução multicomponente 2.Cristalização simultânea 3.Cristalização evaporativa 4.Cristalização assistida por destilação com membranas 5.Fenômenos elementares de cristalização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*"The most beautiful thing we can experience is
the mysterious. It is the source of all true art and
science"*

Albert Einstein

RESUMO

No que diz respeito às águas residuais industriais, além da elevada frequência direta de efluentes salinos, o tratamento convencional de efluentes aquosos de diferentes tipos de indústria quase sempre resulta em uma solução contendo sais solúveis e insolúveis que podem ter qualidade suficiente para serem descartados em corpos aquosos, mas qualidade insuficiente para permitir a reutilização da água em processos industriais. Para reutilizar a água, visando o descarte zero de líquido, a cristalização se mostrou tecnicamente viável e tem sido utilizada nesta separação. Simultaneamente com a evaporação da água, os sais dissolvidos tornam-se materiais particulados que são subsequentemente separados por filtração ou centrifugação. Contudo, para atender às necessidades modernas da indústria em relação aos tratamentos com efluentes salinos, o processo de cristalização deve mostrar melhorias, especialmente devido à sua importância para atingir as metas de descarga de líquidos. Neste sentido, a cristalização simultânea representa a possibilidade de remover vários compostos em uma única operação de cristalização a partir de uma solução multicomponente. Isso significa que além da purificação da água, essa operação também pode permitir a recuperação dos compostos nos efluentes, que podem ser considerados como matéria-prima, eliminando resíduos – ou dando-lhes a destinação mais adequada. Para isso, é necessário projetar processos para separar os diferentes componentes que compõem as correntes de efluentes salinos e produzir produtos cristalinos com características morfológicas conhecidas. Dessa forma, o presente trabalho visou investigar o comportamento de sistemas ternários em cristalização, utilizando como modelo o sistema NaCl-KCl-H₂O no processo de cristalização evaporativa em batelada, no intuito de avaliar a influência dos parâmetros de processo nos cristais formados e de traçar estratégias que possibilitassem o aproveitamento dos sais contidos nos efluentes. Três diferentes rotas de operação foram testadas para avaliar o comportamento dos cristais: uma inicialmente saturada apenas em NaCl, uma inicialmente saturada apenas em KCl e uma já de início saturada em ambos sais. Diferentes taxas de evaporação, tamanhos e teores de sementes foram testados. Verificou-se, de maneira geral, que o controle de dois fenômenos elementares é a chave para contornar os principais obstáculos desse processo: crescimento epitaxial e nucleação secundária. Em determinadas condições foi possível obter o produto das bateladas em distribuições bimodais, com cada pico rico em um dos sais, com purezas superiores a 90 %. Estes produtos, passíveis de separação simultânea dos cristais por composição e tamanho, foram obtidos em condições de

supersaturações mais baixas e semeadura de cristais grandes de KCl e pequenos de NaCl. A partir destes resultados, considerando-se a necessidade de desenvolver técnicas de purificação de água menos intensivas em energia e mais favoráveis ao meio ambiente, um sistema de cristalização por membranas (MC) foi testado, utilizando-se o mesmo sistema modelo. O design proposto para MC possibilitou operar com este sistema por tempos superiores a 6 horas, com decaimento do fluxo em torno de 20 %. Contudo, o produto da cristalização simultânea por membranas não apresentou melhorias quanto à segregação.

Palavras-chave: Soluções multicomponente. Cristalização simultânea. Cristalização evaporativa. Cristalização assistida por destilação com membranas. Fenômenos elementares de cristalização.

ABSTRACT

In the industrial wastewater treatment, besides high direct frequency of saline effluents, conventional treatment of aqueous effluents of different types of industry usually results in a solution containing soluble and insoluble salts that may be of sufficient quality to be disposed in aqueous bodies, but insufficient quality for water reuse in industrial processes. In order to reuse the water, aiming at zero liquid discharge, crystallization has proved to be technically feasible and has been used in this separation. At the same time, with the evaporation of the water, the dissolved salts become particulate materials which are subsequently separated by filtration or centrifugation. However, to meet the industry's modern needs for saline effluent treatments, the crystallization process should show improvements, especially because of its importance in achieving liquid discharge goals. In this sense, simultaneous crystallization represents the possibility of removing several compounds in a single crystallization step from a multicomponent solution. This means that in addition to the purification of the water, this operation can also allow the recovery of the compounds in the effluents. In addition, particulate materials can be considered as raw material, eliminating waste - or disposing the residues appropriately. To this end, research is still needed to design processes to separate the different components that compose saline effluent streams and produce crystalline products with known morphological characteristics. Thus, the present work aimed to investigate the behaviour of ternary systems in crystallization, using as model the NaCl-KCl-H₂O system in the batch evaporative crystallization process, in order to evaluate the influence of the process parameters on the crystals formed and to trace strategies to enable the use of the salts contained in the effluents. Three different routes of operation were tested to evaluate the behaviour of the crystals: one initially saturated only in NaCl, one initially saturated only in KCl and one initially saturated in both salts. Different evaporation rates, seed sizes and contents were tested. It was generally verified that control of two elementary phenomena is the key to overcome the main obstacles of this process: epitaxial growth and secondary nucleation. Some experimental conditions enabled the obtaining of the batch product in bimodal distributions, where each peak was rich in one salt, with purities higher than 90 %. These fractions of the yield, that can be simultaneously separated by composition and size, were achieved mainly at lower supersaturations and using big KCl and small NaCl seeds. From these results, considering the need to develop energy-less and more environmentally friendly water purification techniques, a membrane crystallization (MC) system was tested using the

same model system. The proposed design for the MC enable the operation for over 6 hours with a flux decay around 20 %. Yet, the proposed the yield of simultaneous membrane crystallization has not shown improvements in composition segregation.

Keywords: Multicomponent solution. Simultaneous crystallisation. Evaporative crystallisation. Membrane distillation assisted crystallisation. Elementary crystallisation phenomena.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Curva de Solubilidade para uma substância típica com a fronteira da zona metaestável representada (adaptado de Gramlich, Jančić e Grootcholten (1985)).	32
Figura 2 Taxa de nucleação primária e secundária em função da supersaturação (Adaptada de Jones (2002)).	35
Figura 3 Nucleação em uma partícula estranha - nucleação heterogênea (Adaptado de Lewis <i>et al.</i> (2015)).	37
Figura 4 Representação esquemática do modelo de crescimento cristalino de Kossel (1934).	38
Figura 5 Taxa de crescimento para diversos sais inorgânicos versus supersaturação relativa, onde A: KCl, B: NaCl, C: (NH ₂) ₂ CS, D: (NH ₄) ₂ SO ₄ , E: KNO ₃ , F: Na ₂ SO ₄ , G: K ₂ SO ₄ , H: (NH ₄)Al(SO ₄) ₂ , I: K ₂ Cr ₂ O ₇ , J: KAl(SO ₄) ₂ , N: CaCO ₃ , O: TiO ₂ , Q: BaSO ₄ .	39
Figura 6 Excrescências epitaxiais de nitrato de sódio em calcita (Chernov, 1984).	42
Figura 7 Criação da supersaturação local de KCl na superfície em dissolução de cristais de NaCl imersos em solução aquosa com composição "A" - subsaturada em ambos sais.	49
Figura 8 Imagens dos estudos de Takiyama <i>et al.</i> (2007) com cristais combinados: A) Interface contínua entre cristal de NaCl em dissolução e depósito de KCl; B) Ilustração explicativa da imagem anterior; e C) Topografia da imagem verificada por Microscopia de Força atômica na interface entre os cristais.	51
Figura 9 Ilustração da rota de cristalização proposta por Glikin (2009) para explicar o comportamento físico-químico de cristais em soluções ternárias KCl-NaCl-H ₂ O próximas ao ponto eutônico sob abaixamento de temperatura, onde E representa os pontos eutônicos para 38 e 40 °C; linhas sólidas representam as isotermas em cada temperatura sendo KCl (a) e NaCl (b); linhas pontilhadas representam a continuação das isotermas em direção à região metaestável para cada temperatura sendo KCl (a*) e NaCl (b*); e a seta representa a trajetória das composições em solução durante a cristalização.	53
Figura 10 Diagrama de concentração esquemático para os principais tipos de sistemas físico-químicos contendo componentes A e B que participam em reação de permuta.	55
Figura 11 Esquema de classificação proposto por Grothe <i>et al.</i> (2016).	57
Figura 12 Curvas de solubilidade a 108 ° C. As legendas ‘Início’ (O) e ‘Ponto eutônico’ (△) mostram condições de operação propostas para o processo de cristalização simultânea e correspondem à concentração de KCl e NaCl de 0,338 e 0,279 kg / kg de H ₂ O no início, e de 0,444 e 0,263 kg / kgH ₂ O na condição eutônica.	67

Figura 13 Esquema do aparato experimental.	69
Figura 14 Reator automatizado LabMax utilizado para as análises com a sonda FBRM.	74
Figura 15 Microscopias do processo de cura das sementes feito sob agitação com agitador do tipo turbina de pás inclinadas com duas pás, das sementes cruas, após 30 min de cura e após 1 h de cura.....	79
Figura 16 Microscopias do processo de cura das sementes feito sob agitação com agitador do tipo turbina de pás inclinadas com quatro pás, das sementes cruas, após 30 min de cura e após 1 h de cura.....	79
Figura 17 Massa evaporada por intervalo de tempo para os ensaios realizados com T_{set} (a) 145 °C sem semeadura, E_0 ; e com cargas de semeadura de 5 % e sementes de 295 e 196 μm , respectivamente E_1 e E_3 ; e cargas de semeadura de 25 % e sementes de 295 e 196 μm , respectivamente, E_2 e E_4 ; e com T_{set} (b) 140 °C, sem semeadura, E_9 ; e com cargas de semeadura de 5 % e sementes de 295 e 196 μm , respectivamente, E_5 e E_7 ; e cargas de semeadura de 25 % e sementes de 295 e 196 μm , respectivamente, E_6 e E_8	80
Figura 18 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes, para os crescimentos calculados até o ponto eutônico ($L_{18_teórico}$) e a distribuição real até o ponto eutônico ($L_{18_E_x}$) para cada ensaio realizado com taxa de evaporação $0,005 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (A) E_1 ; (B) E_2 ; (C) E_3 e (D) E_4	84
Figura 19 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes, para os crescimentos calculados até o ponto eutônico ($L_{18_teórico}$) e a distribuição real até o ponto eutônico ($L_{18_E_x}$) para cada ensaio realizado com taxa de evaporação $0,003 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (A) E_5 ; (B) E_6 ; (C) E_7 e (D) E_8	85
Figura 20 Distribuição de tamanhos de partículas em massa e microscopias óticas para os experimentos realizados sem semeadura, com taxas de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$ e $0,003 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, E_0 e E_9	88
Figura 21 Distribuição de tamanhos de partículas em massa para as sementes, para as amostras de cristais até o ponto eutônico (L_{18}) e para amostra final (L_{50}) para os experimentos para os experimentos realizados com 5 e 25 % em peso de sementes de tamanho 295 (A B, respectivamente) e 196 μm (C D, respectivamente), taxa de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$	91
Figura 22 Imagens de microscopia ótica para sementes (i e iv) e produto final (50% de remoção de água - L_{50}) para os experimentos realizados com 5 e 25 % de teor de sementes de 295 μm (ii e iii, respectivamente) e 196 μm (v e vi, respectivamente), à taxa de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$	94

Figura 23 Distribuição de tamanhos de partículas em massa para as sementes, para as amostras de cristais até o ponto eutônico (L_{18}) e para amostra final (L_{50}) para os experimentos para os experimentos realizados com 5 e 25 % em peso de sementes de tamanho 295 (μm) (A B, respectivamente) e 196 (μm) (C D, respectivamente), taxa de evaporação de $0,003 \text{ min}^{-1}$	96
Figura 24 Imagens de microscopia ótica para sementes (i e iv) e produto final (50% de remoção de água - L_{50}) para os experimentos realizados com 5 e 25 % de teor de sementes de 295 (μm) (ii e iii, respectivamente) e 196 (μm) (v e vi, respectivamente), à taxa de evaporação de $0,003 \text{ min}^{-1}$	98
Figura 25 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação $2,2 \text{ g.min}^{-1}$ (E1), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	100
Figura 26 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação $2,2 \text{ g.min}^{-1}$ (E2), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	101
Figura 27 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação $2,2 \text{ g.min}^{-1}$ (E3), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	102
Figura 28 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação $2,2 \text{ g.min}^{-1}$ (E4), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	103
Figura 29 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação $1,3 \text{ g.min}^{-1}$ (E5), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	104
Figura 30 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação $1,3 \text{ g.min}^{-1}$ (E6), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	105
Figura 31 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação $1,3 \text{ g.min}^{-1}$ (E7), identificados através de EDS, onde	

os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	106
Figura 32 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação 1,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E8), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.....	107
Figura 33 Frequência de cordas obtidas através de FBRM para o ensaio com 5 % de sementes de 295 μm e taxa de evaporação 2,2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E ₁).....	111
Figura 34 Frequência de cordas obtidas através de FBRM para o ensaio com 5 % de sementes de 196 μm e taxa de evaporação 1,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E ₇).....	112
Figura 35 Correlação entre os métodos gravimétrico e titulação.	114
Figura 36 Proporção de NaCl, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl das amostras finais para os experimentos realizados com taxa de evaporação de 0,005 min^{-1} e (A) 5% de sementes de 295 μm ; (B) 25% de sementes de 295 μm ; (C) 5% de sementes de 196 μm ; e (D) 25% de sementes de 196 μm	116
Figura 37 Proporção de NaCl, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl das amostras finais para os experimentos realizados com taxa de evaporação de 0,003 min^{-1} e (A) 5% de sementes de 295 μm ; (B) 25% de sementes de 295 μm ; (C) 5% de sementes de 196 μm ; e (D) 25% de sementes de 196 μm	117
Figura 38 Curvas de solubilidade para o sistema KCl-NaCl-H ₂ O a 107 e 110 °C e rota de operação proposta para cristalização evaporativa em bateladas do sistema multicomponente com sementeiras de KCl.	122
Figura 39 Diagrama de fases para o sistema KCl-H ₂ O, concentração molar em função da temperatura.	124
Figura 40 Microscopias das sementes de KCl obtidas a partir do peneiramento dos reagentes comerciais.	127
Figura 41 Microscopias óticas das sementes de KCl de 275 e 550 μm	127
Figura 42 Massa evaporada por intervalo de tempo para os ensaios realizados com Tset 132 °C.	129
Figura 43 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para os ensaios realizados com 5, 10 e 25 % de sementes de KCl de 550 μm	130

Figura 44 Microscopia ótica para o experimento realizado sem sementeira, e com sementeira de 5, 10 e 25 % de sementes de 550 μm de KCl, com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} , com solução inicial saturada em KCl.	131
Figura 45 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado sem sementes e com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} (E_0), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	133
Figura 46 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 5 % de sementes de 550 μm e com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} (E_1), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	133
Figura 47 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 10 % de sementes de 550 μm e com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} (E_2), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	134
Figura 48 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 25 % de sementes de 550 μm e com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} (E_3), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	134
Figura 49 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes de 275 μm e para os ensaios realizados com 5, 10 e 25 % de sementes de 275 μm	137
Figura 50 Microscopias óticas para os experimentos realizados com 5, 10 e 25 % de sementes de KCl de 275 μm , com taxa de evaporação 0,002 min^{-1}	138
Figura 51 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 5 % de sementes de 275 μm e com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} (E_4), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	140
Figura 52 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 10 % de sementes de 275 μm e com taxa de	

evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_5), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl e os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	140
Figura 53 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 25 % de sementes de $275 \text{ }\mu\text{m}$ e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_6), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl e os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	141
Figura 54 Percentual de KCl em cada faixa de tamanhos, proporção média e distribuição de tamanhos de partículas das amostras finais, para os ensaios realizados com taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ e (A) sem sementeira (E_0); (B) 5 % de sementes de $550 \text{ }\mu\text{m}$ (E_1); (C) 10 % de sementes de $550 \text{ }\mu\text{m}$ (E_2); e (D) 25 % de sementes de $550 \text{ }\mu\text{m}$ (E_3).	143
Figura 55 Percentual de KCl em cada faixa de tamanhos, proporção média e distribuição de tamanhos de partículas das amostras finais, para os ensaios realizados com taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ e (A) 5 % de sementes de $275 \text{ }\mu\text{m}$ (E_4); (B) 10 % de sementes de $275 \text{ }\mu\text{m}$ (E_5); e (C) 25 % de sementes de $275 \text{ }\mu\text{m}$ (E_6).	144
Figura 56 Curvas de solubilidade para o sistema KCl-NaCl- H_2O a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e rota de operação proposta para cristalização evaporativa em bateladas do sistema multicomponente com sementeiras de NaCl e KCl.	150
Figura 57 Massa evaporada por intervalo de tempo para os ensaios realizados com $T_{\text{set}} 134 \text{ }^\circ\text{C}$	153
Figura 58 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, $275 \text{ }\mu\text{m}$, e KCl, $550 \text{ }\mu\text{m}$	155
Figura 59 Microscopia ótica para o experimento realizado sem sementeira (E_0).	155
Figura 60 Microscopia ótica para o experimento realizado com sementeira de NaCl, $275 \text{ }\mu\text{m}$, e KCl, $550 \text{ }\mu\text{m}$ (E_1), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.	158
Figura 61 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, $550 \text{ }\mu\text{m}$, e KCl, $275 \text{ }\mu\text{m}$	159
Figura 62 Microscopia ótica para o experimento realizado com sementeira de NaCl, $550 \text{ }\mu\text{m}$, e KCl, $275 \text{ }\mu\text{m}$ (E_2), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.	161
Figura 63 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, $327 \text{ }\mu\text{m}$, e KCl, $327 \text{ }\mu\text{m}$	162

Figura 64 Microscopia ótica para o experimento realizado com semeadura de NaCl, 327 μm , e KCl, 327 μm (E_3), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.	163
Figura 65 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem semeadura e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, 152 μm , e KCl, 655 μm . 164	
Figura 66 Microscopia ótica para o experimento realizado com semeadura de NaCl, 152 μm , e KCl, 655 μm (E_4), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.	166
Figura 67 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado sem semeadura (E_0), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	168
Figura 68 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 275 μm , e KCl, 550 μm (E_1), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	168
Figura 69 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 550 μm , e KCl, 275 μm (E_2), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	169
Figura 70 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 327 μm , e KCl, 327 μm (E_3), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	169
Figura 71 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 152 μm , e KCl, 655 μm (E_4), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.	170
Figura 72 Proporção de NaCl para cada faixa de tamanho, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl na amostra final para o experimento sem semeadura.	173
Figura 73 Proporção de NaCl para cada faixa de tamanho, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl na amostra final para os experimentos com (A)	

sementes de NaCl 275 μm e KCl 550 μm ; (B) NaCl 550 μm e KCl 275 μm ; (C) NaCl e KCl 327 μm ; e (D) NaCl 152 μm e KCl 655 μm	175
Figura 74 Aparato experimental.....	180
Figura 75 Fluxo transmembrana versus temperatura em função das vazões de solução mãe e de ar.	186
Figura 76 Fluxo transmembrana versus vazão de alimentação para cada temperatura e vazão de ar.	190
Figura 77 Fluxo transmembrana versus vazão de ar em função da vazão de alimentação e temperatura.....	193
Figura 78 Fluxo transmembrana versus concentração salina para as condições operacionais testadas.	194
Figura 79 Coeficiente de Concentração por Polarização (CPC) calculado para cada experimento realizado em ambas condições operacionais testadas.....	195
Figura 80 Resultados obtidos com o Crystal 16 para a transmissão do laser (%) com o tempo para os três ciclos de temperatura nos quatro reatores com concentrações salinas no ponto eutônico.	197
Figura 81 Fluxo com o tempo para os experimentos semeados com KCl, NaCl e com ambos sais.	198
Figura 82 Densidade em função do tempo para os experimentos realizados com (A) sementes de NaCl, (B) sementes de KCl, e (C) sementes de NaCl e KCl.	200
Figura 83 Distribuição de tamanhos de partículas e microscopias óticas para as sementes de KCl e NaCl.	201
Figura 84 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e para o produto, juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias do produto.....	203
Figura 85 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de KCl e para o experimento semeado com KCl, juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.....	206
Figura 86 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e KCl e para o experimento semeado com NaCl e KCl, juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.	208
Figura 87 Fluxo transmembrana (a) e densidade da solução no cristalizador (b) com o tempo para os experimentos (1) semeados com NaCl, 461 μm , e KCl, 238 μm ; e (2) semeados com NaCl, 260 μm , e KCl, 440 μm	210

Figura 88 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e KCl e para o experimento semeado com NaCl, 461 μm , e KCl, 238 μm , juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.	211
Figura 89 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e KCl e para o experimento semeado com NaCl, 260 μm , e KCl, 440 μm , juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.	212

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros experimentais para os ensaios com o sistema KCl-NaCl-H ₂ O.....	68
Tabela 2 Amostras de cristais retiradas do sistema de acordo com o percentual de água evaporado.....	71
Tabela 3 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (L _D) para a amostra próxima ao eutônico (L ₁₈), teórico e experimental, para os experimentos realizados com os teores, tamanhos das sementes e taxas de evaporação indicadas.....	82
Tabela 4 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (LD) próximo ao eutônico (L ₁₈) e produto final (L ₅₀) para os experimentos realizados com os teores e tamanhos das sementes indicadas, taxa de evaporação de 0,005 min ⁻¹	90
Tabela 5 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (LD) próximo ao eutônico (L ₁₈) e produto final (L ₅₀) para os experimentos realizados com os teores e tamanhos das sementes indicadas, taxa de evaporação de 0,003 min ⁻¹	95
Tabela 6 Desvio padrão total calculado para cada faixa de proporções entre os sais.	115
Tabela 7 Índices de segregação (IS) para todas as taxas de evaporação, tamanhos e conteúdos de sementes.....	118
Tabela 8 Parâmetros utilizados para os experimentos realizados com sementes de KCl e taxa de evaporação de 0,002 min ⁻¹ . A concentração inicial de KCl e NaCl na solução mãe corresponde a, respectivamente, 0,381 kg.kg _{H2O} ⁻¹ e 0,228 kg.kg _{H2O} ⁻¹	123
Tabela 9 Amostras de cristais retiradas do sistema de acordo com o percentual de água evaporado.....	126
Tabela 10 Coeficiente de Variação (CV) e Tamanhos Dominantes (L _D) para todos os ensaios realizados com semeadura de KCl. ‘p _x ’ se refere ao pico da distribuição, sendo ‘p ₁ ’ o pico maior, ‘p ₂ ’ o pico intermediário ou menor e ‘p ₃ ’ o pico menor (onde houver) em tamanho e proporção de cristais.	130
Tabela 11 Índices de segregação para todos os tamanhos e conteúdo de semente.	145
Tabela 12 Parâmetros experimentais para os ensaios com o sistema KCl-NaCl-H ₂ O e semeadura de NaCl e KCl.	151
Tabela 13 Amostras de cristais retiradas do sistema de acordo com o percentual de água evaporado.....	152
Tabela 14 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (L _D) para todas as sementes utilizadas e todos os ensaios realizados com a solução inicial próxima ao ponto eutônico. ..	156

Tabela 15 Proporção média de NaCl e KCl para o produto de cada ensaio.....	174
Tabela 16 Índices de segregação (IS) para todas as condições experimentais testadas.	174
Tabela 17 Especificações do módulo de membrana.....	182
Tabela 18 Condições experimentais para os ensaios de caracterização do sistema de membrana.	182
Tabela 19 Concentrações de soluto em experimentos de MD na ausência de cristalização. .	183
Tabela 20 Condições operacionais para o Setup A.	184
Tabela 21 Condições operacionais para o Setup B.	184
Tabela 22 Coeficiente de Polarização por Temperatura (TPC) no lado da alimentação da membrana para as condições testadas.	188
Tabela 23 Temperatura média da alimentação na entrada e na saída do módulo de membranas e a diferença entre elas (ΔT) para os experimentos realizado com AFR 300 L.h ⁻¹ e FFR 31,3 e 99 L.h ⁻¹	191

SUMÁRIO

SUMÁRIO	21
1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	28
2.1. Geral.....	28
2.2. Específicos	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. Escassez e reuso de água	29
3.2. Cristalização.....	30
3.2.1. Aspectos termodinâmicos	30
3.2.2. Processos elementares e fenômenos acessórios	34
3.2.3. Aglomeração e agregação	42
3.2.4. Semeadura	43
3.2.5. Cristalização evaporativa em batelada	46
3.3. Cristalização em sistemas multicomponente contendo NaCl e KCl.....	47
3.4. Terminologia: cocrystalização e cristalização simultânea.....	55
3.5. Cristalização assistida por destilação com membranas	58
3.6. Caracterização dos cristais	61
3.6.1. Morfologia.....	61
3.6.2. Composição química	62
3.6.3. Distribuição de tamanhos	63

4. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA EM BATELADA COM SEMEADURA DE NaCl

.....**65**

4.1. Introdução65

4.2. Material e métodos.....65

4.2.1. Equipamento.....65

4.2.2. Materiais.....66

4.2.3. Métodos66

4.3. Resultados e discussão77

4.3.1. Tratamento das sementes77

4.3.2. Cristalização evaporativa em batelada80

4.3.3. Quantificação de NaCl e KCl por faixa de tamanho113

4.4. Conclusões119

5. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA EM BATELADA COM SEMEADURA DE KCl

.....**121**

5.1. Introdução121

5.2. Material e métodos.....121

5.2.1. Equipamento.....121

5.2.2. Materiais.....121

5.2.3. Métodos121

5.3. Resultados e discussão126

5.3.1. Sementes de KCl produzidas.....126

5.3.2. Cristalização evaporativa em batelada128

5.3.3. Quantificação de NaCl e KCl por faixa de tamanho	142
5.4. Conclusões	146
6. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA EM BATELADA COM SEMEADURA DE NaCl E KCl	148
6.1. Introdução	148
6.2. Material e métodos.....	148
6.2.1. Equipamento.....	148
6.2.2. Materiais.....	149
6.2.3. Métodos	149
6.3. Resultados e discussão.....	153
6.3.1. Cristalização evaporativa em batelada	153
6.3.2. Quantificação de NaCl e KCl por faixa de tamanho	172
6.4. Conclusões	176
7. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM BATELADA COM SEMEADURA DE NaCl E KCl	178
7.1. Introdução	178
7.2. Material e métodos.....	179
7.2.1. Material	179
7.2.2. Setup A.....	179
7.2.3. Setup B	181
7.2.4. Módulo de membranas	181
7.2.5. Caracterização do sistema de membrana	182

7.2.6. Cristalização Simultânea assistida por Destilação com Membrana	183
7.2.6. Sementes.....	185
7.2.7. Caracterização do produto.....	185
7.3. Resultados e discussão	185
7.3.1. Influência da temperatura da solução mãe no fluxo transmembrana	185
7.3.2. Influência da vazão de alimentação no fluxo da membrana	189
7.3.3. Influência da vazão de ar no fluxo da membrana.....	192
7.3.4. Influência da concentração da solução de alimentação no fluxo da membrana....	194
7.3.5. Cristalização Simultânea de NaCl e KCl assistida por Membranas utilizando o Setup A.....	196
7.3.6. Cristalização Simultânea de NaCl e KCl assistida por Membranas utilizando o Setup B	209
7.4. Conclusões	213
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	215
REFERÊNCIAS	217
ANEXOS	228
ANEXO A – Preparação das soluções	229
ANEXO B – Cálculo da distribuição dos tamanhos de partículas até o ponto eutônico	230
ANEXO C – Cálculo das áreas de superfície promovidas pelas sementes.....	232
ANEXO D – Coeficientes de Polarização por Temperatura (TPC) e Concentração (CPC)	233

1. INTRODUÇÃO

A água é de grande importância para os seres humanos, pois, além de sua função básica de manutenção de vida, fauna e flora, ela apresenta um grande número de aplicações. Dentre estas, pode-se destacar o transporte de mercadorias e pessoas, geração de energia, produção e processamento de alimentos, processos industriais diversos e transporte e assimilação de efluentes (Moran *et al.*, 1973). O Brasil, embora seja um país privilegiado em termos de recursos hídricos, com aproximadamente 13% da água doce do mundo, tem a água doce distribuída desigualmente, com grande escassez em regiões áridas e semiáridas. Além disso, em regiões altamente urbanizadas (grandes cidades, como Rio de Janeiro e São Paulo), existem vários problemas relacionados com a qualidade da água, o que agrava o problema de escassez (Pombo *et al.*, 2013). No Estado de São Paulo, uma baixa disponibilidade de água potável se fez sentir em 2014, com perspectiva de agravamento para os anos seguintes. Assim sendo, é provável que num futuro próximo as indústrias encontrem restrições crescentes à captação de água, cujo aproveitamento será mais fortemente priorizado para uso humano e na agricultura.

Além da crescente escassez de água, a sua qualidade é deteriorada pela descarga de efluentes industriais em corpos hídricos. Os efluentes salinos industriais se destacam neste contexto, pois são muito frequentes. Podem-se citar os efluentes gerados pela indústria metalúrgica (Gurtubay *et al.*, 2010), refinarias de petróleo (Diyauddeen *et al.*, 2011), curtumes (Vankar *et al.*, 2006), mineração (Ericsson e Hallmans, 1994), indústrias têxteis (Krishnaveni, 2013), dentre outros descartes de diversas indústrias de alimentos como de conservas, processamento de frutos do mar e laticínios (Lefebvre e Moletta, 2006). Os sais contidos nestes efluentes representa perigo para os organismos aquáticos, que não estão adaptados a eles. Além disso, metais pesados e pesticidas, entre outros poluentes, podem ter sua solubilidade e destino alterados quando misturados a sais, agravando os problemas representados por estes efluentes (Kahlow e Azam, 2003; Müller *et al.*, 2007). A disposição destes e outros efluentes aquosos salinos é um problema crescente em todo o mundo. Quando considerados resíduos, as abordagens tradicionais para a sua eliminação incluem sua disposição em lagoas de evaporação, poços profundos e descarga costeira.

Para permitir o incremento da produção sem captar mais água, e emitir menos efluentes aquosos no ambiente, a indústria de transformação deverá, nos próximos anos,

desenvolver soluções para reuso de água. Com a implementação, no Brasil, de instrumentos para concessão e cobrança pelo uso dos recursos hídricos estabelecidos pela Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída pela Lei 9.433, de 1997, o reuso de efluentes industriais se tornou economicamente atrativo (Pombo *et al.*, 2013). Além disso, os sais contidos no efluente também podem ser considerados como recursos, o que exige esforço adicional para recuperá-los de forma adequada ao seu uso (Kim, 2011; Zhou, 2012).

Em geral, efluentes salinos são tratados por diversos métodos de acordo com a sua composição e com os objetivos da separação. Contudo, a maior parte das técnicas não permite a recuperação completa da água nem a recuperação dos sais na sua forma mais concentrada, como um sólido. A evaporação solar (Lefebvre *et al.*, 2005) permite recuperar os sólidos, mas em geral a água não é aproveitada; a evaporação de múltiplos efeitos (Morin, 1993; Wade, 1993) é um método de concentração que recupera parte da água e gera um pequeno efluente salino concentrado; a troca iônica (Bachiller *et al.*, 2004; Kim e Logan, 2013) remove seletivamente alguns sais, o que normalmente é apenas suficiente para possibilitar a descarga da água em corpos receptores, mas não o seu reuso. Processos de separação por membranas (Schutte *et al.*, 1987; Afonso e Bórquez, 2002; Sridhar *et al.*, 2002; Turano *et al.*, 2002; Luo e Wan, 2013; Liang *et al.*, 2014) também são processos de concentração que permitem recuperar parte da água, os sais sendo dispostos numa solução aquosa. Para separar o efluente salino apenas em água de reuso e um resíduo sólido, isto é, para atingir a descarga zero de líquido, algum tipo de processo de evaporação/cristalização deve ser empregado.

Nos processos de cristalização, são criadas condições termodinâmicas que levam as moléculas de sais dissolvidos em meio aquoso a aproximarem-se e agruparem-se em estruturas altamente organizadas, ou seja, cristais (Giulietti *et al.*, 2001). Estes processos de cristalização são bem estabelecidos para a fabricação de uma ampla gama de produtos particulados, bem como para purificação de soluções (Lewis *et al.*, 2015). Tais processos são conduzidos de forma a se obter apenas um composto sólido, o qual representa o material particulado de interesse ou o componente da solução que se deseja purificar. No entanto, para aplicações em reuso de água, deseja-se conduzir a cristalização a partir de soluções multicomponentes, ou em presença de impurezas, de forma a promover a formação simultânea de mais de um composto cristalino numa única operação de cristalização. Ocorrem então os fenômenos menos conhecidos de cristalização simultânea ou coprecipitação. Como os diferentes compostos sólidos partilham a mesma solução, a cristalização de cada composto

é influenciada pela cristalização dos demais. Os produtos particulados de tais cristalizadores podem ser constituídos por partículas monocristalinas de cada composto ou por aglomerados policristalinos e ainda, podem resultar partículas com características inesperadas, com tamanhos e formas irregulares (Matsuoka *et al.*, 2002), difíceis de separar do líquido e que apresentam alta retenção de umidade.

Assim sendo, o presente trabalho visa estudar a cristalização em condições onde ocorre a cristalização simultânea, pela relevância do tema frente à grande variedade de efluentes salinos multicomponentes presentes nas mais diversas indústrias. Em vista da grande quantidade de efluentes aquosos com presença de NaCl, optou-se por trabalhar com sistemas contendo este sal. Já o KCl foi escolhido por apresentar solubilidade moderada, comportamento distinto do NaCl em relação à dependência da solubilidade com a temperatura e por conterem íon comum. O sistema ternário NaCl-KCl-H₂O foi escolhido como sistema modelo, devido ao grande volume de informações disponíveis na literatura, o que facilita o estudo da cristalização simultânea.

Propõe-se investigar a forma e tamanho dos cristais resultantes dessas operações, visto sua influência em diversas operações unitárias *downstream*, como filtração e secagem. A partir de um melhor conhecimento dos processos de cristalização simultânea, pretende-se viabilizar parâmetros e estratégias para a promoção de características desejáveis nas partículas. Considera-se ainda a possibilidade de induzir a formação preferencial de partículas monocristalinas de cada sal, em diferentes faixas de tamanhos, que poderiam ser facilmente separadas à jusante do cristalizador, possibilitando o reuso da água e a destinação correta dos sais – caso considerados como resíduos – ou a sua reutilização. Assim, o projeto bem sucedido de cristalizadores multicomponentes significaria ganhos em tempo e eficiência aliados à sustentabilidade no que diz respeito ao reuso total de água e minimização de resíduos sólidos.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a cristalização simultânea de cloreto de sódio e cloreto de potássio no sistema NaCl-KCl-H₂O no processo de cristalização evaporativa.

2.2. Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Investigar o processo de formação de policristais a partir da caracterização das partículas quanto ao tamanho, morfologia e composição;
- Avaliar a influência de parâmetros de processo (taxa de evaporação, carga de semeadura e tamanho de sementes) na morfologia e no estado de agregação dos cristais formados a fim de determinar parâmetros de operação ótimos para a cristalização simultânea evaporativa por bateladas, com relação à 'qualidade' das partículas produzidas – o termo 'qualidade' aqui é entendido como um conjunto de propriedades cristalográficas e morfológicas que facilitem a separação sólido-líquido.
- Avaliar a influência de um componente sólido na cristalização do outro;
- Avaliar a cristalização simultânea em um processo de cristalização assistida por destilação com membranas;
- Traçar estratégias de processo que possibilitem a cristalização dos sais em frações classificáveis simultaneamente por tamanho e composição em uma única operação de cristalização, visando o aproveitamento dos cristais, além do reuso da água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Escassez e reuso de água

A demanda global por água apresenta crescimento significativo, em maiores proporções nos países em desenvolvimento ou de economias emergentes. Isto porque, na ausência de práticas de gestão de recursos sustentáveis para limitar o impacto do consumo desnecessário e uso não sustentável dos recursos, o desenvolvimento econômico pode impactar negativamente o abastecimento de água em termos de qualidade e quantidade (Wwap, 2014).

Em todo o mundo, a indústria responde por 19% de todas as retiradas de água, mas com grandes variações regionais: 2% no Sul da Ásia e 77% na Europa Ocidental. As cinco principais indústrias são: produtos químicos, metais básicos, papel e produtos de papel, bebidas e produtos alimentícios (Wwap, 2014). Dessa forma, uma das alternativas da indústria para minimizar a captação de água dos corpos hídricos locais é a adoção de sistemas de reuso de efluentes hídricos.

Neste contexto, os efluentes salinos são muito importantes, visto que ocorrem em diversas indústrias. Seu descarte inadequado promove danos ao meio ambiente, tais como eutrofização, variações bruscas de pH e acúmulo de metais pesados (Pérez-González *et al.*, 2012).

A fiscalização pelas agências de proteção ambiental tem aumentado, o que corrobora para estimular o desenvolvimento de estratégias para redução do volume de água e sais descartados. No tratamento de efluentes salinos, a água é considerada o principal produto e o sal um subproduto, embora alguns autores reconheçam o potencial destes efluentes como um recurso para obtenção de sais (Kim, 2011; Zhou, 2012). Dentre os processos de tratamento de efluentes salinos para purificação e reuso da água, e ainda com margem para aproveitamento destes como fonte de sais, estão os processos de cristalização.

3.2. Cristalização

A cristalização é uma operação largamente utilizada na separação de um composto com pureza elevada, bem como na síntese de materiais particulados (Lewis *et al.*, 2015), e apresenta custos operacionais e de implantação relativamente baixos (Barrett *et al.*, 2005). É um processo de mudança de fase no qual um composto particulado cristalino é obtido a partir de uma solução ou um fundido (Schwartz e Myerson, 2002).

Os processos de cristalização ocorrem sob a influência de uma força motriz termodinâmica determinada por desvios de temperatura, pressão e concentração de seus valores no equilíbrio. Contudo, nas interfaces onde o fenômeno ocorre, as estruturas e as propriedades dos compostos são próximas do equilíbrio. Assim, os princípios básicos que governam o equilíbrio de fases, força motriz e propriedades de interfaces em equilíbrio devem ser considerados juntamente com as cinéticas de mudança de fase (Chernov *et al.*, 2012).

Assim, são necessários dados confiáveis do equilíbrio termodinâmico para cada sistema no projeto desta operação, os quais são utilizados para calcular o rendimento e o gasto energético.

Para obter produtos sólidos com alta pureza e distribuição de tamanhos desejável, é essencial ajustar e controlar os parâmetros de processo dos cristalizadores. Portanto, os aspectos termodinâmicos, bem como os processos elementares (nucleação e crescimento) e fenômenos acessórios (aglomeração, quebra, polimorfismo) na formação dos cristais devem ser investigados.

3.2.1. Aspectos termodinâmicos

Em uma dada temperatura, existe uma quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em uma quantidade de solvente. Nesta condição, a solução é dita saturada e a proporção de soluto na solução saturada é chamada de solubilidade. A solubilidade é determinada pela natureza do soluto e do solvente, pela temperatura e em menor grau pela pressão.

Quando a concentração do soluto excede a sua solubilidade, esta é dita supersaturada. A supersaturação é definida como a diferença entre o potencial químico do soluto na solução supersaturada e na solução no equilíbrio (saturada). De acordo com Pitzer (1981), o potencial químico é uma das variáveis mais relevantes na termodinâmica das soluções. O potencial químico indica a tendência de uma substância em migrar de uma fase para outra. Em termos qualitativos, chama-se a esta tendência de ‘tendência de escape’ ou ‘fugacidade’.

A supersaturação é um requisito necessário para a cristalização. Ela é a força motriz para a formação do cristal. Contudo, o potencial químico não é uma quantidade fácil de ser medida e, portanto, a força motriz para os processos de cristalização é comumente expressa em termos da concentração da solução para cristalizações a temperatura e pressão constantes, conforme a Equação 1:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) = \ln\left(\frac{\gamma c}{\gamma^* c^*}\right) \cong \frac{c}{c^*} - 1 = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 = \sigma \quad (1)$$

onde $\Delta\mu$ é a variação do potencial químico, denominada supersaturação, a é a atividade da solução, γ é o coeficiente de atividade, c é a concentração da solução, S é a razão ou grau de supersaturação e σ é supersaturação relativa. As propriedades com asterisco representam condição de saturação. Cabe salientar que a simplificação que $\gamma = \gamma^*$, efetuada na Equação 1 é, efetivamente, válida para temperatura e pressão constantes e baixos níveis de supersaturação, condições estas, atendidas para sistemas em que os compostos apresentam zona metaestável estreita e cristalizam por evaporação.

Para conhecer as condições de saturação das soluções podem ser utilizados diagramas de fases e modelos matemáticos termodinâmicos. Os diagramas de fases constituem mapas representando o estado de equilíbrio de um sistema em função da temperatura, pressão e composição. Em geral, os efeitos da pressão sobre a solubilidade são baixos e, portanto, omitidos, simplificando a representação gráfica do diagrama de fases. Uma curva de solubilidade para uma substância típica pode ser observada na Figura 1, na qual também está representada a região e o limite metaestável. As soluções supersaturadas possuem zonas metaestáveis. Isto significa que o simples fato de supersaturar uma solução não necessariamente irá resultar na formação de cristais novos.

Estes diagramas são ferramentas úteis na escolha do método de geração de supersaturação, de forma a maximizar a eficiência e minimizar gastos energéticos. A supersaturação pode ser imposta ao sistema por resfriamento, evaporação do solvente, adição de um anti-solvente ou por reação química (Jones, 2002; Zhou *et al.*, 2014). Assim, sistemas que exibam curvas de equilíbrio íngremes, cristalizam preferencialmente sob resfriamento, enquanto sistemas que apresentam curvas de equilíbrio mais planas, são mais adequadas para cristalizações evaporativas (Wey e Karpinski, 2002).

Figura 1 Curva de Solubilidade para uma substância típica com a fronteira da zona metaestável representada (adaptado de Gramlich, Jančić e Grootscholten (1985)).

Modelos matemáticos são, com frequência, bastante convenientes para descrever o comportamento termodinâmico de sistemas multifásicos devido à possibilidade de lidar com grande número de componentes, e ampla faixa de concentrações, temperatura e pressão (Lewis *et al.*, 2015). Alguns modelos também podem ser preditivos e usados para obtenção da solubilidade e dos coeficientes de atividade, necessários para calcular a supersaturação.

O modelo mais adequado é escolhido de acordo com os componentes presentes no sistema. Por exemplo, para sistemas com moléculas orgânicas, existem desde os modelos

mais simples de Van Laar, Margules, Wilson até modelos semi-empíricos mais precisos como NTRL, UNIFAC e UNIQUAC. Para sistemas com interação eletrostática, modelos como Pitzer e Electro-NTRL, baseados no modelo de interações iônicas de Debye-Hückel são os mais utilizados.

O modelo matemático de Pitzer é empregado para prever o comportamento de eletrólitos em soluções aquosas, para uma ampla faixa de temperaturas. É um modelo termodinâmico rigoroso que se baseia nas interações entre os íons livres e entre íons e espécies neutras em solução, desenvolvido através de ajustes realizados nas equações de Debye-Hückel (Pitzer, 1973). Este é o modelo mais preciso para sistemas de eletrólitos multicomponentes. Entretanto, apresenta o inconveniente de necessitar de diversos parâmetros empíricos.

Em soluções aquosas de eletrólitos, a interação eletrostática entre íons resulta em fortes desvios em relação ao comportamento de solução ideal. A abordagem da interação de íons livres modela as propriedades eletrolíticas das soluções baseada em um conjunto de dados teóricos e empíricos que consideram as interações entre cada íon dissociado presente e as forças indiretas decorrentes do solvente. Este modelo foi utilizado por diversos autores para estudos da solubilidade com água do mar, salmouras e outras soluções salinas (Palaban e Pitzer, 1987).

Os coeficientes de atividade de solutos em soluções eletrolíticas concentradas podem ser calculados partindo da composição e temperatura da solução como *inputs*. A partir destes pode ser obtido o produto iônico (IP), conforme a equação:

$$IP = a_{cátion} \cdot a_{ânion} = \gamma_{cátion} \cdot c_{cátion} \cdot \gamma_{ânion} \cdot c_{ânion} \quad (2)$$

onde a é a atividade dos íons, γ é o coeficiente de atividade e c é a molalidade (mol.kg^{-1}) dos componentes em solução.

Sabendo-se o produto de solubilidade (K_{ps}) de cada composto sólido que pode potencialmente se formar, pode-se prever a razão de supersaturação da solução:

$$S = \frac{IP}{K_{ps}} \quad (3)$$

Quando $S=1$ o sistema está em equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Logo, comparando-se o valor do produto iônico com o produto de solubilidade pode-se prever o equilíbrio de solubilidade (solução saturada para $IP=K_{ps}$).

3.2.2. *Processos elementares e fenômenos acessórios*

3.2.2.1. Nucleação

A nucleação pode ser definida como uma transição de fase em que certo número de moléculas de soluto se agrega para formar uma estrutura estável e ordenada. Pode ocorrer espontaneamente ou ser induzida através de agitação, choque mecânico, fricção ou pressão externa em fundidos ou soluções. Pode ser classificada como nucleação primária - homogênea e heterogênea - e secundária.

A formação dos núcleos está associada a uma redução na energia livre do sistema. Contudo, há uma barreira energética para que este processo ocorra. Caso a supersaturação seja baixa, o sistema pode permanecer em estado de equilíbrio metaestável. Em outras palavras, nesses casos, a nucleação da nova fase se estabelece após algum período, chamado de período de indução, cujo valor depende de fatores como temperatura e pressão do sistema, presença de outras fases químicas (impurezas) diferentes da fase que está nucleando e perturbações mecânicas (Sangwal, 2007).

A nucleação primária ocorre quando a concentração da solução supersaturada atinge o limite da zona metaestável. A nucleação primária é dita homogênea quando ela ocorre na ausência de interface sólido-líquido ou quaisquer partículas estranhas e cristais em solução. As moléculas ou átomos presentes na solução colidem e se agregam, formando *clusters*. O *cluster* é uma entidade instável, mas pode crescer até atingir um tamanho crítico. A partir daí, este *cluster* torna-se estável, continua a crescer e passa a ser denominado núcleo (Myerson e Ginde, 2002).

Quando em presença de superfícies estranhas ao meio (pó, colóides e paredes do cristizador), a nucleação primária ocorre de forma heterogênea. Estas partículas servem

como facilitadores da nucleação, que pode ocorrer em uma supersaturação inferior, quando comparada à necessária para a nucleação primária homogênea (Giulietti *et al.*, 2001).

Na nucleação secundária os núcleos são formados a partir de fragmentos desprendidos dos cristais existentes por diversos mecanismos, tais como atrito, fratura e contato (Mersmann, 2001).

É possível que tanto a nucleação primária quanto a secundária ocorram simultaneamente nos processos de cristalização. Entretanto, a nucleação secundária prevalece fortemente em cristalizadores contínuos, enquanto a nucleação primária é mais relevante em situações de supersaturação muito elevada como em precipitações ou soluções muito puras ou ainda no início de operações de cristalização em bateladas (Giulietti *et al.*, 2001; Lewis *et al.*, 2015). Cabe salientar que a nucleação primária só ocorre se a barreira energética necessária para a formação de um núcleo crítico for transposta. Logo, para a nucleação primária homogênea, a barreira energética é mais elevada que para a heterogênea. Já a nucleação secundária não apresenta barreira energética e pode ocorrer sob qualquer supersaturação (Figura 2).

Figura 2 Taxa de nucleação primária e secundária em função da supersaturação (Adaptada de Jones (2002)).

A seguir a nucleação primária heterogênea será explicada em mais detalhes, tendo em vista sua importância para os fenômenos de cristalização simultânea objeto deste estudo.

3.2.2.1.1. Nucleação primária heterogênea

Nucleação primária heterogênea é o nome dado à formação de núcleos em interfaces: partículas estranhas, paredes do reator, superfícies de cristais existentes, etc. (Chernov *et al.*, 2012). Na prática, a formação de núcleos por nucleação homogênea raramente ocorre. Isto porque para que tal fenômeno aconteça, é necessário que a solução mãe seja límpida, sem a presença de nenhum tipo de partícula de poeira, ou que uma supersaturação muito alta seja atingida (Lewis *et al.*, 2015).

A energia necessária para a nucleação sobre um substrato é menor do que a de nucleação homogênea no seio do líquido. Em outras palavras, a presença do substrato na solução serve como um ‘catalisador’ para a nucleação. Este efeito deve-se sobretudo à diminuição da barreira termodinâmica quando comparada com a de nucleação homogênea, devido a uma diminuição das contribuições da energia superficial efetiva para o trabalho de formação de um *cluster* crítico – sendo o *cluster* crítico definido como um *cluster* com tamanho e estabilidade suficiente para formar um núcleo. Este efeito é a principal característica distintiva de nucleação heterogênea (Garside e Davey, 2001; Schmelzer, 2006) e o que a torna importante quando há presença de mais de um componente sólido em solução, já que neste caso, a nucleação heterogênea induz a formação de partículas policristalinas de composição mista.

A redução da barreira energética para a nucleação pode ser indicada pelo molhamento do substrato pelo núcleo. Este molhamento pode ser mensurado pelo ângulo de contato (θ) (Figura 3), diretamente relacionado com a equação:

$$\Delta G_{heterogênea}^* = \varphi \Delta G_{homogênea}^* \quad (4)$$

onde $0 < \varphi < 1$ e ΔG^* é a energia livre de Gibbs crítica, igual ao trabalho necessário para ocorra a nucleação, heterogênea ou homogênea, respectivamente. O valor do ângulo de molhamento depende do quanto a superfície ‘catalisadora’ se assemelha ao cristal em crescimento. Sendo assim, para núcleo e substrato de mesmo material, $\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0$. Para $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0,5$ (Garside e Davey, 2001; Lewis *et al.*, 2015).

Figura 3 Nucleação em uma partícula estranha - nucleação heterogênea (Adaptado de Lewis *et al.* (2015)).

Segundo Chernov *et al.* (2012), a nucleação heterogênea não é igualmente provável em todas as superfícies. Deve-se levar em consideração a anisotropia da energia interfacial do cristal em nucleação, do substrato e do meio. A anisotropia afeta a orientação cristal-substrato (epitaxia), bem como a forma e tamanho do núcleo a ser formado e o trabalho de nucleação. Como o tamanho de um núcleo, em geral, não excede 10^{-6} cm, superfícies com raios de curvatura maiores ou iguais a 10^{-5} cm, podem ser considerados como superfícies planas durante a formação de núcleos. Contudo, o trabalho de nucleação em degraus, quinas, arranhões, fendas e outras irregularidades na superfície do substrato pode ser ainda mais reduzido em comparação com superfícies regulares, o que facilita a ocorrência de nucleação nestes locais.

3.2.2.2. Crescimento

O crescimento de cristais é o processo através do qual as unidades de crescimento (clusters) são incorporados na superfície de um cristal preexistente, promovendo aumento do tamanho deste último. Esse processo pode ser resumido em quatro etapas: (i) Transporte de monômeros através da solução; (ii) Adsorção dos monômeros na superfície do cristal; (iii) Movimento dos monômeros na superfície; (iv) Ligação destes monômeros em bordas e quinas do retículo cristalino. Como esses processos normalmente ocorrem em série, o processo mais lento controla o crescimento global dos cristais (Cubillas e Anderson, 2010).

A taxa de crescimento é usualmente expressa como o aumento do tamanho linear de alguma dimensão característica dos cristais com tempo. Crescimentos volumétrico ou mássico podem ser calculados a partir do linear com o uso de fatores de forma dos cristais, os quais permitem o cálculo do volume e da área das partículas a partir do tamanho linear.

Diversas teorias para explicar o processo de crescimento dos cristais se baseiam em considerações sobre a estrutura da superfície dos cristais. Um dos modelos mais comumente utilizados foi proposto por Kossel (1934) apud Vekilov (2007). Este modelo concebe a superfície do cristal como um conjunto de unidades cúbicas que formam camadas de espessura monoatômica ou monomérica, limitadas por degraus ou bordas. Estes degraus contêm diversas quinas ao longo de seu comprimento. A área entre esses degraus é chamada de terraço e pode conter unidades individuais de crescimento ou aglomerados adsorvidos, ou erosões. De acordo com este modelo, as unidades de crescimento presas à superfície formam uma ligação, enquanto as que estão nos degraus ou quinas formarão duas ou três ligações, respectivamente. Assim, as quinas oferecem os sítios mais estáveis para o acoplamento das unidades de crescimento. Ainda de acordo com o mesmo modelo, o crescimento continua com a ligação de novas moléculas nas quinas e degraus. As quinas se movem ao longo dos degraus promovendo o avanço do degrau até que este atinja a borda da face sujeita ao crescimento. Então, um novo degrau será formado, dando continuidade ao crescimento. Este mecanismo é conhecido como crescimento por camadas e está representado na Figura 4.

Figura 4 Representação esquemática do modelo de crescimento cristalino de Kossel (1934).

A taxa de crescimento é importante para a engenharia de cristalizadores, visto que ela determina o tempo de residência no cristalizador para o cristal atingir tamanhos específicos de cristais e, por conseguinte, o tamanho do cristalizador e os custos de investimento. Estas taxas dependem não somente da supersaturação do sistema, mas podem também ser função da temperatura, pressão e composição da solução-mãe, das condições hidrodinâmicas do cristalizador e da presença de aditivos e impurezas (Horst *et al.*, 2015).

Mersmann e Kind (1988) relacionaram a taxa de crescimento linear para diversos sais em função da supersaturação (Figura 5). Este gráfico mostra que para sais muito solúveis, a taxa de crescimento linear é elevada, na faixa de 10^{-7} m.s⁻¹ em supersaturações relativas baixas. Já os sais pouco solúveis apresentam crescimentos lineares em torno de 10^{-9} - 10^{-8} para valores de supersaturação relativa entre 10 e 100. As taxas de crescimento propostas por estes autores são úteis para cálculos de balanço populacional e para o projeto de cristalizadores industriais (Lewis *et al.*, 2015).

Figura 5 Taxa de crescimento para diversos sais inorgânicos versus supersaturação relativa, onde A: KCl, B: NaCl, C: (NH₂)₂CS, D: (NH₄)₂SO₄, E: KNO₃, F: Na₂SO₄, G: K₂SO₄, H: (NH₄)Al(SO₄)₂, I: K₂Cr₂O₇, J: KAl(SO₄)₂, N: CaCO₃, O: TiO₂, Q: BaSO₄.

Fonte: Mersmann e Kind (1988)

3.2.2.2.1. Crescimento Epitaxial

Crescimento epitaxial é o nome dado ao crescimento de um material cristalino sobre a superfície de um cristal isolado de material diferente. A diferença entre o crescimento epitaxial e o crescimento cristalino clássico consiste na natureza e na força das ligações químicas entre o substrato e o material que está sendo depositado, e na diferença entre os

retículos cristalinos (e as constantes dos retículos cristalinos) dos materiais envolvidos. Assim sendo, o crescimento epitaxial só ocorre quando o potencial químico dos cristais difere.

Do ponto de vista clássico, epitaxia se refere a uma semelhança estrutural das superfícies em crescimento. Esta semelhança é definida de acordo com critérios como a similaridade entre as distâncias interatômicas dos planos em crescimento, a semelhança na natureza dos átomos ou grupos atômicos e ligações químicas nos cristais (Glikin, 2009).

Segundo Markov (2003), crescimento epitaxial pode ser distinguido em dois tipos:

- Homoepitaxia: a diferença entre os potenciais químicos do substrato (μ_s) e do cristal-depósito (μ_d) são principalmente devido a diferenças de espaços interatômicos em vez de diferenças químicas;
- Heteroepitaxia: a diferença entre os potenciais químicos do substrato (μ_s) e do cristal-depósito (μ_d) é devida a diferenças nas forças das ligações químicas independentemente de desajustes no retículo cristalino.

É importante notar que se $\mu_s \neq \mu_d$, as ligações químicas no filme epitaxial que se forma na interface serão diferentes das ligações no seio do cristal depósito, devido a influência química e geométrica do substrato. É esta desigualdade que determina a ocorrência de um ou outro modo de crescimento (Markov, 2003).

Interpretações do crescimento epitaxial - e da regularidade das orientações dos cristais acrescentes - do ponto de vista cristalográfico predominam na literatura. Contudo, estas não contemplam nenhuma correlação entre o fenômeno e as condições de crescimento ou os mecanismos de processo. Deste modo, a natureza da epitaxia permanece pouco clara. Ao mesmo tempo, é bem conhecido que o crescimento conjunto de pares de cristais epitaxiais pode resultar tanto em crescências orientadas como não orientadas, sendo que o nível de orientação mútua entre os cristais sofre influência da temperatura, da supersaturação do sistema e das imperfeições no substrato (Glikin, 2009). Além disso, a influência de fatores cristalográficos não é decisiva, uma vez que a proximidade de parâmetros estruturais, e.g. constantes do retículo cristalino, em vários pares de substratos metais alcalinos e halogênios pode aumentar ou diminuir o grau de epitaxia, dependendo da força da ligação química entre o precipitado e o substrato (Chernov, 1984).

Diversos mecanismos para a formação excrescências epitaxiais já foram propostos, tais como: (1) nucleação heterogênea de cristais e o crescimento destes sobre um substrato; (2) nucleação heterogênea de cristais orientados aleatoriamente seguidos pela sua viragem para adquirir uma orientação epitaxial; (3) nucleação heterogênea de cristais orientados aleatoriamente com posterior destruição de todos os núcleos com orientação não epitaxial; (4) a adesão de cristais nucleados homogeneamente - em solução - acompanhado por sua viragem para adquirir uma orientação epitaxial; e (5) a captura de partículas moleculares – clusters - de cristais por defeitos, relevos ou microporos na superfície do substrato (Glikin, 2009).

Diferencia-se também texturas epitaxiais e *quasi*-epitaxiais. A primeira é caracterizada pela orientação regular dos núcleos epitaxiais na superfície dos substratos, em paralelo uns com os outros, definida por algum fator cristalográfico que funciona como indutor de nucleação heterogênea epitaxial, como pode ser visto na Figura 6. Por outro lado, texturas *quasi*-epitaxiais são compostas por conjuntos de cristais com orientação regular, mas que não são definidas por nenhuma similaridade estrutural. Nesses casos, os cristais nucleiam homogeneamente no seio da solução e aderem ao substrato posteriormente devido a interações eletrostáticas entre cristais e substrato. Os cristais formados podem aderir ao substrato por suas faces, vértices ou arestas e a textura resultante pode ser completamente indistinguível de uma textura epitaxial, com orientações que podem ser perpendiculares ao plano do substrato.

Porém, a natureza das texturas é, em geral, uma combinação entre crescimentos epitaxial e *quasi*-epitaxial, em proporções que dependem das coerências cristalográficas, das cinéticas de crescimento dos cristais e das forças eletrostáticas envolvidas na adesão de cristais aos substratos.

Figura 6 Excrescências epitaxiais de nitrato de sódio em calcita (Chernov, 1984).

Fonte: Chernov (1984)

3.2.3. Aglomeração e agregação

Na literatura, os termos "aglomerados" e "agregados" são muitas vezes utilizados de forma ambígua e a relação dos termos entre si é frequentemente descrita indistintamente.

O termo aglomeração refere-se ao intercrescimento de cristais durante a cristalização, no qual partículas menores se agrupam para gerar partículas maiores. Quando ocorre a aglomeração, o número de partículas na suspensão diminui. A taxa de aglomeração depende do número de colisões cristal - cristal, da taxa de crescimento e da tendência de aglomeração. Se a tendência de aglomeração de um composto é alta, baixa agitação e supersaturações suaves durante a cristalização podem ajudar a impedir a aglomeração severa (Horst *et al.*, 2015). A ocorrência de aglomeração depende das condições físico-químicas do sistema e das condições da cristalização.

Segundo Lewis *et. al* (Lewis *et al.*, 2015), dois tipos de aglomeração distintos podem ser definidos: (i) Quando as forças de coesão são fracas, a aglomeração resulta em aglomerados fractais, e acontece a chamada coagulação ou floculação; (ii) se a supersaturação

estiver alta, esta irá atuar no sentido de unir fortemente os cristais em cementação por crescimento - este processo, chamamos aglomeração.

A aglomeração ocorre quando o movimento de dois ou mais cristais na suspensão lhes permite agregar e permanecer em contato por tempo suficientemente longo para o crescimento e intercrescimento de uma ligação de aglomeração. Depois da agregação, há solução presente entre os cristais, que, de acordo com o grau de supersaturação, determina se uma ligação de aglomeração será, ou não, formada. Quanto mais alta a supersaturação, maior será a ocorrência dos fenômenos de aglomeração, não apenas a taxas maiores, mas também resultam em ligações mais fortes e mais difíceis de romper. Isto indica que mudanças nas condições termodinâmicas na superfície cristalina aumentam a probabilidade e a força de fixação das partículas em colisão. Tanto a aglomeração quanto a agregação de cristais demonstram forte dependência da taxa de crescimento cristalino e, portanto, dependência da supersaturação. A velocidade de agitação também exerce influência, tanto na formação dos aglomerados quanto na ruptura destes. Quanto maior a agitação, maior é a turbulência e, por conseguinte, maior a quebra dos aglomerados (Woâjcik e Jones, 1997; 1998; Brunsteiner *et al.*, 2005). Em contrapartida, se não houver agitação não há encontro entre as partículas e, portanto, não há aglomeração.

3.2.4. Semeadura

Um dos paradoxos em cristalização é que as condições ideais de uma solução para a nucleação dos cristais não são as mesmas para proporcionar o seu crescimento posterior. Isto porque é provável que ocorra a nucleação espontânea quando os níveis de supersaturação são elevados, enquanto que o crescimento lento e ordenado de cristais grandes é favorecido por níveis mais baixos de supersaturação. Portanto, deve-se, de alguma forma, desacoplar a nucleação do crescimento (Bergfors, 2003).

A semeadura é um método utilizado para prevenir a nucleação primária em processos de cristalização. Em uma solução levemente supersaturada, dentro da zona metaestável - na qual não ocorre nucleação primária - cristais são adicionados de forma que eles possam crescer. Neste caso, supersaturação do sistema é utilizada somente para aumentar o tamanho destas sementes e, devido ao tamanho e à quantidade de sementes adicionadas, o tamanho do

produto final pode ser controlado - se a aglomeração e a nucleação secundária puderem ser prevenidas. (Kubota *et al.*, 2002; Zhang e Grant, 2005).

A qualidade das sementes depende da morfologia e hábito dos cristais usados como sementes e de como as sementes são adicionadas. A distribuição de tamanhos dos cristais final depende da natureza das sementes introduzidas no sistema. As sementes para o processo de cristalização devem ser cristais não aglomerados com distribuição de tamanhos de partículas estreita e hábito consistente. Para separação das sementes em faixas de tamanho de interesse são usualmente utilizadas peneiras a seco. Contudo, as sementes obtidas neste processo geralmente apresentam-se danificadas, com quinas quebradas e muitos finos aderidos à sua superfície. A presença de finos nas sementes e cristais com superfícies irregulares podem ser removidos através da suspensão das sementes em solução ligeiramente subsaturada e adicionando-as ao cristalizador em suspensão, ao invés de secas. Assim, aumenta-se o controle sobre a qualidade final do produto (Holan *et al.*, 2015; Horst *et al.*, 2015).

Um procedimento para a cura de sementes foi descrito por Kalbasenka *et al.* (2007), em experimentos com sulfato de amônio, e consiste na suspensão das sementes peneiradas em uma solução saturada durante um intervalo de tempo pré-definido. Para que não ocorram novos danos às sementes, após o tempo estabelecido, os mesmos autores adicionam a lama formada pelas sementes e parte da solução ao cristalizador.

A massa total de sementes a ser adicionada (m_{seed}) e o tamanho final da partícula de semente (L_{seed}) podem ser calculadas assumindo que não ocorre nucleação primária e secundária; que a taxa de crescimento independe do tamanho do cristal e é a mesma para todos os cristais (não há dispersão da taxa de crescimento); e que as sementes todas tem o mesmo tamanho. Dessa forma, considera-se que a cristalização ocorre apenas com o crescimento das sementes. Para N sementes de tamanho L_{seed} adicionados ao início da batelada, a massa de sementes é dada por:

$$m_{seed} = Nk_v \rho L_{seed}^3 \quad (5)$$

onde k_v e ρ são, respectivamente, o fator de forma do volume da semente e a densidade.

As sementes crescem a um tamanho final comum especificado, L_{prod} . O número de partículas N é constante durante todo o processo em batelada, porque não ocorre nucleação, então a massa de sólidos formados (Δm) em um processo descontínuo é dada pela equação:

$$\Delta m = Nk_v \rho (L_{prod}^3 - L_{seed}^3) \quad (6)$$

Combinando as Equações (5) e (6) e rearranjando, pode-se calcular o tamanho final das partículas:

$$L_{prod} = \sqrt[3]{L_{seed}^3 + \frac{\Delta m}{Nk_v \rho}} \quad (7)$$

A quantidade de sementes a ser utilizada num processo de cristalização é comumente definida a partir da razão entre a massa de sementes utilizada (m_{seed}) e a massa de sólidos (Δm) a ser formada na batelada. Esta quantidade é denominada carga de sementes (C_s – $g_{sementes} \cdot g_{sal_formado}^{-1}$):

$$C_s = \frac{m_{seed}}{\Delta m} \quad (8)$$

Entretanto, o valor da carga de semente não é livre. Cargas de semente muito pequenas promovem áreas superficiais muito baixas para crescimento. Isto levaria a uma supersaturação muito elevada e, conseqüentemente, ocorrência de nucleação. Por outro lado, cargas muito elevadas, também não são indicadas visto que uma grande parte do volume do cristalizador seria necessária para acomodar todas as sementes.

Em alguns casos, o uso de uma carga de sementes adequada pode suprimir praticamente toda a nucleação, o que leva a uma distribuição de tamanhos de partículas unimodal. Diversos estudos definem como carga crítica de semeadura, a massa de sementes a ser adicionada no sistema para inibir completamente a nucleação e propuseram correlações empíricas para a carga crítica (Jagadesh *et al.*, 1996; Doki *et al.*, 1999; Kubota *et al.*, 2002).

Uma correlação para a carga crítica, proposta por Doki *et al.* (1999), está mostrada na Equação 9.

$$C_s^* = 2.17 \times 10^{-6} L_{seed}^2 \quad (9)$$

sendo L_{seed} em microns. Esta correlação foi validada para poucos compostos, devendo ser confirmada experimentalmente para o sistema em pauta.

3.2.5. Cristalização evaporativa em batelada

Cristalizadores em batelada são amplamente utilizados em indústrias químicas e farmacêuticas. São processos flexíveis, facilmente implementados e mantidos, além de produzir cristais relativamente grandes e com distribuição de tamanhos de partículas estreita, se bem operados. Geralmente requerem menos investimento do que processos contínuos. Enquanto processos contínuos são, comumente, desenhados para operações específicas, plantas em batelada podem ser usadas para multitarefas, o mesmo vaso servindo como reator, cristizador e misturador. Para capacidades menores que 500 kg.h^{-1} , cristalizadores em batelada são, em geral, mais vantajosos economicamente (Garside e Davey, 2001; Wey e Karpinski, 2002).

Em geral, sistemas difíceis de operar de modo contínuo, podem convenientemente ser investigados em batelada com relativamente pouco tempo de desenvolvimento e investimento. Este modo de operação também permite a análise de diversos tipos de variáveis em pouco tempo (Wey e Karpinski, 2002).

Diversos métodos podem ser empregados para promover supersaturação em cristalizadores batelada. Os mais comuns quando se trata de materiais inorgânicos são resfriamento e evaporação (Garside e Davey, 2001). Em cristalizadores evaporativos, a solução é agitada e aquecida por uma fonte externa de calor. A evaporação do solvente mantém a supersaturação da solução, condição necessária para formação e crescimento de cristais. O solvente evaporado passa por um condensador acoplado na saída do cristizador e pode ser coletado separadamente. Neste tipo de processo, a área de superfície disponível para a evaporação é limitada, o que também limita a taxa de geração de supersaturação. Ainda, este processo consome uma grande quantidade de energia, já que o calor de vaporização deve ser fornecido (Horst *et al.*, 2015).

Todos os processos de cristalização em batelada acontecem em condições não estacionárias, ou seja, durante a batelada, as condições do sistema mudam para que a supersaturação necessária à cristalização possa ser mantida. O êxito da operação depende dos parâmetros de operação, tais como o tempo da batelada, a taxa de supersaturação, a possibilidade de adição de sementes e o tipo e grau de agitação (Garside e Davey, 2001).

A massa de cristais produzida e a carga térmica necessária podem ser obtidas através de balanços de massa e energia propostos por Giulietti *et al.* (2001) para cristalizadores evaporativos isotérmicos, segundo as Equações 10 e 11.

$$m_{crys} = m_{feed} \cdot \frac{w_{feed} - w_{out}}{w_{feed} + 1} + m_{vap} w_{out} \quad (10)$$

$$Q = m_{vap} (h_{vap} - h_{crys} w_{out}) - m_{feed} \left[h_{cryst} \frac{w_{feed} - w_{out}}{w_{feed} + 1} + C_{p,feed} (T_{feed} - T_{out}) \right] \quad (11)$$

Onde m_{crys} , m_{feed} e m_{vap} são respectivamente a massa de cristal formado, a massa de solução mãe alimentada ao sistema e a massa de vapor gerado (massa evaporada); w_{feed} e w_{out} são as frações mássicas de sal na alimentação e na saída do cristalizador; Q é o calor necessário para a cristalização; h_{vap} e h_{crys} são os calores de evaporação e de cristalização; $C_{p,feed}$ é o calor específico à pressão constante da solução mãe; e, T_{feed} e T_{out} , são as temperaturas da alimentação e da saída do cristalizador.

3.3. Cristalização em sistemas multicomponente contendo NaCl e KCl

Vários fatores podem interferir no processo de cristalização: temperatura, supersaturação, agitação e presença de impurezas. Mesmo traços de impurezas presentes na solução podem influenciar a nucleação, crescimento, forma, tamanho e pureza dos cristais produzidos, por afetarem a solubilidade do macrocomponente (Nyvlt e Ulrich, 1995). Em sistemas ternários, um dos componentes pode ser considerado como impureza, embora nem sempre este exista em quantidades minoritárias.

Fenômenos diferentes ocorrem conforme as impurezas estejam dissolvidas ou na forma sólida. No primeiro caso, esta pode provocar alterações na solubilidade e na formação do cristal do outro componente (tamanho, forma, pureza). No caso de impurezas sólidas, frequentemente um cristal se forma na sua superfície, seja ela um outro sal - formando sais mistos – seja um outro composto qualquer. Quando há mais de um componente em solução, tanto sob a forma sólida quanto dissolvida, numa solução supersaturada em relação aos

diversos componentes, pode ocorrer o fenômeno de cristalização simultânea, através do qual dois ou mais compostos cristalizam concomitantemente a partir de uma mesma solução.

Akl et al. (1991) estudaram o efeito de impurezas dissolvidas sobre a cinética de cristalização do cloreto de potássio (KCl). Para tal, foram adicionados à solução saturada de KCl, cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de sódio (NaCl). De acordo com os autores, a taxa de crescimento cristalino mostrou uma relação exponencial inversa com a concentração das impurezas em solução. Os autores explicaram este fenômeno pela adsorção da impureza na superfície do cristal, relacionado mais fortemente à presença de MgCl_2 . Ainda, devido à inibição do crescimento pela adsorção da impureza, o nível de supersaturação de KCl no sistema é elevado, provocando aumentos na taxa de nucleação primária de KCl.

König (1987) também verificou a redução da taxa de crescimento de KCl para aumentos na concentração NaCl dissolvido na solução, além de redução na solubilidade de KCl. Segundo o autor, o efeito de diminuição do crescimento é resultado da alteração da força motriz e / ou de fenômenos cinéticos causados pelo NaCl.

Para explicar a incorporação de impurezas dissolvidas, o modelo de aprisionamento superficial proposto por Watson (2004) é provavelmente o mais aceito (Prieto *et al.*, 2013). De acordo com Watson (2004), durante o crescimento do cristal, íons estranhos adsorvem na superfície do cristal, podendo ser aprisionados e incorporados ao volume do cristal. Quanto maior a taxa de crescimento, mais rapidamente a camada superficial pode ocluir a espécie dentro do cristal. A concentração de um elemento estranho em um cristal é determinada pela concentração deste elemento na região próxima à superfície do cristal (que pode ser diferente da concentração no seio da solução) e pela relação entre a taxa de crescimento e a mobilidade destes íons na região próxima à superfície por difusão.

Segundo Prieto *et al.* (2013), o modelo de Watson é o elo entre a adsorção de impurezas e a cocrystalização/coprecipitação, já que íons de compostos diferentes ao do cristal em formação tendem a ser incorporados na superfície de um cristal por adsorção. Estes íons se ligam a cada face do cristal em proporções diferentes, dando origem a subsectores de crescimento com composições diferentes durante o processo de crescimento molecular e formas alteradas, já que os íons envolvidos (simpático e estranho) nem sempre apresentam tamanhos similares.

De acordo com Nyvlt e Ulrich (1995), a presença de não homogeneidades nas superfícies cristalinas é importante no processo de crescimento e de incorporação de impurezas dissolvidas. Segundo os autores, existem três tipos de superfície de um cristal, conforme sua orientação cristalográfica: superfícies lisas, degraus e quinas. Destas, as quinas representam a região mais provável de incorporação de solutos, pois está associada à maior energia de ligação relacionada à integração, enquanto a face lisa está associada à menor. No entanto, de acordo com a sua natureza, os aditivos podem adsorver em diferentes sítios do cristal e afetar a energia interfacial relativa ou bloquear centros de crescimento, promovendo a diminuição ou mesmo a interrupção do crescimento.

Com relação à presença de impurezas sólidas, em estudos com o sistema ternário KCl-NaCl-H₂O, foi observada a ocorrência de nucleação espontânea de cristais de KCl na superfície de cristais de NaCl em dissolução, apesar da solução ser insaturada em relação a ambos os sais (Matsuoka *et al.*, 2002). O fenômeno foi compreendido como sendo controlado pelas condições locais da solução-mãe adjacente à superfície de NaCl sofrendo dissolução, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 Criação da supersaturação local de KCl na superfície em dissolução de cristais de NaCl imersos em solução aquosa com composição "A" - subsaturada em ambos sais.

Fonte: Adaptada de Matsuoka et al. (2002).

Em sistemas ternários ou multicomponentes, a presença de uma fase cristalina pode criar concentrações locais que podem ser previstas pelo equilíbrio de fases e pelas cinéticas de dissolução e crescimento de cristais. Quando cristais de NaCl são adicionados a uma solução com concentração 'A' insaturada nos dois sais, estes dissolvem. O cristal sólido apresenta fração molar igual a 1. Ao dissolver, a solução vizinha à superfície do cristal fica saturada com respeito ao cloreto de sódio. A concentração de saturação da solução ao redor da partícula em dissolução (B) pode ser obtida ligando-se a concentração da solução mãe à condição da partícula sólida (fração molar igual a um) no diagrama de fases, sobre a extensão da linha de saturação de NaCl. Ao encontrar a concentração 'B', verifica-se uma supersaturação local com respeito ao KCl, suficiente para induzir sua nucleação. Contudo, a nucleação de KCl só ocorre a partir de uma concentração crítica, necessária para que as condições locais se distanciem o bastante do equilíbrio no ponto eutônico (Matsuoka *et al.*, 2002).

O ponto eutônico refere-se à composição de um sistema multicomponente, no qual dois ou mais solutos encontram-se saturados. O potencial químico do solvente diminui ao longo das duas curvas de solubilidade que se cruzam no ponto eutônico, atingindo assim um valor mínimo nesse ponto. Assim, propriedades coligativas (que dependem da atividade do solvente) atingem um valor mínimo no ponto eutônico. Por exemplo, se os solutos são não voláteis e o solvente é volátil, a pressão de vapor atinge um valor mínimo (Gamsjäger *et al.*, 2008).

Na cristalização simultânea/coprecipitação, o crescimento dos cristais é mais bem descrito como um fenômeno de crescimento epitaxial, afetado por fatores tais como a tensão elástica gerada na interface entre o cristal do substrato e da nova fase sólida. Esta tensão depende da correspondência entre os retículos cristalinos dos dois materiais, da coerência das interfaces, da espessura epitaxial, e do relaxamento gerado (Shtukenberg *et al.*, 2005). Este é um tipo de crescimento induzido por nucleação heterogênea de uma nova fase sobre a superfície do substrato. Este caso específico de nucleação heterogênea é também chamado de nucleação epitaxial, onde valores próximos de retículos cristalinos entre dois sólidos resultam no crescimento orientado da segunda fase. Ou seja, quando o substrato e a nova fase são compostos constituídos pelas mesmas moléculas (polimorfos ou pseudopolimorfos), ocorre a nucleação epitaxial. É comum o processo respeitar a regra de estágios de Ostwald, porém, a nucleação neste caso pode ser considerada bidimensional e não tridimensional. Isto diminui a

barreira energética e, portanto, facilita a nucleação. Neste caso o substrato representa uma fase metaestável e a nova fase uma fase estável, ou pelo menos mais estável que a anterior. No equilíbrio, todo o substrato se dissolve, restando apenas a fase estável. Este tipo de crescimento pode acontecer em duas faixas de supersaturação: baixa, próxima ao equilíbrio e alta. No primeiro caso, os cristais da fase metaestável crescem de forma espiral e nenhuma nucleação é esperada. Já no caso de supersaturação elevada, ocorre a geração de núcleos originando cristais sem organização de crescimento bem definida (Croker e Hodnett, 2010; Niekawa e Kitamura, 2013).

Segundo Takiyama et al. (2007), embora os parâmetros do retículo cristalino dos cristais de NaCl e KCl sejam substancialmente diferentes, de modo que uma superposição da estrutura entre as duas fases cristalinas dificilmente é esperada, a deposição de cristais de KCl na superfície do NaCl, no fenômeno de cocrystalização, pode ser observada durante a dissolução ou crescimento de NaCl em presença de KCl, o que implica na existência de uma interface contínua que pode ser observada entre os dois cristais (Figura 8). Através de microscopia de força atômica (Figura 8-C), estes autores verificaram a existência de um sulco nesta interface, o qual foi ampliado quando os cristais foram submetidos a presença de ar úmido. Este aumento no sulco evidencia uma tendência à separação dos cristais. Assim, de acordo com regra de estágios de Ostwald, o KCl formado na superfície do NaCl seria pouco estável, passando por transições, i.e., aumentando o sulco (separação entre as duas fases sólidas) em direção ao equilíbrio, onde as duas partículas estariam separadas.

Figura 8 Imagens dos estudos de Takiyama et al. (2007) com cristais combinados: A) Interface contínua entre cristal de NaCl em dissolução e depósito de KCl; B) Ilustração explicativa da imagem anterior; e C) Topografia da imagem verificada por Microscopia de Força atômica na interface entre os cristais.

Em estudos com o sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização por resfriamento com sementes de ambos os sais, os pesquisadores observaram que em soluções eutônicas, o hábito

cristalino do KCl e a topografia da superfície das duas fases pode variar com o tempo, resultando na formação de faces octaédricas nas sementes cúbicas ou lacunas nos locais onde estas faces deveriam estar, como resultado de uma dissolução ao longo da direção [111]. Ainda, foi observado que a textura da superfície dos cristais de KCl tem sua rugosidade ressaltada com o aumento do sub-resfriamento ou quando o cristal é mantido na solução sob uma taxa constante de resfriamento. Por outro lado, a textura da superfície dos cristais de NaCl é alisada com reforço do sub-resfriamento. Ambas as combinações de excrescência dos cristais (KCl em NaCl e NaCl em KCl) podem acontecer e criar uma textura epitaxial. As excrescências do componente diferente do cristal substrato ficam, geralmente, distribuídas irregularmente na periferia da face destes cristais. Esta distribuição, no entanto, torna-se mais regular com graus de resfriamento mais altos. A superfície da semente é caracterizada por relativa uniformidade da distribuição dos núcleos do outro composto, o que em última instância pode cobrir toda a superfície da semente. Simultaneamente, cristais cúbicos em crescimento podem aderir a um substrato com as suas arestas e vértices, formando "texturas verticais" (Glikin, 2009; Glikin *et al.*, 2011).

Peculiaridades morfológicas nos cristais de KCl e NaCl foram observadas em ensaios sem agitação, como a nucleação e crescimento subsequente de cristais de composição diferente diretamente na superfície da semente, indicam uma limitação devido à difusão no processo de cristalização. Isto significa que a camada de difusão em torno do cristal pode ser considerada como uma área relativamente isolada do resto da solução, e que as variações de concentração na solução causada pelo crescimento ou dissolução dos cristais podem ser atribuídas principalmente à influência da camada de difusão (Glikin, 2009). É importante notar também que a presença de uma superfície favorável ao crescimento reduz a energia necessária para que ocorra a nucleação, facilitando a nucleação do segundo composto (Croker e Hodnett, 2010).

Uma rota de cristalização foi proposta por Glikin (2009) (adaptada na Figura 9) para explicar estes fenômenos em seus experimentos com soluções de KCl e NaCl cristalizando sob resfriamento, desde o ponto eutônico a 40 °C até o eutônico a 38 °C. Supondo uma semente de NaCl isolada no seio da solução, no começo, a semente começa a crescer, o que conduz o sistema à depleção do cloreto de sódio em solução, que é mostrado pelo segmento de trajetória (linha preta espessa contínua) que é aproximadamente paralelo ao eixo das ordenadas. Quanto mais a trajetória se aproxima do segmento E₃₈-b* (linha cinza pontilhada),

maior é o abrandamento do crescimento da semente. Devido ao resfriamento, o KCl acumulado na camada de difusão atinge o seu estado instável e começa a cristalizar sobre a semente. Como resultado, a trajetória se curva, retardando o crescimento NaCl. Em seguida, o processo segue ao longo desta linha em direção a ponto E_{38} . Este processo corresponde à etapa de dissolução de NaCl e crescimento de KCl. Como a concentração de NaCl na solução é limitada, o sistema atinge o nível de concentração de NaCl inicial e, em seguida, vai para a isoterma de 38 °C, numa trajetória aproximadamente paralela ao eixo de abscissas.

Figura 9 Ilustração da rota de cristalização proposta por Glikin (2009) para explicar o comportamento físico-químico de cristais em soluções ternárias KCl-NaCl-H₂O próximas ao ponto eutônico sob abaixamento de temperatura, onde E representa os pontos eutônicos para 38 e 40 °C; linhas sólidas representam as isotermas em cada temperatura sendo KCl (a) e NaCl (b); linhas pontilhadas representam a continuação das isotermas em direção à região metaestável para cada temperatura sendo KCl (a*) e NaCl (b*); e a seta representa a trajetória das composições em solução durante a cristalização.

O mesmo autor também observou variações nas taxas de crescimento de KCl e NaCl em sistemas ternários próximos ao ponto eutônico - comparando estas taxas com as dos mesmos sais em soluções binárias. Para supersaturações mais baixas ($\Delta T=1$ °C), houve um aumento da taxa de crescimento de KCl em solução, enquanto NaCl mostrou decréscimo do crescimento; já para supersaturações mais altas ($\Delta T=2$ °C), o KCl mostrou taxas de crescimento bem próximas do seu crescimento em soluções binárias, mas o NaCl apresentou

taxas substancialmente menores. Em diversos estágios do mesmo experimento, o NaCl apresentou taxas de crescimento negativas, ou seja, mostrou dissolução das sementes, mesmo estando sob as mesmas condições de sub-resfriamento que estava durante o estágio de crescimento. Ainda segundo Glikin (2009), o fenômeno mais peculiar que ocorre devido à cocrystalização na vizinhança da região eutônica é a instabilidade dos processos de crescimento, que podem ser invertidos para a dissolução mesmo em condições constantes de concentração dos componentes, temperatura, e subresfriamento. Este fenômeno é o resultado das interações entre as fases de cristais de diferentes componentes mediadas por mudanças na composição da solução na camada difusiva e de uma relação causa-efeito entre o crescimento e a dissolução das fases, ou seja, os fenômenos de crescimento simultâneo de cristais seguem a cinética de processos metassomáticos.

De acordo com Glikin *et al.* (2011), em soluções multicomponentes e com presença de soluções sólidas, fenômenos de dissolução e crescimento simultâneos dos cristais ocorrem em pontos alternados da superfície cristalina e estão quantitativamente relacionados. Este fenômeno é denominado de reação de troca ou permuta. Estes autores também se baseiam no princípio de que a dissolução de um cristal de um componente, ou parte deste, promove a supersaturação e consequente cristalização do outro componente presente na solução. Neste processo, o componente cristalizado substitui o componente que se dissolveu dentro da série isomórfica da camada de crescimento, determinando a alteração de composição do cristal. Contudo, a monocristalinidade seria preservada ao final, visto o crescimento do produto sobre um substrato contendo o mesmo formato de retículo cristalino e composição similar.

A reação de permuta é o mecanismo básico para a regulação de uma composição de cristal misto. A interpretação dos fenômenos envolvidos nas reações de troca pode ser realizada através de diagramas de concentração modificados ou diagramas *Schreinemakers*. Estes proporcionam uma representação visual da influência mútua dos sais presentes em uma solução.

A Figura 10 mostra, esquematicamente, a relação quantitativa durante a reação de troca entre componentes A e B, proposta por Glikin *et al.* (2011) em um diagrama de concentração. Neste caso, o cristal em dissolução numa solução inicialmente com composição F_1 é composto por A e o cristal em cristalização é B. A trajetória com as setas representa as isotermas de solubilidade dos componentes A e B; os F_i representam as composições dos diversos estados pelos quais passa o sistema; E, é o ponto eutônico; e os sinais '+' e '-'

representam, respectivamente, as quantidades dos componentes cristalizados e dissolvidos. A dissolução do cristal A proporciona a cristalização do cristal B em proporções definidas pelo diagrama e pode seguir até completa substituição de um cristal pelo outro.

Figura 10 Diagrama de concentração esquemático para os principais tipos de sistemas físico-químicos contendo componentes A e B que participam em reação de permuta.

Ainda segundo Glikin, Kryuchkova e Franke (2011), uma substituição é caracterizada por fenômenos cinéticos incomuns, mesmo que ocorra como um processo único ou em combinação com o crescimento molecular. Dentre os fenômenos incomuns, pode-se citar como exemplos a implantação de inclusões líquidas e sólidas num corpo sólido cristalino e o supercrescimento de uma superfície do cristal com excrescências autoepitaxiais.

Contudo, é interessante notar que, junto com a cristalização simultânea, existe uma potencial formação de componentes puros, ou seja, cristais isolados de cada material, junto com (ou ao invés de) partículas policristalinas. Dessa forma, a construção de um diagrama de fases preciso para o sistema ternário em questão e a correta seleção de políticas de semeadura e outros parâmetros de processo é crucial para os estudos de cristalização simultânea (Holañ *et al.*, 2015).

3.4. Terminologia: cocrystalização e cristalização simultânea

O significado do termo cocrystal (ou co-cristal) é assunto de controversa discussão entre pesquisadores. Diversos autores divergem sobre o tema e propõem definições. De

acordo com Bond (2007), o termo cocrystal é falho enquanto descritor científico, já que para tal, o termo deveria se apresentar de maneira clara e consistente. Para Desiraju (2003), o termo é cientificamente suspeito, já que não há consenso quanto à sua definição e, portanto, não deveria mais ser utilizado. Para Dunitz (2003), embora o termo não seja perfeito, deve-se levar em consideração de que já está de certa forma, estabelecido e, portanto deve ser mais bem definido.

Desiraju (2003) acredita na visão literal de que um cocrystal deve denotar um cristal junto com outro cristal, de modo que o cocrystal deve se referir adequadamente a um "cristal múltiplo" em que cada componente retém algum grau de sua identidade cristalina individual. Já Dunitz (2003) sugere que a união se refere aos componentes moleculares, de modo que o 'cocrystal' engloba compostos e complexos moleculares, solvatos, compostos de inclusão e possivelmente alguns outros tipos de cristais multicomponentes. Para Desiraju (2003), a definição de Dunitz (2003) apenas denota um complexo molecular, e não um cocrystal. Seguindo a visão de Dunitz (2003), Stahly (Stahly, 2007; 2009) também sugere que cocristsais podem ser definidos como estruturas cristalinas com propriedades únicas feitas por dois ou mais componentes (átomos, íons ou moléculas). Esta definição, é endossada e incrementada por Horst *et al.* (2009) com a condição de que os componentes que formam os cocristsais sejam sólidos à temperatura ambiente em suas formas puras.

De acordo com a FDA, cocristsais consistem em sólidos cristalinos compostos por duas ou mais moléculas no mesmo retículo cristalino, sendo esta a definição mais aceita entre os pesquisadores da área farmacêutica (Aitipamula *et al.*, 2012; Sanjay *et al.*, 2014). Esta definição é comumente aplicada para ingredientes farmacêuticos ativos (API – *active pharmaceutical ingredients*) e coformadores.

Conforme Sun (2013), cocristsais apresentam uma estrutura cristalina constituída por múltiplos componentes numa relação estequiométrica, entre os quais um ou mais componentes são compostos neutros. De acordo com este autor, os compostos constituintes (iônicos ou neutros) são designados coformadores, o que é derivado do termo inicial 'formador de cocrystal'. Esta última posição está de acordo com Lewis *et al.* (2015), para os quais cocristsais são sólidos formados a partir de moléculas que formam sólidos à temperatura ambiente e com uma única fase cristalina composta por dois ou mais compostos moleculares ou iônicos, na maioria das vezes em proporções estequiométricas.

Grothe *et al.* (2016) afirma que as diversas tentativas existentes de classificar cristais multicomponentes sofrem de ambiguidade, o que tem levado a definições inconsistentes. Estes autores propõem um sistema de classificação para todos os tipos de cristais multicomponentes, composto de três classes principais: solvatos reais, cocristais reais e sais reais. Estas três se interceptam e geram, no total, sete subclasses, que incluem cocristais de solvatos, sais de solvatos, sais cocristais e cocrystal sal solvato. Este esquema de classificação está mostrado na Figura 11. Contudo, além de abrangente, a classificação proposta por estes autores concorda com diversas definições anteriormente citadas, já que parte do princípio de que cristais multicomponente são cristais contendo dois ou mais diferentes resíduos (diferentes estruturas 2D, diferentes elementos ou quiralidade) em seu retículo cristalino.

Figura 11 Esquema de classificação proposto por Grothe et al. (2016).

A cronologia das definições apresentadas mostra uma tendência a um consenso nas definições. Embora não haja unanimidade, as definições mais aceitas consideram cocristais como partículas monocristalinas cujos componentes são moléculas, íons ou outras entidades na escala molecular. No caso de uma partícula contendo dois ou mais domínios cristalinos, sejam do mesmo composto ou de compostos distintos, é mais adequado utilizar o termo “partícula policristalina”.

A falta de consenso sobre cocristais ecoa também no termo cocrystalização (sem hífen, segundo a nova regra ortográfica). Embora o prefixo ‘co-’, indique companhia,

concomitância e simultaneidade, dando à palavra cocristalização o sentido de ‘cristalização simultânea’, esta é mais difundida quando relacionada à formação de cocristais. Chamamos, portanto, cristalização simultânea ao processo que ocorre a partir de uma solução supersaturada em relação aos dois compostos. Tal processo pode originar partículas monocristalinas de cada composto sólido, partículas policristalinas de cada composto e partículas policristalinas contendo cristais de ambos os compostos presentes na solução.

Nesta pesquisa, não se espera a formação de solução sólida entre os sais utilizados de NaCl e KCl – embora ela ocorra em condições de pressão e temperatura elevadas. Assim, o termo cocristal não é aplicável. Por outro lado, espera-se aqui a formação de partículas contendo mais de um cristal, que podem ou não ter composições diferentes, que serão tratadas por partículas policristalinas. Ao processo de formação de tais partículas chamaremos “cristalização simultânea”.

3.5. Cristalização assistida por destilação com membranas

A destilação por membrana (MD), normalmente usada para concentrar soluções é um conceito inovador em processos de cristalização. Nos últimos anos esta tem atraído atenção quando acoplada a uma operação de cristalização, mais comumente direcionada para aplicações de tratamento de água, visando a dessalinização e descarte zero de líquido (Tong e Elimelech, 2016).

No processo de cristalização assistida por destilação com membranas, vapor de água atravessa do lado da alimentação para o lado do permeado através de poros preenchidos com ar. Aquecimento é aplicado no lado da alimentação para promover uma diferença de pressão de vapor da água em relação ao lado do permeado, levando a uma força motriz para o transporte transmembrana do vapor. O vapor é coletado no outro lado da membrana, que pode conter uma solução aquosa (destilação de membrana de contato direto – DCMD – ou destilação de membrana osmótica – OMD), ar / gás inerte (destilação de membrana de lacuna de ar – AGMD – ou destilação de membrana de gás de arraste – SGMD) ou vácuo (destilação por membrana a vácuo – VMD). A semelhança dessas quatro configurações é o contato direto no lado da alimentação com a membrana. As diferenças estão no método pelo qual o vapor de água é recuperado no lado do permeado. No DCMD, o vapor condensa no interior da

membrana, no AGMD, um espaço de ar é introduzido para condensar o vapor, no VMD, o vácuo é mantido para remover o vapor e no SGMD, um gás inerte é usado para varrer o vapor. Se a etapa de concentração continuar até concentrações muito altas, a saturação pode ser alcançada e a cristalização do soluto ocorre (Gryta, 2005; Drioli, 2018; Ruiz Salmón e Luis, 2018).

Neste processo são importantes as características da membrana, já que estas exercem influência direta na transferência de calor e massa através da membrana. A quantidade de solvente que pode ser removida pelo uso de um módulo de membrana é dependente do fluxo da membrana, enquanto a força motriz para o fluxo de membrana é a diferença de pressão de vapor induzida pela temperatura.

A membrana utilizada na aplicação do MD deve ser hidrofóbica e microporosa. Essas membranas são geralmente feitas de politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP) ou fluoreto de polivinilideno (PVDF). As seguintes características da membrana são desejadas: baixa resistência à transferência de massa através da membrana; baixa condutividade térmica para evitar perda de calor através da membrana; boa estabilidade térmica em temperaturas extremas, se a aplicação exigir; e alta resistência a produtos químicos, como ácidos e bases, se a aplicação exigir (Alkhudhiri *et al.*, 2012).

Embora integrar um módulo de membrana em uma configuração de cristalização seja conceito promissor, o processo tem suas limitações (M. *et al.*, 2002). A redução da força motriz através da membrana pode ser experimentada devido a um gradiente térmico nas camadas de fluido, num fenômeno chamado de polarização por temperatura. Diferenças de concentração ao longo da membrana também podem ocorrer devido a um gradiente de concentração sobre as camadas de fluido. Este fenômeno é chamado polarização por concentração. Ambas polarizações podem ser mensuradas através de seus respectivos coeficientes – TPC, Coeficiente de polarização por temperatura; e CPC, Coeficiente de Polarização por Concentração – conforme as equações 12 e 13:

$$TPC = \theta = \frac{(T'_f - T'_a)}{(T_f - T_a)} \quad (12)$$

$$CPC = \phi = c_m / c_f \quad (13)$$

onde T'_f e T'_a indicam a temperatura da solução de alimentação e a temperatura do ar na superfície da membrana (interface de troca térmica), enquanto T_f e T_a indicam as mesmas temperaturas no seio da respectiva corrente. c_m e c_f indicam a concentração da solução de alimentação na superfície da membrana e no seio do líquido. Valores destes coeficientes próximos à unidade indicam nenhuma resistência imposta pelas camadas-limite, enquanto que valores próximos de zero são indicativos de resistência excessiva.

Deve-se ressaltar que, nos processos de cristalização assistida por membranas, o fenômeno de geração de supersaturação é desvinculado do processo de cristalização principal, uma vez que o módulo de membrana opera como um vaso fisicamente separado do cristizador. Isso requer uma sincronização entre a separação da membrana e o processo de cristalização, a fim de projetar um processo de separação intensificado onde a supersaturação necessária seja diretamente fornecida e os riscos de incrustação de membrana e efeitos de polarização sejam minimizados (Kramer *et al.*, 2017).

Para processos de cristalização industrial, foi demonstrado que o uso de um contator de membrana pode levar a um melhor desempenho do cristizador no que diz respeito a um rendimento prolongado - limitado apenas pelas impurezas no sistema - e a incorporação de recursos adicionais para o processo de cristalização, como maior flexibilidade, maior sustentabilidade e melhor controle. Essas melhorias estão de acordo com os princípios de intensificação de processos a serem aplicados nos domínios de energia, sinergia e tempo (Drioli *et al.*, 2012; Kramer *et al.*, 2017).

Portanto, diversas são as vantagens relacionada a cristalização assistida por destilação com membranas em relação à cristalização evaporativa convencional. No que diz respeito à energia, enquanto os evaporadores convencionais usam uma ampla gama de altas temperaturas para evaporar o teor de água das soluções, na maioria dos processos de destilação de membrana, as temperaturas utilizadas para a evaporação do solvente são mais baixas – em torno de 40 a 50 °C. Portanto, a cristalização via destilação por membrana pode ainda ser adaptada a diferentes cenários em relação à disponibilidade de energia. Fontes de energia de baixa entalpia (solar, geotérmica) e calor residual podem ser usados (Drioli *et al.*, 2015). Ainda, a evaporação num cristizador é limitada pela área disponível para evaporação – interface líquido-vapor - e pelo arraste de gotículas de líquido no condensador, enquanto a membrana representa área de superfície elevada e compacta para evaporação (Anisi *et al.*, 2017).

3.6. Caracterização dos cristais

A caracterização microestrutural de um material está intimamente relacionada com as propriedades do mesmo e envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. Muitas vezes, em cristalização, a verificação das características acima mencionadas está relacionada às propriedades dos materiais particulados durante seu uso como produtos, como em produtos alimentícios e fármacos. O controle de algumas destas características também está relacionado com parâmetros de processo para operações posteriores à cristalização, como filtração, secagem e embalagem (Lewis *et al.*, 2015).

3.6.1. Morfologia

3.6.1.1. Microscopia óptica

A quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e defeitos cristalinos podem ser estudadas com auxílio da microscopia óptica (MO). A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa.

Para amostras opacas, utiliza-se a luz refletida, como é o caso dos microscópios metalográficos. No caso de amostras translúcidas e/ou particuladas, como cristais, utiliza-se a luz transmitida.

3.6.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza sinais gerados pela interação entre um feixe de elétrons e o analito, proporcionando uma série de informações sobre os materiais. Por apresentar boa profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares. A visualização destes detalhes proporciona evidências sobre o processo de formação dos cristais.

Na MEV, um feixe de elétrons de 5-50 KeV varre a superfície da amostra, produzindo raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20 nm podem ser obtidos.

3.6.2. Composição química

3.6.2.1. Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS ou EDX)

O EDS ou EDX (*energy dispersive X-ray detector*) é um acessório importante na caracterização microscópica de materiais por MEV. Ele permite determinar a concentração de diversos elementos químicos na superfície de uma amostra em função da posição. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, seus átomos e íons são excitados e os elétrons mais externos e os íons constituintes são excitados, e mudam de nível energético. Ao retornarem para sua posição inicial, estes elétrons liberam a energia adquirida em comprimento de onda no espectro de raios-X.

Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura mede a energia associada a esse elétron e, visto que os elétrons de um de cada átomo possuem energias distintas, é possível determinar os elementos químicos presentes na amostra. Devido ao diâmetro reduzido do feixe de elétrons utilizado pelo MEV, a determinação da composição das amostras pode ser realizada em tamanhos menores que 5 μm .

3.6.2.2. Argentometria

O teor de ânions cloreto numa solução aquosa pode ser determinado por diversos métodos: gravimétricos, volumétricos, potenciométricos e colorimétricos. Os métodos volumétricos, como o método de Mohr e Volhard, são extensivamente utilizados em análise de cloretos, sendo o primeiro um método de determinação direta de cloretos e o segundo de determinação indireta. Dentre os métodos volumétricos diretos, a argentometria é uma técnica analítica quantitativa utilizada na determinação da concentração de íons cloreto, brometo e

iodeto em solução. Esta técnica envolve a titulação com formação de compostos pouco solúveis - precipitados.

No método de Mohr, os íons cloreto são titulados com solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3), utilizando-se cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. Duas reações são possíveis conforme as Equações 14 e 15, onde X representa um metal alcalino qualquer.

Contudo, a solubilidade do Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$) é aproximadamente seis vezes maior do que a do AgCl ($K_{ps} = 1,75 \times 10^{-10}$). É esta diferença de solubilidade que explica por que ocorre a precipitação do AgCl primeiro. Os íons prata reagem com os íons cloreto formando AgCl , sob a forma de um precipitado branco (Equação 12). Após o ponto de equivalência, o excesso de íons prata dá início à precipitação do cromato de prata e indica o ponto de viragem da titulação devido a sua coloração marrom-avermelhada (Equação 13).

3.6.3. Distribuição de tamanhos

3.6.3.1. Peneiramento

O peneiramento, também conhecido como tamisamento, tem como objetivo a separação de um material em duas ou mais frações, com partículas de tamanhos distintos. Esta operação é aplicável a partículas de diâmetros compreendidos entre 75 μm e 40 μm e pode ser usada para verificar a distribuição dos tamanhos das partículas em uma determinada amostra.

A análise granulométrica é realizada com peneiras padronizadas quanto à abertura das malhas e à espessura dos fios de que são feitas. Esta técnica de análise granulométrica consiste em passar o material através de uma série de peneiras com malhas progressivamente menores, cada uma das quais retém uma parte da amostra. Abaixo da última peneira é colocada uma panela que recolhe a fração mais fina, que atravessa todas as peneiras da série. Após o peneiramento, que pode ser realizado manualmente ou em agitadores de peneiras, as

quantidades retidas nas peneiras e na panela são pesadas. A fração de cada tamanho se calcula dividindo a massa pela massa total da amostra.

4. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA EM BATELADA COM SEMEADURA DE NaCl

4.1. Introdução

Neste capítulo é analisado o comportamento do sistema ternário NaCl-KCl-H₂O durante a cristalização evaporativa em batelada, utilizando semente de NaCl e diferentes taxas de evaporação. Uma rota de operação foi proposta, na qual a batelada se inicia com o sistema saturado em NaCl e subsaturado em KCl. As concentrações de sal foram obtidas através do modelo termodinâmico de Pitzer, conforme implantado no software livre PHREEQC. Os cristais produzidos foram analisados quanto à morfologia, tamanho de partículas e quanto à segregação dos sais por composição e tamanho.

O conteúdo deste capítulo está publicado no periódico *Crystal Growth and Design* sob o título “Simultaneous Crystallization of NaCl and KCl from Aqueous Solution: Elementary Phenomena and Product Characterization”:

- PENHA, F. M.; ZAGO, G. P.; NARIYOSHI, Y. N.; BERNARDO, A.; SECKLER, M. M. Simultaneous Crystallization of NaCl and KCl from Aqueous Solution: Elementary Phenomena and Product Characterization. *Crystal Growth & Design*, v. 18, n. 3, p. 1645-1656, 2018/03/07 2018. ISSN 1528-7483. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01603> >.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Equipamento

O aparato experimental utilizado para os estudos com o sistema KCl-NaCl-H₂O é composto por um vaso cilíndrico vertical encamisado de vidro (cristalizador), com capacidade de 0,5 L, provido de chicanas e agitação mecânica com hélices inclinadas acionadas por um motor elétrico (IKA - RW20 Digital). O controle de temperatura é realizado através de um banho termostatzado com circulação de óleo de silicone (Lauda, Eco RE 620) e controlada através de um termopar (tipo K) em contato direto com a solução/suspensão no interior do

reator. O reator é provido de tampa e conectado a um condensador externo para coleta do solvente evaporado durante a cristalização.

4.2.2. *Materiais*

Foram utilizados reagentes de grau analítico NaCl e KCl, cuja pureza é superior a 99 %, sendo Ca, Mg e K as principais impurezas do NaCl; e Na a principal impureza do KCl. Todos os ensaios foram realizados com água destilada.

Para a lavagem dos cristais após filtração foi utilizado álcool etílico absoluto (Pureza > 99,5 %).

4.2.3. *Métodos*

4.2.3.1. Diagrama de fases e condições experimentais

O diagrama de fases para o sistema ternário KCl-NaCl-H₂O foi derivado do modelo termodinâmico de Pitzer, conforme implementado no software livre PHREEQC (PHREEQC for Windows version 2.18.00). O diagrama de fases para 108 °C - temperatura de ebulição da solução mãe - é mostrado na Figura 12. As linhas tracejadas e completas representam a solubilidade de NaCl e KCl, respectivamente. Sistemas cujos estados termodinâmicos estão abaixo dessas linhas são soluções (límpida). Se a concentração de NaCl for suficientemente alta, mas a concentração de KCl for baixa, isto é, para estados acima da linha tracejada e à esquerda da linha completa, o NaCl sólido coexiste com a solução. Da mesma forma, KCl sólido em solução ocorre para concentrações elevadas de KCl e baixas NaCl, i.e. para concentrações à direita da linha completa e abaixo da linha tracejada. Finalmente, NaCl sólido, KCl sólido e solução coexistem para concentrações de NaCl e KCl suficientemente elevadas, i.e. acima de ambas as linhas. Nas regiões de duas fases, a composição da fase líquida é dada pelas linhas de solubilidade de NaCl ou KCl. Na região das três fases, a composição da solução é invariante e corresponde à chamada composição eutônica.

Os experimentos de cristalização evaporativa em bateladas foram planejados considerando o diagrama de fases da Figura 12. No início de cada ensaio uma solução foi saturada em NaCl e subsaturada em KCl (Início - Fig. 12) a 108 ° C. Esta estratégia permitiu a cristalização inicial do NaCl sozinho. À medida que a água foi removida, o estado da solução mudou ao longo da solubilidade do NaCl (linha tracejada) com o aumento da concentração de KCl e diminuição do conteúdo de NaCl. Após a remoção de 18% da água, a solução atingiu a condição eutônica (Ponto eutônico - Fig. 12). Depois disso, a evaporação prosseguiu até que 50% da água fosse removida. Neste período, NaCl e KCl cristalizaram simultaneamente, mas a composição da solução não muda. As concentrações reais da solução durante a cristalização diferem levemente das condições de equilíbrio mencionadas devido à supersaturação em relação a cada sal, mas as diferenças podem ser negligenciadas para esta análise, uma vez que os limites metaestáveis para estes sais são pequenos. As condições experimentais são mostradas na Tabela 1. Dois tamanhos de sementes, dois conteúdos de sementes e duas taxas de evaporação foram investigados. As quantidades absolutas de cada sal adicionadas nos ensaios podem ser vistas no Anexo A.

Figura 12 Curvas de solubilidade a 108 ° C. As legendas 'Início' (O) e 'Ponto eutônico' (Δ) mostram condições de operação propostas para o processo de cristalização simultânea e correspondem à concentração de KCl e NaCl de 0,338 e 0,279 kg / kg de H₂O no início, e de 0,444 e 0,263 kg / kgH₂O na condição eutônica.

Tabela 1 Parâmetros experimentais para os ensaios com o sistema KCl-NaCl-H₂O.

	Tamanho de Semente (μm)	Conteúdo de Semente (%) [*]	Taxa de Evaporação (min^{-1}) ^{**}
E ₀ / E ₉	-	-	0.005/0.003
E ₁ / E ₂	295	5 / 25	0.005
E ₃ / E ₄	196	5 / 25	0.005
E ₅ / E ₆	295	5 / 25	0.003
E ₇ / E ₈	196	5 / 25	0.003

^{*} %: $\text{kg}_{\text{semente}} \cdot \text{kg}_{\text{solução_inicial}}^{-1} \cdot 100$ | ^{**} min^{-1} : $\text{g}_{\text{água_evaporada}} \cdot \text{g}_{\text{solvente_inicial}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

4.1.3.2. Sementes

As sementes de NaCl foram obtidas peneirando sal quimicamente puro nas faixas de tamanho de interesse com peneiras da série Tyler em uma plataforma vibratória magnética durante 1 hora (tempo definido experimentalmente como necessário para estabilizar a massa retida em cada peneira). Foi pesado 0,5 kg de NaCl para cada batelada peneirada. O sal foi colocado na primeira peneira (maior abertura) e as peneiras foram colocadas no agitador de peneiras magnético (Bertel Ind.) por 1 hora. Em seguida a fração retida nas faixas de tamanhos de interesse foi armazenada em frascos tampados para reduzir a incorporação de umidade.

Contudo, conforme Kalbasenka et al. (2007), mesmo depois de peneiradas, as sementes apresentam grande quantidade de finos aderidos na superfície dos cristais. Portanto, as sementes adicionadas no cristalizador foram curadas. Estes autores citam a inserção das sementes curadas ao cristalizador ainda na solução de cura, para evitar novos danos provocados pela filtração e secagem às sementes. Porém, esta prática apresenta diversos inconvenientes em uma solução ternária, como por exemplo, o deslocamento do equilíbrio do sistema, ou a cristalização por resfriamento, caso haja diferenças de temperatura entre a solução e as sementes. Para contorná-los, as sementes foram curadas diretamente na solução mãe usada na cristalização, já dentro do cristalizador. A fim de reconstruir as bordas e faces

dos cristais danificados, bem como dissolver os fragmentos (finos) aderidos às superfícies dos cristais, as sementes foram "curadas". Para este fim, as sementes foram adicionadas a uma solução saturada em NaCl a 104 °C e altamente insaturadas em KCl. A suspensão de sementes foi agitada a esta temperatura. Foram testados dois tempos de cura dos cristais, 30 e 60 min. Ainda, a agitação foi promovida com impelidores do tipo turbina de pás abertas com duas e quatro pás (PBTB - Pitched Blade Turbine Downflow) sob a mesma rotação, para avaliar eventuais danos do tipo de impelidor às partículas.

Após a cura, a temperatura foi aumentada para o ponto de ebulição de 108 °C e o experimento foi realizado. Aqui, uma ligeira dissolução das sementes removeu quaisquer finos remanescentes aderidos às superfícies do cristal. A dissolução das sementes manteve a solução saturada em NaCl.

4.2.3.3. Procedimento experimental

Um esquema do aparato experimental está apresentado na Figura 13. Após o procedimento de cura das sementes, a temperatura do sistema foi aumentada até o ponto de ebulição da solução mãe (~ 108 °C).

Figura 13 Esquema do aparato experimental.

A evaporação retira água da solução e promove a supersaturação da solução, dando início à cristalização. O vapor formado passa por um condensador encamisado com recirculação de água a 0 °C, e é coletado. A extensão de evaporação foi estipulada em 50%, sendo a extensão de evaporação definida como a quantidade máxima percentual de solvente a ser evaporado. A taxa de evaporação foi controlada através do monitoramento da massa de vapor condensada a intervalos constantes de tempo, com o uso de uma balança analítica (Bel Engineering - Mark S 3102 - $\pm 0,01$). Esta taxa está relacionada ao calor que é transferido à solução através da camisa e, portanto, relaciona-se à temperatura na qual está estabilizado o banho termostático. Foram utilizadas duas temperaturas de *set-point* do banho termostático: $140 \pm 0,02$ e $145 \pm 0,02$ °C.

A partir da extensão de evaporação e dos dados obtidos dos diagramas de fases, foram calculadas as informações necessárias para o desenho dos experimentos, como a massa de cristais a ser formada, obtida por balanços de massa. Os balanços foram realizados utilizando-se as frações mássicas (w , massa de sal por massa de solução) de cada componente (NaCl (1) e KCl (2)).

Balanço Global:

$$m_{inicial} = m_{vapor} + m_{cristal} + m_{final} \quad (14)$$

Balanço de componente (i):

$$m_{cristal(i)} = m_{inicial} w_{inicial(i)} - m_{final} w_{final(i)} \quad (15)$$

Total de cristais:

$$m_{cristal} = m_{inicial} (w_{inicial(1)} + w_{inicial(2)}) - m_{final} (w_{final(1)} + w_{final(2)}) \quad (16)$$

Vapor:

$$m_{vapor} = m_{inicial} (1 - w_{inicial(1)} - w_{inicial(2)}) - m_{final} (1 - w_{final(1)} - w_{final(2)}) \quad (17)$$

Através dos balanços de massa propostos, pode-se calcular a massa de NaCl cristalizada do início da evaporação até que o sistema atinja o ponto eutônico. Para tal, considerou-se inicialmente o balanço para o componente mais distante da saturação (KCl), que tem sua concentração alterada - da concentração inicial até o ponto eutônico - sem gerar cristais:

$$m_{cristal_2} = m_{inicial} \cdot w_{inicial_2} - m_{final} \cdot w_{final_2} \quad (18)$$

mas

$$m_{cristal_2} = 0 \quad (19)$$

Logo,

$$m_{saída} = \frac{m_{inicial} \cdot w_{inicial_2}}{w_{final_2}} \quad (20)$$

Sabendo-se a massa de saída, pode-se calcular a massa formada de cristal do outro componente (NaCl), até o ponto eutônico.

$$m_{cristal_1} = m_{inicial} \cdot w_{inicial_1} + m_{final} \cdot w_{final_1} \quad (21)$$

De posse destes dados, foram selecionados os pontos para a retirada de amostras de cristal do sistema, conforme mostrado na Tabela 2. As amostras foram retiradas de forma a possibilitar a obtenção de informações a respeito da formação e crescimento dos cristais. A amostragem foi efetuada utilizando-se uma pipeta adaptada – com a abertura aumentada – para permitir a passagem de sólidos e uma pera. Para cada amostragem, foram removidos aproximadamente 2 ml de suspensão. As amostras foram imediatamente filtradas à vácuo com papel filtro e lavadas com etanol de grau analítico, para remover resquícios de solução entre os sólidos. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por período mínimo de 8 h a 50 °C.

Tabela 2 Amostras de cristais retiradas do sistema de acordo com o percentual de água evaporado.

Amostra	0	1	2*	3	4	5	6
Água evaporada (%)	-	9	18	27	36	45	50
Massa NaCl formada (g/100gH₂O)	0	4,1	6,4	7,1	9,5	11,8	13,1
Massa KCl formada (g/100gH₂O)	0	0	0	11,9	15,9	20,0	22,2
[NaCl] (gNaCl/gH₂O)	0,285	0,278	0,270	0,263	0,263	0,263	0,263
[KCl] (gKCl/gH₂O)	0,338	0,371	0,407	0,444	0,444	0,444	0,444

* Amostra retirada próximo ao ponto eutônico

A amostra zero fornece informações sobre a cura das sementes. As amostras 1 e 2 referem-se ao período em que só o NaCl cristaliza, enquanto o KCl tem sua concentração aumentada. O ponto eutônico é atingido com aproximadamente 18 % da água evaporada, ou seja, na Amostra 2, o KCl já está saturado – ou muito próximo da saturação -, mas não deve haver quantidades significativas deste sal na amostra. As demais amostras são retiradas enquanto o sistema eutônico cristaliza simultaneamente NaCl e KCl.

4.2.3.4. Caracterização dos cristais

4.2.3.4.1. Microscopia óptica

Para avaliar a forma e tamanho dos cristais, foram realizadas análises em microscópio óptico (MO) (Olympus® BX60F-3) e as imagens computadorizadas obtidas com câmera de vídeo policromática (JVC® TK-1280U). Foram analisados os cristais de cada amostra retirada do sistema com os aumentos de 2,5x, 4x e 10x.

As lâminas foram preparadas utilizando-se uma gota de óleo mineral como suporte. Os cristais foram cuidadosamente dispersos sobre a gota, de forma a evitar sobreposições que possam ser confundidas com agregados ou aglomerados.

4.2.3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar a forma das partículas em três dimensões e a superfície dos cristais. A superfície formada pode ser indicativa dos graus de supersaturação e do processo de formação ou crescimento dos cristais. Por se tratar de cristais de NaCl e KCl, ambos com forma cúbica, a identificação de composição dos cristais não é trivial. Para tal, ao MEV foi acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System) para identificar os elementos químicos predominantes na amostra

em áreas da ordem de micrometros. Esta análise permitiu a verificação da formação de policristais pela deposição de um sal na superfície da semente do outro durante a cristalização.

Esta análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, com o microscópio eletrônico modelo JEOL JSM-7401F, tensão de aceleração 30,0 kV a 0,1 kV, magnificação máxima 1.000.000x.

4.2.3.4.3. Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento, com peneiras da série Tyler (Abronzinox® Laboratory Test Sieves) com malhas de 75, 90, 106, 125, 180, 212, 250, 300, 355, 425, 500, 600 µm, dispostas em forma de uma pilha em ordem decrescente de abertura, com um coletor de finos no final, sem perfurações. A amostra a ser analisada é colocada na peneira superior e o conjunto submetido a vibração automática por 50 min. 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. Para melhor interpretar os dados obtidos com esta técnica, foram calculadas as distribuições diferencial e cumulativa de densidade populacional mássica e o coeficiente de variação (CV), através da equação:

$$CV = 100 \cdot \frac{(L_{84} - L_{16})}{2 \cdot L_{50}} \quad (22)$$

onde L_{16} , L_{50} e L_{84} são, respectivamente, os tamanhos característicos acumulados referentes à 16, 50 e 84 % da amostra em massa.

Tamanhos dominantes foram considerados como o tamanho médio aritmético ponderado entre as duas maiores densidades populacionais na distribuição de tamanhos de partículas.

4.2.3.5. Medição de Refletância por Feixe de Luz Focalizado (*Focused Beam Reflectance Measurement* - FBRM)

O monitoramento do processo de cristalização evaporativa em tempo real foi realizado utilizando-se a sonda Lasentec FBRM (G400, Mettler Toledo). O acompanhamento do tamanho de corda e a contagem de partículas em mutação *inline* foi realizada em alguns ensaios com menor teor de sementes adicionados, para avaliar a ocorrência fenômenos elementares de cristalização.

Os ensaios com a sonda FBRM foram realizados na Universidade Federal de São Carlos, para as condições dos ensaios E₁ e E₇, vide Tabela 1, utilizando-se o reator automatizado LabMax (Mettler Toledo) composto de um reator de vidro análogo ao utilizado nos ensaios anteriores, com capacidade de 1 L, com agitação imposta por um impelidor tipo âncora; e de um sistema eletrônico integrado e um software (WinRC LM) que permite controlar aquecimento/resfriamento, agitação e monitorar o sistema e armazenar os dados adquiridos durante os processos. O LabMax também conta com um sistema de condensadores, o qual foi adaptado com uma balança na saída do condensado para coleta do solvente e monitoramento da extensão de evaporação. O equipamento está mostrado na Figura 14.

Figura 14 Reator automatizado LabMax utilizado para as análises com a sonda FBRM.

O processo de cristalização evaporativa foi realizado conforme os ensaios anteriores. A sonda FBRM foi introduzida no reator e foi realizado o monitoramento do processo, durante a cura das sementes e da evaporação. O sensor emite um feixe de laser através de um conjunto de lentes. As lentes giram em uma velocidade fixa e criam um feixe que examina rapidamente as partículas conforme elas fluem pela janela.

Enquanto o feixe concentrado faz a varredura por todo o sistema de partículas, as partículas ou estruturas de partículas individuais refletem a luz do laser no detector. Os pulsos de luz retrodispersa são detectados e contados. A duração de cada pulso é multiplicada pela velocidade da varredura para calcular a distância em cada partícula. Esta distância é definida como o comprimento de corda da partícula. O comprimento de corda não é uma medida direta do tamanho das partículas. Isto porque o feixe de luz pode atravessar as partículas em várias posições, não necessariamente em sua maior dimensão.

4.2.3.6. Argentometria – Método de Mohr

A solução de AgNO_3 para titulação foi preparada com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pesando a massa do nitrato de prata - previamente seca em estufa a 150°C por 2h – e em seguida dissolvendo-o em água destilada. Para verificar a concentração, esta solução foi padronizada titulando uma solução conhecida de NaCl e, a partir desta, a concentração exata da solução. A concentração real foi a utilizada nos cálculos. Da mesma forma, a solução do indicador (cromato de potássio) foi produzida com concentração aproximada de 5 %.

Para garantir a precisão dos resultados e validar o método de titulação, foi construído um projeto estatístico hierárquico, de forma a escanear toda a faixa de combinações de proporções entre os sais nas amostras. Amostras sintéticas de misturas destes sais foram preparadas gravimetricamente e a sua concentração mássica foi estimada através de titulação. A análise estatística – ANOVA - foi realizada para cada faixa de proporções sintetizada, utilizando-se o software estatístico Minitab 17, versão 17.1.0.

Para as amostras obtidas dos ensaios, soluções de cloreto foram preparadas pesando-se alíquotas de aproximadamente 0,1 g cada fração retida nas peneiras e adicionando-se 30 mL de água destilada. Estas soluções foram homogeneizadas com agitação magnética até dissolução completa dos sólidos. Em seguida, estas soluções foram tituladas. A titulação com

a solução de nitrato de prata foi realizada, sob agitação magnética suficiente para homogeneizar a suspensão, mantendo todo o precipitado suspenso, até que o precipitado de cor marrom-avermelhada aparecesse. Todas as amostras foram tituladas em triplicata.

Conhecendo o volume gasto na titulação e a concentração molar da solução de $AgNO_3$, pode-se calcular o número de mols de íons cloreto, conforme a Equação 23.

$$n_{Cl} = V_{AgNO_3} \times [AgNO_3] \quad (23)$$

O número de mols de cloreto é igual à soma do número de mols de cloreto de sódio e de potássio.

$$n_{Cl} = n_{XCl} = n_{NaCl} + n_{KCl} \quad (24)$$

Sabendo-se que o número de mols de um composto pode ser determinado dividindo-se sua massa pela massa molar, e que a massa de amostra titulada é a soma das massas de NaCl e de KCl, escreve-se:

$$n_{NaCl} = m_{NaCl} / M_{NaCl} \quad (25)$$

$$n_{KCl} = m_{KCl} / M_{KCl} \quad (26)$$

$$n_{Cl} = m_{NaCl} / M_{NaCl} + m_{KCl} / M_{KCl} \quad (27)$$

$$m_{amostra} = m_{NaCl} + m_{KCl} \quad (28)$$

Isolando-se a massa de NaCl na Equação 27 e substituindo as Equações 23 e 28 na Equação 26, rearranjando tem-se uma expressão (Equação 29) para a massa de NaCl, em função apenas das massas molares de NaCl e KCl e de parâmetros conhecidos como a massa da amostra titulada, o volume gasto na titulação e a concentração da solução titulante.

$$x_{NaCl} = \frac{\left(\frac{M_{NaCl} \cdot [V_{AgNO_3} \cdot [Ag^+]] \cdot M_{KCl} - m_{amostra}}{(M_{KCl} - M_{NaCl})} \right)}{m_{amostra}} \times 100 \quad (29)$$

Os resultados em unidades absolutas (gramas de NaCl e KCl) para cada faixa de tamanhos peneirada foram calculados para mostrar o percentual de cada sal na amostra, representativo de toda fração retida naquela faixa.

Para quantificar a variação da composição de sólidos com o tamanho de partícula, um índice de segregação foi definido de acordo com a Equação 30, onde x_i é a proporção de NaCl em cada faixa de tamanho, $x_{\text{médio}}$ é a proporção média de NaCl em todo o produto e P é a densidade populacional mássica em $\text{kg.kg}^{-1}.\mu\text{m}^{-1}$. O índice de segregação tende a zero quando a mistura dos sais é completa (não há segregação).

$$IS = \frac{\sum \left[\frac{(x_i - x_{\text{médio}})}{x_{\text{médio}}} \times P_i \right]}{\sum P_i} \quad (30)$$

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Tratamento das sementes

Para analisar possíveis danos do tipo de agitador às sementes curadas, amostras foram retiradas do cristalizador em 30 min e 1 h, para análise em microscópio óptico. O objetivo da agitação é manter os sólidos - ou seja, os cristais - em suspensão e impedir a formação de pontos mortos no cristalizador. Para cumprir estes objetivos, a rotação mínima do agitador foi experimentalmente definida em 580 rpm e devem ser utilizados impelidores que promovam fluxos axiais. Nestes experimentos foram usados impelidores do tipo turbina de pás inclinadas, com duas ou quatro pás (PBSD - Pitched Blade Turbine Downflow).

As microscopias comparadas são mostradas nas Figuras 15 e 16. Através das microscopias das sementes cruas pode-se observar grande presença de fragmentos (finos) aderidos à superfície dos cristais maiores, bem como superfícies com rugosidade elevada. Ainda, cristais pequenos e deformados podem ser vistos. Estes últimos são, possivelmente, devido à agitação insuficiente, sobrecarga das peneiras, umidade elevada das sementes, ou ainda uma combinação destes (Kalbasenka *et al.*, 2007).

Após 30 min de residência no cristalizador sob baixa supersaturação, em ambos os casos, com agitador de duas pás inclinadas ou de quatro pás, é notável a ocorrência da dissolução dos finos na superfície dos cristais maiores. Cristais em tamanhos mais uniformes podem ser encontrados, embora ainda haja cristais pequenos. As quinas dos cristais ainda se apresentam arredondadas, mas as superfícies mostram diminuição da rugosidade. De modo geral, as sementes observadas após esse intervalo de tempo mostram-se, para ambos agitadores, com formas mais regulares e cristais preferencialmente isolados.

Para os cristais maturados por 1 h, diferenças marcantes podem ser observadas entre os obtidos com agitador de duas e quatro pás. As sementes maturadas com agitador de quatro pás mostraram-se praticamente inalteradas em relação às sementes curadas por apenas 30 min. As quinas mostram arredondamento e alguns cristais apresentam danos severos, possivelmente provocados por abrasão e quebra. Já nos cristais curados por 1 h com agitador de duas pás, formas regulares podem ser observadas. Arestas bem restauradas e com ângulos bem definidos podem ser observados em diversos cristais, bem como faces lisas e sem deformações. Estas alterações podem ser atribuídas à maior ocorrência choques entre partículas e entre as partículas e as pás promovido pelo impelidor de quatro pás, incorrendo em maiores danos às partículas em suspensão.

Dessa forma, a cura dos cristais foi padronizada em 1 h, tempo de residência ótimo, sob agitação fixa em torno de 580 rpm com o impelidor de duas pás inclinadas. Kalbasenka et al. (2007) também encontraram este tempo para a maturação de cristais de sulfato de amônio obtidos via trituração e peneiramento. Segundo estes autores, o tempo ótimo representa um balanço ideal entre o decréscimo da restauração dos cristais e o aumento do atrito e abrasão.

Figura 15 Microscopias do processo de cura das sementes feito sob agitação com agitador do tipo turbina de pás inclinadas com duas pás, das sementes cruas, após 30 min de cura e após 1 h de cura.

Figura 16 Microscopias do processo de cura das sementes feito sob agitação com agitador do tipo turbina de pás inclinadas com quatro pás, das sementes cruas, após 30 min de cura e após 1 h de cura.

4.3.2. Cristalização evaporativa em batelada

Os ensaios de cristalização evaporativa foram realizados em dois grupos, de acordo com a temperatura de *set-point* do banho termostático que culminou em diferentes taxas de evaporação. A massa evaporada medida com o tempo foi plotada para cada ensaio e estão mostrados na Figura 14, para as temperaturas do banho de 145 °C e 140 °C, respectivamente. A taxa de evaporação média calculada foi de 0,005 min⁻¹ e 0,003 min⁻¹ ($2,2 \pm 0,1$ g.min⁻¹ e $1,3 \pm 0,1$ g.min⁻¹, respectivamente) para os ensaios com T_{set} 145 °C e 140 °C, respectivamente. As retas correspondentes às taxas médias também estão representadas nas Figura 17.

Figura 17 Massa evaporada por intervalo de tempo para os ensaios realizados com T_{set} (a) 145 °C sem sementeira, E₀; e com cargas de sementeira de 5 % e sementes de 295 e 196 µm, respectivamente E₁ e E₃; e cargas de sementeira de 25 % e sementes de 295 e 196 µm, respectivamente, E₂ e E₄; e com T_{set} (b) 140 °C, sem sementeira, E₉; e com cargas de sementeira de 5 % e sementes de 295 e 196 µm, respectivamente, E₅ e E₇; e cargas de sementeira de 25 % e sementes de 295 e 196 µm, respectivamente, E₆ e E₈.

Nos ensaios E₀ e E₉, realizados sem sementeira - taxas de evaporação de 0,005 min⁻¹ e 0,003 min⁻¹, respectivamente -, pode-se observar uma queda nas taxas ao final dos experimentos. Outros ensaios também apresentam diminuições na taxa de evaporação, tais como E₁ e E₇, ao final dos experimentos. Tais desvios podem ser atribuídos a erros experimentais ocasionados por maiores temperaturas ambientes. Isto porque, parte-se do pressuposto que a taxa de condensação é a mesma da taxa de evaporação. A força motriz para a condensação é a diferença de temperatura entre a camisa do condensador e o vapor. O tanque onde recirculam água e gelo para resfriamento da camisa do condensador não é isolado e a adição de gelo foi feita manualmente a intervalos de tempo constantes. Portanto, a água de recirculação está sujeita à variação na temperatura da conforme a temperatura ambiente, resultando em menor eficiência em condensar o vapor proveniente do cristalizador. Como o

controle da taxa de evaporação é feito através da pesagem do vapor condensado, se a condensação varia, temos uma variação da taxa medida, porém esta não implica em variação na taxa de evaporação. Em ensaios futuros, o tanque de recirculação de água do condensador foi conectado a um resfriador de placas, de modo que a remoção de calor permanecesse constante, corrigindo estes desvios. Ainda, como a evaporação reduz o volume da suspensão dentro do cristalizador, menor é a área de contato para a transferência de calor entre a camisa e a solução, o que infere também na taxa de evaporação.

A massa de cristais a ser produzida nos ensaios foi calculada através das equações expostas no item 4.2.3.3. para uma solução mãe produzida com 100 g de água, resultando em 45,8 g de sólidos totais. A quantidade de NaCl cristalizada, do início do processo até o sistema alcançar o ponto eutônico, é de 10,5 g. Após o ponto eutônico, cristalizam 22,2 g de KCl e 13,1 g de NaCl. Com a massa de cristais produzida e a massa adicionada e distribuição dos tamanhos de partículas das sementes, pode-se calcular a distribuição de tamanhos esperada. O cálculo do crescimento teórico dos cristais só é coerente até que o sistema atinja o ponto eutônico (18 % da água evaporada), já que após este, ambos sais cristalizam juntos e outros mecanismos de crescimento - como o crescimento epitaxial - passam a ocorrer simultaneamente aos mecanismos convencionais (crescimento espiral, nucleação 2D, rugoso). O crescimento foi calculado com base na hipótese de que não ocorre nucleação, aglomeração ou quebra dos cristais de NaCl, logo, toda a massa deste sal que cristaliza é incorporada nas sementes, que crescem igualmente, independente da disponibilidade de área superficial para crescimento.

Processos elementares relacionados à cristalização foram convenientemente descritos considerando a supersaturação, uma vez que esta variável é a força motriz para todos esses processos. A supersaturação é definida como a diferença entre o potencial químico do soluto em solução e na fase sólida. Infelizmente, a determinação experimental da supersaturação para sais moderadamente solúveis, como NaCl e KCl, é difícil porque os estados de supersaturação e equilíbrio estão muito próximos uns dos outros. A avaliação qualitativa da supersaturação é, no entanto, possível, com base no seguinte raciocínio. Como a supersaturação é gerada pela evaporação do solvente, a supersaturação aumenta com a taxa de evaporação. Da mesma forma, a supersaturação é reduzida pelo crescimento de cristais, que é favorecido na presença de um grande teor de sementes ou um tamanho pequeno de sementes. Com esse raciocínio, é possível comparar qualitativamente a supersaturação nas diversas

condições experimentais abordadas nesta pesquisa. A supersaturação é considerada alta em um experimento com alta taxa de evaporação, em comparação com um experimento com baixa taxa de evaporação. Da mesma forma, uma supersaturação mais alta está associada a uma pequena quantidade de sementes, em comparação com uma grande quantidade. Finalmente, partículas grandes (área de superfície baixa) produzem uma supersaturação maior em comparação com partículas pequenas.

As Figuras 18 e 19 apresentam as distribuições de partículas das sementes adicionadas em cada ensaio, e a distribuição destas após crescimento calculado ($L_{18_teórico}$ – Vide Anexo B) e real até atingir o ponto eutônico ($L_{18_experimental}$). Os coeficientes de variação e os tamanhos dominantes teóricos e experimentais para as condições de cada ensaio estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (L_D) para a amostra próxima ao eutônico (L_{18}), teórico e experimental, para os experimentos realizados com os teores, tamanhos das sementes e taxas de evaporação indicadas.

CV (%)					
	Sementes	5 %	25 %	5 %	25 %
		$L_{18_teórico}$	$L_{18_teórico}$	L_{18_exp}	L_{18_exp}
E₁/E₂ - 295 μm	12	12	12	16	14
E₃/E₄ - 196 μm	18	18	18	17	22
E₅/E₆ - 295 μm	12	12	12	24	28
E₇/E₈ - 196 μm	18	18	18	22	23
L_D (μ m)					
	Sementes	5 %	25 %	5 %	25 %
		$L_{18_teórico}$	$L_{18_teórico}$	L_{18_exp}	L_{18_exp}
E₁/E₂ - 295 μm	295	364	317	353	315
E₃/E₄ - 196 μm	196	295	257	250	233
E₅/E₆ - 295 μm	295	364	317	370	355
E₇/E₈ - 196 μm	196	295	257	236	209

Conforme esperado, quanto menores as partículas alimentadas ao sistema, menor é a variação no tamanho destas. Isto porque, para uma mesma carga de semeadura, as sementes de menor tamanho estão presentes em maior número e, portanto, há mais área superficial a ser coberta pelas camadas em crescimento. Pelo mesmo raciocínio, para um tamanho de

partículas fixo, quanto maior a carga de sementes adicionada ao sistema, menor é a variação de tamanho das partículas.

Figura 18 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes, para os crescimentos calculados até o ponto eutônico (L18_teórico) e a distribuição real até o ponto eutônico (L18_Ex) para cada ensaio realizado com taxa de evaporação $0,005 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (A) E₁; (B) E₂; (C) E₃ e (D) E₄.

Figura 19 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes, para os crescimentos calculados até o ponto eutônico (L18_teórico) e a distribuição real até o ponto eutônico (L18_Ex) para cada ensaio realizado com taxa de evaporação $0,003 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (A) E₅; (B) E₆; (C) E₇ e (D) E₈.

Em geral, as distribuições reais encontradas se mostraram condizentes com as distribuições teóricas, especialmente para os ensaios com teor de sementes de 25 %. Nos ensaios com sementeiras de 5 % (E_1 , E_3 , E_5 e E_7) o tamanho dominante encontrado foi praticamente o mesmo do calculado, exceto para E_1 . Na maioria dos casos, contudo, a proporção real do tamanho dominante foi muito menor que a calculada. A redução na proporção do tamanho dominante ocorre simultaneamente com o aumento na proporção de cristais menores. Estes aumentos podem ser relacionados à ocorrência de nucleação, a qual foi desconsiderada nos cálculos. A sementeira tem como principal objetivo impedir a ocorrência de nucleação primária. Entretanto, como a distribuição real foi peneirada com o sistema prestes a atingir o ponto eutônico, e o acompanhamento da evaporação é feito pela condensação do vapor gerado no cristalizador, é possível que o ponto eutônico já tivesse sido atingido e/ou que a sementeira não tenha sido suficiente para inibir a nucleação, nos ensaios com 5 % de sementes adicionadas.

A maior concordância entre o comportamento previsto e real foi observada para o ensaio com maior teor de sementes de 196 μm (25 %) e taxa de evaporação mais baixa (0,003 min^{-1}). Neste ensaio as condições operacionais promoveram menores supersaturações dentre todos os ensaios. Isto indica que, para supersaturações baixas, as simplificações efetuadas (não ocorrência de nucleação e aglomeração) são plausíveis.

Para os ensaios realizados com menores taxas de evaporação (Figura 19), e semeados com cristais de 295 μm , houve aumentos consideráveis não apenas na proporção de cristais menores que 300 μm , mas também na proporção de cristais maiores que 400 μm . Este fato é evidência da formação de aglomerados. Os cálculos de crescimento teórico também não preveem a ocorrência de aglomeração.

Somente no ensaio com 25 % de sementes de tamanho 196 μm e taxa de evaporação 0,005 min^{-1} (E_4) foi verificado crescimento cristalino maior do que o teórico, sendo o tamanho dominante real (231 μm) superior ao encontrado nos cálculos (205 μm). Neste mesmo ensaio também pode-se observar uma redução na proporção de cristais com tamanho menor que 150 μm e leve redução também nos cristais entre 275 e 462 μm . Este comportamento evidencia a ocorrência de crescimento ou aglomeração. Como este ensaio foi realizado com maior teor de sementes, a área de superfície para consumo da supersaturação é maior, o que implica em supersaturações mais brandas ao redor dos cristais, o que favorece o crescimento cristalino em detrimento de aglomeração. Ainda, como evidência da ocorrência preponderante de

crescimento, este ensaio apresentou também um leve estreitamento do pico de distribuição, com coeficiente de variação (CV) de 18,5 % (sementes) para 16,8 % (E₄).

No ensaio com 25 % de sementes de 295 μm e taxa de evaporação de 0,005 min^{-1} (E₂), o tamanho dominante real, bem próximo do calculado, apresentou maior proporção em relação às sementes adicionadas e à distribuição estimada. Houve também uma manutenção na largura da distribuição, com CV variando de 11,7 % (sementes) para 11,4 % (E₂). Neste ensaio, a supersaturação também é mais branda do que no ensaio com 5 % de sementes. Sendo assim, o aumento da proporção de sementes no tamanho dominante também pode ser relacionado ao crescimento. Contudo, aumentos na proporção de partículas menores que 200 μm evidenciam a ocorrência de nucleação secundária.

A distribuição de tamanhos de partículas para os experimentos realizados sem sementeira - E₀ e E₉ -, com taxas de evaporação de 0,005 min^{-1} e 0,003 min^{-1} , respectivamente, estão apresentados na Figura 20. Nestes ensaios, como não há sementeira, ao atingir o limite metaestável a formação dos cristais acontece por nucleação primária. Conforme as condições de início dos ensaios, o primeiro sal a se formar é o cloreto de sódio. Após a nucleação, os cristais formados crescem e a área superficial dos sólidos no sistema aumenta progressivamente. Isto fornece mais superfície disponível para crescimento cristalino e impede que, para as taxas de evaporação constantes aplicadas, o sistema atinja o limite metaestável novamente e promova novas nucleações. No ponto eutônico, cristais de KCl passarão a se formar concomitantemente. Como já existirão cristais de NaCl em suspensão, o KCl pode se formar por nucleação primária heterogênea na superfície destes, seguida de crescimento epitaxial. Sendo assim, tamanhos diversos são esperados já que vários fenômenos podem ocorrer e ainda, serem facilitados pelos altos graus de supersaturação.

Figura 20 Distribuição de tamanhos de partículas em massa e microscopias óticas para os experimentos realizados sem sementeira, com taxas de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$ e $0,003 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, E_0 e E_9 .

A julgar pelas microscopias, a formação de partículas está relacionada tanto ao crescimento cristalino quanto à aglomeração. Para o ensaio sem sementeira e com taxa de evaporação mais baixa (E_9), pode-se observar que a dispersão de tamanhos da população, ao final da batelada, em massa, é bastante larga, com coeficiente de variação (CV) de aproximadamente 31 %. Há formação de dois tamanhos dominantes (230 e 390 μm), sendo o maior deles em proporção bastante superior. Também pode-se observar uma proporção considerável de cristais na região de tamanhos característicos acima de 500 μm , consistentes com os aglomerados observados por microscopia. Já para o ensaio sem sementes com a maior taxa de evaporação (E_0), a dispersão de tamanhos observada é bimodal, com uma região de maior concentração de partículas entre 150 e 250 μm e outra para partículas acima de 462,5 μm .

As Figuras 21 e 23 mostram as DTPs das sementes, das amostras próximas ao ponto eutônico (L_{18}) e dos produtos finais (L_{50}), bem como os CV's de cada um. As Tabelas 4 e 5 exibem os tamanhos dominantes correspondentes e CVs das DTPs.

Os experimentos com taxa de evaporação relativamente alta de $0,005 \text{ min}^{-1}$ são considerados primeiro (Figura 21 e Tabela 4). A DTP para as sementes é monomodal e apresenta uma dispersão de tamanho estreita, como desejado. No estágio inicial de cristalização, antes que a condição eutônica seja alcançada (L_{18}), apenas o NaCl cristaliza. As mudanças observadas com o tempo nos DTPs para 25 % em peso de sementes indicam que ocorre crescimento cristalino molecular, já que o tamanho dominante muda para tamanhos característicos maiores e a largura da distribuição não apresenta mudanças expressivas. Para 5 % em peso de sementes, a mudança no tamanho dominante é muito grande para ser atribuída apenas ao crescimento de cristais. Em vez disso, esta pode ser explicada pela ocorrência de aglomeração, já que a ligação de duas ou mais partículas frequentemente leva a elevadas taxas de crescimento aparente de partículas. Além disso, a aglomeração é favorecida em altas supersaturações (Horst *et al.*, 2015; Lewis *et al.*, 2015) tal como encontrado nos experimentos de 5 % em peso de sementes, em comparação com 25% em peso de sementes. De fato, as imagens de microscopia ótica para partículas imediatamente antes do eutônico ser alcançado (não mostradas) confirmam uma aglomeração extensiva das partículas de NaCl nos ensaios com 5 % em peso de sementes e pouca aglomeração para 25 % em peso de sementes. Um aumento na densidade populacional de partículas menores que o tamanho dominante pode ser visto nos experimentos com sementes de 295 μm . Isso provavelmente está relacionado à

ocorrência de nucleação secundária de NaCl, em comparação com experimentos com sementes de 196 μm . Além disso, sabe-se que as partículas grandes são mais propensas à formação de núcleos secundários do que as pequenas (Chernov, 1984).

Tabela 4 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (LD) próximo ao eutônico (L_{18}) e produto final (L_{50}) para os experimentos realizados com os teores e tamanhos das sementes indicadas, taxa de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$.

CV (%)					
	Sementes	5 %	25 %	5 %	25 %
		L_{18}	L_{18}	L_{50}	L_{50}
E₁/E₂ - 295 μm	12	16	14	38	21
E₃/E₄ - 196 μm	18	17	22	29	25
LD (μm)					
	Sementes	5 %	25 %	5 %	25 %
		L_{18}	L_{18}	L_{50}	L_{50}
E₁/E₂ - 295 μm	295	353	315	298	299
E₃/E₄ - 196 μm	196	250	233	280	215

Figura 21 Distribuição de tamanhos de partículas em massa para as sementes, para as amostras de cristais até o ponto eutônico (L_{18}) e para amostra final (L_{50}) para os experimentos para os experimentos realizados com 5 e 25 % em peso de sementes de tamanho 295 (A B, respectivamente) e 196 μm (C D, respectivamente), taxa de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$.

À medida que a evaporação prossegue, os cristais de NaCl crescem e a concentração de KCl na solução mãe aumenta. Após a condição eutônica ser atingida, ambos os sais estão supersaturados, iniciando-se a cristalização simultânea. A Figura 21 mostra que, no intervalo de tempo entre o eutônico e o final da batelada, o tamanho do cristal dominante em geral diminui e a largura da distribuição aumenta. Como não foram adicionadas sementes de KCl, essas alterações na DTP provavelmente estão relacionadas à nucleação de KCl. Os novos cristais de KCl tendem a crescer mais rapidamente do que os cristais de NaCl (Mersmann e Kind, 1988), e portanto seu tamanho se aproxima dos das sementes de NaCl adicionadas. Desta forma, o aumento observado na proporção de cristais menores que as sementes adicionadas, mas próximo o suficiente de seu tamanho, pode ser explicado. Além disso, cristais muito maiores do que o tamanho dominante aparecem na maioria dos experimentos, sugerindo que a aglomeração era importante. A única exceção era para sementes de 25% e 196 μm (E₄), onde a supersaturação era a menor dentre os quatro ensaios mostrados na Figura 20. É notável que os cristais de NaCl menores que o tamanho dominante observado no DTP na condição eutônica desaparecem no final dos experimentos. Além disso, os cristais de KCl formados por nucleação após o eutônico também não aparecem nas frações de tamanho pequeno. Uma alta taxa de crescimento molecular improvável seria necessária para fornecer o efeito observado. Uma explicação melhor é que esses pequenos cristais de NaCl e KCl se aglomeram com as partículas maiores da distribuição.

Imagens de microscopia ótica dos cristais mistos (L₅₀) apresentadas na Figura 22 mostram uma grande ocorrência de partículas policristalinas. Para 5 % em peso de sementes as partículas são formadas por um maior número de cristais (partículas primárias) em comparação com 25 % em peso, possivelmente devido à aglomeração, já que o menor teor de sementes está associado a uma menor área superficial disponível para cristalização, que mantém a supersaturação relativamente alta. Os policristais também podem ter sido formados por crescimento epitaxial. De acordo com Glikin (2009), para soluções ternárias eutônicas de NaCl e KCl cristalizando por resfriamento, a topografia de ambos os cristais pode variar com o tempo. Simultaneamente, os cristais de crescimento cúbico podem aderir a um substrato, formando texturas "verticais" (perpendiculares à face do substrato) que caracterizam o crescimento epitaxial. Segundo Croker e Hodnett (2010), a existência de outra superfície de cristal de cloreto - neste caso, NaCl - na cristalização de KCl reduz a energia necessária para a nucleação e facilita a formação de cristais de KCl sobre as superfícies de NaCl. Como o crescimento epitaxial começa com a nucleação heterogênea da nova fase na fase parental, ela

também está diretamente relacionada à supersaturação. Como tanto o crescimento epitaxial como a aglomeração levam a policristais e aumentam com a supersaturação, é difícil distinguir esses dois fenômenos elementares.

Figura 22 Imagens de microscopia ótica para sementes (i e iv) e produto final (50% de remoção de água - L_{50}) para os experimentos realizados com 5 e 25 % de teor de sementes de 295 μm (ii e iii, respectivamente) e 196 μm (v e vi, respectivamente), à taxa de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$.

Os experimentos realizados a uma taxa de evaporação menor ($0,003 \text{ min}^{-1}$) são considerados em seguida (Figura 23 e Tabela 5). Nos estágios iniciais do processo, quando apenas o NaCl cristaliza (L_{18}), experimentos com baixa supersaturação (E_3 e E_4 , com sementes de $196 \mu\text{m}$) evidenciam crescimento molecular, já que o tamanho dominante e o CV da distribuição aumentam ligeiramente (Tabela 5). No entanto, para alta supersaturação (sementes de $295 \mu\text{m}$) são formadas partículas muito maiores que o tamanho da semente (Tabela 5), apontando para a aglomeração. Além disso, a proporção de partículas com tamanhos menores que o tamanho dominante aumenta, sugerindo a nucleação secundária de NaCl. Todas essas características de cristalização também foram encontradas para a maior taxa de evaporação (Figura 21). Cabe salientar, no entanto, que sob baixa taxa de evaporação, uma proporção maior de cristais pequenos pode ser vista. Evidências de nucleação podem parecer contraditórias, já que a menor taxa de evaporação promove menor supersaturação nesse conjunto de experimentos. No entanto, o tempo de cristalização é mais longo, o que aumenta o número de colisões sofridas pelas partículas, sugerindo que a nucleação secundária é o mecanismo de nucleação dominante. Além disso, a aglomeração é menos importante sob uma supersaturação menor. Portanto, é provável que menos novos cristais desapareçam por incorporação em aglomerados, resultando em maior proporção de cristais pequenos na DTP.

Tabela 5 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (LD) próximo ao eutônico (L_{18}) e produto final (L_{50}) para os experimentos realizados com os teores e tamanhos das sementes indicadas, taxa de evaporação de $0,003 \text{ min}^{-1}$.

CV (%)					
	Sementes	5 %	25 %	5 %	25 %
		L_{18}	L_{18}	L_{50}	L_{50}
E_5/E_6 - 295 μm	12	24	28	29	19
E_7/E_8 - 196 μm	18	22	23	31	20
$L_D(\mu\text{m})$					
	Sementes	5 %	25 %	5 %	25 %
		L_{18}	L_{18}	L_{50}	L_{50}
E_5/E_6 - 295 μm	295	370	355	362	330
E_7/E_8 - 196 μm	196	236	209	283	227

Figura 23 Distribuição de tamanhos de partículas em massa para as sementes, para as amostras de cristais até o ponto eutônico (L_{18}) e para amostra final (L_{50}) para os experimentos para os experimentos realizados com 5 e 25 % em peso de sementes de tamanho 295 (A B, respectivamente) e 196 μm (C D, respectivamente), taxa de evaporação de $0,003 \text{ min}^{-1}$.

Depois que a condição eutônica é alcançada, para 5 % em peso de sementes, as mudanças na DTP são semelhantes às vistas nos ensaios com taxas de evaporação mais elevadas: a largura das distribuições aumenta, partículas muito maiores que L_D (tamanho dominante) surgem e partículas muito menores que L_D desaparecem. Como antes, a nucleação primária de KCl e a aglomeração são propostos como fenômenos importantes na cristalização simultânea. Para 25 % em peso de sementes, a largura da distribuição do tamanhos no produto permanece a mesma ou diminui, indicando que a aglomeração e o crescimento epitaxial não são importantes.

Imagens de microscopia óptica (Figura 24) confirmam a hipótese de aglomeração, visto que os produtos de experimentos com 5 % em peso de sementes são formados principalmente por policristais, enquanto aqueles de 25 % em peso são principalmente cristais únicos junto com poucos fragmentos e alguns policristais. A menor ocorrência de aglomeração pode ser explicada pela baixa supersaturação esperada sob altos teores de sólidos e baixa taxa de evaporação. Da mesma forma, como se sabe que a supersaturação alta favorece a aglomeração, é possível que as poucas partículas policristalinas observadas sob essa supersaturação mais baixa sejam formadas principalmente por crescimento epitaxial.

Figura 24 Imagens de microscopia ótica para sementes (i e iv) e produto final (50% de remoção de água - L₅₀) para os experimentos realizados com 5 e 25 % de teor de sementes de 295 μm (ii e iii, respectivamente) e 196 μm (v e vi, respectivamente), à taxa de evaporação de 0,003 min^{-1} .

Contudo, embora os resultados de distribuição e microscopia ótica apresentem dados relevantes para as operações a serem realizadas a jusante do cristizador, poucas informações são obtidas a respeito da composição dos cristais formados. Isto porque ambos cristais apresentam estrutura cristalina cúbica, dificultando a distinção a partir desta técnica de microscopia, além de o KCl poder utilizar a superfície do NaCl para cristalizar, formando cristais mistos e excrescências típicas de crescimento epitaxial, a partir do ponto eutônico. Portanto, fez-se necessário o uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia por dispersão de energia de raio-X. EDS foi realizado em pontos específicos nas superfícies dos cristais, revelando a composição destes: NaCl puro ou KCl puro, como esperado, considerando-se todo o cristal contínuo que continha o ponto identificado. Cabe salientar que a substituição isomórfica extensiva de íons Na⁺ na rede cristalina de KCl e de íons K⁺ no NaCl ocorre apenas para temperaturas muito superiores às utilizadas neste trabalho, no qual estes materiais formam soluções sólidas (Priya e Mahadevan, 2009; Bakker, 2012). As imagens obtidas por essa análise estão expostas nas Figuras 25-32, para as amostras 1 a 6 dos ensaios 1 a 8.

Figura 25 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação 2,2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E1), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 26 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação 2,2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E2), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 27 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação 2,2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E_3), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 28 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação 2,2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E_4), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 29 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação 1,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E_5), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 30 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (295 μm) e taxa de evaporação 1,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E_6), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 31 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 5 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação 1,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E7), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Figura 32 Micrografias das amostras de 1 a 6 obtidas para o ensaio realizado com 25 % de sementes (196 μm) e taxa de evaporação 1,3 g.min⁻¹ (E8), identificados através de EDS, onde os círculos vermelhos representam os cristais de KCl e os círculos amarelos representam os cristais de NaCl.

○ KCl ○ NaCl

Em geral, cristais de superfície rugosa foram identificados como KCl e os de superfície lisa como NaCl. Essas mesmas diferenças nas texturas das partículas foram relatadas por Glikin (2009) em sistemas eutônicos compostos por NaCl-KCl-H₂O. A formação de faces rugosas também está relacionada a altas supersaturações e altas taxas de crescimento.

Pequenos cristais de KCl são observados nas superfícies de NaCl. Esses cristais surgem devido à amostragem e também podem ser observados em estágios posteriores de cristalização. Como a solubilidade do KCl é fortemente influenciada pela temperatura, durante a filtração, o resfriamento brusco induz sua nucleação. Após o ponto eutônico, observam-se também cristais de KCl porém muito maiores que os que são originários deste efeito de amostragem.

A presença de cristais de KCl maiores que os gerados por amostragem não era esperada na Amostra 2, já que esta foi retirada próxima do (ou no) ponto eutônico. Contudo, é provável que a presença de cristais de KCl neste ponto seja ocasionada por erros experimentais. Como o monitoramento da evaporação é feito através da pesagem do vapor condensado, e este precisa percorrer todo o caminho do condensador até atingir a balança, isso gera um atraso na resposta à massa evaporada. Ou seja, quando a amostra é retirada conforme a balança, o sistema já ultrapassou este ponto. Assim, nas Amostras 2 e nas seguintes (Amostras 3 a 6, obtidas no decorrer da evaporação), aumentos – em tamanho e número de partículas – de cristais de KCl aderidos às superfícies de NaCl podem ser observados em todos os ensaios. Monocristais de KCl também podem ser observados em todas as amostras, em diferentes tamanhos.

Os cristais de KCl que aparecem logo após o eutônico encontram-se principalmente aderidos a superfícies de cristais de NaCl e ocasionalmente se desenvolvem como cristais únicos (Amostra 2). Estes cristais de KCl aderidos à superfície do NaCl estão frequentemente alinhados cristalograficamente com os cristais base, sugerindo que pelo menos alguns dos policristais são formados por crescimento epitaxial em vez de aglomeração. Para tempos de cristalização mais longos, i.e. taxas de evaporação mais baixas, podem ser observados aumentos no tamanho e no número de partículas de KCl ligadas às superfícies de NaCl. Pequenos cristais de KCl também estão presentes na superfície do NaCl, mesmo nos estágios finais da batelada, sugerindo que o crescimento epitaxial do KCl ocorre durante toda a

batelada. Cristais de NaCl individuais podem ser vistos em todas as amostras, assim como cristais únicos de KCl.

Conforme Takiyama et al. (2007) quando ocorre a deposição de cristais de KCl, uma interface contínua pode ser observada entre estas partículas. Logo, não há formação de um cristal misto e sim de um policristal, composto por várias partículas unidas por forças intermoleculares e, portanto, mais fracas que as ligações formadas em um cristal misto, no qual há combinação das moléculas no retículo cristalino. Dessa forma, as partículas de KCl em crescimento epitaxial nas faces de cristais de NaCl podem ser removidas por colisões partícula-partícula ou partícula-parede-agitador. Além disso, mesmo que permaneçam acoplados a cristais de NaCl, quando submetidos a choques mecânicos, os cristais de KCl podem originar fragmentos, ou seja, núcleos secundários.

Diferenças notáveis podem ser observadas entre os ensaios com supersaturação mais alta e mais baixa (Figuras 25 e 32, respectivamente). Para alta supersaturação, aglomerados constituídos por muitos cristais de vários tamanhos e composições são formados já no início da batelada (Amostra 3), enquanto que para os ensaios de supersaturação baixa os aglomerados são formados principalmente por poucos cristais com tamanhos comparáveis com as sementes adicionadas e mais frequentemente vistos em um posterior estágio de cristalização (Amostras 5 e 6). Esta observação é consistente com os achados anteriores das determinações de DTP, que evidenciam uma aglomeração mais extensa em supersaturações mais alta. Para baixa supersaturação, os cristais no final da batelada (Amostra 6) tinham bordas e cantos arredondados, enquanto que para a supersaturação alta apresentaram quinas mais bem formadas. Estas características são provavelmente devido ao aumento das colisões mecânicas associadas ao maior conteúdo de sementes e maior tempo de residência. Isso mostra que a nucleação secundária de NaCl ocorreu mesmo em supersaturação mais baixa e confirma os achados anteriores das determinações de PSD.

É também possível verificar pelas microscopias eletrônicas que, independente da taxa de evaporação, os ensaios com menores teores de sementes (5 %) apresentam produto com maior proporção de policristais, em detrimento de cristais isolados de um único componente. Dessa forma, pode-se inferir que o maior teor de sementes e, por conseguinte, as menores taxas de supersaturação mantidas pela alta área de superfície oferecida pelas sementes privilegia a formação de monocristais, independente da presença de multicomponentes em solução.

Em todos os ensaios, nas amostras finais, foram observados três grupos de partículas: monocristais de faces lisas, monocristais de faces rugosas e grandes aglomerados de partículas de tamanhos variados (policristais). O primeiro grupo seria composto por sementes de NaCl sem cristais de KCl incorporados à sua superfície. O segundo grupo seria composto por cristais de KCl formados por nucleação. E o terceiro grupo formado pelas sementes de NaCl que tiveram núcleos de KCl incorporados - sementes com crescimento epitaxial - e aglomerados.

As evidências de nucleação, percebidas principalmente nos ensaios com teores de 5 % de sementes, foram investigadas através do monitoramento em tempo real destes ensaios com a sonda FBRM. Nas Figuras 33 e 34 estão apresentados os resultados em número de partícula em relação ao tempo, acrescidos da variação de temperatura e da massa evaporada. Foram realizados com este equipamento os ensaios com 5 % de sementes de 295 μm e taxa de evaporação 0,005 min^{-1} (E_1), e com sementes de 196 μm e taxas 0,003 min^{-1} (E_7). Os dados estão expressos em contagens de cordas (que são aproximadamente proporcionais ao número de partículas) em relação ao tempo. A extensão da evaporação (em g de água removida por g de água inicial x 100) está plotada no eixo secundário. A temperatura do cristalizador e a temperatura da camisa também estão mostradas.

Figura 33 Frequência de cordas obtidas através de FBRM para o ensaio com 5 % de sementes de 295 μm e taxa de evaporação 2,2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E_1).

Figura 34 Frequência de cordas obtidas através de FBRM para o ensaio com 5 % de sementes de 196 μm e taxa de evaporação 1,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (E₇).

Para uma supersaturação alta (Figura 33), a evaporação começa (0 a 200 s) com um pico na contagem de partículas, provavelmente devido ao surgimento das primeiras bolhas de vapor. Durante o período de evaporação que precede o ponto eutônico (200 a 2500 s), as mudanças nas contagens dos comprimentos das cordas são pequenas, por isso é difícil relacioná-las ao crescimento ou aglomeração dos cristais moleculares. No entanto, quando o ponto eutônico é atingido, em torno de 15% de evaporação (este valor difere do ponto eutônico calculado de 18% porque a massa de vapor é determinada com um atraso entre sua formação real e sua coleta e medição após deixar o condensador), um aumento abrupto no número de partículas é observado, indicando nucleação primária de KCl. Este evento de nucleação primária explica a presença de partículas monocristalinas de KCl no produto. Após o evento de nucleação, o número total de partículas diminui. Essa observação pode ser atribuída à aglomeração e também confirma o que é observado nas imagens microscópicas. Para uma supersaturação baixa (Figura 34), um comportamento similar é encontrado, apenas a variação no número de contagens foi menor (comparado com a Fig. 33), como esperado.

Vale ressaltar que, após o evento de nucleação, não apenas as partículas pequenas aumentaram em número, mas também as maiores, embora com um pequeno atraso e menor intensidade. Outros autores observaram tendências semelhantes. Mitchell e colaboradores (2011) mostraram resultados similares após a nucleação de soluções de paracetamol-etanol para todas as contagens de cordas inferiores a 1000 μm . Barthe et al. (2008) observaram, para a nucleação de paracetamol, que as contagens de cordas de 1 a 251 μm mostraram um aumento acentuado em intensidades menores para os maiores comprimentos de corda. Barrett e Glennon (Barrett e Glennon, 2002), em seu trabalho para caracterizar a zona metaestável e a solubilidade do alúmen de potássio em água, também relataram um evento de nucleação usando FBRM. Estes autores relatam aumentos nas contagens de cordas para finos (0-20 μm) e partículas grossas (50-250 μm). Na maioria dos casos, o aumento na contagem de cordas grossas foi associado ao crescimento rápido ou à aglomeração. No presente trabalho, além desses fenômenos, o crescimento epitaxial também pode estar associado a esse aumento acentuado no número de partículas maiores.

4.3.3. Quantificação de NaCl e KCl por faixa de tamanho

A validação do método de titulação foi feita através da análise de variância – ANOVA, em comparação com um método gravimétrico. Os resultados obtidos com os dois métodos foram plotados na Figura 35, onde a proximidade destes com relação à reta de 45° indica a correspondência entre os métodos. Tanto a gravimetria quanto a titulação são análises químicas quantitativas primárias e com resultados confiáveis.

A partir da análise estatística também foi possível decompor as componentes da variância nos parâmetros passíveis de erro, neste caso, a amostragem e a própria titulação, e calcular um desvio padrão global. Os desvios totais estão mostrados na Tabela 6, para cada par de concentrações testado.

O maior desvio encontrado foi de 5,42 %. Os desvios encontrados pela análise estatística foram utilizados para indicar a variação nas titulações das amostras das frações retidas analisadas para cada ensaio, de acordo com a faixa percentual em que os resultados das titulações estão contidos.

Figura 35 Correlação entre os métodos gravimétrico e titulação.

Tabela 6 Desvio padrão total calculado para cada faixa de proporções entre os sais.

NaCl (%)	KCl (%)	Desvio padrão total
100	0	1,64
87,5	12,5	5,42
75	25	4,29
62,5	37,5	2,70
50	50	4,45
37,5	62,5	4,47
25	75	2,37
12,5	87,5	1,92
0	100	3,84

Os produtos de cristalização foram classificados por peneiramento. A proporção em massa de NaCl para a fração retida em cada peneira é apresentada nas Figuras 36 e 37 (linhas sólidas) juntamente com a distribuição de tamanhos de partículas (linhas tracejadas). As figuras também indicam as composições médias dos produtos antes do peneiramento (linhas pontilhadas), calculadas a partir da massa de cada sal produzido pela evaporação de 50% da água, acrescida da massa de sementes de NaCl adicionada. Os valores encontrados representam uma proporção de NaCl igual a 0,59 para 5 % em peso de sementes e 0,74 para 25 % em peso de sementes. Portanto, as figuras também permitem a avaliação da composição em cada fração de tamanho em comparação com o valor médio. Além disso, a Tabela 7 mostra os índices de segregação, indicando a tendência geral de segregação para cada condição experimental.

Figura 36 Proporção de NaCl, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl das amostras finais para os experimentos realizados com taxa de evaporação de $0,005 \text{ min}^{-1}$ e (A) 5% de sementes de $295 \text{ }\mu\text{m}$; (B) 25% de sementes de $295 \text{ }\mu\text{m}$; (C) 5% de sementes de $196 \text{ }\mu\text{m}$; e (D) 25% de sementes de $196 \text{ }\mu\text{m}$.

Figura 37 Proporção de NaCl, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl das amostras finais para os experimentos realizados com taxa de evaporação de $0,003 \text{ min}^{-1}$ e (A) 5% de sementes de 295 μm ; (B) 25% de sementes de 295 μm ; (C) 5% de sementes de 196 μm ; e (D) 25% de sementes de 196 μm .

Tabela 7 Índices de segregação (IS) para todas as taxas de evaporação, tamanhos e conteúdos de sementes.

	Taxa de evaporação (min⁻¹)	5 %	25 %
E₁/E₂ - 295 µm	0,005	0.19	0.08
E₃/E₄ - 196 µm	0,005	0.21	0.22
E₅/E₆ - 295 µm	0,003	0.23	0.20
E₇/E₈ - 196 µm	0,003	0.29	0.22

Para simplicidade de análise, é conveniente classificar a DTP em três faixas de tamanho, pequeno, intermediário e grande, sendo o intervalo de tamanho intermediário correspondente ao tamanho dominante e os outros à sua vizinhança. Quando as composições das faixas de tamanho se desviam consideravelmente da composição média, nos referimos ao produto particulado como segregado.

Em geral, as supersaturações baixas produziram mais segregação de NaCl e KCl em todas as faixas de tamanho do que as supersaturações altas. Essa tendência pode ser vista nas Figuras 36 e 37 e na Tabela 7, observando que a segregação é, em geral, mais importante para a taxa de evaporação de 0,003 min⁻¹ do que para 0,005 min⁻¹ e mais importante para as sementes 196 µm do que para Sementes de 295 µm. Uma exceção é a menor segregação para 25 % em peso em comparação com 5 % em peso de sementes a uma taxa de evaporação mais baixa, provavelmente devido à maior ocorrência de nucleação secundária de NaCl.

A faixa de tamanho intermediário contém uma proporção maior de NaCl do que a média para todos os experimentos, como esperado, já que essa também é a faixa de tamanho das sementes de NaCl.

Na faixa de tamanho grande, a proporção de NaCl é geralmente menor que a média. Partículas nesta faixa de tamanho são predominantemente policristalinas, então elas podem conter cristais de KCl originadas tanto de aglomeração com cristais individuais quanto de crescimento epitaxial em partículas de NaCl. Além disso, como o KCl cresce mais rapidamente que o NaCl, grandes cristais isolados de KCl também contribuem para a baixa proporção de NaCl medida nesta região. A segregação nesta faixa de tamanho é particularmente evidente em experimentos realizados com sementes menores na alta taxa de evaporação (Figuras 36 C e D), quando a aglomeração é menos proeminente. Portanto, o crescimento epitaxial de KCl e o crescimento de cristais únicos de KCl são, provavelmente,

responsáveis por induzir a segregação nessas baixas supersaturações. Para sementes pequenas e baixa taxa de evaporação, a segregação na faixa de tamanho grande é menos evidente, provavelmente porque a nucleação secundária aumentada de KCl e a pouca aglomeração reduzem o teor de KCl nas grandes frações.

Na faixa de tamanhos pequenos, a proporção de NaCl é variável, uma vez que vários fenômenos simultâneos contribuem para sua composição. A nucleação primária de KCl ocorre logo após o ponto eutônico ser atingido, independentemente das condições de cristalização. Para alta supersaturação, essas partículas recém-formadas deixam a faixa de tamanho pequena devido à aglomeração, contribuindo para uma alta proporção de NaCl, como encontrado para alta taxa de evaporação e baixo teor de sólidos (Figuras 36 A e C). Para baixa taxa de evaporação e sementes pequenas, a nucleação secundária aumentada de cristais de NaCl preenche a faixa de tamanho pequeno, como observado na Figura 37 C e D.

Dessa forma, considerando as análises acima, a segregação depende dos processos dominantes. Como a aglomeração e a nucleação secundária são controladas por diferentes parâmetros (a nucleação secundária depende da entrada de energia, teor de sólidos; a aglomeração depende da supersaturação e tamanho e número de partículas), deve ser possível encontrar condições ótimas para melhorar a segregação.

4.4. Conclusões

A cristalização simultânea de NaCl e KCl foi estudada no sistema NaCl-KCl-H₂O pelo método de evaporação em batelada utilizando sementes de NaCl. Os principais fenômenos elementares envolvidos na cristalização simultânea foram identificados.

A cristalização de NaCl até o ponto eutônico ocorre principalmente pelo crescimento cristalino molecular e aglomeração, sendo este último aumentado como aumento da supersaturação. A nucleação secundária também desempenha um papel para altos teores de sementes e longos períodos de batelada, apesar da supersaturação baixa correspondente. Quando a condição eutônica é excedida, um evento de nucleação primária de KCl ocorre em solução e na superfície de cristais de NaCl. Este último induz o crescimento epitaxial de KCl sobre cristais de NaCl. Tanto o crescimento epitaxial como a aglomeração posterior ocorrem,

levando à formação de partículas de composição química mista. Assim, o produto é composto por policristais de composição mista e cristais únicos de cada sal.

Em geral, observou-se que a segregação de NaCl-KCl foi favorecida sob condições de supersaturação baixas, ou seja, baixas taxas de evaporação, pequeno tamanho de sementes e alto teor de sementes, pois nestas condições os monocristais de NaCl e KCl predominam no produto. Sob altas supersaturações, a segregação é limitada, pois a maioria das partículas são policristalinas de composição mista. Isso destaca a possibilidade de induzir a formação preferencial de cristais individuais de cada componente na solução, escolhendo as condições de processo apropriadas. Parâmetros ideais para atingir este objetivo devem evitar o crescimento epitaxial e proporcionar um melhor controle da aglomeração e nucleação secundária, que podem ser identificados como os principais obstáculos à obtenção de frações separáveis em tamanho, ricas em cada sal.

Os resultados deste capítulo sugerem que a cristalização simultânea pode ser controlada para produzir produtos particulados com propriedades morfológicas desejáveis, que podem ser úteis para obter partículas adequadas para a separação a jusante do cristalizador, possibilitando descartá-las corretamente como resíduo ou recuperar componentes de valor econômico.

5. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA EM BATELADA COM SEMEADURA DE KCl

5.1. Introdução

Neste capítulo é analisado o comportamento do sistema ternário NaCl-KCl-H₂O durante a cristalização evaporativa em batelada, utilizando sementeira de KCl. Conforme visto no capítulo 4, o crescimento epitaxial foi observado em menores proporções para as menores supersaturações promovidas (menor taxa de evaporação e sementes menores em maior quantidade). Portanto, para os ensaios neste capítulo, uma taxa de evaporação inferior à utilizada no capítulo 4 foi promovida.

Uma rota de operação foi proposta, na qual a batelada se inicia com o sistema saturado em KCl e subsaturado em NaCl. As concentrações de sal foram obtidas através de simulação no software OLI Studio. Os cristais produzidos foram analisados quanto à morfologia, tamanho de partículas e quanto à segregação dos sais por composição e tamanho. As estratégias de sementeira de KCl foram aplicadas utilizando três teores de sementes e tamanhos de sementes bastante distintos.

5.2. Material e métodos

5.2.1. Equipamento

O aparato experimental utilizado para estes estudos está descrito no item 4.2.1.

5.2.2. Materiais

Os reagentes utilizados estão descritos no item 4.2.2.

5.2.3. Métodos

5.2.3.1. Diagrama de fases e condições experimentais

As curvas de equilíbrio foram obtidas a partir de simulação no software de modelagem termodinâmica OLI Studio (OLI Studio 9.2). Os dados foram obtidos para soluções saturadas a 107 e 110 °C, de forma a possibilitar a escolha das concentrações dos sais pertinentes. Foram utilizados como inputs as temperaturas e os componentes da solução. O diagrama de fases resultante está mostrado na Figura 38.

Figura 38 Curvas de solubilidade para o sistema KCl-NaCl-H₂O a 107 e 110 °C e rota de operação proposta para cristalização evaporativa em bateladas do sistema multicomponente com sementes de KCl.

As condições experimentais foram escolhidas de forma a iniciar o ensaio com a solução saturada em KCl e subsaturada em NaCl. A Figura 38 mostra a rota de operação proposta para o sistema de cristalização. Esta estratégia viabiliza um intervalo para cristalização apenas de KCl ao início do ensaio, até que a saturação do NaCl seja atingida (16 % da água evaporada). Quando isso acontece, o sistema atinge o ponto eutônico, no qual NaCl passa a cristalizar simultaneamente com o KCl. Condições iniciais e eutônicas também são mostradas na Figura 38. Cabe salientar que a solução mãe no início do processo está

saturada em KCl a 107 ° C (e subsaturada em NaCl), portanto subsaturada em ambos os sais a 110 ° C. Este procedimento é realizado para assegurar a dissolução total dos sais à temperatura de 107 ° C – antes do início da ebulição. A quantidade de sal necessária para saturar KCl a 110 ° C foi atingida por uma ligeira dissolução da massa de sementes.

Os parâmetros estabelecidos para cada experimento, com base nos diagramas, são mostrados na Tabela 8. Estas variáveis foram escolhidas de forma a alterar a supersaturação em cada ensaio pela alteração da área de superfície disponível para crescimento. Dois tamanhos de sementes e três cargas de sementes foram investigados. Todos os experimentos foram realizados com uma taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$, com base na quantidade inicial de solução (min^{-1} : $\text{g}_{\text{água_evaporada}}/\text{g}_{\text{solvente_inicial}} \cdot \text{min}^{-1}$). As massas absolutas usadas no preparo das soluções para os ensaios deste capítulo podem ser vistas no Anexo A.

Tabela 8 Parâmetros utilizados para os experimentos realizados com sementes de KCl e taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$. A concentração inicial de KCl e NaCl na solução mãe corresponde a, respectivamente, $0,381 \text{ kg.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ e $0,228 \text{ kg.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$.

Experimento	Semeadura	
	Tamanho	Conteúdo
	(μm)	($\text{kg}_{\text{seeds}}/\text{kg}_{\text{initialsolution}}$)
E_0	-	-
$E_1 / E_2 / E_3$	550	0.05 / 0.10 / 0.25
$E_4 / E_5 / E_6$	275	0.05 / 0.10 / 0.25

5.2.3.2. Sementes de KCl

Sementes de KCl foram obtidas por peneiramento dos reagentes comerciais, conforme descrito no item 4.1.3.2. Também foram produzidas sementes através de cristalizações por resfriamento em bateladas, utilizando um cristalizador de vidro encamisado com capacidade de 1 L. As condições de resfriamento foram definidas com o auxílio do diagrama de fases para o sistema binário KCl-H₂O, obtido no software de modelagem termodinâmica OLI Studio 9.2 (OLI Systems, Inc). O diagrama está mostrado na Figura 39, para temperaturas entre 0 e 70 °C.

Foram produzidas sementes em dois tipos de bateladas: (i) resfriamento de 60 °C a 5 °C em 6 horas; (ii) resfriamento de 25 °C a 3 °C em 2,5 horas. Os cristais produzidos em cada batelada foram filtrados em papel filtro, imediatamente após serem retirados do cristalizador. Em seguida foram lavados com etanol e secos em estufa a 50 °C por 8 horas.

Figura 39 Diagrama de fases para o sistema KCl-H₂O, concentração molar em função da temperatura.

A morfologia das sementes produzidas foi caracterizada em microscópio ótico. Em seguida, estas foram peneiradas e as faixas de interesse foram separadas e acondicionadas em frascos tampados.

5.2.3.3. Procedimento experimental

O sistema ternário foi sintetizado adicionando ao cristalizador a água destilada e os sais sólidos, previamente pesados, em quantidades compatíveis com as concentrações de solução mãe especificadas na Tabela 9. Para cada ensaio foi preparada uma nova solução. Tendo em vista a capacidade do cristalizador (0,5 L), as soluções foram preparadas com 425 g de água destilada. Em seguida, o agitador foi acionado, juntamente com o banho termostático ligado à camisa do cristalizador, dando início ao processo de aquecimento e dissolução dos sais. A temperatura da solução no interior do reator foi monitorada com um sensor de

temperatura do tipo Pt-100. O aquecimento da solução para a dissolução dos sais foi realizado a uma taxa aproximada de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $107\text{ }^{\circ}\text{C}$, de forma a garantir que houvesse tempo suficiente para a dissolução de todo o sal adicionado.

Quando a solução atinge $107\text{ }^{\circ}\text{C}$, todo o sal encontra-se dissolvido. As sementes foram introduzidas, de acordo com o experimento a ser realizado, conforme a Tabela 9. Em seguida a temperatura foi elevada até a temperatura de ebulição do sistema ($T_{\text{eb}} \approx 110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esta elevação de temperatura promove uma leve dissolução nas sementes ($\sim 5\%$), a qual foi compensada adicionando excesso de sementes igual à dissolução prevista. Nestes ensaios não foi realizada a cura das sementes visto que estas já foram produzidas para os ensaios e não obtidas a partir de reagentes comerciais.

Para os ensaios sem semeadura, a quantidade de KCl adicionada foi suficiente para promover a saturação do sistema a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O aparato experimental utilizado foi o mesmo descrito no item 4.2.3.3., exceto pelo tanque de recirculação de água da camisa do condensador, que foi substituído por um banho termostático (Lauda, Eco RE 620) com circulação de uma mistura etanol-água 80:20, cuja temperatura ficou fixada em $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante toda a extensão de evaporação (50 % da água).

Foram selecionados os pontos para a retirada de amostras de cristal do sistema, conforme mostrado na Tabela 5. As amostras foram retiradas de forma a possibilitar a obtenção de informações a respeito da formação e crescimento dos cristais. A amostragem foi efetuada utilizando uma pipeta adaptada – com a abertura aumentada - para permitir a passagem de sólidos e uma pêra. Para cada amostragem, foram removidos aproximadamente 2 mL de suspensão. As amostras foram imediatamente filtradas a vácuo com papel filtro e lavadas com etanol, para remover resquícios de solução entre os sólidos. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por período mínimo de 8 h a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 9 Amostras de cristais retiradas do sistema de acordo com o percentual de água evaporado.

Amostra	1	2	3
Água evaporada (%)	10	25	50
Massa NaCl formada (g/100g_{H2O})	-	12,91	41,70
Massa KCl formada (g/100g_{H2O})	23,08	46,14	84,50
[NaCl] (g_{NaCl}/g_{H2O})	0,268	0,271	0,271
[KCl] (g_{KCl}/g_{H2O})	0,363	0,361	0,361

A amostra 1 fornece informações sobre o período de crescimento apenas do KCl, enquanto as 2 e 3 são retiradas enquanto o sistema eutônico cristaliza simultaneamente NaCl e KCl.

5.2.3.4. Caracterização dos cristais

A caracterização dos cristais foi realizada conforme descrito no item 4.2.3.4.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Sementes de KCl produzidas

As sementes de KCl foram inicialmente obtidas através do peneiramento do reagente comercial. Microscopias das sementes peneiradas estão apresentadas na Figura 40. É possível visualizar que estas sementes, embora em sua maioria sejam cristais únicos, não apresentam a estrutura cúbica característica dos cristais de KCl. As arestas são inexistentes e os cristais estão bastante arredondados. Tal deformação pode decorrer de diversos fatores relacionados ao transporte e armazenamento dos reagentes comerciais, como umidade, temperatura e choques mecânicos. Devido aos danos severos à morfologia apresentados pelas sementes de KCl obtidas por peneiramento, novas sementes foram produzidas através de cristalização por resfriamento em bateladas.

Foram realizados dois tipos de bateladas por resfriamento: (i) de 60 °C a 5 °C em 6 horas e (ii) de 25 °C a 3 °C em 2 horas, com taxas de resfriamento respectivamente de 9,17 °C.h⁻¹ e 11,0 °C.h⁻¹. Cada batelada gerou cristais de tamanhos dominantes diferentes, sendo que a batelada mais longa originou cristais maiores (450-650 µm) e a batelada mais curta, cristais menores (200-350 µm). Estas também foram peneiradas após a secagem e as faixas separadas avaliadas em microscópio ótico. Estas microscopias foram realizadas para verificar a morfologia das partículas. As microscopias dos cristais de 275 e 550 µm produzidos respectivamente por resfriamento, estão mostradas na Figura 41.

Figura 40 Microscopias das sementes de KCl obtidas a partir do peneiramento dos reagentes comerciais.

Figura 41 Microscopias óticas das sementes de KCl de 275 e 550 µm.

Verificou-se que as sementes obtidas nas duas taxas de resfriamento apresentaram maioria de cristais com morfologia cúbica característica de cristais de KCl. Apesar disso, algumas partículas arredondadas ainda podem ser vistas. As arestas, em sua maioria, estão

bem definidas. Alguns aglomerados de cristais bem menores que os tamanhos das peneiras também puderam ser verificados em ambas as amostras.

Alguns cristais com sinais de quebra foram observados, em maior proporção na faixa de tamanhos de 550 μm . Estes cristais são oriundos da batelada tipo (i), com duração de 6 horas, e devido ao longo tempo, estão mais sujeitos a choques mecânicos e, portanto, à quebra. Nesta faixa de tamanhos também podem ser notados cristais pequenos acoplados à superfície de cristais bem maiores. Tais formações podem ser oriundas de aglomeração dos cristais grandes com os fragmentos.

Apesar de alguns danos em pequenas proporções e da presença de alguns aglomerados, as sementes produzidas por resfriamento foram utilizadas, já que apresentam qualidade superior às sementes comerciais peneiradas.

5.3.2. *Cristalização evaporativa em batelada*

Os ensaios de cristalização evaporativa foram todos realizados com a mesma temperatura de *set-point* do banho termostático (132 °C), de forma a promover a mesma taxa de evaporação. A massa evaporada medida com o tempo foi plotada para cada ensaio. Estes resultados estão apresentados na Figura 42. A taxa de evaporação média calculada foi de $0,90 \pm 0,05 \text{ g.min}^{-1}$. A reta correspondente à taxa média também está representada na Figura 42. Como foram utilizados 425 g de água para cada ensaio, a taxa de evaporação também pode ser apresentada como $0,0020 \pm 0,0001 \text{ min}^{-1}$.

Figura 42 Massa evaporada por intervalo de tempo para os ensaios realizados com Tset 132 °C.

Nestes ensaios nota-se que não há queda da taxa de evaporação ao final dos experimentos, como havia nos resultados do Capítulo 4. Isto porque, neste capítulo, o resfriamento da camisa do condensador foi realizado utilizando-se um banho termostático mantido a 1 °C. Dessa forma, a interferência da temperatura ambiente na taxa de condensação foi minimizada.

A distribuição dos tamanhos de partículas para os produtos dos experimentos realizados com sementes de 550 µm estão mostrados na Figura 43, bem como a DTP para as sementes e para o ensaio sem sementeira. Observa-se que as sementes apresentaram uma distribuição monomodal com dispersão de tamanhos estreita ($CV = 5\%$). Todos os ensaios com este tamanho de sementes resultaram em produtos com distribuição bimodal, com notável alargamento da dispersão, em comparação com as sementes adicionadas. O ensaio sem sementeira também resultou em distribuição bimodal, com dispersão de tamanhos mais larga dentre todos os ensaios.

Figura 43 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem semente e para os ensaios realizados com 5, 10 e 25 % de sementes de KCl de 550 μm .

Tabela 10 Coeficiente de Variação (CV) e Tamanhos Dominantes (L_D) para todos os ensaios realizados com semente de KCl. ‘ p_x ’ se refere ao pico da distribuição, sendo ‘ p_1 ’ o pico maior, ‘ p_2 ’ o pico intermediário ou menor e ‘ p_3 ’ o pico menor (onde houver) em tamanho e proporção de cristais.

CV (%)										
Semeadura	Sementes	Sem semeadura	5%			10%		25%		
550 μm	7	26	12			16		10		
275 μm	3		21			24		25		
L _D (μm)										
Semeadura	Sem semeadura		5%			10%		25%		
	p ₁	p ₂	p ₁	p ₂	p ₃	p ₁	p ₂	p ₁	p ₂	p ₃
550 μm	645	332	616	282	-	619	285	627	273	-
275 μm			583	403	261	564	366	571	372	158

A Tabela 10 mostra os CVs e os tamanhos dominantes para cada ensaio. Para todos os experimentos com sementes de 550 μm , o tamanho dominante para o pico primário do produto foi maior que 600 μm . Como o tamanho dominante é maior que o tamanho das sementes adicionadas, ele evidencia o crescimento de cristais. A Figura 43 mostra que a proporção dos cristais grandes (> 650 μm) aumenta com o teor de sementes, embora o ensaio sem semente tenha levado às maiores proporções dos tamanhos de cristais grandes (> 650 μm) dentre todos os experimentos.

O pico secundário tem tamanho dominante de cerca de 280 μm em todos os experimentos. Esta é uma evidência de que os cristais menores foram gerados por nucleação,

já que estes cristais são substancialmente menores que as sementes. É provável que esta seja uma nucleação NaCl após a condição eutônica ser atingida. A nucleação de KCl é menos importante neste cenário, uma vez que, mesmo nos experimentos não semeados, esse sal começa a cristalizar primeiro, então, quando o sistema atinge a condição eutônica, já existe a superfície do KCl disponível para o crescimento. Nos outros experimentos, esse fenômeno é suprimido pela presença de sementes. No entanto, o pico secundário para a condição sem semeadura também foi o mais amplo entre todos os experimentos, com maior proporção de cristais de 275 a 462 μm . Devido à inexistência de sementes, este experimento apresenta a maior supersaturação, o que pode levar a maior aglomeração. A maior ocorrência de aglomeração nesta condição foi verificada nas microscopias ópticas, mostradas na Figura 44.

Figura 44 Microscopia ótica para o experimento realizado sem semeadura, e com semeadura de 5, 10 e 25 % de sementes de 550 μm de KCl, com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} , com solução inicial saturada em KCl.

As microscopias óticas para os produtos dos ensaios realizados com sementes de 550 μm também estão mostradas na Figura 44. As imagens confirmam a presença de duas populações distintas para todos os experimentos usando 550 μm . Observa-se também que, para maiores quantidades de sementes, ambas as populações de partículas são principalmente constituídas por monocristais. A proporção de aglomerados é maior para menor conteúdo de

sementes, compreendidos por múltiplos tamanhos de cristal primário. Ainda assim, a proporção de monocristais é maior do que a proporção de aglomerados para todos os experimentos.

Para todos os experimentos, os maiores cristais apresentaram bordas arredondadas e formas irregulares, enquanto os cristais menores apresentaram bordas bem definidas. Como os experimentos foram realizados em batelada, a remoção de 50% da água nessa taxa de evaporação levou cerca de 4 horas. Portanto, a quebra das bordas pode ocorrer devido à longa exposição dos cristais a colisões mecânicas e abrasão. Este fenômeno é importante, pois estimula a geração de núcleos secundários. Como as sementes - ou os primeiros cristais em experimentos sem semeadura - são compostas por KCl, os núcleos secundários são também principalmente deste sal, que pode aumentar sua proporção em faixas menores de tamanho. Isso pode dificultar a separação dos dois sais, contaminando faixas de tamanhos que deveriam ser ricas em NaCl com cristais de KCl.

A Figura 45 mostra as micrografias obtidas usando o MEV-EDS para a condição não semeada e as Figuras 46 a 48 mostram as micrografias para os experimentos com 5, 10 e 25% em peso de sementes de 550 μm . Através desta análise é possível verificar que não há NaCl na Amostra 1 para nenhum experimento. Isto era esperado, uma vez que esta amostra é retirada antes que o ponto eutônico seja atingido, então apenas o KCl estava cristalizando e o NaCl ainda estava subsaturado. Para o experimento sem sementes, nesta amostra, principalmente pequenos cristais ($<100\ \mu\text{m}$) foram vistos, mostrando distribuição de tamanhos bastante uniforme. Nesse caso, as superfícies dos cristais revelam a ocorrência do crescimento de Hopper, que se caracteriza pelo desenvolvimento de uma superfície cristalina em forma de um funil. Este tipo de crescimento é característico de altas supersaturações. Ocorre em superfícies originalmente planas devido a um excesso de supersaturação residual ao redor das bordas do cristal, o que promove uma nucleação 2D nesta região antes de crescer no meio da face do cristal (Desarnaud *et al.*, 2014; Tsukamoto, 2016). Esse tipo de crescimento pode diminuir a pureza do cristal, uma vez que facilita a ocorrência de inclusões fluidas. É coerente que esse fenômeno tenha sido observado em um experimento sem semeadura, no qual a supersaturação inicial é maior do que para as condições semeadas. Este tipo de crescimento também foi anteriormente relatado por Rohani e Ng (1992) para nucleação e crescimento de cristais de KCl na presença de vários compostos, incluindo NaCl.

Figura 45 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado sem sementes e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_0), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 46 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 5 % de sementes de $550 \mu\text{m}$ e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_1), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 47 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 10 % de sementes de 550 μm e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_2), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 48 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 25 % de sementes de 550 μm e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_3), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Pode-se observar que, para os ensaios com menor teor de sementes (5 % - Figura 47), até esse ponto (10 % da água removida), ocorre crescimento das sementes de KCl, que se apresentam com arestas bem definidas e superfícies bastante lisas. Contudo, uma grande proporção de cristais muito pequenos ($< 50 \mu\text{m}$), se comparados às sementes adicionadas, também são observados. Como a composição destes cristais também foi identificada por EDS como sendo KCl, conclui-se que, para este tamanho de sementes, a área de superfície cristalina disponível para crescimento não foi suficiente para suprimir a nucleação de KCl. A nucleação é provavelmente uma das causas do alargamento do PSD para este teor de sementes. Para as demais condições semeadas (10 e 25% em massa de sementes de $550 \mu\text{m}$), não foram encontradas evidências de nucleação. Devido ao maior teor de sementes, os cristais oriundos destes ensaios não apresentaram bordas bem definidas, como o experimento com 5% em peso de sementes. Apesar da abrasão das bordas, apontar para nucleação secundária, poucos fragmentos de cristais foram vistos nesta amostra.

A Amostra 2 foi retirada após a condição eutônica ser atingida. Evidências de crescimento epitaxial - cristais de NaCl sobre KCl - foram observadas em todas as condições mostradas na Figuras 46 a 49, assim como cristais de NaCl isolados. O crescimento epitaxial é um fenômeno esperado, uma vez que a solução se torna supersaturada em relação ao NaCl, enquanto cristais de KCl estão suspensos em solução. Sabe-se que a presença de interfaces sólido-líquido em uma solução atua na redução da energia necessária para a nucleação, embora segundo Chernov *et al.* (2012), a nucleação heterogênea não seja igualmente provável em todas as superfícies, devendo-se levar em consideração a anisotropia da energia interfacial do cristal em nucleação, do substrato e do meio. Embora o NaCl seja conhecido por crescer em superfícies de KCl por crescimento epitaxial (Glikin, 2009), a superfície das sementes de KCl provavelmente não foi suficiente para evitar a nucleação de NaCl na solução. Portanto, após a condição eutônica, a nucleação pode formar cristais de NaCl simples (por nucleação primária heterogênea em solução), policristais de composição mista (nucleação de NaCl heterogênea primária em superfícies de KCl) e formar continuamente cristais de KCl ou NaCl simples por nucleação secundária.

Embora o crescimento epitaxial na Amostra 2 indique a formação de partículas policristalinas, na Amostra 3, tirada no final dos experimentos (50% da água removida), estas são vistas em uma proporção muito menor em comparação aos cristais simples. Esta é uma evidência de que, apesar de usar a superfície de KCl para nucleação, a maioria dos cristais de

NaCl não permanece ligada às superfícies de KCl. Assim, o MEV-EDS para a Amostra 3, para experimentos mostrados nas Figuras 45 a 48, revela que as partículas são principalmente grandes cristais únicos com formas irregulares (~ 620) e pequenos cristais cúbicos (~ 250 μm). Alguns aglomerados são visíveis em vários tamanhos com diferentes composições, mas em menor proporção quando relacionados a cristais individuais. Os cristais maiores (> 500 μm) são principalmente KCl, com poucas evidências de crescimento epitaxial de NaCl, em menor quantidade quando comparados aos cristais simples. Através da análise SEM-EDS, a maioria dos cristais da população de pequeno tamanho foi identificada como NaCl, no entanto, ambos os sais podem ser vistos nesta população, provavelmente devido à nucleação secundária de KCl. Estes resultados indicam que, em certa medida, pode ser possível classificar cristais por composição, utilizando o tamanho como parâmetro.

A distribuição dos tamanhos de partículas para os produtos dos experimentos realizados com sementes de 275 μm estão mostradas na Figura 49. A Tabela 10 mostra os CVs e os tamanhos dominantes para estes ensaios. Observa-se que as sementes apresentaram uma distribuição monomodal com dispersão de tamanhos estreita ($\text{CV} = 3\%$). Os experimentos semeados com 5 e 25% em peso resultaram em distribuições trimodais, com dispersões de tamanho muito maiores do que as sementes adicionadas. O experimento semeado com 10% de sementes resultou em uma distribuição bimodal. O pico de maior proporção para todos os DTPs foi maior que 550 μm , sendo mais proeminente para o experimento com 5% em peso de sementes.

Para este tamanho de sementes, o aumento na dispersão de tamanho foi maior do que para os experimentos realizados com sementes de 550 μm . Além disso, o comportamento da dispersão de tamanhos foi o oposto do esperado, pois apresentou maiores valores com o aumento do teor de sementes. Este efeito está relacionado aos mesmos fenômenos que foram importantes para a semeadura de 550 μm : nucleação primária de NaCl quando a condição eutônica é atingida e nucleação secundária de KCl. Porém, como neste conjunto de experimentos as sementes de KCl adicionadas são menores, a diferença de tamanho entre os cristais primários de NaCl e as sementes é menor. Além disso, sementes de 275 μm nas mesmas quantidades de sementes de 550 μm representam área superficial disponível para crescimento quatro vezes maior. Isso significa que não apenas a supersaturação neste conjunto de experimentos é menor do que com sementes de 550 μm , mas também o crescimento de cristais esperado para cada cristal é menor, uma vez que a mesma quantidade de sal está

cristalizando. Portanto, o tamanho de ambos os sais no final da batelada é muito próximo, explicando o aumento da dispersão de tamanhos.

Figura 49 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes de 275 μm e para os ensaios realizados com 5, 10 e 25 % de sementes de 275 μm .

Considerando a natureza estocástica da nucleação (Vekilov, 2010), a maior área superficial das sementes de 275 μm em relação às de 550 μm aumenta a probabilidade de ocorrência de nucleação na superfície fornecida. Portanto, a maior área de superfície disponível afetou a nucleação de NaCl em solução, aumentando sua nucleação na superfície das sementes de KCl. Isso resulta em um aumento de policristais de composição mista gerados por nucleação heterogênea e crescimento epitaxial, que também desempenham um papel no aumento da dispersão de tamanho.

O pico secundário variou com o teor de sementes, atingindo o maior tamanho e proporção para o experimento com 5% em peso de sementes – $\sim 400 \mu\text{m}$ – e quase a mesma proporção do pico primário. O terceiro pico difere entre os experimentos semeados com 5 e 25% em peso de sementes. Para o primeiro alcançou tamanhos em torno de 260 μm , enquanto para o último foi em torno de 160 μm . Estes picos terciários são gerados devido à nucleação secundária, já que é improvável uma nucleação tardia, uma vez que já existem cristais na batelada e a taxa de evaporação permaneceu inalterada.

O primeiro, segundo e terceiro picos para todos os experimentos poderiam ser atribuídos, respectivamente, às sementes adicionadas, nucleação de NaCl e nucleação secundária de ambos os sais, seguindo a mesma lógica do primeiro conjunto de experimentos (semeado com 550 μm). No entanto, uma vez que a quantidade de NaCl que cristaliza é a mesma para ambos os conjuntos, espera-se que o tamanho dominante do pico secundário seja o mesmo. Para este conjunto de experimentos, semeados com 275 μm , os valores para o pico secundário mostraram tamanhos 50% maiores do que para os experimentos semeados com 550 μm . Isso pode ser devido ao aumento da nucleação heterogênea de NaCl na superfície das sementes de KCl, que impede o crescimento regular de KCl por algum tempo, até que o NaCl se desprenda da superfície da semente. Assim, o pico secundário seria composto por sementes de KCl que tiveram seu crescimento interrompido, e NaCl permaneceria na mesma faixa de tamanho de antes. Para o experimento semeado em 5% em peso, este tamanho é compatível com o terceiro pico. Para 10% em peso e 25% em peso, a maior distribuição de tamanhos provavelmente acoplou sementes menos crescidas de KCl e cristais de NaCl, assim, nenhum pico está particularmente relacionado ao NaCl. Esta hipótese é corroborada por microscopias ópticas (Figura 50) e pelas imagens MEV-EDS (Figura 51 a 53).

Partículas de vários tamanhos podem ser vistas nas microscopias (Figura 50), tanto simples quanto policristais, para todos os experimentos. Não é possível visualizar populações distintas - como para os experimentos com sementes de 550 μm - o que confirma a grande dispersão das informações de tamanho dos DTPs. Bordas arredondadas também estão relacionadas a cristais maiores, enquanto as menores apresentam bordas bem definidas. Fragmentos de cristais foram evidenciados, apontando a ocorrência de nucleação secundária, porém, em menores proporções do que as observadas nos experimentos com sementes de 550 μm .

Figura 50 Microscopias ópticas para os experimentos realizados com 5, 10 e 25 % de sementes de KCl de 275 μm , com taxa de evaporação 0,002 min^{-1} .

Apesar da supersaturação mais baixa, os policristais podem ser vistos em todos os conteúdos de sementes. Como a supersaturação mais baixa inibe a aglomeração, estes policristais foram provavelmente gerados pelo crescimento epitaxial. Assim, essas partículas são compostas por ambos os sais, o que pode representar um obstáculo para as metas de operação a jusante.

Para averiguar a composição dos cristais, estes foram caracterizados usando MEV-EDS. As Figuras 51 a 53 mostram as micrografias obtidas através de MEV-EDS das Amostras 1 a 3, para os ensaios realizados 5, 10 e 25 % de sementes de 275 μm . Verificou-se também, para essas condições, que a Amostra 1 não apresentou cristais de NaCl. Além disso, pode-se observar que para menores teores de sementes (5 %) as bordas dos cristais são bem definidas e as formas são mais regulares, quando comparadas com os experimentos com teores de semente mais elevados. Cristais minúsculos ($< 50 \mu\text{m}$) de KCl também foram observados nesta amostra para o menor teor de sementes e podem indicar a nucleação primária de KCl. No entanto, essas evidências foram encontradas em uma proporção muito menor, quando comparadas ao mesmo conteúdo de sementes de tamanho 550 μm .

Figura 51 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 5 % de sementes de 275 μm e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_4), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl, os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 52 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 10 % de sementes de 275 μm e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_5), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl e os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 53 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com 25 % de sementes de 275 μm e com taxa de evaporação $0,002 \text{ min}^{-1}$ (E_6), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam os cristais de KCl e os cristais em verde representam os cristais de NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

A Amostra 2 mostra que após a condição eutônica, há nucleação de NaCl na superfície do KCl. Nestes experimentos não foi encontrada evidência de nucleação heterogênea em solução. No entanto, na Amostra 3, a presença de cristais de NaCl individuais pode ser observada em proporções mais elevadas do que a composição de policristais de composição mista. Este fato endossa a hipótese de que os cristais de NaCl podem usar a superfície de KCl para nuclear, mas não permanecem ligados a ela.

No entanto, não é possível identificar uma faixa de tamanho composta principalmente por NaCl, como nos experimentos semeados com sementes de 550 μm . Embora os cristais grandes ($\sim 500 \mu\text{m}$) tenham sido identificados como KCl, este sal também pode ser visto em tamanhos comparáveis aos cristais de NaCl. A faixa de tamanho maior apresenta cristais altamente danificados. Esta é uma evidência de que estes cristais são as sementes originalmente adicionadas aos experimentos que foram danificados devido ao longo tempo de processamento, gerando núcleos secundários. Cabe salientar que, quanto mais semente é adicionada ao ensaio, maior é dificuldade em encontrar cristais de NaCl nas microscopias eletrônicas, já que, mesmo que as amostras sejam homogeneizadas e quarteadas anteriormente, a proporção deste sal ainda é bastante inferior à do KCl, especialmente no ensaio com 25 % de sementes.

5.3.3. Quantificação de NaCl e KCl por faixa de tamanho

A quantificação do KCl em cada faixa de tamanho é apresentada na Figura 54, para a condição sem sementes e experimentos com sementes de 550 μm , e na Figura 55 para os experimentos com sementes de 275 μm . A proporção de KCl (linha sólida) é apresentada juntamente com a densidade populacional (linha tracejada) do produto de cada experimento, para permitir a avaliação do rendimento e da composição da faixa de tamanho. A proporção média de cada sal na amostra completa, antes do peneiramento também é exposta nessas figuras (linha pontilhada). Essa proporção média de KCl foi calculada levando em conta a massa de cristais formados para cada sal e o teor de sementes adicionado (67 % para o ensaio não semeado, 76% para os experimentos com 5% de sementes; 80% para 10% de sementes e 87% para 25% em peso de sementes). A Tabela 11 mostra os índices de segregação para cada condição experimental. Para facilitar a discussão, quando a composição de KCl está acima da proporção média, este será referido como segregado.

Figura 54 Percentual de KCl em cada faixa de tamanhos, proporção média e distribuição de tamanhos de partículas das amostras finais, para os ensaios realizados com taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ e (A) sem sementeira (E_0); (B) 5 % de sementes de 550 μm (E_1); (C) 10 % de sementes de 550 μm (E_2); e (D) 25 % de sementes de 550 μm (E_3).

Figura 55 Percentual de KCl em cada faixa de tamanhos, proporção média e distribuição de tamanhos de partículas das amostras finais, para os ensaios realizados com taxa de evaporação de $0,002 \text{ min}^{-1}$ e (A) 5 % de sementes de $275 \mu\text{m}$ (E₄); (B) 10 % de sementes de $275 \mu\text{m}$ (E₅); e (C) 25 % de sementes de $275 \mu\text{m}$ (E₆).

Tabela 11 Índices de segregação para todos os tamanhos e conteúdo de semente.

Semente (μm)	5 %	10 %	25 %	Sem semente
550	0.26	0.23	0.21	0.29
275	0.26	0.19	0.14	

Para todas as condições testadas, o KCl apresenta-se segregado nos tamanhos dominantes do pico maior das DTPs. A faixa de tamanhos menores também apresentou segregação de KCl para os experimentos realizados com sementes de 550 μm , confirmando a alta ocorrência de nucleação secundária, que pode ser um dos principais inconvenientes para a separação dos compostos por tamanho. Apesar da nucleação secundária, é possível verificar a alta segregação de KCl para todas as estratégias de semente com sementes de 550 μm , atingindo purezas superiores a 90%, na faixa de tamanho dos picos primários.

Com relação aos experimentos utilizando sementes de 275 μm , o experimento contendo 5 % de sementes apresentou o maior índice de segregação, com um pico na faixa de 300 μm rico em NaCl (teor de KCl menor que 25 %) e o pico primário rico em KCl (teor maior que 90 %).

A menor presença de NaCl nos tamanhos dominantes dos picos primários, juntamente com sua maior presença nas menores faixas de tamanho, confirma que durante a cristalização simultânea, os cristais de NaCl são mais propensos a formar cristais individuais em vez de crescer nas superfícies de KCl, embora o NaCl use as superfícies de KCl para nuclear, como visto nas análises MEV-EDS. Isso é especialmente notável nos experimentos com sementes de 550 μm , uma vez que a faixa de tamanho dominante e a faixa menor - picos de distribuição primária e secundária, respectivamente – nestes ensaios são bem segregadas, mais ricas em KCl e NaCl, respectivamente. É possível que a nucleação de NaCl em solução tenha sido intensificada pela menor área superficial promovida nesses experimentos. Isso também está de acordo com os resultados do MEV-EDS e de composição para os experimentos com sementes de 275 μm . Como estas sementes promovem uma área superficial maior para nucleação de NaCl, menos núcleos são formados em solução. Este fato juntamente com o menor crescimento de cristal primário esperado para as sementes menores de KCl, culminam em uma segregação menor evidente por faixas de tamanho do que nos experimentos sementados com 550 μm .

Em geral, a segregação mais eficaz foi dada na ausência de sementes e pelos teores mais baixos de sementes de KCl, de ambos os tamanhos de sementes. Estes experimentos foram mais eficazes em promover a segregação de dois sais em faixas de tamanho muito diferentes, do que o alto conteúdo de sementes (Tabela 11). Os fenômenos identificados como responsáveis por dificultar a segregação foram o crescimento epitaxial, para os tamanhos dominantes, e a nucleação secundária nos tamanhos menores. A minimização desses fenômenos pode ser feita escolhendo-se não apenas o conteúdo de sementes, mas também o tamanho das sementes. Para isso, os tamanhos médios para cada sal observados no experimento não semeado podem ser um bom guia.

5.4. Conclusões

A cristalização simultânea de NaCl e KCl foi estudada neste capítulo utilizando o método de evaporação em batelada e diferentes estratégias de semeadura de KCl. Os principais fenômenos elementares envolvidos foram identificados.

A obtenção de distribuições largas e dispersas, quando semeadas com dispersão monomodal estreita indicou que, quando a condição eutônica é atingida, o NaCl nucleia não apenas na superfície das sementes de KCl, mas também em solução.

No capítulo anterior, a menor ocorrência de crescimento epitaxial foi relacionada às supersaturações mais baixas. Neste capítulo, uma menor taxa de evaporação, em relação às utilizadas no capítulo anterior, foi utilizada. Aqui, para menor área de superfície cristalina (sementes maiores em menor quantidade, i.e., supersaturações relativamente altas dentre os ensaios deste capítulo), menos crescimento epitaxial e mais nucleação heterogênea em solução foram encontradas. Isto indica que taxas de evaporação baixas combinadas com grande área de superfície, podem agir em favor do crescimento epitaxial, sendo assim uma desvantagem para a cristalização simultânea, uma vez que dificulta a separação dos compostos por tamanho. Portanto, a inibição do crescimento epitaxial parece estar ligada a um equilíbrio entre a área de superfície e a supersaturação, não apenas a esta última.

A quantificação de KCl nas faixas de tamanho indicou que os tamanhos dominantes do pico de distribuição primária da PSD eram ricos em KCl, em proporções superiores a 90%. Os picos secundários eram principalmente ricos em NaCl para os experimentos de menor área

superficial. Contudo, o mínimo teor de KCl encontrado para estes picos foi de aproximadamente 20 %, devido à nucleação secundária de KCl. Para áreas de superfície mais elevadas, a segregação foi principalmente prejudicada devido à menor diferença no tamanho dos cristais de NaCl e KCl, que resultaram em picos de distribuição mais largos e de composição mista, em vez de picos distintos bem segregados. Os menores teores de sementes promoveram maior segregação de ambos os sais. Isso destaca a viabilidade de separar de uma só vez os sais que foram cristalizados simultaneamente em uma única etapa, por tamanho e composição, usando estratégias de semeadura simples para intensificar o processo.

O controle de dois fenômenos elementares é a chave para contornar os principais obstáculos desse processo: crescimento epitaxial e nucleação secundária. As estratégias apresentadas neste trabalho evidenciaram a possibilidade de reduzir o crescimento epitaxial e favorecer a formação de monocristais de ambos os compostos, escolhendo o tamanho e o teor adequado das sementes. No entanto, como operado em batelada, a baixa taxa de evaporação envolve longos períodos de operação. Assim, nestas condições, a nucleação secundária não pode ser evitada.

6. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA EM BATELADA COM SEMEADURA DE NaCl E KCl

6.1. Introdução

Neste capítulo é analisado o comportamento do sistema ternário NaCl-KCl-H₂O durante a cristalização evaporativa em batelada, utilizando sementeira de NaCl e KCl. Através dos resultados de capítulos anteriores (4 e 5), foi possível verificar a influência da sementeira de cada um dos sais separadamente durante a cristalização simultânea. Foi visto que há maior tendência do KCl em nuclear na superfície de cristais de NaCl do que o contrário. Para as condições do capítulo 4, foi visto que as taxas de evaporação menores e maior conteúdo de sementes foram mais eficientes em inibir o crescimento epitaxial e promoveram maior segregação. Porém no capítulo 5, a taxa de evaporação foi ainda menor, e os resultados mostraram que para maiores conteúdos de sementes, este tipo de crescimento foi ainda maior, inibindo a segregação.

Aqui, uma rota de operação foi proposta, na qual a batelada se inicia com o sistema próximo ao ponto eutônico, ou seja, saturado em ambos sais. As concentrações de sal foram obtidas através de simulação no software OLI Studio. Os cristais produzidos foram analisados quanto à morfologia, tamanho de partículas e quanto à segregação dos sais por composição e tamanho. A taxa de evaporação aplicada neste capítulo foi igual à menor taxa aplicada no capítulo 4 – a qual mostrou melhores resultados em relação à segregação. A sementeira dos dois sais foi aplicada no intuito de maximizar o crescimento molecular, fornecendo superfície compatível para ambos sais, e minimizar a ocorrência do crescimento epitaxial, visando a maior segregação dos sais.

6.2. Material e métodos

6.2.1. Equipamento

O aparato experimental utilizado para estes estudos está descrito no item 4.2.1.

6.2.2. *Materiais*

Os reagentes utilizados estão descritos no item 4.2.2.

6.2.3. *Métodos*

6.2.3.1. Diagrama de fases e condições experimentais

A condição de equilíbrio foi obtida a partir de simulação no software de modelagem termodinâmica OLI Studio (OLI Studio 9.2). Os dados foram obtidos para uma solução saturada à pressão ambiente. As condições experimentais foram escolhidas de forma a iniciar o ensaio com uma solução próxima da saturação dos dois sais na vizinhança do ponto de ebulição. O ponto eutônico a 109,5 °C também foi simulado no mesmo software. Dessa forma, pode-se aquecer o sistema e garantir a dissolução completa dos sais antes de iniciar a evaporação em cada experimento.

O diagrama de fases está mostrado na Figura 56, indicando a condição inicial (solução mãe) dos ensaios e o ponto eutônico.

Figura 56 Curvas de solubilidade para o sistema KCl-NaCl-H₂O a 110 °C e rota de operação proposta para cristalização evaporativa em bateladas do sistema multicomponente com sementes de NaCl e KCl.

Após a completa dissolução dos sais foi realizada a semeadura. Em seguida, a temperatura foi elevada até a ebulição. Aqui, uma leve dissolução das sementes é responsável por manter o sistema saturado.

A solução mãe para todos os ensaios continha 0,360 g.g_{H2O}⁻¹ de KCl e 0,273 g.g_{H2O}⁻¹ de NaCl. Os ensaios foram realizados em batelada. Um ensaio sem semeadura foi realizado. Neste ensaio, o sistema atinge o ponto eutônico à 110 °C após a evaporação de aproximadamente 2,4 g de água. Os valores absolutos de cada sal na solução mãe podem ser encontrados no Anexo A. Os parâmetros estabelecidos para cada experimento semeado estão mostrados na Tabela 12. Os tamanhos de sementes foram escolhidos com o intuito de induzir a formação de produtos facilmente separáveis por faixa de tamanho e composição. A carga de sementes foi de 10 % da massa inicial do sistema (~ 80 g), distribuída entre os dois compostos para fornecer áreas de superfície iguais, considerando os diferentes tamanhos utilizados (Vide Anexo C).

Tabela 12 Parâmetros experimentais para os ensaios com o sistema KCl-NaCl-H₂O e semeadura de NaCl e KCl.

Ensaio	Tamanho (µm)		Teor de sementes (g)	
	NaCl	KCl	NaCl	KCl
E₁	275	550	28,2	51,8
E₂	550	275	54,9	25,1
E₃	327	327	41,7	38,3
E₄	152	655	16,2	63,8

6.2.3.2. Sementes de NaCl

As sementes de NaCl foram classificadas e armazenadas conforme descrito no item 4.2.3.2.

6.2.3.3. Sementes de KCl

As sementes de KCl foram produzidas, classificadas e armazenadas conforme descrito no item 5.2.3.2.

6.2.3.4. Procedimento experimental

O sistema ternário foi sintetizado adicionando ao cristalizador os sais sólidos e a água destilada previamente pesados, em quantidades compatíveis com as concentrações de solução mãe especificada. Para cada ensaio foi preparada uma nova solução. Tendo-se em vista a capacidade do cristalizador (0,5 L), as soluções foram preparadas com 425 g de água destilada. Em seguida, o agitador foi acionado, juntamente com o banho termostático ligado à camisa do cristalizador, dando início ao processo de aquecimento e dissolução dos sais. A temperatura da solução no interior do reator foi monitorada com um termopar tipo Pt-100. O aquecimento da solução para a dissolução dos sais foi realizado lentamente - cerca de 10 °C a cada 15 min, da temperatura ambiente até 109,5 °C, de forma a garantir que houvesse tempo suficiente para a dissolução de todo o sal adicionado.

Quando a solução atinge 109,5 °C, todo o sal encontra-se dissolvido. Neste momento, as sementes foram introduzidas de acordo com o experimento a ser realizado, conforme a Tabela 12. Em seguida a temperatura foi elevada até a temperatura de ebulição do sistema ($T_{eb} \approx 110$ °C). Esta elevação de temperatura promove uma leve dissolução nas sementes, que garante que o ponto eutônico seja atingido. No ensaio sem semeadura (E_0), o ponto eutônico é atingido após a evaporação de aproximadamente 3 g de água. Nestes ensaios não foi realizada a cura das sementes.

O aparato experimental utilizado foi o mesmo descrito no item 5.1.3.3. A temperatura do banho termostático, i.e. da camisa do cristalizador, foi a mesma para todos os ensaios, de forma a promover aproximadamente a mesma taxa de evaporação ($T = 134$ °C). A massa evaporada com o tempo foi determinada por pesagem do condensado e monitorada através do software LabVIEW (National Instruments).

A retirada de amostras de cristal do sistema foi realizada conforme mostrado na Tabela 13. As amostras foram retiradas, lavadas e secas em estufa conforme descrito anteriormente.

Tabela 13 Amostras de cristais retiradas do sistema de acordo com o percentual de água evaporado.

Amostra	1	2	3
Água evaporada (%)	10	25	50
Massa evaporada (g)	42,5	106,3	212,5

Todas as amostras fornecem informações sobre a cristalização simultânea de NaCl e KCl, visto que todo o ensaio é realizado na condição eutônica.

6.2.3.5. Caracterização dos cristais

A caracterização dos cristais foi realizada conforme descrito no item 4.1.3.4.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Cristalização evaporativa em batelada

A massa evaporada medida com o tempo foi plotada para cada ensaio. Estes resultados estão apresentados na Figura 57. A taxa de evaporação média calculada foi de $0,002895 \pm 0.000108 \text{ min}^{-1}$ (min^{-1} : $\text{g}_{\text{água_evaporada}}/\text{g}_{\text{solvente_inicial}} \cdot \text{min}^{-1}$). A reta correspondente à taxa média também está representada na Figura 57.

Figura 57 Massa evaporada por intervalo de tempo para os ensaios realizados com $T_{\text{set}} 134^\circ\text{C}$.

Nota-se que o ensaio realizado sem sementeira (E0) apresenta menor taxa de evaporação dentre todos. Isto porque, como não há sementes, o nível da solução dentro do cristizador é mais baixo, o que implica em uma menor área de transferência de calor da camisa para a solução. Logo, como a temperatura da camisa é a mesma para todos os ensaios, menos calor é transferido para a solução neste ensaio, culminando em uma menor taxa.

As distribuições dos tamanhos de partículas para as sementes, para os produtos do ensaio sem sementeira (E0) e para o ensaio (E1) com sementes de NaCl, 275 μm , e KCl, 550 μm , estão mostradas na Figura 58. Os coeficientes de variação (CV) e o tamanho dominante (L_D) para todos os ensaios com dupla sementeira estão compilados na Tabela 14.

Cabe salientar que as DTP's para as sementes de cada sal estão mostradas isoladamente. Assim, estas apresentam-se normalizadas com relação à massa, o que pode dar a ideia de que a mesma massa de sementes de cada sal foi adicionada. Contudo, as massas de semente de cada composto foram calculadas de maneira a fornecer a mesma área de superfície. Portanto, para as sementes menores, independente do composto, uma massa menor foi adicionada. Esta informação se faz relevante para a análise da DTP dos produtos, já que se espera um produto bimodal, porém não contendo picos de mesma proporção. A menor proporção do pico das sementes menores tem influência na 'sobrevivência' do pico, já que se houver alargamento de ambos picos, o pico de menor proporção facilmente passa a fazer parte de um grande pico.

Verificou-se que o ensaio sem semeadura apresentou distribuição monomodal relativamente larga ($CV = 17\%$). Como não há semeadura, a supersaturação promovida neste ensaio é mais alta do que nos ensaios semeados. Logo, pelo menos parte dos cristais se originam por nucleação primária. Embora o sistema atinja a condição eutônica logo no início do ensaio, é pouco provável que os dois sais nucleiem ao mesmo tempo. É provável que o primeiro sal a nuclear seja o NaCl – embora o KCl nucleie logo em seguida, visto que este apresenta uma zona metaestável mais estreita que o KCl, quando em solução binária. O primeiro sal a nuclear pode parecer desimportante, já que ambos inevitavelmente vão surgir através deste fenômeno. Porém, conforme visto nos capítulos 4 e 5, há uma maior tendência em o NaCl servir de superfície para nucleação e crescimento epitaxial do KCl do que o contrário. Logo, se o NaCl é o primeiro a nuclear, pode-se inferir que grande parte das partículas policristalinas originadas deve-se ao crescimento epitaxial de KCl sobre NaCl, mais que devido à aglomeração. A maior proporção de partículas policristalinas – em relação à proporção de cristais únicos - presente no ensaio sem semeadura pode ser confirmada através da microscopia ótica, mostrada na Figura 59.

Figura 58 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, 275 μm , e KCl, 550 μm .

Figura 59 Microscopia ótica para o experimento realizado sem sementeira (E_0).

Tabela 14 Coeficiente de variação (CV) e tamanho dominante (L_D) para todos as sementes utilizadas e todos os ensaios realizados com a solução inicial próxima ao ponto eutônico.

Ensaio	CV (%)	L_D (μm)
E₀	17	612
E₁	18	661
E₂	11	647
E₃	11	615
E₄	11	681 / 334*
Sementes	CV (%)	L_D (μm)
NaCl 152	8,5	161
275	7,0	270
327	9,0	304
550	7,5	544
KCl 275	7,5	268
327	8,0	320
550	7,0	544
655	6,0	635

* Pico primário / Pico secundário

Na Figura 58, observa-se que tanto as sementes de NaCl quanto as de KCl no ensaio E₁ apresentaram distribuição monomodal com dispersão de tamanhos estreita (CV = 7 % para ambas). Além disso, não houve superposição das DTP's dos dois tipos de semente, ou seja, não haviam partículas de diferentes sais com o mesmo tamanho. Entretanto, o produto obtido para o ensaio E₁ apresentou distribuição monomodal com grande dispersão de tamanhos (CV = 17 %). O alargamento da distribuição ocorre devido à formação de partículas policristalinas – por aglomeração ou crescimento epitaxial – e por nucleação secundária. Como visto nos capítulos anteriores, há maior tendência de crescimento epitaxial de KCl sobre NaCl. Como as sementes de NaCl neste ensaio são menores, o crescimento epitaxial gera partículas com morfologias irregulares que permeiam as faixas de tamanho intermediárias – entre o tamanho dominante e as sementes -, contribuindo para a formação da distribuição monomodal.

Dada a taxa de evaporação relativamente baixa e a elevada área de superfície disponível para crescimento, a supersaturação durante estes ensaios é também relativamente baixa, de forma que a aglomeração deveria ser inibida. Além disso, há grande disponibilidade

de área de superfície de ambos sais e a solução está supersaturada nos dois sais em um reator misturado. Assim, pode-se considerar que houve crescimento epitaxial e crescimento molecular, e pouca aglomeração.

As sementes de KCl são relativamente grandes e por isso estão propensas à quebra e a abrasão, o que promove a nucleação secundária (fragmentos de cristais podem ser vistos nas microscopias óticas - Figura 60) e exerce influência no alargamento da distribuição. Observa-se grande proporção de partículas policristalinas no produto deste ensaio (Figura 60). A existência destas partículas está relacionada à grande proporção de partículas policristalinas contidas nas sementes de KCl que foram adicionadas ao sistema, além da ocorrência dos fenômenos de crescimento epitaxial e aglomeração.

Figura 60 Microscopia ótica para o experimento realizado com sementeira de NaCl, 275 μm , e KCl, 550 μm (E_1), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.

A distribuição dos tamanhos de partículas para as sementes e para experimentos sem sementeira (E_0), e com sementeira de NaCl, 550 μm , e KCl, 275 μm (E_2), está mostrada na Figura 61.

Figura 61 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, 550 μm , e KCl, 275 μm .

Nota-se que as sementes utilizadas no ensaio E_2 apresentam também distribuições monomodais estreitas e distante uma da outra ($\text{CV} = 7,5 \%$). Entretanto, o produto deste ensaio também não segue a tendência esperada de apresentar distribuição bimodal. A distribuição, embora mais estreita que a do ensaio sem sementeira ($\text{CV} = 11 \%$) é também monomodal. Pode-se perceber para este ensaio que a proporção de partículas menores que 450 μm pode ser desprezada, enquanto para E_1 há maior proporção de partículas pequenas até tamanhos menores ($\sim 350 \mu\text{m}$). Tal fato pode estar relacionado com a sementeira deste ensaio que, ao contrário do ensaio anterior, tinha sementes maiores de NaCl e sementes menores de KCl. Sabe-se que as taxas de crescimento molecular linear de cristais/sementes pequenas são mais elevadas do que as taxas de crescimento de cristais/sementes maiores (Lewis *et al.*, 2015). Além disso, sabe-se que a taxa de crescimento de KCl é mais elevada que a taxa de crescimento de NaCl em seus sistemas binários (Mersmann, 2001) e que, no ponto eutônico esta taxa tende a aumentar ou se manter igual à do sistema binário para o cloreto de potássio –

dependendo da taxa de supersaturação -, enquanto a taxa de crescimento para o cloreto de sódio, nesta condição, tende a diminuir (Glikin, 2009). Logo, é possível que estes fatores tenham induzido maior crescimento molecular para o KCl, comparado ao NaCl nas mesmas condições, de tal modo que as duas populações atinjam tamanhos similares ao final da batelada. Ao mesmo tempo, as sementes/cristais maiores, mais susceptíveis à quebra, e, por conseguinte geram mais núcleos secundários. Neste ensaio, as sementes maiores são de NaCl, cujo cristal é relativamente mais resistente (mais tenaz e não dúctil) que o cristal de KCl (Anthony *et al.*, 1995), e portanto é provável que uma menor proporção de núcleos secundários tenham sido gerados a partir de NaCl do que a partir de KCl (em E₂, comparado com E₁, respectivamente), levando à menor proporção de cristais menores que o tamanho dominante vista na DTP deste ensaio.

Na Figura 62, estão mostradas as microscopias para as sementes do ensaio E₂ e para o produto deste. Verifica-se a presença de cristais arredondados, com sinais de quebra e fragmentos de cristal.

Figura 62 Microscopia ótica para o experimento realizado com sementeira de NaCl, 550 μm , e KCl, 275 μm (E_2), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.

A distribuição dos tamanhos de partículas para as sementes e para experimentos sem sementeira (E_0), e com sementeira de NaCl e KCl, 327,5 μm (E_3), está mostrada na Figura 63.

Figura 63 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, 327 μm , e KCl, 327 μm .

Neste ensaio, as sementes de KCl e NaCl apresentaram distribuição relativamente estreita ($CV = 8$ e 9% , respectivamente). Como a faixa de tamanhos escolhida para as sementes, neste caso, foi a mesma, a distribuição das sementes, embora composta por dois sais, pode ser dita monomodal. Como os dois sais apresentam taxa de crescimento distinta, uma distribuição bimodal para os produtos era esperada. No entanto, houve formação de um produto monomodal com larga distribuição de tamanhos, com 600 μm de tamanho dominante. Esta tendência indica que houve a formação de partículas policristalinas. Este resultado pode ser verificado através de microscopia ótica, que pode ser vista na Figura 64.

Figura 64 Microscopia ótica para o experimento realizado com semeadura de NaCl, 327 μm , e KCl, 327 μm (E_3), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.

Observa-se pelas microscopias que, para este experimento, há grande proporção de partículas policristalinas em relação à proporção de cristais únicos. Pode-se verificar também que a maior parte dos complexos policristalinos é composto por diversos cristais de tamanhos similares. Este fato, embora não conclusivo, permite inferir que, provavelmente estas partículas tenham sido formadas mais por aglomeração que por crescimento epitaxial. Isto porque o crescimento epitaxial tem início com a nucleação heterogênea de um cristal na superfície do outro. Portanto, é improvável que o cristal base e o novo cristal venham a ter tamanhos similares.

A DTP para as sementes e para experimentos sem sementeira (E_0), e com sementeira de NaCl, 152 μm e KCl, 655 μm (E_4), está mostrada na Figura 65. Para este ensaio, foi realizada a sementeira de duas faixas de tamanhos ainda mais distintas do que para os ensaios E_1 e E_2 . O intuito desta sementeira foi forçar a obtenção de dois picos distintos no produto, cada um composto por um material diferente.

Figura 65 Distribuições de tamanhos de partículas para as sementes e para o ensaio realizado sem sementeira e para o ensaio realizado com sementes de NaCl, 152 μm , e KCl, 655 μm .

Novamente, as DTP's das sementes foram monomodais e estreitas, tanto para o NaCl quanto para o KCl (CV = 6 e 8,5 %, respectivamente). A distribuição do produto apresentou-

se bimodal, com um pico maior em torno de 700 μm e um pico menor em torno de 300 μm . Os dois picos, embora não sejam completamente distintos, mostram proporções relativas compatíveis com a semeadura realizada. O pico maior pode ser relacionado ao KCl, cuja massa de sementes introduzida no ensaio é maior (63,8 g), enquanto o pico menor pode ser relacionado ao NaCl, cuja massa de sementes é quase quatro vezes menor que a de KCl (16,2 g).

As imagens de microscopia ótica obtidas para o produto deste experimento (Figura 66) confirmam qualitativamente a existência de duas populações. Os cristais na maior faixa de tamanho são, em sua maioria, cristais únicos com sinais de abrasão ou quebra. A faixa de tamanhos menor é também composta por cristais únicos e partículas policristalinas formadas por cristais menores. A faixa intermediária também pode ser relacionada a partículas policristalinas com morfologia bastante irregulares e formadas por cristais de tamanhos diferentes.

Figura 66 Microscopia ótica para o experimento realizado com semeadura de NaCl, 152 μm , e KCl, 655 μm (E₄), onde estão mostradas (a) as sementes de KCl, (b) as sementes de NaCl e (c) o produto do experimento.

As Figuras 67 a 71 mostram as imagens obtidas através de MEV-EDS das Amostras 1 a 3 – retiradas do cristalizador após 10, 25 e 50 % de água evaporada - para todos os experimentos com a solução inicial na condição eutônica. Cabe ressaltar que nestas figuras, alguns cristais foram marcados com círculos da cor correspondente à sua composição e outros foram completamente coloridos. Isto porque, em alguns pontos, o EDS identificou a composição, mas não foi possível acompanhar uma interface contínua pertencente àquela composição que possibilitasse colorir todo o cristal. Em outros, a complexidade das partículas policristalinas dificulta o preenchimento de toda a partícula com a cor. Portanto, foram utilizadas as duas estratégias para identificação dos cristais.

Pela imagem da Amostra 1 da Figura 67, relativa ao ensaio sem sementeira, confirma-se que NaCl foi o primeiro sal a nuclear, já que há uma proporção bem maior de cristais deste sal nesta amostra. Percebe-se também que o KCl se encontra majoritariamente como microcristais aderidos a superfícies de NaCl, indicando a formação de partículas policristalinas por crescimento epitaxial. Nas Amostras 2 e 3 deste mesmo ensaio, nota-se o crescimento dos cristais de NaCl e o aumento na proporção de cristais de KCl. Cristais únicos de ambos sais também podem ser vistos, embora em menor proporção.

Figura 67 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado sem sementeira (E_0), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 68 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com sementeira de NaCl, 275 µm, e KCl, 550 µm (E_1), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 69 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 550 μm , e KCl, 275 μm (E₂), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 70 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 327 μm , e KCl, 327 μm (E₃), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

Figura 71 Micrografias das amostras 1, 2 e 3 com, respectivamente, 10, 25 e 50 % da água evaporada para o ensaio realizado com semeadura de NaCl, 152 μm , e KCl, 655 μm (E4), identificados através de EDS, onde os cristais em vermelho representam KCl e os cristais em verde representam NaCl e os cristais cinza não foram identificados.

As Figuras 68 e 69 referem-se aos ensaios E₁ e E₂, com sementes opostas (E₁: NaCl 275 μ m e KCl 550 μ m; E₂: NaCl 550 μ m e KCl 275 μ m). Na Amostra 1, observou-se mais cristais mistos para sementes grandes de NaCl (Figura 69) do que para sementes pequenas de NaCl (Figura 68). Na Amostra 3, entretanto, para ambas condições, percebe-se poucas partículas mistas, em geral formadas por cristais de KCl na superfície de cristais base de NaCl. Para a Figura 69, relativa ao ensaio realizado com sementes de KCl pequenas (275 μ m) e de NaCl grandes (550 μ m), nota-se que os cristais únicos na Amostra 3 encontram-se na mesma faixa de tamanho. Este fato evidencia que há crescimento molecular de KCl a uma maior taxa que de NaCl. Como o contrário não pode ser verificado no experimento E₁ (sementes de NaCl pequenas e de KCl grandes), confirma-se a influência positiva da presença dos dois sais na taxa de crescimento do KCl, conforme proposto por Glikin (2009).

Na Figura 70 estão mostradas as imagens obtidas para o ensaio realizado com sementes de mesmo tamanho para os dois sais. É possível verificar pela Amostra 1 que houve nucleação de um sal na superfície do outro, porém em uma proporção relativamente menor que nos ensaios mostrados anteriormente. Pela Amostra 2, pode-se dizer que os complexos policristalinos formados são, em sua maioria, formados por cristais de mesmo tamanho e mesmo composto, confirmando a prevalência de aglomeração sobre o crescimento epitaxial. Na Amostra 3 pode-se perceber que há cristais únicos de ambos materiais e policristais de ambos os materiais, puros (compostos por apenas um dos sais) e mistos. Novamente percebe-se que, embora os sais tenham sido semeados com a mesma faixa de tamanhos, os cristais únicos de KCl no produto são, em geral, maiores que os cristais únicos de NaCl.,

As imagens para o produto do ensaio E₄, contendo sementes de NaCl 152 μ m e KCl 655 μ m estão mostradas na Figura 71. Na primeira amostra pode-se visualizar que os cristais grandes são de KCl e os menores de NaCl, conforme feita a semeadura. Nota-se já na Amostra 1 que os cristais grandes (KCl) apresentam sinais de quebra, indicando nucleação secundária, ‘contaminando’ a faixa de tamanhos menor. Cristais pequenos deste mesmo sal foram também identificados (não mostrado nesta imagem) na Amostra 1. Na Amostra 2 vê-se um aumento na proporção de partículas policristalinas mistas, embora os cristais menores permaneçam, em sua maioria, cristais únicos. Já na Amostra 3, nota-se um aumento expressivo de tamanho de cristais únicos, com relativamente pequena proporção de policristais. Somente entre os cristais maiores foi vista predominância de KCl, enquanto as demais faixas de tamanho apresentam cristais de ambos sais em tamanhos similares, únicos ou em conjuntos.

Embora tenham sido vistos indícios de crescimento epitaxial nos dois sentidos (NaCl sobre KCl e KCl sobre NaCl), é possível perceber que o crescimento de KCl sobre NaCl é proporcionalmente maior que o oposto. Isto porque, apesar de a solução contendo os dois sais estar submetida a uma supersaturação, a supersaturação residual para cada sal não é a mesma, já que a solubilidade de cada sal nesta condição é diferente. Logo, como há mais KCl dissolvido do que NaCl, este encontra-se sujeito à maior supersaturação residual e com isso tem sua taxa de nucleação aumentada. O aumento na taxa de nucleação primária de KCl já foi verificado por Akl et. al (1991) na presença de NaCl e $MgCl_2$ dissolvidos. No caso deste trabalho, como há área de superfície disponível, a nucleação é heterogênea.

6.3.2. Quantificação de NaCl e KCl por faixa de tamanho

Os resultados encontrados para cada faixa de tamanhos retida no peneiramento em cada um dos ensaios desta seção estão expostos na Figura 72, para o ensaio sem semeadura e na Figura 73 para os demais ensaios com semeadura. A fração mássica de NaCl está apresentada em cada faixa de tamanho analisada juntamente com a densidade populacional para a amostra final de cada ensaio. Dessa forma, é possível verificar simultaneamente a proporção e a composição de cada faixa de tamanho analisada. Ainda nestas Figuras estão expostas as frações mássicas médias de NaCl contido na amostra final completa, antes do peneiramento, para cada ensaio. Esta proporção foi calculada através das massas produzidas de cada sal a partir da solução, acrescida das massas de sementes de NaCl e KCl adicionadas em cada um dos ensaios. Portanto, as figuras permitem também avaliar se houve segregação dos sais em relação à proporção média. Para facilitar a visualização, estes dados estão também mostrados na Tabela 15. A Tabela 16 apresenta o índice de segregação para cada ensaio.

Figura 72 Proporção de NaCl para cada faixa de tamanho, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl na amostra final para o experimento sem sementeira.

Para todos os ensaios com dupla sementeira, a composição das menores faixas de tamanho ($< 250 \mu\text{m}$) são mais ricas em KCl. Isto evidencia a maior ocorrência de nucleação secundária a partir de KCl, conforme dito anteriormente, devido às propriedades do material (tenacidade e ductibilidade). Contudo, estas faixas de tamanho não representam proporção em massa expressiva do produto.

De modo geral, a população de maior tamanho também se apresentou mais rica em KCl, incluindo o experimento E₂, no qual as menores sementes adicionadas eram deste sal. Isto é provavelmente decorrência da alta taxa de crescimento de KCl em soluções eutônicas em relação à do NaCl, conforme observado nas microscopias e reportado previamente (Glikin, 2009).

No ensaio E₂, praticamente não houve segregação dos sais na faixa de tamanhos mais expressiva da distribuição, com composição aproximadamente igual à proporção média. Isto também pode ser confirmado pelo menor índice de segregação ($IS = 0,20$), e ser explicado pelo menor tamanho de sementes de KCl e maior taxa de crescimento, resultando ao final do ensaio em partículas de KCl de tamanho próximo às de NaCl. Quando o tamanho da semente de KCl aumenta em relação ao da de NaCl (No ensaio E₃) pode-se perceber que há maior

proporção de NaCl entre 390 e 550 μm e maior proporção de KCl acima de 650 μm . Esta tendência é mais clara quando o tamanho da semente de KCl torna-se ainda maior (E_4), quando a segregação se torna evidente, com a fração grosseira da distribuição de tamanhos rica em KCl.

Tabela 15 Proporção média de NaCl e KCl para o produto de cada ensaio.

Ensaio	$x_{\text{NaCl}} (\text{g}_{\text{NaCl}}.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1})$	$x_{\text{KCl}} (\text{g}_{\text{KCl}}.\text{g}_{\text{amostra}}^{-1})$
E_0	0,43	0,57
E_1	0,40	0,60
E_2	0,53	0,47
E_3	0,47	0,53
E_4	0,10	0,90

Tabela 16 Índices de segregação (IS) para todas as condições experimentais testadas.

E_0	0,33
E_1	0,70
E_2	0,20
E_3	0,61
E_4	3,20

Figura 73 Proporção de NaCl para cada faixa de tamanho, distribuição de tamanhos de partículas e proporção média de NaCl na amostra final para os experimentos com (A) sementes de NaCl 275 μm e KCl 550 μm ; (B) NaCl 550 μm e KCl 275 μm ; (C) NaCl e KCl 327 μm ; e (D) NaCl 152 μm e KCl 655 μm .

A segregação dos sais nas diferentes faixas de tamanho seguiu a tendência induzida pelas sementes adicionadas nos experimentos E₁ e E₄. Entretanto, em E₁, embora haja segregação de NaCl entre 400 e 550 μm , não há população expressiva nesta faixa (IS = 0,70). O pico de população neste ensaio está em torno de 650 μm , cuja composição é mais rica em KCl (> 75 %).

Já em E₄, há uma faixa de tamanhos larga rica em NaCl, entre 275 e 550 μm , que compreende o pico secundário da distribuição de tamanhos. Pode-se relacionar o pico de menor tamanho dominante (~ 300 μm) ao NaCl (> 75 % em massa) e o pico maior (~ 700 μm) ao KCl (> 95 % em massa). O ensaio E₄, em que foram adicionadas sementes de KCl drasticamente maiores que as de NaCl, apresenta-se como o mais promissor (IS = 3,20) para a separação simultânea por tamanho e composição dos sais, além do reuso da água.

6.4. Conclusões

Os fenômenos elementares foram observados, para a cristalização simultânea em bateladas a partir de uma solução com concentração eutônica e semeadura de ambos sais.

Verificou-se o fenômeno de crescimento epitaxial e a formação de partículas policristalinas mistas. Isto indica que, mesmo que haja área de superfície disponível para crescimento de cada sal, a supersaturação não é baixa o suficiente para impedir a nucleação heterogênea de um sal na superfície do outro. Logo, por se tratar de um reator agitado e a ocorrência de fenômenos de supersaturação local poderem ser descartados, é possível que devido ao estreitamento da zona metaestável na solução multicomponente, a supersaturação promovida seja suficiente para igualar a energia necessária para a nucleação heterogênea e o crescimento molecular.

Como resultado da interação entre os dois sais em solução no ponto eutônico, foi possível verificar que as taxas de crescimento de KCl são aumentadas. Dessa forma, somente quando as sementes de KCl introduzidas eram quatro vezes maiores que as sementes de NaCl (E₄) foi obtida uma distribuição bimodal no produto, compatível com a semeadura. Mesmo neste caso, foi verificada através de MEV-EDS a existência de partículas policristalinas mistas e evidências de crescimento epitaxial.

Embora não tenha havido separação dos picos de distribuição de partículas, foi possível observar a segregação dos sais em diferentes faixas de tamanhos. A segregação seguiu a tendência da semeadura nos ensaios onde foram inseridas sementes pequenas de NaCl e sementes grandes de KCl (E_1 e E_4). Porém somente no experimento E_4 a segregação foi obtida concomitantemente com os picos da distribuição, o que possibilitaria a separação simultânea por tamanho e composição, e consequentemente a destinação mais adequada à maior parte dos resíduos sólidos obtidos, além do reuso da água.

7. COMPORTAMENTO DO SISTEMA TERNÁRIO NaCl-KCl-H₂O EM CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM BATELADA COM SEMEADURA DE NaCl E KCl

7.1. Introdução

Os resultados encontrados nos capítulos anteriores permitiram vislumbrar a possibilidade de cristalizar simultaneamente NaCl e KCl, utilizando cristalizadores evaporativos em batelada. O design do processo utilizando o diagrama de fases e diferentes estratégias de semeadura sugerem que é possível controlar as características morfológicas do produto, o que possibilitaria a separação dos sais e seu uso como compostos de valor econômico.

Entretanto, a cristalização evaporativa apresenta elevado consumo de energias nobres, já que são necessárias temperaturas elevadas. A energia, juntamente com a água, é um recurso que está cada vez mais escasso. Portanto, é necessário que se desenvolvam técnicas de purificação e reuso de água que utilizem energia de maneira menos intensa (ou energias menos nobres), para que sejam mais amigáveis ao meio ambiente (Drioli *et al.*, 2015).

Neste contexto, a Cristalização assistida por Destilação com Membranas (MDC) é uma tecnologia inovadora na qual a Destilação com Membranas (MD) é usada para gerar supersaturação através da remoção do solvente. MD é um processo térmico, no qual os compostos voláteis são transportados através de poros preenchidos com ar em uma membrana hidrofóbica, devido à diferença na pressão de vapor entre o conteúdo de cada um dos lados da membrana (permeado e retentado). Dentre as vantagens da tecnologia MDC, pode-se citar o uso de temperaturas moderadas (50 -80 °C), quando comparado com a cristalização evaporativa, por exemplo. Isso significa que o processo MDC pode empregar energias de baixa entalpia como a energia solar, a energia geotérmica e energias residuais de correntes de baixa temperatura dentro da indústria (Drioli *et al.*, 2015; Pantoja *et al.*, 2015). Além disso, a cristalização assistida por membranas propicia um melhor controle da transferência de massa, i.e., controle da supersaturação, o que impacta nas características dos cristais produzidos, permitindo distribuições de tamanhos de partículas mais estreitas (Drioli, 2018).

O presente trabalho foi desenvolvido durante o período de Doutorado Sanduíche na Universidade Tecnológica de Delft, nos Países Baixos. Esta pesquisa avalia o uso de

Destilação por Membranas com Gás de Arraste (SGMD) como gerador de supersaturação na cristalização. Nesta configuração, ar ou outro gás escoava no lúmen da membrana e arrasta o solvente evaporado para fora. Este sistema foi testado como alternativa para um cristalizador simultâneo que possa ser aplicado ao tratamento de efluentes salinos, de forma a possibilitar a separação concomitante dos sais por tamanho e composição. Foi escolhido como modelo o sistema NaCl-KCl-H₂O. Extensa caracterização do sistema de membranas foi também realizada para possibilitar a escolha dos parâmetros de operação.

7.2. Material e métodos

7.2.1. Material

As soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (NaCl e KCl) e água destilada. Os cristais produzidos foram lavados com etanol (Pureza > 96,5 %) e secos em estufa a 60 °C por pelo menos 8 horas.

7.2.2. Setup A

O aparato experimental, que está apresentado na Figura 74, consistia de dois vasos cilíndricos verticais encamisados, um com capacidade de 1,2 L (cristalizador) e outro com capacidade de 3,5 L (buffer). Ambos vasos foram mecanicamente agitados. A temperatura da camisa dos vasos foi controlada utilizando banhos termostáticos (Lauda, Eco RE 620 para o vaso buffer e Lauda, Eco RE 1050 para o cristalizador) e termopares tipo Pt-100 em contato direto com a respectiva solução/suspensão de cada um dos vasos. A destilação com membranas, responsável pela geração de supersaturação no processo foi utilizada em uma configuração utilizando ar como gás de arraste (SGMD).

O vaso buffer foi mantido a uma temperatura 10 °C mais alta quando comparado com a temperatura do cristalizador. Esta diferença de temperatura foi necessária para prevenir a cristalização dos sais na superfície da membrana, já que ela garante que a solução que entra no módulo de membranas está subsaturada em relação a ambos os sais. A solução escoava do vaso buffer para o módulo de membranas utilizando uma bomba peristáltica.

Figura 74 Aparato experimental.

O módulo de membrana funciona em uma configuração análoga à configuração casco e tubos de trocadores de calor. A solução escoar no lado do casco enquanto o gás de arraste (ar) escoar em contracorrente dentro dos tubos. O solvente vaporiza dentro dos poros da membrana da solução para o ar. Da membrana para o cristalizador, a solução escoar por tubos aquecidos, que garantem que a mesma temperatura do vaso buffer se mantenha. A solução entra no cristalizador pelo fundo e é então resfriada para a temperatura do cristalizador e, neste momento, o sistema atinge a supersaturação. No topo do cristalizador, a solução escoar por transbordo de volta ao vaso buffer, onde é novamente aquecida. Um funil foi colocado no cristalizador, próximo ao transbordo, para evitar que cristais fossem arrastados para o vaso buffer.

A água evaporada foi medida através do decréscimo do nível da solução no vaso buffer. O volume foi então calculado e a massa obtida através da densidade da solução à temperatura do vaso buffer.

Coefficientes de Polarização por Temperatura - TPC e por Concentração – CPC (conforme modelo desenvolvido por Anisi et al. (2017), cujo embasamento teórico está exposto no Anexo D) foram calculados.

7.2.3. Setup B

A diferença do aparato experimental utilizado no Setup B, em comparação com o Setup A, consiste no volume do vaso buffer e do cristalizador, aqui com respectivamente 1,2 L e 4,5 L e na ausência do funil próximo ao transbordo. As condições experimentais também foram diferentes para cada setup e estão descritas em detalhes na seção 7.2.6.

7.2.4. Módulo de membranas

Um módulo de membrana Liqui-cel 2.5x8 Extra-Flow com defletores centrais (Membrana[®]). As membranas dentro do módulo (Celgard X50-215) são microporosas e hidrofóbicas em configuração fibra oca. As especificações do módulo de membrana estão detalhadas na Tabela 17.

Tabela 17 Especificações do módulo de membrana

Material	Fluoreto de polivinilideno - PVDF
Diâmetro de poro (μm)	0,04
Espessura (μm)	40
Porosidade (%)	40
Área de Membrana (m^2)	1,4
Volume do casco (L)	0,4
Volume dos tubos (L)	0,15
Número de tubos	6400
Comprimento do módulo (m)	0,2564

7.2.5. Caracterização do sistema de membrana

A influência de diversos parâmetros de processo no fluxo transmembrana foi estudada na ausência de cristalização. Os parâmetros testados foram a vazão de ar (AFR), a temperatura da solução alimentada, a vazão da alimentação/solução mãe (FFR) e a concentração da alimentação. Os experimentos foram realizados utilizando água destilada ou solução salina. As condições experimentais estão expostas na Tabela 18. Estes ensaios foram realizados utilizando o Setup A.

Tabela 18 Condições experimentais para os ensaios de caracterização do sistema de membrana.

Temperatura da alimentação	de 40 a 60 °C
Vazão da alimentação (FFR)	de 31,3 a 99 L.h ⁻¹
Concentração da alimentação	de 0 a 0,44 kg _{sal} .kg _{água} ⁻¹
Temperatura do ar	aproximadamente 20 °C
Vazão de ar (AFR)	de 300 a 1200 L.h ⁻¹

A influência da concentração da alimentação foi realizada com diferentes concentrações salinas, sempre contendo ambos os sais, em duas condições operacionais, conforme descrito na Tabela 19.

Tabela 19 Concentrações de soluto em experimentos de MD na ausência de cristalização.

AFR: 300 L.h ⁻¹ - FFR: 31,6 L.h ⁻¹ - T: 50°C		
[NaCl] (kg _{soluto} /kg _{água})	[KCl] (kg _{soluto} /kg _{água})	Concentração (kg _{soluto} /kg _{água})
0	0	0
0,140	0,120	0,260
0,245	0,142	0,387
0,276	0,168	0,444
AFR: 500 L.h ⁻¹ - FFR: 84 L.h ⁻¹ - T: 40°C		
[NaCl] (kg _{soluto} /kg _{água})	[KCl] (kg _{soluto} /kg _{água})	Concentração (kg _{soluto} /kg _{água})
0	0	0
0,129	0,111	0,240
0,165	0,112	0,277
0,243	0,151	0,394

7.2.6. Cristalização Simultânea assistida por Destilação com Membrana

Os experimentos tiveram início com uma solução próxima ao ponto eutônico, porém com ambos sais subsaturados. O ponto eutônico para o sistema NaCl-KCl-H₂O foi obtido através do modelo termodinâmico de Pitzer, conforme implantado no software livre PHREEQC (PHREEQC for Windows version 2.18.00), para a temperatura escolhida para o cristalizador (40 °C). As concentrações no ponto eutônico para o NaCl e KCl são, respectivamente, 0,291 g_{NaCl}.g_{H₂O}⁻¹ and 0,195 g_{KCl}.g_{H₂O}⁻¹.

A composição do ponto eutônico foi refinada experimentalmente previamente. Para isso, foi empregado um equipamento (Crystal 16) para determinar pontos de saturação através da medida de pontos de nuvem e pontos límpidos, baseado na turbidez. O ponto límpido corresponde à temperatura na qual a suspensão se torna uma solução límpida, ou seja, todas as partículas se encontram dissolvidas. Uma solução mãe foi preparada com concentração igual à concentração do ponto eutônico calculada e utilizada para encher quatro reatores de 1 mL. Estes reatores são submetidos a três ciclos de aquecimento e resfriamento, com agitação magnética. Os ciclos utilizados neste trabalho foram o aquecimento de 25 a 60 °C a uma taxa de 0,002 °C.min⁻¹, manutenção a 60 °C por uma hora seguida de resfriamento de 60 a 25 °C a uma taxa de -0,005 °C.min⁻¹ e manutenção à 25 °C por uma hora.

A concentração da solução dentro do cristalizador foi monitorada através de medidas da densidade da solução utilizando um Densímetro (Anton Paar, DMATM 5000) a cada 15 a 30 minutos. A densidade foi calibrada através de medidas em uma solução no ponto eutônico à temperatura de 40 °C (1,235 g.cm⁻³). A densidade no ponto eutônico foi utilizada nos ensaios para escolher o ponto de semeadura.

As vazões de alimentação e de ar foram escolhidas com base nos ensaios sem cristalização (Seção 7.2.5). As condições operacionais utilizadas nos experimentos estão detalhadas na Tabela 20, para o Setup A, e na Tabela 21, para o Setup B.

Tabela 20 Condições operacionais para o Setup A.

Parâmetros	NaCl	KCl	NaCl+KCl
Vazão de alimentação – FFR (L.h⁻¹)	56,0	56,0	56,0
Vazão de ar – AFR (L.h⁻¹)	500	500	500
Conteúdo de sementes (g)	48,0	48,0	24,0 *
Tamanho da semente de NaCl (µm)	436	-	436
Tamanho da semente de KCl (µm)	-	399	399

* Foram utilizados 24,0 g de cada sal nesta semeadura.

Tabela 21 Condições operacionais para o Setup B.

Parâmetros	1	2
Vazão de alimentação – FFR (L.h⁻¹)	70,0	70,0
Vazão de ar – AFR (L.h⁻¹)	600	600
Conteúdo de sementes de NaCl (g)	152	63
Tamanho das sementes de NaCl (µm)	461	260
Conteúdo de sementes de KCl (g)	63	152
Tamanho das sementes de KCl (µm)	238	440

7.2.6. Sementes

Sementes de ambos sais foram obtidas por peneiramento de reagentes analíticos. As frações separadas foram estocadas em frascos fechados.

7.2.7. Caracterização do produto

O produto de cada experimento foi caracterizado quanto à distribuição de tamanhos de partículas (DTP) utilizando um analisador de tamanhos de partículas por difração a laser (Microtrac S3500) em modo seco. A morfologia foi avaliada utilizando microscopia ótica. A composição de determinadas frações de tamanho foi avaliada usando Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES).

7.3. Resultados e discussão

7.3.1. Influência da temperatura da solução mãe no fluxo transmembrana

A temperatura da vazão de alimentação foi variada entre 40 e 60 °C para verificar sua influência no fluxo de água da membrana. Estes experimentos foram realizados utilizando vazões de ar de 300, 500, 700 e 1200 L.h⁻¹ e vazões de alimentação de 31,3, 55,0 e 99,0 L.h⁻¹. A dependência do fluxo de membrana com a temperatura está mostrada na Figura 75 para os diferentes fluxos de alimentação e ar.

Figura 75 Fluxo transmembrana versus temperatura em função das vazões de solução mãe e de ar.

A partir da Figura 75, pode-se observar que a tendência do fluxo de água através da membrana aumenta exponencialmente com a temperatura, independentemente da vazão de ar ou de alimentação. Este efeito também foi relatado por Anisi et al. (2017) e explicado através do aumento exponencial da pressão de vapor com a temperatura. A diferença entre a pressão de vapor da solução mãe e a pressão de vapor do ar é a força motriz para a destilação por membrana. Portanto, aumentos na pressão de vapor da alimentação refletem no aumento da diferença acima mencionada e consequentemente aumentam o fluxo de água através da membrana. Vale ressaltar que, apesar das vazões de ar e de solução mãe utilizados neste trabalho serem muito inferiores às utilizadas por Anisi et al. (2017), o efeito da temperatura de alimentação no fluxo de membrana apresentou a mesma tendência.

Outro efeito da elevação da temperatura é o aumento da polarização por temperatura. Isto pode ocorrer devido ao aumento do fluxo de água através da membrana, que está ligado à evaporação da água para o lado do ar. Portanto, fluxos maiores significam maior transferência de calor para o lado do ar, reduzindo a temperatura da solução na interface entre solução-mãe e vapor, em comparação com a temperatura no seio da solução mãe. Para verificar a ocorrência deste fenômeno, foi calculado o Coeficiente de Polarização da Temperatura (TPC) mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 Coeficiente de Polarização por Temperatura (TPC) no lado da alimentação da membrana para as condições testadas.

AFR: 300 L.h ⁻¹			
Temperatura da alimentação (°C)	FFR: 31,3 L.h ⁻¹	FFR: 55 L.h ⁻¹	FFR: 99 L.h ⁻¹
60	0,96	-	0,98
55	0,96	0,96	0,98
50	0,96	0,96	0,97
45	0,96	0,96	0,97
40	0,95	-	-
AFR: 700 L.h ⁻¹			
Temperatura da alimentação (°C)	FFR: 31,3 L.h ⁻¹	FFR: 55 L.h ⁻¹	FFR: 99 L.h ⁻¹
60	0,94	-	0,97
55	0,94	0,95	0,97
50	0,94	0,95	0,97
45	0,94	0,95	0,97
40	0,93	-	-
AFR: 500 L.h ⁻¹		AFR: 1200 L.h ⁻¹	
Temperatura da alimentação (°C)	FFR: 31,3 L.h ⁻¹	FFR: 55 L.h ⁻¹	FFR: 99 L.h ⁻¹
60	0,97	0,92	-
55	0,97	0,92	0,95
50	0,97	0,92	0,95
45	0,97	0,92	0,95
40	-	0,92	-

Os valores encontrados para o TPC em todas as condições testadas foram próximos de um (1). O valor unitário para este coeficiente significa que há uma polarização insignificante de temperatura ocorrendo. Portanto, o aumento da temperatura da vazão de alimentação nesses experimentos implica apenas em aumento de fluxo e a polarização retarda o fluxo apenas marginalmente.

7.3.2. Influência da vazão de alimentação no fluxo da membrana

As vazões de alimentação de 31,3 L.h⁻¹, 55 L.h⁻¹, 84 L.h⁻¹ e 99 L.h⁻¹ foram testadas em quatro diferentes vazões de ar e em temperaturas variando de 40 a 60 °C. A influência da vazão de alimentação no fluxo da membrana está mostrada na Figura 76.

Figura 76 Fluxo transmembrana versus vazão de alimentação para cada temperatura e vazão de ar.

Pode ser visto na Figura 76 que a variação na vazão da alimentação de 31,3 a 55 L.h⁻¹ promoveu aumentos no fluxo de membrana para todos os fluxos de ar testados. O aumento no fluxo transmembrana decorre do estreitamento da camada limite ao longo da membrana promovido pelo aumento na vazão de alimentação, reduzindo os possíveis efeitos de polarização de temperatura. Esse comportamento, no entanto, difere do relatado por vários autores, que não encontraram variação no fluxo transmembrana – ou uma variação positiva praticamente desprezível - relacionada ao aumento da vazão de alimentação (Charfi *et al.*, 2010; Khayet *et al.*, 2012a). Porém, a maioria dos autores testou vazões de alimentação muito superiores às usadas neste trabalho. Ainda, como mostrado na Tabela 22, o TPC é insignificante para as condições de operação utilizadas nestes ensaios. Além disso, a vazão de alimentação também exerce influência na diferença de temperatura entre a entrada e a saída do módulo de membrana na direção da vazão de alimentação. Quanto menor essa diferença, mais constante é a força motriz para a remoção de água ao longo da membrana. A Tabela 23 apresenta a diferença de temperatura da vazão de alimentação na entrada e saída no módulo de membrana, para duas condições extremas testadas (vazão de ar 300 L.h⁻¹ e vazão de alimentação de 31,3 e 99 L.h⁻¹).

Tabela 23 Temperatura média da alimentação na entrada e na saída do módulo de membranas e a diferença entre elas (ΔT) para os experimentos realizado com AFR 300 L.h⁻¹ e FFR 31,3 e 99 L.h⁻¹.

AFR: 300 L.h ⁻¹					
FFR: 31,3 L.h ⁻¹			FFR: 99.0 L.h ⁻¹		
T _{entrada}	T _{saída}	ΔT	T _{entrada}	T _{saída}	ΔT
44,31	41,60	2,71	44,91	43,97	0,94
49,06	45,74	3,32	49,40	48,34	1,06
53,97	49,88	4,09	54,83	53,39	1,44
58,72	54,11	4,61	59,50	57,69	1,81

Como pode ser visto através dos dados da Tabela 23, o aumento na vazão de alimentação foi eficaz na redução expressiva da diferença de temperatura entre a entrada e a saída da alimentação. Isso explica o aumento do fluxo de membrana, já que ΔT é indiretamente a força motriz da evaporação. Por outro lado, para as vazões de 55 e 99 L.h⁻¹, na maioria das temperaturas de entrada da alimentação testadas, foi observada uma diferença inexpressiva no fluxo. Para a vazão de ar de 500 L.h⁻¹, entre as vazões de alimentação de 84 e

99 L.h⁻¹, os aumentos de fluxo também foram insignificantes, embora algumas diferenças entre o ΔT para cada vazão de alimentação ainda possam ser observadas.

7.3.3. Influência da vazão de ar no fluxo da membrana

As vazões do gás de arraste testadas variaram de 300 a 1200 L.h⁻¹. A influência da vazão de ar no fluxo da membrana está apresentada na Figura 77. Pode-se perceber que a vazão de ar tem uma influência forte e positiva no fluxo transmembrana. De fato, a AFR parece ser a variável que promove maiores impactos no fluxo transmembrana. Sabe-se que na configuração SGMD, a variação da vazão de ar influencia: a capacidade de absorção de vapor de água do ar, alterando a quantidade de vapor de água que o ar pode arrastar em um dado intervalo de tempo; e a espessura da camada limite na membrana no lado do ar, que diminui com o aumento da vazão.

Figura 77 Fluxo transmembrana versus vazão de ar em função da vazão de alimentação e temperatura.

No entanto, para as baixas vazões de alimentação que foram usadas neste trabalho, a pressão no lado externo das fibras da membrana também é baixa. Assim, quando a vazão de ar é aumentada ($> 700 \text{ L.h}^{-1}$), o ar atravessa a membrana em um fluxo reverso e borbulha no cristizador. A formação de microbolhas foi relatada por Khayet et al. (2012b) em sistemas SGMD e reportada como sendo diretamente dependente da vazão de alimentação. Entretanto, para este trabalho, as bolhas tinham tamanhos maiores e borbulhavam em intervalos de tempo relativamente constantes, podendo ser relacionadas à bomba peristáltica usada para a promover a vazão de alimentação. Por este motivo, uma vazão de ar inferior à 700 L.h^{-1} foi escolhida para realizar os ensaios de cristalização assistida por membranas.

7.3.4. Influência da concentração da solução de alimentação no fluxo da membrana

A influência da concentração da solução foi avaliada aumentando-se a concentração de zero (água pura) até condições próximas à saturação para ambos os sais (ponto eutônico). Os resultados para o fluxo em todas as condições são mostrados na Figura 78.

Figura 78 Fluxo transmembrana versus concentração salina para as condições operacionais testadas.

Os resultados mostram que o aumento da concentração de sais exerce forte influência negativa sobre o fluxo da membrana. Para ambas as condições testadas, quando próximo à

concentração de saturação, o fluxo era aproximadamente 40 % menor do que quando alimentada água pura.

Os aumentos de concentração reduzem o fluxo de membrana devido à diminuição da diferença de pressão parcial do vapor de água entre o lado de alimentação e o lado do ar, o que significa uma diminuição na força motriz de evaporação. Além disso, aumentando as concentrações de soluto, a polarização da concentração pode ocorrer. Este fenômeno ocorre quando a concentração da solução na superfície da membrana é maior do que no seio da alimentação, como consequência da evaporação. Enquanto a água é transferida para o outro lado da membrana, o soluto não é e portanto pode acumular na superfície da membrana (Lawson e Lloyd, 1997; Khayet *et al.*, 2012b). O soluto acumulado na superfície da membrana reduz a atividade de água na interface e também gera um fluxo difusivo de volta à alimentação devido ao gradiente de concentração e dificulta o fluxo transmembrana (Alkhudhiri *et al.*, 2012). O CPC promove aumentos na supersaturação local na interface da membrana e estimula a incrustação. Cabe salientar que, mesmo sendo pequeno, este pode ter efeito significativo, tendo em vista a zona metaestável estreita dos sais NaCl e KCl. O Coeficiente de Polarização por Concentração (CPC) foi calculado e os resultados são mostrados na Figura 79. Cabe ressaltar que o valor de CPC é 1 quando não há polarização de concentração.

Figura 79 Coeficiente de Concentração por Polarização (CPC) calculado para cada experimento realizado em ambas condições operacionais testadas.

Para todas as condições testadas, o CPC ficou muito próximo de 1, indicando a não ocorrência – ou ocorrência muito baixa - dos fenômenos de polarização por concentração. Como esperado, para menores taxas de fluxo de ar e alimentação, apesar das temperaturas mais altas, os valores de CPC foram ligeiramente maiores, embora as diferenças sejam insignificantes. Segundo Anisi et al. (2017), os valores para CPC em torno de 1 podem surgir de soluções muito diluídas em termos de fração molar de soluto. Entretanto, para esses experimentos, as soluções de NaCl e KCl apresentaram concentrações molares menos diluídas que as testadas por estes autores, sendo as frações molares mínima e máxima iguais a 0,06432 e 0,11733 mol de soluto por mol de solução, enquanto os autores tiveram concentrações de 0,0486 mol de soluto por mol de solução. Mesmo assim, os valores encontrados para CPC indicam a não ocorrência de polarização por concentração.

Outro mecanismo que pode ser responsável pela diminuição do fluxo quando a solução está próxima da saturação é a incrustação da membrana. As incrustações podem ser causadas se a concentração dos sais na superfície da membrana se tornar muito alta - perto da condição de saturação -, que é o caso das maiores concentrações testadas. No entanto, a incrustação pode levar tanto ao entupimento quanto ao molhamento dos poros, o que representa efeitos opostos no fluxo da membrana (Lawson e Lloyd, 1997), dependendo da massa molecular de corte da membrana (Molecular Weight Cut-Off - MWCO).

7.3.5. Cristalização Simultânea de NaCl e KCl assistida por Membranas utilizando o Setup A

Para verificar a validade da composição correspondente ao eutônico calculada pelo software PHREEQC, uma solução foi preparada com estas especificações e submetida a três ciclos de aquecimento e resfriamento utilizando o Crystal 16. Os resultados estão mostrados na Figura 80. Como pode ser visto, durante as etapas de aquecimento, a transmissão atinge 100% quando a temperatura está em torno de 40 ° C, para todos os reatores. Isto indica que para temperaturas superiores a 40 ° C, não há turbidez nos frascos. Assim, não há cristais presentes e a solução é límpida. Para as etapas de resfriamento, a transmitância também começou a diminuir em torno da mesma temperatura ou abaixo, o que indica o aparecimento dos primeiros cristais. Portanto, esses experimentos confirmam a precisão das concentrações para o ponto eutônico.

Figura 80 Resultados obtidos com o Crystal 16 para a transmissão do laser (%) com o tempo para os três ciclos de temperatura nos quatro reatores com concentrações salinas no ponto eutônico.

Os resultados para o comportamento do fluxo de membrana com o tempo podem ser vistos na Figura 81 para experimentos semeados com KCl, NaCl e com ambos os sais.

No início de todos os experimentos, é possível ver alguma instabilidade no fluxo. Isso é causado pela variação de temperatura no módulo da membrana. Embora os experimentos tenham começado com as temperaturas corretas em cada vaso, uma vez que a vazão de ar foi iniciado, alguma perda de temperatura era esperada no módulo da membrana. Assim, para temperaturas mais baixas, menores fluxos. Após cerca de 1 h, os banhos termostáticos e o fluxo de alimentação atingem o equilíbrio novamente.

Cabe salientar que o valor absoluto dos fluxos obtidos aqui são similares aos obtidos por destilação com membranas realizada para caracterização do sistema (Seção 7.3.4) com salmouras concentradas. Logo, este fato evidencia que a cristalização em si não reduz o fluxo transmembrana.

Figura 81 Fluxo com o tempo para os experimentos semeados com KCl, NaCl e com ambos sais.

Para todos os experimentos, um decaimento de fluxo linear pode ser observado. Este comportamento de decaimento do fluxo já foi observado por outros autores e está frequentemente relacionado ao bloqueio de poros por incrustação. Sabe-se que a ocorrência de *fouling* por sais inorgânicos nas membranas é influenciada por diversos fatores como as propriedades da membrana, a geometria do módulo, as características da solução e os parâmetros operacionais (Gryta, 2008; Alkhudhiri *et al.*, 2012; Nariyoshi *et al.*, 2016; Drioli, 2018).

A redução total de fluxo para todos os experimentos foi aproximadamente 20%, após 6 a 7 horas de operação. Este declínio no fluxo é razoável para os processos industriais, especialmente considerando a presença de NaCl na solução multicomponente. Em estudos de simulação de cristalização por destilação com membrana, Pantoja et. al (2016) destacaram que, para as salmouras de NaCl, mesmo quando a concentração da alimentação só atinge a supersaturação na saída do módulo da membrana, a concentração no lado de alimentação da interface da membrana está frequentemente acima do limite da zona metaestável ao longo de todo o módulo, apesar dos parâmetros de projeto para minimizar os efeitos de polarização. Isto indica que há alta probabilidade de nucleação de NaCl na superfície da membrana.

Como recomendado por Creusen (2012), o design dos experimentos deste trabalho foi realizado com o objetivo de manter a solução subsaturada em ambos os sais dentro do módulo de membrana, atingindo a supersaturação somente dentro do cristalizador por resfriamento (Fig. 74). No entanto, quando se trata de soluções multicomponentes, a solubilidade de cada sal está ligada à solubilidade do outro. Para soluções de NaCl e KCl, uma complicação adicional na relação das solubilidades dos sais é que o NaCl apresenta uma curva de solubilidade "plana" (quase invariável com a temperatura), enquanto a solubilidade do KCl é fortemente dependente da temperatura. Portanto, apesar de ter sido tomado cuidado para manter a solução abaixo de sua concentração de saturação dentro do módulo de membrana - e que TPC e CPC indicaram que não havia polarização em todas as concentrações -, quando calor é trocado na interface da membrana, até mesmo uma leve redução de temperatura pode quebrar o equilíbrio da solução multicomponente perto da condição eutônica e promover supersaturação e, dependendo do grau de supersaturação, nucleação. Além disso, se ocorrer alguma nucleação em solução no cristalizador, os pequenos cristais podem ter sido arrastados através do transbordo para o vaso buffer onde seriam redissolvidos, alterando as condições de concentração das soluções (saindo do ponto eutônico). Isto explicaria a redução de fluxo através de incrustação e entupimento dos poros, embora não seja possível distinguir de qual sal.

A densidade foi medida ao longo do tempo para todos os experimentos e os valores são mostrados na Figura 82. O ponto de semeadura foi escolhido com base na medida de densidade – superior ao valor previamente medido para a condição eutônica à 40 °C, 1,235 g.cm⁻³. A Figura 82 também apresenta os valores de densidade calculados por PHREEQC para a etapa de concentração de cada experimento. Os cálculos foram feitos usando a

quantidade absoluta inicial de cada sal e água, e a quantidade de água removida pelo sistema de membrana, até o ponto de sementeira, onde a solução é saturada no cristizador. A aderência observada entre a densidade experimental e a densidade obtida através do software é relativamente boa, especialmente perto do ponto de sementeira (ponto eutônico).

Figura 82 Densidade em função do tempo para os experimentos realizados com (A) sementes de NaCl, (B) sementes de KCl, e (C) sementes de NaCl e KCl.

Durante a cristalização, mudanças de densidade na solução que se encontra no cristizador não são esperadas, uma vez que a concentração deve permanecer em torno do ponto eutônico. Vale ressaltar que, após a sementeira, a densidade foi mantida em níveis relativamente baixos, em torno da densidade da solução eutônica, o que significa que a solução mantém um nível de supersaturação distante do limite da zona metaestável. Para o experimento semeado com KCl, os valores de densidade ao longo do tempo apresentaram maiores variações do que para o experimento semeado com NaCl, enquanto o experimento semeado com ambos os sais apresentou os menores valores de densidade após a sementeira.

A Figura 83 mostra as distribuições de tamanhos de partículas (DTP) para sementes de NaCl e KCl, juntamente com microscopias óticas das mesmas sementes. Ambas as sementes apresentaram distribuição monomodal e estreita. Os tamanhos dominantes são 399

Figura 83 Distribuição de tamanhos de partículas e microscopias óticas para as sementes de KCl e NaCl.

PSDs para o experimento semeado com sementes de NaCl são mostrados na Figura 84, juntamente com a distribuição das sementes de NaCl. A composição em NaCl de diferentes faixas de tamanhos, bem como a proporção média dos sais no produto total são também mostrados na Figura 84, com base na proporção de NaCl.

Figura 84 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e para o produto, juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias do produto.

Nestes experimentos, os resultados apresentaram uma distribuição de tamanhos trimodal. O pico principal da distribuição pode indicar crescimento de cristais, pois apresenta quase a mesma intensidade que a distribuição de sementes. No entanto, em sistemas ternários na condição eutônica, o aumento de tamanho pode ser gerado por três fenômenos: crescimento molecular, aglomeração e crescimento epitaxial. Exceto o primeiro, ambos os fenômenos acabam em partículas policristalinas, e como eles têm morfologias semelhantes, é difícil distinguir com precisão qual fenômeno ocorre ou predomina. Pelas imagens da microscopia, é claramente visível os três tamanhos de cristal principais, representando os picos de distribuição. Vale ressaltar que o pico secundário é composto principalmente por cristais únicos e aglomerados dos minúsculos cristais que parecem estar compondo o terceiro pico.

A partir da curva de segregação, pode-se observar que as partículas menores, em torno de 100 μm , são predominantemente compostas por KCl originados por nucleação, já que este sal não foi semeado. A faixa de tamanho ao redor do pico intermediário tem a mesma composição do produto completo, o que significa que nenhuma segregação ocorre nessa faixa de tamanho. Quanto à composição das partículas com tamanhos próximos ao tamanho dominante do principal pico de distribuição, o NaCl é segregado com composições superiores a 80% (600-850 μm). Isso é esperado, pois o NaCl é semeado em tamanhos relativamente grandes. Para as maiores faixas de tamanho (> 850 μm), predomina KCl (proporção de NaCl menor que 20%). Como o KCl não foi semeado, este pode ter atingido esta faixa de tamanhos devido à formação de partículas policristalinas.

Como partículas policristalinas foram vistas em todas as faixas de tamanho, formadas principalmente por cristais do mesmo tamanho, é mais provável que sejam formados por aglomeração do que por crescimento epitaxial. Por outro lado, grandes cristais com pequenos cristais ligados às suas superfícies dificilmente eram vistos, o que pode ser uma evidência de crescimento epitaxial pouco significativo. Apesar da baixa supersaturação no sistema de membranas, é possível que a aglomeração tenha ocorrido devido a outros fatores como o número de colisões cristal de cristal, a taxa de crescimento e a tendência de aglomeração (Horst *et al.*, 2015). Portanto, problemas de agitação, como a formação de pontos mortos no cristalizador, podem aumentar o tempo de contato entre cristais e promover a aglomeração. Embora a agitação tenha sido suficiente para impedir pontos mortos visíveis, é possível que a presença do funil – para impedir a passagem de cristais para o vaso buffer – os tenha criado.

As DTP's para as sementes de KCl e para os experimentos realizados com semeadura de KCl podem ser vistos na Figura 85, juntamente com a segregação de sais em diferentes tamanhos - baseados na proporção NaCl -, a proporção média de NaCl para o produto total e as micrografias do produto.

A DTP para o produto deste experimento é monomodal. Como pode ser visto, há um deslocamento da distribuição para os tamanhos mais altos, em comparação com as sementes.

Figura 85 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de KCl e para o experimento semeado com KCl, juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.

Microscopias revelam a predominância de policristais compostos por cristais de diferentes tamanhos. Alguns cristais individuais também podem ser vistos, especialmente em tamanhos pequenos, em comparação com as sementes adicionadas. A presença de pequenos cristais individuais indica que, embora o fluxo de remoção de água não seja alto, i.e. baixa supersaturação, houve nucleação. No entanto, se a nucleação em solução ocorre, também pode ocorrer na superfície de sementes pré-existentes, o que significa que o crescimento epitaxial também pode ter ocorrido. Isso explica o alargamento da DTP e a elevada proporção de policristais. Como o KCl é semeado neste experimento, é mais provável que a nucleação de NaCl esteja ocorrendo.

As composições das faixas de tamanho mostram uma segregação pobre para todas as faixas de tamanho. Para a faixa de tamanho maior que 850 μm , a proporção de NaCl é maior que a média, indicando que a proporção de cristais de NaCl nos policristais é alta. Este resultado é análogo ao experimento semeado com NaCl, onde a maior faixa de tamanho é composta principalmente pelo sal que não é semeado (KCl). O menor tamanho é novamente mais rico em KCl, provavelmente devido à nucleação secundária, já que a nucleação primária de um sal semeado é pouco esperada. A faixa de tamanho correspondente ao tamanho dominante do pico não mostrou nenhuma segregação.

Para os experimentos semeados com ambos os sais, a DTP e os resultados de segregação são apresentados na Figura 86. Pode-se observar que as distribuições aqui exibiram três picos distintos com tamanhos dominantes em torno de 850, 350 e 100 μm . O crescimento de cristais também pode ser inferido neste caso, uma vez que o pico principal se moveu para uma faixa de tamanho maior. O aparecimento dos dois picos menores indica a ocorrência de nucleação. No entanto, uma vez que ambos os sais são semeados, apenas a nucleação secundária era esperada. Como o KCl é mais propenso a quebra do que o NaCl, de acordo com as propriedades de cada material (tenacidade e ductibilidade) (Anthony *et al.*, 1995), os picos menores são compostos por este sal, o que foi confirmado pela análise da composição.

De acordo com as microscopias, este experimento apresentou a menor frequência de policristais dentre todos. O produto é composto principalmente por cristais simples e partículas policristalinas compostas por minúsculos cristais. Cristais de tamanhos intermediários são em geral regulares com bordas bem definidas. Cristais maiores, provavelmente os introduzidos pela semeadura, apresentaram sinais de abrasão, como bordas arredondadas.

Figura 86 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e KCl e para o experimento semeado com NaCl e KCl, juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.

Nota-se que os ensaios realizados com o Setup A apresentaram uma proporção considerável de partículas nas faixas de tamanho menores que 100 μm , em especial para os ensaios semeados com NaCl e com ambos os sais. A ocorrência de sucessivos eventos de nucleação é uma hipótese plausível para a geração de minúsculos cristais, devido ao baixo tempo de residência da solução no cristalizador. Como o fluxo de alimentação é de 56 L.h^{-1} , o tempo de residência da solução no cristalizador é de 1,3 min. De acordo com Mersmann (1988), tanto o KCl quanto o NaCl apresentam taxas de crescimento relativamente altas (em torno de $7,10^{-8}$ e $6,10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, respectivamente) a supersaturações relativamente baixas. No entanto, apesar das altas taxas de crescimento, é possível que o tempo de permanência seja muito baixo para consumir toda a supersaturação gerada. Para o KCl, o não consumo da supersaturação pode ser suprimido pela diferença de temperatura entre o cristalizador e o vaso buffer, uma vez que a solubilidade do KCl apresenta maior variação com a temperatura. Por outro lado, para o NaCl, a solubilidade não muda muito com o aumento da temperatura. Se a supersaturação de NaCl não for consumida, pode ocorrer a nucleação desse sal no vaso buffer ou na superfície da membrana. Não foi observada nucleação no buffer nestes ensaios. No entanto, uma vez que houve um decaimento do fluxo, o aumento da concentração de NaCl pode ter causado a formação deste sal na superfície da membrana, ainda que em pequenas proporções. Esta hipótese é corroborada pelas medidas de densidade que mostraram alguns valores superiores ao esperado para a solução no cristalizador.

7.3.6. Cristalização Simultânea de NaCl e KCl assistida por Membranas utilizando o Setup B

O Setup B apresenta alterações nos tamanhos dos vasos cristalizador e buffer. O aumento no tamanho do cristalizador, de 1,2 para 4,5 L, tendo em conta o aumento do FFR de 56 para 70 L.h^{-1} , promoveu um aumento no tempo de residência da solução no cristalizador de 1,3 para 3,9 min. Além disso, os ensaios realizados com o Setup B foram semeados com NaCl e KCl, usando um teor de sementes 4,5 vezes maior do que para o Setup A, em diferentes tamanhos de sementes de cada sal. A área de superfície fornecida pela semeadura foi a mesma para ambos os sais.

O fluxo da membrana e a densidade com o tempo, podem ser vistos na Figura 87 para os ensaios 1 e 2, semeados com sementes grandes de NaCl (461 μm) e pequenas de KCl

(238 μm); e com sementes pequenas de NaCl (260 μm) e sementes grandes de KCl (440 μm), respectivamente.

Figura 87 Fluxo transmembrana (a) e densidade da solução no cristalizador (b) com o tempo para os experimentos (1) semeados com NaCl, 461 μm , e KCl, 238 μm ; e (2) semeados com NaCl, 260 μm , e KCl, 440 μm .

Embora as condições de supersaturação esperadas para esses experimentos sejam mais brandas, já que há mais sementes e mais tempo para consumir a supersaturação do que nos ensaios realizadas com o Setup A, o decaimento do fluxo foi maior que o esperado (Figura 87a). O decaimento total foi de 20% para o experimento 1 e 24% para o experimento 2, em 4,5 e 2 h de operação, respectivamente. Considerando-se o tempo de residência da solução (3 vezes maior) como suficiente para consumo da supersaturação gerada, é possível que incrustação seja provocada por sementes menores que tenham sido arrastadas para fora do cristalizador e dissolvidas no vaso buffer - ao contrário do Setup A, onde as sementes eram grandes demais para serem arrastadas -, aumentando a concentração de KCl e NaCl na solução de alimentação, por exemplo, para os experimentos 1 e 2, respectivamente. Estas diferenças na concentração acabariam por promover maior ocorrência de incrustação na superfície da membrana. Essa incrustação seria provavelmente de NaCl, pois o aumento na concentração de KCl, para o qual a maior temperatura do vaso buffer proporciona maior alteração na solubilidade, promove redução na solubilidade do NaCl, facilitando o alcance da saturação e, conseqüentemente, a ocorrência de nucleação, possivelmente na superfície da membrana. Essa hipótese pode ser apoiada por aumentos observados na densidade após o ponto de semeadura (Figura 87b).

Os diferentes tamanhos de sementes foram utilizados como uma tentativa de forçar a segregação, promovendo o crescimento molecular dos cristais de ambos os sais em faixas de

tamanho separadas. Os resultados para a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) e segregação podem ser vistos nas Figuras 88 e 89 para os experimentos 1 e 2, respectivamente, realizadas usando o Setup B.

Figura 88 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e KCl e para o experimento semeado com NaCl, 461 μm , e KCl, 238 μm , juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.

Através da Figura 88 pode ser visto que, apesar das duas sementes introduzidas no cristalizador apresentarem DTP monomodal e estreita, a DTP obtida para o produto não foi bimodal, como esperado. Em vez disso, o experimento apresentou uma larga distribuição monomodal. Através das microscopias ópticas pode-se observar que foram formadas partículas policristalinas compreendendo cristais de diferentes tamanhos e também cristais de

tamanhos semelhantes, evidenciando que tanto a aglomeração quanto o crescimento epitaxial estão ocorrendo. Além disso, cristais individuais, que podem ser originados da sementeadura ou por nucleação secundária, são vistos em diferentes tamanhos, mas em proporção muito menor.

Figura 89 Distribuição de tamanhos de partículas para as sementes de NaCl e KCl e para o experimento semeado com NaCl, 260 μm , e KCl, 440 μm , juntamente com a proporção de NaCl média e em diferentes faixas de tamanho, e as micrografias obtidas para o produto do experimento.

Para o Experimento 2 (Figura 89), a DTP das sementes também se apresenta estreita e monomodal para cada semente. Apesar da maior correspondência entre as duas DTPs das sementes - em torno de 380 μm -, a distribuição obtida para o produto do experimento é

bimodal. No entanto, a distribuição do produto apresentou grande alargamento, principalmente para tamanhos maiores de partículas ($> 850 \mu\text{m}$). Imagens de microscopia confirmam que essas partículas grandes são principalmente policristalinas, compostas por partículas de vários tamanhos. Cristais simples podem ser observados em tamanhos intermediários ($\sim 400 \mu\text{m}$), ainda que em menor proporção que as partículas policristalinas.

Quanto à segregação, ambos os experimentos apresentaram resultados abaixo do esperado, ou seja, praticamente não ocorreu segregação. Apenas a menor faixa de tamanho ($\sim 180 \mu\text{m}$) foi rica em KCl para o Experimento 1 e rica em NaCl para o Experimento 2, mas em proporções insignificantes.

Além disso, para nenhum dos experimentos, a composição média de todo o produto corresponde aos valores calculados. O produto deveria apresentar cerca de 67 e 39% de NaCl para os experimentos 1 e 2, respectivamente, enquanto o valor medido pela análise do ICP foi de 39 e 21%. Isto confirma a hipótese supracitada de que, devido ao tamanho – e consequentemente, ao peso –, as sementes menores podem ter sido arrastadas pelo transbordo para o vaso buffer e dissolvidas – ou até mesmo bombeadas para dentro da membrana –, contribuindo para a redução do fluxo e cristalização dos sais na membrana.

7.4. Conclusões

A destilação por membrana foi usada em uma configuração com gás de arraste (SGMD) para promover a supersaturação de uma solução contendo NaCl e KCl e, consequentemente, a cristalização simultânea destes sais a partir de uma solução eutônica. Para soluções subsaturadas os parâmetros mais influentes no fluxo de membranas são a concentração da alimentação e a vazão do gás de arraste (ar), sendo o primeiro uma influência negativa e o segundo uma influência positiva.

Para cristalização simultânea de KCl e NaCl, houve uma redução de fluxo relativamente pequena durante um tempo de operação relativamente longo. O decaimento do fluxo pode ser atribuído à variação de temperatura na superfície da membrana que pode perturbar o equilíbrio da condição eutônica e causar nucleação de NaCl na superfície da membrana, devido a sua zona metaestável mais estreita. Outro motivo para a redução de fluxo

pode estar relacionado ao baixo tempo de residência da solução no cristalizador, que seria insuficiente para consumir toda a supersaturação gerada.

Ao se utilizar menores sementes, o fluxo foi baixo, quando comparado ao caso anterior. A redução de fluxo foi drasticamente maior para um menor tempo de operação. Neste caso, o decaimento do fluxo também foi causado provavelmente pela incrustação na superfície da membrana, mas devido à dissolução das pequenas sementes que devem ter sido arrastadas para o vaso buffer, dissolvidas e desviaram o sistema da condição eutônica. Nestes ensaios o tempo de residência da solução no cristalizador foi maior que no caso anterior, concluindo-se que esta variável não foi determinante para a formação de incrustação.

Houve pequena segregação dos sais no cristalizador por tamanho. Distribuições de tamanhos de partículas obtidas para o produto dos experimentos mostraram grandes alargamentos e as imagens de microscopia mostraram alta proporção de partículas policristalinas. Não houve predominância de crescimento molecular das sementes sobre os fenômenos formadores de partículas policristalinas (crescimento epitaxial e aglomeração).

O uso do sistema de cristalização assistida por membranas para uma solução multicomponente mostrou-se promissor, já que apresentou pouca redução de fluxo em longos tempos de operação. Embora não apresente bons resultados para a segregação simultânea dos cristais produzidos por tamanho e composição, algumas sementeiras promovem distribuições monomodais, que facilitariam a filtração e a secagem à jusante do cristalizador.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa, o comportamento do sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização evaporativa em batelada foi avaliado. Três rotas de operação diferentes foram investigadas, visando caracterizar a morfologia do produto particulado, tendo em vista potencial aplicação em operações de reuso de água com descarte zero de líquido. Também foi avaliada a segregação dos sais por tamanho e composição, concomitantemente. De modo geral, os fenômenos que representaram maiores obstáculos à segregação foram o crescimento epitaxial e a nucleação secundária.

Foi observado que ocorre crescimento epitaxial de NaCl sobre cristais de KCl numa solução eutônica durante processo evaporativo em batelada. De modo similar, ocorre crescimento epitaxial de KCl sobre cristais de NaCl. Verificou-se também que ambos os tipos de crescimento epitaxial ocorrem mesmo na presença simultânea de cristais de NaCl e KCl, indicando que estes fenômenos ocorrem mesmo sob baixas supersaturações em relação a ambos os sais promovidas pelas sementes. Foi observada uma maior tendência de crescimento epitaxial de KCl sobre a superfície do NaCl do que o contrário. Foi possível perceber que o crescimento epitaxial, é diretamente proporcional à supersaturação e à disponibilidade de área de superfície. Foi possível perceber que mesmo que muitos cristais sejam formados por epitaxia, também há formação de cristais isolados de ambos os sais.

A ocorrência de nucleação secundária também foi identificada, especialmente com maior tempo de operação. Além de contribuir para o alargamento das distribuições de tamanhos de partículas, a nucleação secundária também tende a contaminar as frações de partículas de menores tamanhos com os fragmentos dos cristais maiores, nem sempre de mesma composição.

Dentre as rotas propostas para a cristalização evaporativa, o emprego de solução inicial saturada em KCl e subsaturada em NaCl, com semeadura de cristais relativamente grandes de KCl, mostrou-se a mais promissora no que diz respeito à segregação dos sais. Isto porque para estes, a distribuição do produto foi sempre bimodal, o pico de maiores partículas mais rico em KCl e o pico menor quase sempre rico em NaCl, embora em menor pureza, devido à nucleação secundária de KCl. A dupla semeadura também apresentou bons resultados em relação à segregação, especialmente para a maior diferença de tamanho entre as sementes, sendo ideal que as menores sementes sejam de NaCl e as maiores de KCl.

Para o processo de cristalização simultânea assistida por destilação com membranas, o decaimento do fluxo transmembrana foi pequeno, permitindo um longo tempo de operação. O emprego de temperaturas diferentes no módulo da membrana e no cristalizador, através do uso do vaso buffer, mostrou-se efetivo em minimizar os efeitos de incrustação na membrana. Contudo, as diferenças da relação entre as solubilidades de cada sal e a temperatura interferem na eficácia desta estratégia e podem ter sido determinantes para a segregação pobre dos cristais no produto. O design de cristalizadores assistidos por membranas para cristalização simultânea é uma tarefa complexa, uma vez que o ponto eutônico é uma condição termodinâmica que não apresenta nenhum grau de liberdade, e onde uma pequena alteração em qualquer parâmetro pode promover resultados inesperados.

O conhecimento desenvolvido nesta pesquisa sugere que a cristalização simultânea pode ser controlada para produzir produtos particulados com propriedades morfológicas ajustáveis, de forma a produzir partículas adequadas para descarte como resíduo ou para recuperação de componentes de valor econômico, concomitantemente à recuperação da água para reuso. Embora tenham sido vislumbradas possibilidades de promover a cristalização simultânea de cristais majoritariamente isolados, com tamanhos diferentes, no mesmo cristalizador, trata-se apenas do primeiro passo. Isto porque os efluentes salinos industriais são soluções mais complexas que soluções ternárias. Logo, a continuidade destes estudos com soluções contendo cada vez mais componentes e utilizando diferentes estratégias é essencial para que se desenvolva um processo aplicável industrialmente.

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- Utilização de diferentes tipos de cristalizadores conhecidos por minimizar a ocorrência de nucleação secundária mesmo em altas supersaturações, como o cristalizador *air-lift*, cristalizador de escoamento oscilatório ou cristalizador de leito fluidizado;
- Utilização de cristalizadores contínuos, nos quais a supersaturação é constante;
- Estudo de crescimento epitaxial para outros sistemas eutônicos;
- Aplicação da cristalização simultânea com diferentes estratégias de semeadura a efluentes reais.

REFERÊNCIAS

AFONSO, M. D.; BÓRQUEZ, R. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes — prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry. **Desalination**, v. 142, n. 1, p. 29 - 45, 2002. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916401004234> >.

AITIPAMULA, S. et al. Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? **Crystal Growth and Design**, April 19, 2012 2012. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg3002948> >.

AKL, M. M.; NASSAR, M. M.; SAYED, S. A. Influence of Impurities and Suspension Density on the Crystallization Kinetics of Potassium Chloride. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 63, n. 9, p. 935--939, 1991. ISSN 1522-2640. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330630912> >.

AKL, M. M. A. N. M. M. A. S. S. A. Influence of Impurities and Suspension Density on the Crystallization Kinetics of Potassium Chloride. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 63, n. 9, p. 935--939, 1991. ISSN 1522-2640. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330630912> >.

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination**, v. 287, n. Supplement C, p. 2-18, 2012/02/15/ 2012. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411007284> >.

ANISI, F.; THOMAS, K. M.; KRAMER, H. J. M. Membrane-assisted crystallization: Membrane characterization, modelling and experiments. v. 158, p. 277--286, 2 February 2017 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.10.036> >.

ANTHONY, J. W. et al. **Handbook of mineralogy**. Mineral Data Publishing, 1995. ISBN 9780962209710. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=PEsAQAAIAAJ> >.

BACHILLER, D.; TORRE, M.; DÍAZ, M. Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 6, p. 767 - 774, 2004. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687504000159> >.

BAKKER, R. J. Package FLUIDS. Part 4: thermodynamic modelling and purely empirical equations for H₂O-NaCl-KCl solutions. **Mineralogy and Petrology**, v. 105, n. 1, p. 1-29, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00710-012-0192-z> >.

BARRETT, P.; GLENNON, B. Characterizing the Metastable Zone Width and Solubility Curve Using Lasentec FBRM and PVM. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 80, n. 7, p. 799-805, 2002/10/01/ 2002. ISSN 0263-8762. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876202722521> >.

BARRETT, P. et al. A review of the use of process analytical technology for the understanding and optimization of production batch crystallization processes. **Organic Process Research & Development**, v. 9, n. 3, p. 348-355, May-Jun 2005. ISSN 1083-6160. Disponível em: < [Go to ISI://WOS:000229329900022](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S108361600500022) >.

BARTHE, S. C.; GROVER, M. A.; ROUSSEAU, R. W. Observation of Polymorphic Change through Analysis of FBRM Data: Transformation of Paracetamol from Form II to Form I. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 9, p. 3316-3322, 2008/09/03 2008. ISSN 1528-7483. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cg800232x> >.

BERGFORS, T. Seeds to crystals. **Journal of Structural Biology**, v. 142, n. 1, p. 66 - 76, 2003. ISSN 1047-8477. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104784770300039X> >.

BOND, A. D. What is a co-crystal? , 2007/07/11 2007. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2007/CE/b708112j#!divAbstract> >.

BRUNSTEINER, M. et al. Toward a Molecular Understanding of Crystal Agglomeration. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 1, p. 3-16, 2005.

CHARFI, K.; KHAYET, M.; SAFI, M. J. Numerical simulation and experimental studies on heat and mass transfer using sweeping gas membrane distillation. **Desalination**, v. 259, n. 1, p. 84-96, 2010/09/15/ 2010. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002407> >.

CHERNOV, A. A. Nucleation and Epitaxy. In: (Ed.). **Modern Crystallography III: Crystal Growth**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. p.48-103. ISBN 978-3-642-81835-6.

CHERNOV, A. A. et al. **Modern Crystallography III: Crystal Growth**. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 9783642818356. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=UPnuCAAAQBAJ> >.

CREUSEN, R. J. M. et al. Brine Treatment by a Membrane Distillation-crystallization (MDC) Process. **Procedia Engineering**, v. 44, p. 1756-1759, 2012/01/01/ 2012. ISSN 1877-7058. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039574> >.

CROKER, D.; HODNETT, B. K. Mechanistic Features of Polymorphic Transformations: The Role of Surfaces. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 6, p. 2806-2816, 2010/06/02 2010. ISSN 1528-7483. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cg901594c> >.

CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. p. 1--55, 2010. ISSN 9783527630295. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/9783527630295.ch1> >.

DESARNAUD, J. et al. Nucleation and growth of sodium chloride in confined geometries. SWBSS 2014 3rd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, 2014, Brussels, Belgium. Proceedings of SWBSS 2014 3rd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures 14-16 October 2014, KIK-IRPA, Brussels, Belgium.

DESIRAJU, G. R. Crystal and co-crystal. 2003/11/13 2003. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2003/CE/b313552g#!divAbstract> >.

DIYAUDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95 - 105, 2011. ISSN 0957-5820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582010001126> >.

DOKI, N. et al. Scaleup experiments on seeded batch cooling crystallization of potassium alum. **AIChE Journal**, v. 45, n. 12, p. 2527-2533, 1999. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033392284&partnerID=40&md5=b558a7ca2b4056f3798f910d3a6bddd2> >.

DRIOLI, E. **Membrane Distillation**. MDPI AG, 2018. ISBN 9783038424604. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=as1SDwAAQBAJ> >.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination**, v. 356, p. 56-84, 1/15/ 2015. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916414005517> >.

DRIOLI, E.; DI PROFIO, G.; CURCIO, E. Progress in membrane crystallization. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 178-182, 2012/05/01/ 2012. ISSN 2211-3398. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339812000160> >.

DUNITZ, J. D. Crystal and co-crystal: a second opinion. 2003/12/09 2003. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2003/ce/b315687g> >.

ERICSSON, B.; HALLMANS, B. Treatment and disposal of saline wastewater from coal mines in Poland. **Desalination**, v. 98, n. 1-3, p. 239-248, 1994. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916494001480> >.

GAMSJÄGER, H.; JOHN W.; SCHARLIN, P.; SHAW, D. G. **Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations)**: Pure and Applied Chemistry. 80: 233-276 p. 2008.

GARSDIE, J.; DAVEY, R. J. **From molecules to crystallizers**. Oxford UK, 2001.

GIULIETTI, M.; NYVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J. **Cristalização**. Ed UFSCar, 2001. ISBN 9788585173630.

GLIKIN, A.; KRYUCHKOVA, L.; FRANKE, V. Phase Relations between Mixed Crystals and Solutions: Characterization and Influence on Crystal Formation. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 4, p. 587-592, APR 2011 2011. ISSN 0930-7516.

GLIKIN, A. E. **Polymineral-Metasomatic Crystallogenesis**: Springer Netherlands 2009.

GROTHER, E. et al. Solvates, Salts, and Cocrystals: A Proposal for a Feasible Classification System. **Crystal Growth and Design**, May 6, 2016 2016. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.6b00200> >.

GRYTA, M. Osmotic MD and other membrane distillation variants. **Journal of Membrane Science**, v. 246, n. 2, p. 145-156, 2005/01/15/ 2005. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738804005642> >.

_____. Fouling in direct contact membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 383-394, 2008/11/15/ 2008. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808007527> >.

GURTUBAY, L. et al. Viability study on two treatments for an industrial effluent containing sulphide and fluoride. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 91-96, 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710004286> >.

HOLANĚ, J. et al. Design of co-crystallization processes with regard to particle size distribution. **Chemical Engineering Science**, v. 128, p. 36-43, 5/25/ 2015. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915000743> >.

HORST, J. H. T.; DEIJ, M. A.; CAINS, P. W. Discovering New Co-Crystals. January 13, 2009 2009. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg801200h> >.

HORST, J. H. T.; SCHMIDT, C.; ULRICH, J. Fundamentals of Industrial Crystallization. In: NISHINGA, T. (Ed.). **Handbook of Crystal Growth**. "Second Edition": Elsevier, v.II, 2015. cap. 32, p.1317 - 1349. ISBN 978-0-444-63303-3.

JAGADESH, D. et al. Large and mono-sized product crystals from natural cooling mode batch crystallizer **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 29, p. 865-873, 1996.

JONES, A. G. **Crystallization Process Systems**. 1. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002.

KAHLOWN, M. A.; AZAM, M. Effect of saline drainage effluent on soil health and crop yield. **Agricultural Water Management**, v. 62, n. 2, p. 127-138, 2003. ISSN 0378-3774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377403000969> >.

KALBASENKA, A. N. et al. 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, 2007. ISSN 1521-4117. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ppsc.200601053> >.

KHAYET, M.; COJOCARU, C.; BAROUDI, A. Modeling and optimization of sweeping gas membrane distillation. **Desalination**, v. 287, p. 159-166, 2012/02/15/ 2012a. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411004085> >.

_____. Modeling and optimization of sweeping gas membrane distillation. **Desalination**, v. 287, n. Supplement C, p. 159-166, 2012/02/15/ 2012b. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411004085> >.

KIM, D. H. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 1-8, 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410009768> >.

KIM, Y.; LOGAN, B. E. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems. **Desalination**, v. 308, n. 0, p. 115 - 121, 2013. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641200402X> >.

KOSSEL, W. Zur Energetik von Oberflächenvorgängen. **Annalen der Physik**, v. 413, n. 5, p. 457--480, 1934. ISSN 1521-3889. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19344130502> >.

KRAMER, H. J. M. et al. 4.1 Membrane Crystallization Technology and Process Intensification. In: (Ed.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering (Second Edition)**. Oxford: Elsevier, 2017. p.1-7. ISBN 978-0-444-63796-3.

KRISHNAVENI, V. A. P. 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, 2013.

KUBOTA, N. et al. Seeded Batch Multi-Stage Natural Cooling Crystallization of Potassium Alum. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, n. Special Issue for Crystallization, p. 1078-1082, 2002.

KÖNIG, A. A. E. H. H. A. N. J. The influence of sodium chloride on the driving force of the crystallization of potassium chloride from aqueous solutions at 25 °C. **Crystal Research and Technology**, v. 22, n. 1, p. 13--19, 1987. ISSN 1521-4079. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170220105> >.

LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 124, n. 1, p. 1-25, 1997/02/05/ 1997. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738896002360> >.

LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3671-3682, 2006. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406005082> >.

LEWIS, A. et al. **Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**: Cambridge University Press 2015.

LIANG, Z. W. et al. Performance and membrane fouling characteristics of a combined biofilm and membrane bioreactor for treatment of fluorescent whitening agent wastewater. **Environmental Technology**, v. 35, n. 11, p. 1427-1435, Jun 2014. ISSN 0959-3330. Disponível em: < [Go to ISI://WOS:000331357300013](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959333014000013) >.

LUO, J. Q.; WAN, Y. H. Desalination of effluents with highly concentrated salt by nanofiltration: From laboratory to pilot-plant. **Desalination**, v. 315, p. 91-99, Apr 2013. ISSN 0011-9164. Disponível em: < [Go to ISI://WOS:000317709500012](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413000012) >.

M., K.; P., G. M.; I., M. J. Thermal boundary layers in sweeping gas membrane distillation processes. **AIChE Journal**, v. 48, n. 7, p. 1488-1497, 2002. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690480713> >.

MARKOV, I. V. **Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy**. World Scientific, 2003. ISBN 9789812382450. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=j9T9RdLRFz8C> >.

MATSUOKA, M. et al. Crystallization phenomena in ternary systems: nucleation of KCl during dissolution of NaCl. **Journal of Crystal Growth**, v. 244, n. 1, p. 95-101, 2002. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024802015828> >.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. CRC Press, 2001. ISBN 9780203908280. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=yRWa8zSjag4C> >.

MERSMANN, A.; KIND, M. Chemical engineering aspects of precipitation from solution. **Chemical Engineering & Technology**, v. 11, n. 1, p. 264--276, 1988. ISSN 1521-4125. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.270110136> >.

MERSMANN, A. A. K. M. Chemical engineering aspects of precipitation from solution. **Chemical Engineering & Technology**, v. 11, n. 1, p. 264--276, 1988. ISSN 1521-4125. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.270110136> >.

MITCHELL, N. A.; FRAWLEY, P. J.; Ó'CIARDHÁ, C. T. Nucleation kinetics of paracetamol–ethanol solutions from induction time experiments using Lasentec FBRM®. **Journal of Crystal Growth**, v. 321, n. 1, p. 91-99, 2011/04/15/ 2011. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024811002004> >.

MORAN, J. M.; MORGAN, M. D.; WIERSMA, J. H. **An introduction to environmental sciences**. Little, Brown, 1973. Disponível em: < http://books.google.com.br/books?id=m_XqAAAAMAAJ >.

MORIN, O. J. Design and operating comparison of \ MSF\ and \ MED\ systems. **Desalination**, v. 93, n. 1–3, p. 69 - 109, 1993. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916493800977> >.

MYERSON, A. S.; GINDE, R. 2 - Crystals, crystal growth, and nucleation. In: (Ed.). **Handbook of Industrial Crystallization (Second Edition)**. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. p.33-65. ISBN 978-0-7506-7012-8.

MÜLLER, K.; MAGESAN, G. N.; BOLAN, N. S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 120, n. 2–4, p. 93-116, 2007. ISSN 0167-8809. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880906003112> >.

NARIYOSHI, Y. N. et al. EVALUATION OF SODIUM CHLORIDE CRYSTALLIZATION IN MEMBRANE DISTILLATION CRYSTALLIZATION APPLIED TO WATER DESALINATION. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 33, n. 3, p. 675-690, 09/2016 2016. ISSN 0104-6632. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0104-66322016000300675&lng=en&nrm=iso&tlng=en >.Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322016000300675&lng=en&nrm=iso&tlng=en >.Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/bjce/v33n3/0104-6632-bjce-33-03-0675.pdf> >.

NIEKAWA, N.; KITAMURA, M. **Role of epitaxy-mediated transformation in Ostwald's step rule: a theoretical study**: CrystEngComm -. 15: 6881–7130 p. 2013.

NYVLT, J.; ULRICH, J. **Admixtures in Crystallization**. Wiley, 1995. ISBN 9783527287390. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=QoUvAQAAIAAJ> >.

PALABAN, R. T.; PITZER, K. S. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 51, p. 2429-2443, 1987.

PANTOJA, C. E.; NARIYOSHI, Y. N.; SECKLER, M. M. Membrane Distillation Crystallization Applied to Brine Desalination: A Hierarchical Design Procedure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 10, p. 2776-2793, 2015/03/18 2015. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie504695p> >.

_____. Membrane Distillation Crystallization Applied to Brine Desalination: Additional Design Criteria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 4, p. 1004-1012, 2016/02/03 2016. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03807> >.

PITZER, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268-277, 1973/01/01 1973. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/j100621a026> >.

_____. **Thermodynamics**. New York, USA: McGraw-Hill 1981.

POMBO, F. R.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. An analysis of water management in Brazilian petroleum refineries using rationalization techniques. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, n. 0, p. 172 - 179, 2013. ISSN 0921-3449. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344913000335> >.

PRIETO, M.; ASTILLEROS, J. M.; FERNANDEZ-DIAZ, L. **Environmental remediation by crystallization of solid solutions**: Mineralogical Society of America and Mineralogical Society of Great Britain and Ireland and Mineralogical Association of Canada and Geochemical Society and Clay Minerals Society 2013.

PRIYA, M.; MAHADEVAN, C. K. Studies on multiphased mixed crystals of NaCl, KCl and KI. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 1, p. 92-102, 2009. ISSN 1521-4079. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/crat.200800220> >.

PÉREZ-GONZÁLEZ, A. et al. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 267 - 283, 2012. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440> >.

ROHANI, S.; NG, B. BATCH CRYSTALLIZATION OF KCL IN THE PRESENCE OF SOLUBLE AND INSOLUBLE IMPURITIES. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 2, p. 367-379, Feb 1992. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1992GZ18700008 >.

RUIZ SALMÓN, I.; LUIS, P. Membrane crystallization via membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 123, p. 258-271, 2018/01/01/ 2018. ISSN 0255-2701. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270117305895> >.

SANGWAL, K. Three-Dimensional Nucleation and Metastable Zone Width. p. 21--63, 2007. ISSN 9780470517833. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/9780470517833.ch2> >.

SANJAY, A. N. et al. Pharmaceutical Cocrystallization: A Review. **Journal of Advanced Pharmacy Education & Research**, v. 4, n. 4, p. 388-396, 2014.

SCHMELZER, J. W. P. **Nucleation Theory and Applications**. Wiley, 2006. ISBN 9783527604760. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=1V2IUqF7kKAC> >.

SCHUTTE, C. F. et al. Desalination and reuse of power plant effluents : From pilot plant to full scale application. **Desalination**, v. 67, n. 0, p. 255 - 269, 1987. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916487902499> >.

SCHWARTZ, A. M.; MYERSON, A. S. 1 - Solutions and solution properties. In: (Ed.). **Handbook of Industrial Crystallization (Second Edition)**. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. p.1-31. ISBN 978-0-7506-7012-8.

SHTUKENBERG, A. G.; ASTILLEROS, J. M.; PUTNIS, A. Nanoscale observations of the epitaxial growth of hashemite on barite (0 0 1). **Surface Science**, v. 590, n. 2–3, p. 212 - 223, 2005. ISSN 0039-6028. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602805006576> >.

SRIDHAR, S.; KALE, A.; KHAN, A. Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1-2, p. 83-90, AUG 1 2002 2002. ISSN 0376-7388.

STAHLY, G. P. Diversity in Single- and Multiple-Component Crystals. The Search for and Prevalence of Polymorphs and Cocrystals. May 18, 2007 2007. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg060838j> >.

_____. A Survey of Cocrystals Reported Prior to 2000. August 27, 2009 2009. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg900873t> >.

SUN, C. C. Cocrystallization for successful drug delivery. **Expert Opinion on Drug Delivery**, 17 Jan 2013 2013. Disponível em: < <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1517/17425247.2013.747508> >.

TAKIYAMA, H. et al. Observation and Analysis of the Interface Between NaCl Substrate and KCl Deposit Crystal. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, v. 5, p. 113-116, 2007. Disponível em: < https://www.jstage.jst.go.jp/article/ejsnt/5/0/5_0_113/_article >.

TONG, T.; ELIMELECH, M. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 13, p. 6846-6855, 2016/07/05 2016. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01000> >.

TSUKAMOTO, K. In-situ observation of crystal growth and the mechanism. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 62, n. 2, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897416300080> >.

TURANO, E. et al. An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 209, n. 2, p. 519 - 531, 2002. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738802003691> >.

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, 2006. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406011489> >.

VEKILOV, P. G. What Determines the Rate of Growth of Crystals from Solution? **Crystal Growth and Design**, v. 7, n. 12, December 5, 2007 2007. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg070427i> >.

WADE, N. M. Technical and economic evaluation of distillation and reverse osmosis desalination processes. **Desalination**, v. 93, n. 1–3, p. 343 - 363, 1993. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916493801132> >.

WATSON, E. B. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 7, p. 1473 - 1488, 2004. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703703007270> >.

WEY, J. S.; KARPINSKI, P. H. Batch crystallization. In: (Ed.). **Handbook of industrial Crystallization**. "Second Edition": Butterworth Heinemann, 2002. cap. 10, p.231 - 248. ISBN 978-0-7506-7012-8.

WOÂJCIK, J. A.; JONES, A. G. Experimental Investigation into Dynamics and Stability of Continuous \ MSMPR\ Agglomerative Precipitation of CaCO₃ Crystals. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, n. 2, p. 113 - 118, 1997. ISSN 0263-8762. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876297715053> >.

_____. Particle disruption of precipitated CaCO₃ crystal agglomerates in turbulently agitated suspensions. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 5, p. 1097 - 1101, 1998. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250997004004> >.

WWAP. **United Nations World Water Assessment Programme. The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy**. Paris, UNESCO. 2014

ZHANG, G. G. Z.; GRANT, D. J. W. Formation of Liquid Inclusions in Adipic Acid Crystals during Recrystallization from Aqueous Solutions **Crystal Growth and Design**, v. 5, n. 1, p. 319-324, 2005.

ZHOU, H. et al. Salt-forming regions of seawater type solution in the evaporation and fractional crystallization process. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 281-287, Jan 2014. ISSN 0378-3812. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000331025800035 >.

ZHOU, H. A. Z. J. A. Z. H. A. Z. S. A. B. X. A. S. Z. Salt-Forming Regions of Na⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻—H₂O System at 373.15 K in the Nonequilibrium State of Isothermal Boiling Evaporation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 4, p. 1192-1202, 2012.

ANEXOS

ANEXO A – Preparação das soluções

1. Solução-mãe saturada em NaCl e subsaturada em KCl

H ₂ O (g)	450,00
NaCl (g)	125,55
KCl (g)	152,10
Solução (g)	727,65
Sementes 5 % (g)	36,38
Sementes 25 % (g)	181,91

2. Solução-mãe saturada em KCl e subsaturada em NaCl

H ₂ O (g)	425,00
NaCl (g)	96,86
KCl (g)	174,06
Solução (g)	695,93
Sementes 5 % (g)	36,38
Sementes 10 % (g)	69,59
Sementes 25 % (g)	173,98

3. Solução-mãe próxima ao ponto eutônico para 110 °C

H ₂ O (g)	425,00
NaCl (g)	115,86
KCl (g)	152,94
Solução (g)	693,80
Sementes 10 % (g)	69,38

4. Solução-mãe próxima ao ponto eutônico para 40 °C

H ₂ O (g)	4650,00
NaCl (g)	1324,19
KCl (g)	888,71
Solução (g)	6862,90

ANEXO B – Cálculo da distribuição dos tamanhos de partículas até o ponto eutônico

SEED 327		5% - 36 g		massa proporcional ao retido				volumes iguais por partícula		
L característico	densidade (g.g-1.um-1)	retido (g)	#partículas	retido (%)	distribuição da massa para crescimento	massa pós crescimento	L18	Massa disponível (g)	L18	
600	1.03E-04	4.09E-01	877	1.05	0.30	7.12E-01	722		28.82	841
550	2.00E-04	3.61E-01	1004	0.93	0.27	6.28E-01	662			791
462.5	1.28E-04	4.02E-01	1881	1.03	0.30	7.00E-01	556	Volume gerado (cm³)		704
390	3.59E-04	9.37E-01	7310	2.41	0.69	1.63E+00	469		13.34259259	631
327.5	8.92E-03	2.01E+01	264591	51.60	14.87	3.49E+01	394			569
275	7.84E-03	1.48E+01	329895	38.09	10.98	2.58E+01	331	ganho de volume/partícula (cm³)		516
231	3.31E-04	5.24E-01	19664	1.35	0.39	9.11E-01	278		1.40777E-05	472
196	1.21E-04	1.53E-01	9412	0.39	0.11	2.66E-01	236			437
152.5	4.35E-04	6.81E-01	88918	1.75	0.50	1.19E+00	183	crescimento/partícula (um)		394
115.5	2.52E-04	3.35E-01	100787	0.86	0.25	5.84E-01	139		241.46	357
98	2.43E-04	1.53E-01	75295	0.39	0.11	2.66E-01	118			339
82.5	1.05E-04	5.84E-02	48153	0.15	0.04	1.02E-01	99			324
SOMA		38.91	947785	100.00		28.82	67.73			

SEED 327		25% - 180 g		massa proporcional ao retido				volumes iguais por partícula		
L característico	densidade (g.g-1.um-1)	retido (g)	#partículas	retido (%)	distribuição da massa para crescimento	massa pós crescimento	L18	Massa disponível (g)	L18	
600	1.03E-04	2.05E+00	4384	1.05	0.30	2.35E+00	628		28.82	691
550	2.00E-04	1.80E+00	5018	0.93	0.27	2.07E+00	576			604
462.5	1.28E-04	2.01E+00	9404	1.03	0.30	2.31E+00	484	Volume gerado (cm³)		531
390	3.59E-04	4.68E+00	36549	2.41	0.69	5.38E+00	408		13.34259259	469
327.5	8.92E-03	1.00E+02	1322953	51.60	14.87	1.15E+02	343			416
275	7.84E-03	7.41E+01	1649477	38.09	10.98	8.51E+01	288	ganho de volume/partícula (cm³)		372
231	3.31E-04	2.62E+00	98318	1.35	0.39	3.01E+00	242		2.81553E-06	337
196	1.21E-04	7.65E-01	47059	0.39	0.11	8.79E-01	205			294
152.5	4.35E-04	3.41E+00	444590	1.75	0.50	3.91E+00	160	crescimento/partícula (um)		257
115.5	2.52E-04	1.68E+00	503935	0.86	0.25	1.93E+00	121		141.21	239
98	2.43E-04	7.65E-01	376475	0.39	0.11	8.79E-01	103			224
82.5	1.05E-04	2.92E-01	240763	0.15	0.04	3.35E-01	86			141
SOMA		194.54	4738926	100.00		28.82	223.36			

SEED 196		5% - 36 g		massa proporcional ao retido				volumes iguais por partícula		
L característico	densidade (g.g-1.um-1)	retido (g)	#partículas	retido (%)	distribuição da massa para crescimento	massa pós crescimento	L18	Massa disponível (g)	L18	
600	4.63E-05	1.83E-01	393	0.47	0.14	3.19E-01	722		28.82	841
550	1.11E-04	2.00E-01	556	0.51	0.15	3.48E-01	662			791
462.5	1.36E-04	4.28E-01	2001	1.10	0.32	7.44E-01	556	Volume gerado (cm³)		704
390	3.31E-04	8.63E-01	6733	2.22	0.64	1.50E+00	469		13.34259259	631
327.5	9.84E-04	2.21E+00	29192	5.69	1.64	3.86E+00	394			569
275	2.46E-03	4.65E+00	103578	11.96	3.45	8.10E+00	331	ganho de volume/partícula (cm³)		516
231	4.97E-03	7.87E+00	295588	20.23	5.83	1.37E+01	278		5.28163E-06	472
196	1.56E-02	1.97E+01	1211071	50.62	14.59	3.43E+01	236			437
152.5	9.25E-04	1.45E+00	189192	3.73	1.07	2.52E+00	183	crescimento/partícula (um)		394
115.5	8.52E-04	1.14E+00	341165	2.92	0.84	1.98E+00	139		241.46	357
98	8.10E-04	5.10E-01	250953	1.31	0.38	8.88E-01	118			339
82.5	2.08E-04	1.16E-01	95802	0.30	0.09	2.02E-01	99			324
SOMA		39.32	2526224	101.06	29.12472827	68.44				

SEED 196		25% - 180 g		massa proporcional ao retido				volumes iguais por partícula		
L característico	densidade (g.g-1.um-1)	retido (g)	#partículas	retido (%)	distribuição da massa para crescimento	massa pós crescimento	L18	Massa disponível (g)	L18	
600	4.63E-05	9.16E-01	1964	0.47	0.14	1.05E+00	628		28.82	691
550	1.11E-04	1.00E+00	2781	0.51	0.15	1.15E+00	576			604
462.5	1.36E-04	2.14E+00	10005	1.10	0.32	2.45E+00	484	Volume gerado (cm³)		531
390	3.31E-04	4.31E+00	33665	2.22	0.64	4.95E+00	408		13.34259259	469
327.5	9.84E-04	1.11E+01	145960	5.69	1.64	1.27E+01	343			416
275	2.46E-03	2.33E+01	517889	11.96	3.45	2.67E+01	288	ganho de volume/partícula (cm³)		372
231	4.97E-03	3.94E+01	1477942	20.23	5.83	4.52E+01	242		1.05633E-06	337
196	1.56E-02	9.85E+01	6055354	50.62	14.59	1.13E+02	205			294
152.5	9.25E-04	7.25E+00	945962	3.73	1.07	8.32E+00	160	crescimento/partícula (um)		257
115.5	8.52E-04	5.68E+00	1705824	2.92	0.84	6.52E+00	121		141.21	239
98	8.10E-04	2.55E+00	1254763	1.31	0.38	2.93E+00	103			224
82.5	2.08E-04	5.81E-01	479012	0.30	0.09	6.67E-01	86			141
SOMA		196.59	12631121	101.06	29.12	225.72				

ANEXO C – Cálculo das áreas de superfície promovidas pelas sementes

NaCl			
Área de UMA partícula	A1p	m ²	1,4E-07
Massa de UMA partícula	m1p	Kg	7,66E-09
Tamanho da partícula	L	um	152,5
Densidade		Kg/m ³	2160

KCl			
Área de UMA partícula	A1p	m ²	2,57E-06
Massa de UMA partícula	m1p	Kg	5,56E-07
Tamanho da partícula	L	um	655
Densidade		Kg/m ³	1980

Área de superfície NaCl = Área de superfície KCl		
m_NaCl =	0,253990285	m_KCl

Massa de sementes		
Massa total	0,80	g
m_NaCl	0,162	g
m_KCl	0,638	g

ANEXO D – Coeficientes de Polarização por Temperatura (TPC) e Concentração (CPC)

Os coeficientes de polarização por temperatura e concentração neste trabalho foram calculados utilizando o modelo proposto por Anisi et al. (2017).

Neste modelo, os fluxos de calor são definidos a partir das temperaturas T_f e T_a , que são temperaturas no seio do líquido e T'_f e T'_a , que são as temperaturas na superfície da membrana para o lado da alimentação (T_f) e lado de ar (T_a), respectivamente. Vale a pena notar que, no estado estacionário, o fluxo de calor do lado da alimentação é igual ao do lado do ar e ambos são iguais à soma dos fluxos de calor da membrana e fluxo MD.

As temperaturas nas interfaces da membrana no lado da alimentação (T'_f) e no lado do permeado (T'_a) podem ser determinadas como:

$$T'_f = \frac{h_m \left[T_a + \frac{h_f}{h_a} T_f \right] + h_f T_f - J \cdot \Delta H_v}{h_m + h_a \left(1 + \frac{h_m}{h_f} \right)}$$
$$T'_a = \frac{h_m \left[T_a + \frac{h_a}{h_f} T_a \right] + h_a T_a - J \cdot \Delta H_v}{h_m + h_a \left(1 + \frac{h_m}{h_f} \right)}$$

onde os coeficientes de transferência de calor h_a e h_f são estimados a partir dos números de Nusselt correspondentes ao lado do ar e da alimentação, respectivamente; o coeficiente de transferência de calor da membrana, h_m , pode ser calculado considerando a porosidade, a condutividade térmica e o material da membrana, e o ar preso nos poros; o calor latente de vaporização da água, ΔH_v , pode ser calculado para a temperatura da alimentação; e J representa o fluxo transmembrana medido.

De posse de todos esses valores, pode ser calculado o coeficiente de polarização por temperatura (TPC) a partir da equação:

$$TPC = \theta = \frac{(T'_f - T'_a)}{(T_f - T_a)}$$

Já o coeficiente de polarização por concentração (CPC) é usado para quantificar o efeito de polarização por concentração, que é definido como:

$$CPC = \phi = c_m / c_f$$

Isto porque, a transferência de massa através da membrana pode levar à formação de um gradiente de concentração na camada de fluido adjacente à superfície da membrana, o que

leva a uma maior concentração ao longo da superfície da membrana em comparação com o volume. A maior concentração ao longo da superfície da membrana levaria a uma força motriz reduzida através da membrana.

A concentração do soluto (c_m) na superfície da membrana pode ser estimada usando a equação:

$$c_m = c_f e^{N/\rho k_s}$$

O coeficiente de transferência de massa (k_s) é calculado a partir do número de Sherwood (Sh):

$$Sh = \frac{k_s d_h}{D}$$

E o número de Sherwood é calculado a partir do número de Reynolds e do número de Schmidt (Sc) usando:

$$Sh = 0,0023 Re^{0,8} Sc^{0,33}$$

Reynolds e Schmidt, por sua vez, são calculados por

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

Onde d_h é o diâmetro hidráulico, v é velocidade, ρ é a densidade e N é o fluxo da membrana. D representa a difusividade, utilizada como uma combinação da difusividade de Knudsen (D_{Kn}) e da difusividade molecular ordinária (D_{mol}), calculadas através das equações:

$$D_{Kn} = \frac{2r}{3} \left(\frac{8RT}{\pi m_w} \right)^{1/2}$$

$$D_{mol} = \frac{0,926}{10^3 P} \cdot \left(\frac{T^{2,25}}{T + 245} \right)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura da alimentação, P é a pressão total local, m_w é a massa molar da água e r é o raio interno da membrana.