UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

AMANDA SARUBBI LANZOTTI

Estudo de cristalização simultânea do sistema $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

São Paulo

2021

AMANDA SARUBBI LANZOTTI

Estudo de cristalização simultânea do sistema NaCl-Na₂SO₄-H₂O

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo

2021

AMANDA SARUBBI LANZOTTI

Estudo de cristalização simultânea do sistema NaCl-Na₂SO₄-H₂O

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
mestre em ciências.

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins
Seckler

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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, 03 de Maio de 2021

Assinatura do autor: Amanda Lanzotti

Assinatura do orientador: João Paulo F. de S. L.

Catálogo-na-publicação

Lanzotti, Amanda Sarubbi

Estudo de cristalização simultânea do sistema NaCl-Na₂SO₄-H₂O / A. S. Lanzotti -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

143 p.

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

1.Cristalização Simultânea 2.Cristalização evaporativa em bateladas
3.Processos de separação 4.Sulfato de sódio 5.Cloreto de Sódio I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*Aos meus pais, Antonio e Marta por todo
apoio, amor e dedicação ao longo dessa
etapa e de toda minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo suporte, amor e auxílio em todos os obstáculos e conquistas de minha vida. Minha fonte de inspiração e motivação. Porto seguro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler pelo suporte, disponibilidade, conselhos e paciência durante esse período.

Ao Felipe Jabur Lima, pelo incentivo, carinho e companheirismo constantes em mais essa etapa da minha história e pelas contribuições engenheiras.

Ao Frederico Marques Penha, pela amizade, generosidade, troca de conhecimentos e discussões profundas. E claro, por todas as sugestões na realização deste trabalho.

Aos amigos que a engenharia me presenteou e me acolheram: MSc. João Paulo Lazari, MSc. Victor Rocha de Martino, Isabela Borges Barreto, Sabrina Araújo Correia, MSc. Adriano Bonangelo Costa, Dra Lúcia Carradori, Denise Trigilio e Dra. Flávia Ronquim por todos os bons e maus momentos, convivência, abraços e suporte partilhados ao longo desses anos. Não teria sido o mesmo sem vocês.

Aos meus amigos antigos da química: Giulliana Petean Torrano, Marcos Vinícius Petri e Yuli Thamires Magalhães pelo apoio no trabalho, na vida, nos almoços e nas microscopias eletrônicas de varredura.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, do Instituto de Geologia e Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por fazerem parte de minha formação até aqui, sempre com contribuições relevantes.

À Petrobras e ao CNPQ pelo apoio financeiro concedido.

E a todos que puderam contribuir em qualquer extensão para a realização deste trabalho.

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood.”

Marie Curie

RESUMO

LANZOTTI, Amanda Sarubbi. **Estudo de cristalização simultânea do sistema NaCl-Na₂SO₄-H₂O**, 2021, 140 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2021.

Frente ao aumento da demanda por recursos hídricos e legislações ambientais mais rigorosas para o descarte de efluentes líquidos, amplia-se a importância de dirigir processos de tratamento de efluentes aquosos para o reuso completo de água, isto é, visando descarte zero de líquidos (ZLD). A cristalização apresenta potencial como tecnologia adicional para reuso e permite a recuperação dos contaminantes na forma sólida e a água, simultaneamente. O controle da qualidade do material particulado produzido pode viabilizar a sua reutilização como produto ou matéria prima, eliminando resíduos e dando-lhes destinação mais adequada. Efluentes industriais possuem composição complexa e variável de acordo com a fonte, sendo seu tratamento constituído por diversas operações e etapas, evitando a cristalização simultânea de vários compostos. Nesse contexto, o estudo da cristalização simultânea é relevante para viabilizar a recuperação de mais de um composto com características desejáveis em apenas uma operação. No presente trabalho foi avaliada a cristalização evaporativa e simultânea do sistema ternário NaCl-Na₂SO₄-H₂O, compostos comumente presentes em efluentes industriais, visando obtenção de particulado constituído por partículas puras de NaCl e de Na₂SO₄, passíveis de separação nas diferentes faixas de tamanho granulométricas. Foram investigados parâmetros de processo como: taxa de evaporação, quantidade e o tamanho de sementes e sua influência nas características morfológicas e químicas do particulado obtido. Duas rotas foram testadas: uma inicialmente saturada em NaCl e uma em Na₂SO₄, de acordo com diagrama de fases do sistema. Verificou-se que os principais obstáculos para a segregação dos compostos encontram-se nos fenômenos de crescimento epitaxial e nucleação secundária. Foi observado crescimento epitaxial de NaCl na superfície de Na₂SO₄, sendo favorecido pela presença de maiores áreas superficiais de Na₂SO₄: por adição de maior carga de sementes ou mesma carga de partículas de menores tamanhos. Mesmo com o crescimento epitaxial, foi possível obter particulados passíveis de separação por faixas de tamanhos com purezas superiores a 90%.

Palavras-chave: Cristalização Simultânea. Cristalização evaporativa em bateladas. Fenômenos elementares de cristalização. Processos de separação. Cloreto de sódio. Sulfato de sódio.

ABSTRACT

LANZOTTI, Amanda Sarubbi. **Simultaneous crystallization study of the system NaCl-Na₂SO₄-H₂O**, 2021, 140 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2021.

Due to the demand for water resources and strict environmental legislations for wastewater disposal, the interest in wastewater treatment processes for water reuse has recently increased, aiming at zero liquid discharge (ZLD). Crystallization has potential as an additional technology for reuse and allows the recovery of contaminants in a solid form and water, simultaneously. The quality control of the particulate produced can allow its reuse as a product or raw material, eliminating waste and giving it a more appropriate destination. Industrial wastewaters have a complex and variable composition according to its source and they undergo several operations and stages, avoiding simultaneous crystallization of various compounds. In this context, the study of simultaneous crystallization is relevant to enable the industrial process and allow the recovery of more than one compound with desirable characteristics in just one operation. In the present work, the evaporative and simultaneous crystallization of the ternary system NaCl-Na₂SO₄-H₂O - compounds commonly present in industrial effluents - was evaluated, to obtain a particulate with pure NaCl and Na₂SO₄ crystals, which can be separated in different size ranges. Process parameters were investigated, such as: evaporation rate, quantity and size of seeds and their influence on the morphological and chemical attributes of the particulate. Two routes were tested: one initially saturated with NaCl and one with Na₂SO₄, according to the system's phase diagram. It was found that the main obstacles to species segregation are found in the phenomena of epitaxial growth and secondary nucleation. Epitaxial growth of NaCl was observed on the surface of Na₂SO₄, being favored by the presence of larger Na₂SO₄ surface areas: by adding a greater load of seeds or the same load of particles with smaller sizes. Even with the epitaxial growth, it was possible to obtain particles that could be separated by size ranges, with purities greater than 90%.

Keywords: Simultaneous crystallization, Evaporative batch crystallization. Elementary crystallization phenomena. Separation processes. Sodium chloride. Sodium sulphate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das zonas lábil e metaestável, variando concentração e temperatura. A curva inferior é chamada de curva de solubilidade e a superior de curva do limite metaestável.	25
Figura 2 - Variação de Energia livre de Gibbs versus raio do cluster. Minimização da energia obtida quando cluster atinge o raio crítico r^*	28
Figura 3 - Nucleação em substrato estranho.	29
Figura 4 - Relação de ocorrência de cada tipo de nucleação em função da supersaturação	30
Figura 5 - Modelo de crescimento de Kossel.	31
Figura 6 - Modelos de crescimento cristalino controlados pela integração em função da supersaturação.	32
Figura 7 - Taxa de crescimento para diversos sais inorgânicos por supersaturação relativa, no qual A: KCl, B: NaCl, C: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, D: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, E: KNO_3 , F: Na_2SO_4 , G: K_2SO_4 , H: $(\text{NH}_4) \text{Al}(\text{SO}_4)_2$, I: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, N: CaCO_3 , O: TiO_2 , Q: BaSO_4 (Mersmann e Kind, 1988).	34
Figura 8 - Exemplos de interpenetração total (A) e interpenetração parcial (B) de dois cristais cúbicos.	37
Figura 9 - Cristais geminados de tenardita.	38
Figura 10 - Solubilidades para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, indicando suas fases: (1) Mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$); (2) Tenardita fase V (Na_2SO_4); (3) Tenardita fase III (Na_2SO_4); (4) Heptahidrato ($(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O})$); (5) Temperaturas de congelamento e (6) Temperaturas de ebulição.	44
Figura 11 - Curva de solubilidade para as diferentes formas do sulfato de sódio em função da temperatura e limite metaestável do sal anidro.	45
Figura 12 – Solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4) em soluções de cloreto de sódio (NaCl) em temperaturas: 150, 200, 250, 300 e 350°C.	48
Figura 13 - Diagrama de fases do sistema $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ para temperatura 109°C.	59
Figura 14 - Diagrama de fases para o sistema ternário $\text{NaCl- Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, com solubilidades calculadas para as temperaturas: 15°C, 38°C, 150°C e 200°C através de modelo de Pitzer ((PALABAN; PITZER, 1987) e comparadas com valores experimentais	

((SCHROEDER; GABRIEL; PARTRIDGE, 1935). O modelo está representado por linhas contínuas e os valores experimentais, com marcadores.	60
Figura 15 - Percurso da luz na análise de mineralogia óptica	64
Figura 16 - Ilustração do aparato experimental	70
Figura 17- Diagrama de fases do sistema NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O para temperatura de ebulição da solução mãe (109°C). Os marcadores quadrados indicam a condição inicial dos ensaios realizados pela rota do NaCl (azul) e do Na ₂ SO ₄ (rosa). O ponto eutônico é representado em verde no detalhe (379,13g NaCl. kg _{H2O} ⁻¹ e 61,22g Na ₂ SO ₄ . kg _{H2O} ⁻¹	71
Figura 18 - Aproximação de cristais de Na ₂ SO ₄ para formato elipsoide (A). Representação tridimensional em corte (B) indica parâmetros a serem correlacionados e visão 2d (C) relaciona-se com cristal real (D).....	73
Figura 19 - Correlação métodos gravimétrico e titulação.....	77
Figura 20 - Massa de água evaporada por massa inicial em função do tempo (em minutos) para os ensaios realizados com taxas de evaporação 0,0028min ⁻¹ (E1), 0,0019min ⁻¹ (E2) e 0,0006min ⁻¹ (E3) e ensaio branco, com solução saturada de NaCl e taxa de evaporação 0,0022min ⁻¹	82
Figura 21 - Distribuição do tamanho de partículas para ensaios realizados sem sementeira através da Rota do NaCl, em diferentes taxas de evaporação: 0,0028 min ⁻¹ (E1), 0,0019 min ⁻¹ (E2) e 0,0006 min ⁻¹ (E3).....	83
Figura 22 - Amostras pós peneiramento comparando microscopias ópticas de diferentes ensaios: E1, E2 e E3(linhas) e seus respectivos picos característicos: 126,5, 309,25 e 602,5µm (colunas). Lente objetiva 4x	85
Figura 23 - Amostras pós peneiramento (pico característico 602,5µm) dos ensaios: E1(A e B), lente objetiva de 4x e E3 (C e D) lente objetiva de 2,5x.	87
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra 309,5µm pós peneiramento, ensaio E1. Visão geral da amostra (A); cristal de Na ₂ SO ₄ (B), cristais de NaCl e Na ₂ SO ₄ (C); detalhe da superfície de cristal de Na ₂ SO ₄ da figura C (D).	88
Figura 25 - Acompanhamento de ensaio E1 em função da quantidade de água evaporada: A) 10% extensão de evaporação, objetiva de 2,5x B) 30% de extensão evaporação, objetiva de 10x, C) e D) 35% de extensão evaporação (objetiva de 4x e 10x respectivamente).....	89
Figura 26 - Porcentagem mássica de NaCl por faixas granulométricas da DTP (linha cinza- eixo secundário) para os ensaios realizados pela Rota do NaCl, sem sementeira e taxas de evaporação: 0,0028 min ⁻¹ (E1), 0,0019 min ⁻¹ (E2) e 0,0006 min ⁻¹ (E3).	91

Figura 27 - Massa de vapor condensado por massa inicial em função do tempo (em minutos) para os ensaios realizados com taxas de evaporação $0,0030\text{min}^{-1}$ (E4), $0,0022\text{min}^{-1}$ (E5) e $0,0014\text{min}^{-1}$ (E6) e $0,0034\text{min}^{-1}$ (branco)	92
Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas para ensaios realizados sem semente através da Rota do Na_2SO_4 , em diferentes taxas de evaporação: $0,003\text{ min}^{-1}$ (E4), $0,0022\text{ min}^{-1}$ (E5) e $0,0014\text{ min}^{-1}$ (E6).	93
Figura 29 - Amostras pós peneiramento comparando microscopias ópticas de diferentes ensaios: E4, E5 e E6(linhas) e seus respectivos picos característicos: 126,5, 309,25 e $602,5\mu\text{m}$ (colunas). Lente objetiva 4x	95
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura do ensaio E4 para melhor visualização de detalhes de superfície ($126,5\text{ }\mu\text{m}$)	96
Figura 31 - Porcentagem mássica de NaCl por faixas granulométricas da DTP (linha cinza- eixo secundário) para os ensaios realizados pela Rota do Na_2SO_4 , sem semente e taxas de evaporação: $0,0030\text{ min}^{-1}$ (E4), $0,0022\text{ min}^{-1}$ (E5) e $0,0014\text{ min}^{-1}$ (E6).....	98
Figura 32- Comparação amostras de sementes de Na_2SO_4 obtidas por cristalização evaporativa e sementes comerciais obtida por peneiramento	102
Figura 33 - Distribuição do tamanho de partícula (DTP) para ensaios realizados pela Rota do Na_2SO_4 sem semente e com variações de carga de semente: 1%, 5% e 10%. No eixo secundário está expressa a DTP das sementes com $L_{4,3} = 123\mu\text{m}$	103
Figura 34 - Caracterização química por titulação dos ensaios E 1% (A), E 5% (B), E 10% (C). A distribuição do tamanho das partículas (DTP) é representada no eixo primário e a porcentagem mássica média de NaCl calculada no eixo secundário.....	105
Figura 35 - Microscopia óptica e luz polarizada dos ensaios com cargas de 1%, 5% e 10% de sementes de Na_2SO_4 ($123\mu\text{m}$) para os picos característicos de 159,25 309,25 e $602,5\mu\text{m}$. Os diferentes picos encontram-se representados nas colunas e as cargas de sementes, nas linhas.	107
Figura 36 - Distribuição do tamanho de partícula (DTP) para ensaios realizados pela Rota do Na_2SO_4 com variações de tamanhos de sementes: $123\mu\text{m}$ (A), $258\mu\text{m}$ (B), $506\text{ }\mu\text{m}$ (C) e $790\mu\text{m}$ (D). No eixo secundário está expressa a DTP das sementes.	111
Figura 37 - Caracterização química por titulação dos ensaios E 123 (A), E 258 (B), E 506 (C) e E 790. (D) A distribuição do tamanho das partículas (DTP) é representada no eixo primário e a porcentagem mássica média de NaCl calculada no eixo secundário.	113
Figura 38 - Microscopia óptica de sementes de $258\mu\text{m}$ e amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação: 10%, 25%, 35%	115

Figura 39 - Microscopia óptica de sementes em natura no ensaio (506µm) e amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação: 10%, 25%, 35%	116
Figura 40 - Análise por microscopia óptica e luz polarizada dos ensaios com diferentes tamanhos de sementes de Na ₂ SO ₄ (E 123, E 258, E 506 e E 790). Foram analisados os picos característicos de cada ensaio. Os diferentes picos encontram-se representados nas colunas e os ensaios, nas linhas.	117
Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de sementes no ensaio E790 (A, B e C); de produto no pico característico 218,5µm (D, E e F) e pico característico 717,5µm (G, H, I, J, K, L). As imagens J, K e L são magnificações maiores das imagens G, H e I.	119
Figura 42 - Distribuição do tamanho de partículas (kg/kg.m) para os ensaios realizados pela Rota do NaCl, com semente de tamanhos: A) 196µm B) 235µm C) 348µm D) 446µm. A distribuição das sementes é representada no eixo secundário para melhor visualização.	123
Figura 43 - Microscopia óptica com luz polarizada dos produtos obtidos com diferentes tamanhos de sementes de NaCl (196, 235, 348 e 446µm). Foram analisados os picos 309,25µm e 602,5µm característicos de cada ensaio. Os diferentes picos encontram-se representados nas colunas e os tamanhos de sementes, nas linhas.....	125
Figura 44 - Microscopia óptica de sementes em natura (348µm) e amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação: 10%, 25%, 35%.	126
Figura 45 - Análise química dos ensaios pela Rota do NaCl, com semente de tamanhos: A) 196 µm B) 235 µm C) 348 µm D) 446 µm. A porcentagem mássica de NaCl é representada no eixo secundário para melhor visualização	128
Figura 46 - Porcentagem mássica ponderada de Na ₂ SO ₄ , recalculada a partir da porcentagem mássica total, a massa em cada faixa de tamanho e a massa total cristalizada dessa espécie.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades cristalográficas dos cristais halita e tenardita	41
Tabela 2 - Características físico químicas de concentrado de eletrodialise reversa (CEDR), utilizado como alimentação para o processo de cristalização evaporativa.	54
Tabela 3 - Sequência de espécies em cristalização simulada em software PHREEQC para CEDR	55
Tabela 4 - Sequência de espécies em cristalização simulada em software OLI para CEDR	55
Tabela 5 - Resumo dos ensaios desenvolvidos, sua localização e parâmetros investigados.	69
Tabela 6 - Correlação medidas elipsoide e fatores de forma para cristais de Na_2SO_4 ...	74
Tabela 7 - Soluções para teste de Método de Mohr na presença de sulfato e desvio padrão populacional entre método gravimétrico e titulação.....	76
Tabela 8 - Parâmetros experimentais dos ensaios sem semeadura pela Rota NaCl.....	79
Tabela 9 - Parâmetros experimentais dos ensaios sem semeadura pela Rota de Na_2SO_4	79
Tabela 10 - Roteiro de amostragem durante a realização dos ensaios.....	80
Tabela 11 - Tamanhos médios mássicos ($L_{4,3}$) das partículas dos ensaios sem semeadura pela Rota do NaCl (E_{branco} , E1, E2 e E3).....	84
Tabela 12-Tamanhos médios mássicos das partículas dos ensaios sem semeadura pela Rota do Na_2SO_4 (E4, E5 e E6)	94
Tabela 13 - Parâmetros experimentais dos ensaios com semeadura de Na_2SO_4	100
Tabela 14 - Tamanho médio mássico da amostra, da semente e tamanhos calculados previstos	104
Tabela 15 - Parâmetros experimentais dos ensaios com semeadura de Na_2SO_4	109
Tabela 16 - Tamanhos médios mássicos do produto, das sementes e tamanho calculado previsto em função do tamanho das sementes para cristalização com semeadura pela Rota do Na_2SO_4 , testando diferentes tamanhos de sementes (E'_{123} , E'_{258} , E'_{506} e E'_{790}). O tamanho previsto considera crescimento cristalino de sementes de Na_2SO_4	110
Tabela 17 - Parâmetros experimentais dos ensaios com semeadura de NaCl.....	121
Tabela 18 - Tamanhos médios mássicos das sementes adicionadas, tamanhos finais previstos (L_{prod}) e tamanhos médios mássicos das amostras finais de cada ensaio....	123

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 GERAIS.....	20
2.2 ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 NECESSIDADE DO REUSO DE ÁGUA	21
3.2 PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO.....	23
3.3 MÉTODOS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÃO.....	26
3.4 CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA	27
3.5 PROCESSOS ELEMENTARES EM CRISTALIZAÇÃO	27
3.5.1 NUCLEAÇÃO	27
3.5.2 CRESCIMENTO	30
3.5.3 SEMEADURA	34
3.5.4 AGLOMERAÇÃO, AGREGAÇÃO E QUEBRA.....	36
3.5.5 INTERCRESCIMENTO	37
3.5.5.1 Geminação	37
3.5.5.2 Crescimento epitaxial.....	38
3.6 INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS DOS SAIS DE ESTUDO.....	40
3.7 CRISTALIZAÇÃO EM SISTEMA MULTICOMPONENTE	41
3.7.1 COMO IMPUREZAS AFETAM O PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO	41
3.7.2 SULFATO DE SÓDIO.....	42
3.7.3 CLORETO DE SÓDIO.....	49
3.7.4 CRISTALIZAÇÃO SIMULTÂNEA.....	52
3.7.5 DIAGRAMA DE FASES	57
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO	60
3.8.1 PENEIRAMENTO.....	60
3.8.2 MICROSCOPIA ÓPTICA	62
3.8.2.1 Luz polarizada.....	62
3.8.2.2 Absorção de luz	64
3.8.2.3 Relevo	65
3.8.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	65
3.8.4 ARGENTOMETRIA.....	66

3.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1	ORGANIZAÇÃO DOS ENSAIOS	69
4.2	MATERIAIS.....	70
4.3	APARATO EXPERIMENTAL	70
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	71
4.4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	72
4.4.1.1	Microscopia óptica	72
4.4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	72
4.4.1.3	Fatores de forma das espécies	73
4.4.1.4	Análise granulométrica.....	74
4.4.1.5	Argentometria	75
5	CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA SEM SEMEADURA	78
5.1	METODOLOGIA	78
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.2.1	ROTA DO NaCl	81
5.2.2	ROTA DO Na ₂ SO ₄	92
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	98
6	CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA COM SEMEADURA DE Na ₂ SO ₄ , VARIANDO A CARGA.....	100
6.1	METODOLOGIA-- ROTA DE Na ₂ SO ₄	100
6.1.1	SEMENTES DE Na ₂ SO ₄	101
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
6.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	107
7	CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA COM SEMEADURA DE Na ₂ SO ₄ , VARIANDO TAMANHO.....	109
7.1	METODOLOGIA	109
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
7.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	119
8	CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA COM SEMEADURA DE NaCl 121	
8.1	METODOLOGIA	121

8.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
8.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	129
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE	140

1 INTRODUÇÃO

Efluentes são subprodutos de atividades domésticas e industriais, grandes consumidoras de recursos hídricos. Os efluentes salinos provenientes de processos industriais apresentam composição complexa e variável e passam por diversos tipos de tratamentos: primário, secundário e terciário, para serem posteriormente descartados (TONG; ELIMELECH, 2016). Esse descarte é causador de problemas ambientais, como a poluição do solo e de corpos hídricos. Frente a crise hídrica e legislações ambientais rigorosas, surge a necessidade da implementação de tecnologias adicionais de tratamento visando o reuso (LU et al., 2017).

Os efluentes concentrados resultantes dos processos de tratamento podem conter sais inorgânicos e outros compostos valiosos com potencial para serem purificados e reaproveitados (KIM, 2011). Para recuperar essas substâncias dissolvidas, há diversos métodos, como troca iônica, nanofiltração, osmose reversa, eletrólise, precipitação química e evaporação. Entretanto, muitos desses processos são complexos, caros, com grande consumo de reagentes e necessidade de pré-tratamentos, além de formarem sólidos em forma de lama que dificultam sua reutilização (SPARENBERG; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2020).

Nesse contexto, a cristalização aparece como uma alternativa viável de tratamento adicional visando reuso da água contida e outros constituintes, por apresentar vantagens como: alta taxa de recuperação, capacidade de recuperar tanto a água quanto os sais com alta pureza e a não necessidade de consumo de materiais adicionais, como membranas, catalisadores, resinas e reagentes (LU et al., 2017). Trata-se de uma operação unitária que envolve a separação de fase sólida a partir de fase líquida original e encontra aplicação em operações ambientais e em tratamento de efluentes (HASH; OKORAFOR, 2008).

A cristalização evaporativa é uma das técnicas de cristalização mais utilizadas no tratamento de efluentes devido à sua maturidade tecnológica e eficiência (LU et al., 2017). Nesse processo, calor é fornecido à solução, promovendo a evaporação do solvente e consequentemente a geração de supersaturação, força motriz necessária para a cristalização. Simultaneamente à evaporação, há a formação de materiais particulados que são posteriormente separados da fase líquida por centrifugação ou filtração (MYERSON, 1952).

A cristalização evaporativa de um componente é muito estudada e bem estabelecida, entretanto, para aplicações em reuso de água, objetiva-se conduzir a cristalização de soluções multicomponentes ou na presença de impurezas, permitindo a obtenção de diferentes compostos cristalinos em uma etapa de operação, ocorrendo cristalização simultânea. A cristalização simultânea de dois ou mais componentes ainda carece de maiores estudos e investigações. Em trabalhos anteriores (PENHA, 2018; ZAGO, 2017) foram investigados sistemas ternários comuns em efluentes, variando combinações de sais muito e pouco solúveis e avaliando diferentes parâmetros do processo de cristalização nas características morfológicas e químicas do produto.

É desejável que o produto final seja de fácil separação (por filtração, por exemplo) e para tal, é importante que o particulado apresente formas definidas e tamanho de escala milimétrica (LEWIS et al., 2015). O entendimento da cristalização simultânea de um sistema e os parâmetros que afetam o produto final é importante para viabilizar a utilização dessa técnica em escala industrial.

No presente estudo foi escolhido um sistema aquoso, contendo dois sais solúveis, o cloreto de sódio (NaCl) e o sulfato de sódio (Na₂SO₄). São compostos comumente encontrados em efluentes (BECHELENI, 2015; SPARENBERG; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2020), indicando sua importância industrial. Esses compostos podem ser removidos através de etapas combinadas de cristalização, alternando processos: evaporativo, resfriamento e eutético, minimizando a cristalização simultânea e aumentando a pureza do particulado (JOTANOVIC; MICIC, 2005; O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2007). No entanto, a cristalização simultânea pode oferecer possibilidades de diminuição das etapas de tratamento e facilitar a separação dos sais em apenas um processo.

No presente trabalho são investigados efeitos de taxa de evaporação, carga e tamanho de sementes de ambos os sais sobre a morfologia, composição e distribuição granulométrica do produto obtido. Também são avaliadas diferentes rotas iniciais de processo para entender as interações entre os sais em questão durante o processo de cristalização. Busca-se também, viabilizar estratégias para promoção de características desejáveis das partículas: monocristalinas, com segregação das espécies nas diferentes faixas de tamanho e facilmente separáveis a jusante do cristalizador.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

O objetivo geral do presente trabalho é investigar o comportamento em cristalização simultânea do sistema NaCl- Na₂SO₄- H₂O, pelo método evaporativo e em batelada.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito de parâmetros de processo como: taxa de evaporação, adição de sementes, tamanho e carga de sementes na morfologia e composição do produto;

- Estudar as seguintes características do produto: distribuição do tamanho das partículas, hábito dos cristais primários, forma das partículas policristalinas e composição do produto por faixa granulométrica;

- Explorar interações entre os componentes durante o processo de crescimento cristalino;

- Obter um particulado passível de separação por composição e tamanho, permitindo uma potencial utilização como produto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NECESSIDADE DO REUSO DE ÁGUA

Atividades industriais e domésticas são grandes consumidoras de água, sendo responsáveis pela produção de grandes volumes de efluentes (LU et al., 2017; TONG; ELIMELECH, 2016). Para o refino de 1m^3 de petróleo, por exemplo, são utilizados uma média de 1m^3 de água (ULSON DE SOUZA et al., 2009). O aumento da demanda por água na última década reforça a discussão acerca da recuperação e reciclo de efluentes (TONG; ELIMELECH, 2016).

Os efluentes possuem composições complexas e variáveis, dependendo da fonte, dificultando seu tratamento. Normalmente apresentam compostos orgânicos e inorgânicos, sais, metais, amônia, compostos fenólicos e hidrocarbonetos. Podem ser considerados fontes abundantes de compostos valiosos, como carbonatos, nitratos e sulfatos, tipicamente presentes em efluentes provenientes da indústria petroquímica, têxtil e metalúrgica (KIM, 2011; SPARENBERG; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2020).

Sulfato de sódio (Na_2SO_4) e carbonato de sódio (CaCO_3) são contaminantes comuns e podem ser encontrados em concentrações próximas de 60 a 100g.L^{-1} na indústria de tingimento e 60g.L^{-1} na lixiviação alcalina de urânio. Quando associado aos íons cálcio e magnésio, os sulfatos são os principais responsáveis por conferir dureza permanente à água (RICHTER; NETTO, 1991). Concentrações limítrofes típicas são: 2000ppm de salinidade na indústria têxtil, $250\text{-}7500\text{mg.L}^{-1}$ de sulfato na indústria metalúrgica e 20mg.L^{-1} de nitrato, 50mg.L^{-1} sulfato e 2000mg.L^{-1} de sólidos totais dissolvidos na indústria petroquímica (SPARENBERG; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2020).

O descarte desses efluentes são responsáveis por causar problemas ambientais, como eutrofização, deterioração da qualidade do solo, aumentando sua salinidade ou alcalinidade e interferindo em ecossistemas (LU et al., 2017; SPARENBERG; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2020; TONG; ELIMELECH, 2016). Além desses, a presença elevada de compostos salinos dificulta a degradação biológica de compostos orgânicos e causa incrustações (BECHELENI, 2015). Por apresentar risco ambiental elevado, organismos responsáveis por gestão e controle ambiental estabelecem limites rigorosos para o lançamento destes efluentes (MARIANO, 2001).

Nesse contexto, aumentam os estudos sobre as diferentes tecnologias e possibilidades de reuso de água, sendo sua implementação essencial para viabilizar os

processos produtivos. Trabalhos diversos comparam as diferentes tecnologias considerando a eficiência na retirada dos contaminantes, consumo de energia e custos ((FAKHURU'L-RAZI et al., 2009; SILVA, 2012; STRATHMANN, 2004). A reutilização de água apresenta como benefícios uma geração de menor volume de efluentes, além de diminuição na captação de água bruta. A água a ser reutilizada precisa atender diferentes especificações e parâmetros físicos, químicos e microbiológicos após o tratamento terciário de acordo com o destino pretendido (DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011; TONG; ELIMELECH, 2016).

Normalmente são necessários diferentes processos nos tratamentos dos efluentes líquidos, para a remoção de contaminantes e óleos antes do lançamento em corpos hídricos, sendo esses classificados em primários, secundários e terciários ou de polimento. O tratamento primário visa a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis, utilizando por exemplo, separadores gravitacionais. O secundário – ou intermediário- destina-se a remoção de matéria orgânica dissolvida e em suspensão. A etapa final – tratamento terciário- envolve a remoção de compostos específicos ou complementa os tratamentos anteriores, de maneira a atingir requisitos mais rigorosos de qualidade (BECHELENI, 2015; GRIPP, 2014). Nesta etapa, estão envolvidas as tecnologias para viabilizar o reuso da água, como torres de oxidação, osmose inversa, eletrodíálise, destilação com membranas, entre outros (DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011). Entretanto, a maior parte das tecnologias de tratamento não permite, isoladamente, a recuperação completa da água nem dos sais na forma sólida, havendo necessidade de combinação de técnicas (sistemas híbridos) (KIM, 2011).

O tratamento terciário em prol do reuso de água pode ser conduzido até um limite ambicioso de operação denominado *Zero Liquid Discharge* (ZLD) no qual há descarte zero de efluente líquido (TONG; ELIMELECH, 2016). Esta condição é desejável, pois os efluentes remanescentes das etapas de tratamento intermediárias (que só recuperam parte da água para reuso) são muito concentrados e apresentam maiores restrições para lançamento em corpo hídrico. Ao recuperar toda a fração líquida do efluente, resta apenas a fração sólida para ser reaproveitada como subprodutos ou disposta no ambiente. Os resíduos sólidos normalmente apresentam armazenamento e transporte mais fácil que os líquidos (GRIPP, 2014).

A obtenção de uma estratégia ZLD está normalmente associada à processos térmicos e evaporativos, com intenso uso de energia. Sua viabilidade pode ser

determinada através de balanço entre os benefícios associados com a técnica, consumo de energia e custos de operação (TONG; ELIMELECH, 2016)

Para se atingir ZLD, os processos de cristalização apresentam grande potencial como etapa adicional de tratamento e permitem a obtenção simultânea da água e dos sólidos. Entretanto, nas aplicações de reuso de água, deseja-se conduzir a cristalização partindo de soluções multicomponentes, produzindo mais de um composto cristalino na mesma operação através de cristalização simultânea. Partículas de composição mista podem não possuir uso industrial, sendo descartadas, sendo necessário o desenvolvimento de processos que produzam partículas monocomponentes, passíveis de separação a jusante do cristalizador (PENHA et al., 2018).

3.2 PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO

A cristalização é uma das operações unitárias mais antigas e são poucas as indústrias químicas que não a utilizam em algum ponto de seu processo, para produzir, recuperar ou purificar um material sólido (MULLIN, 2001). Cerca de 70% dos sólidos em indústrias químicas e farmacêuticas são produzidos por cristalização (HASH; OKORAFOR, 2008; ZENG et al., 2015). Isso a torna uma técnica eficiente de recuperação de grande variedade de substâncias úteis e valiosas, além da água (SPARENBERG; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2020).

A cristalização apresenta várias vantagens, tais como alta taxa de recuperação, estabilidade, capacidade de obter água de alta qualidade e sais com alta pureza simultaneamente e dispensa o consumo de materiais adicionais (como membranas, adsorventes, resinas de troca iônica, agentes oxidantes ou redutores, entre outros). Além disso, pode ser facilmente escalonada, se o design apropriado for realizado (LU et al., 2017).

A cristalização é uma operação na qual o soluto contido em uma solução é parcialmente convertido para a fase sólida (HASH; OKORAFOR, 2008). Uma solução pode ser definida como uma mistura homogênea (composição é a mesma por toda a amostra) de espécies (solutos) em um solvente (como a água). A solubilidade está relacionada às interações intermoleculares que o soluto passa a ter com o solvente e, para que ele se dissolva, precisam ser semelhantes ou maiores que as interações soluto-soluto. Uma solução é dita saturada quando o soluto dissolvido e o não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico e representa o limite da capacidade do soluto em se dissolver em

determinada quantidade de solvente e em determinada temperatura e pressão. A concentração do soluto na solução saturada alcançou então o maior valor possível (ATKINS; JONES, 2012).

Quando uma solução se encontra em um estado termodinâmico abaixo da curva de solubilidade, ela é dita insaturada. Da mesma forma, se excede o limite de solubilidade, caracteriza uma solução supersaturada. A condição de supersaturação é instável e requerida para que ocorra a cristalização. Pode ser expressa pela diferença entre o potencial químico do soluto na solução supersaturada ($\mu_{\text{líquido}}$) e na saturada ($\mu_{\text{líquido,eq}}$), conforme a equação (1).

$$\Delta\mu = \mu_{\text{líquido}} - \mu_{\text{líquido,eq}} = \mu_{\text{líquido}} - \mu_{\text{sólido}} \quad (1)$$

Quando a cristalização ocorre em condições de temperatura e pressão constantes, é possível realizar o cálculo da supersaturação em função da atividade de soluto (equações 2 e 3):

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{a}{a_{eq}} \right) = RT \ln S_a \quad (2)$$

$$S_a = \left(\gamma^c / \gamma_{eq} c_{eq} \right) \quad (3)$$

Sendo R a constante universal dos gases, a a atividade do soluto, γ o coeficiente de atividade, c a concentração molar em solução e os subscritos eq se referem ao equilíbrio na determinada temperatura (T) e pressão (LEWIS et al., 2015).

Na prática são utilizadas expressões de supersaturação mais simples, baseadas em variáveis mais facilmente determinadas experimentalmente e atrelada à considerações de: baixa pressões e soluções diluídas (nas quais o coeficiente de atividade pode ser considerado igual a 1) Na cristalização evaporativa, por exemplo, são consideradas apenas as concentrações na solução (c) e na condição de equilíbrio (c_{eq}). As mais comumente utilizadas são: grau de supersaturação (Δc), razão de supersaturação (S_c) e supersaturação relativa (σ):

$$\Delta c = c - c_{eq} \quad (4)$$

$$S_c = c / c_{eq} \quad (5)$$

$$\sigma = \Delta c / c_{eq} = S_c - 1 \quad (6)$$

Uma solução supersaturada é dita metaestável, portanto uma pequena perturbação pode alterar o estado do sistema.

Os termos lábil e metaestável foram introduzidos por Ostwald¹ apud Mullin (2003), e se referem às regiões nas quais a nucleação primária ocorre ou não ocorre, respectivamente. Para representar essas zonas, é utilizado um diagrama de solubilidade ao qual se acrescenta uma curva de limite metaestável (Figura 1). O limite metaestável é afetado por fatores como intensidade de agitação, presença de cristais ou impurezas e taxa na qual a supersaturação é gerada, sendo, portanto, válido apenas para condições específicas, ele não é uma grandeza termodinâmica.

Figura 1 - Ilustração das zonas lábil e metaestável, variando concentração e temperatura. A curva inferior é chamada de curva de solubilidade e a superior de curva do limite metaestável.

Fonte: Adaptado de Mullin (2003)

As curvas de solubilidade não fornecem informações completas acerca do sistema em estudo. O diagrama de fases, por outro lado, ilustra o comportamento de um sistema variando temperatura, pressão e concentração. Trata-se de uma representação gráfica, em duas ou três dimensões, contendo os equilíbrios entre as diferentes fases do sistema (MULLIN, 2001).

Em processos de cristalização, trabalha-se com diagramas de dois ou mais componentes, com o interesse focado principalmente nas fases líquida e sólida. Normalmente a pressão é uma variável que não apresenta grandes efeitos sobre a solubilidade, sendo, portanto, negligenciada.

¹ OSTWALD, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 34U, n. 1, 1 jan. 1900

Diagramas de fase podem indicar também, as condições nas quais se formam compostos de mesma composição química, com estruturas cristalinas diferentes, chamados polimorfos. Além desses, há os chamados pseudopolimorfos como os hidratos, que possuem moléculas de água dentro de sua estrutura cristalina e podem ter características físico químicas diferentes do seu correspondente anidro (PEREIRA, 2014).

3.3 MÉTODOS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÃO

A cristalização a partir de solução pode ser realizada por quatro diferentes métodos, relacionados às diferentes maneiras de gerar a supersaturação: mudança de temperatura, reação química (precipitação), evaporação de solvente e mudança na composição do solvente (MYERSON, 1952).

A cristalização por resfriamento é recomendada para substâncias que apresentam solubilidade alta e cuja curva de solubilidade em função da temperatura seja relativamente inclinada. Nesse caso, a supersaturação requerida para que a cristalização ocorra é promovida pela diminuição da temperatura, o que diminui a solubilidade do composto. O rendimento dessa técnica depende da faixa de temperatura escolhida e é limitado pela solubilidade do composto na menor temperatura aplicada (LEWIS et al., 2015).

Na precipitação é realizada a mistura de duas soluções, com a formação de um produto moderadamente solúvel. A reação resulta na formação de um produto cuja concentração excede seu limite de solubilidade, rapidamente formando partículas sólidas.

Já a cristalização por anti-solvente é baseada na diferença de solubilidade resultante da adição de um novo solvente em uma solução saturada. Como essa adição também dilui a solução, a diminuição da solubilidade precisa ser expressiva para que a técnica seja efetiva (LEWIS et al., 2015).

Finalmente, a cristalização evaporativa permite a formação de um produto sólido pela evaporação do solvente e é indicada para compostos moderadamente ou muito solúveis. É geralmente aplicada também para compostos que apresentam uma curva de solubilidade mais plana, sem grandes diferenças de solubilidade com a variação da temperatura, o que não favorece a sua cristalização por resfriamento, por exemplo. A pressão e temperatura de operação são mantidas constantes e se há poucas impurezas, a concentração do soluto basicamente não varia. Dessa maneira, o rendimento pode ser

calculado por balanço de massa e diretamente relacionado à quantidade do solvente removido (MULLIN, 2003).

Na cristalização evaporativa estão associados custos relativamente altos de instalação, operação e demanda energética para suprir a entalpia de evaporação da água. Para diminuir o consumo energético, procura-se utilizar evaporadores de múltiplo efeito e/ou recompressão de vapor, o que contribui para a viabilidade desse processo (LU et al., 2017).

3.4 CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA

A escolha da cristalização evaporativa está relacionada à necessidade da recuperação simultânea da água e dos resíduos sólidos, ambas contempladas por essa técnica. Trata-se do método de cristalização mais amplamente utilizada em água residuais devido à sua maturidade (LU et al., 2017).

A condição de supersaturação necessária para que o sistema saia do equilíbrio e ocorra a cristalização é dada pelo fornecimento de calor para a evaporação do solvente, que na etapa seguinte é recuperado por condensação. A formação dos sais é induzida pois com a evaporação da água há consequente aumento de concentração do soluto.

O processo de cristalização evaporativa pode ser realizado em modo contínuo, batelada ou semi-batelada. A batelada é um método simples, utilizado em processos de pequena e média escala, no qual o produto cristalino é retirado apenas ao final do processo. Entretanto, como a supersaturação é uma variável difícil de ser controlada nesse caso, o produto possui qualidade e reprodutibilidade mais baixas. A distribuição do tamanho de partículas costuma ser mais polidispersa, evidenciando a ocorrência de eventos de nucleação primária em diferentes momentos, pela variação da supersaturação (LEWIS et al., 2015).

3.5 PROCESSOS ELEMENTARES EM CRISTALIZAÇÃO

3.5.1 NUCLEAÇÃO

A nucleação é a etapa inicial no desenvolvimento do cristal. Em uma solução supersaturada, ela pode ocorrer de forma espontânea ou induzida por agitação, fricção, pressão ou choque mecânico. A nucleação é dita primária quando não envolve a presença anterior de material cristalino. Já na nucleação secundária, há uma indução provocada

pela presença de cristais de mesma composição (MULLIN, 2001). O processo de nucleação é um dos fenômenos responsável por determinar a distribuição do tamanho de partículas do produto final (LEWIS et al., 2015).

A nucleação primária, pode ser classificada em homogênea e heterogênea, sendo que a primeira não envolve a presença inicial de alguma superfície e na segunda, a formação de uma nova fase é facilitada pela presença de pequenas partículas estranhas ao sistema, como poeiras.

A nucleação primária homogênea envolve a formação de “clusters” - agregados de entidades de soluto unidos por ligações fracas - que podem tanto se dissolver quanto continuar aumentando pela adição de novos componentes, em um equilíbrio dinâmico. Essas interações, por sua vez, envolvem variações de energia livre, composta pelo somatório da variação de energia livre de formação de superfície (contribuição positiva) e a variação de energia referente a mudança de fase (negativa). Quando esses clusters atingem um raio crítico (r^*), essa variação de energia livre apresenta um valor máximo (ΔG^*), conforme ilustrado na Figura 2. A seguinte minimização da energia livre favorece a formação de núcleos estáveis que vão posteriormente, crescer.

Figura 2 - Variação de Energia livre de Gibbs versus raio do cluster. Minimização da energia obtida quando cluster atinge o raio crítico r^* .

Fonte: Adaptado de Lewis et al. (2015).

Na nucleação primária heterogênea, a presença de partículas estranhas na solução favorece a formação de núcleos, através da diminuição da barreira da energia livre. Essa diferença de energia está relacionada com o ângulo de contato e afinidade entre o núcleo e o substrato (θ) e as tensões interfaciais envolvidas nas interfaces sólido - líquido e sólido - sólido (Figura 3). A diminuição da barreira de energia livre está diretamente relacionada com esse ângulo, conforme exposto nas equações (7) e (8) (MYERSON, 1952). Na realidade, a nucleação primária homogênea raramente ocorre, pois requer uma solução límpida sem nenhuma partícula de poeira ou uma supersaturação muito alta (LEWIS et al., 2015).

$$\Delta G_{homog\tilde{e}neo} = \varphi \Delta G_{heterog\tilde{e}neo} \quad (7)$$

$$\varphi = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (8)$$

Com $1 \geq \varphi \geq 0$. Para $\theta=90^\circ$, $\varphi=0,5$. O molhamento completo ($\theta=0^\circ$ e $\varphi=0$) ocorre quando a nucleação ocorre em um substrato idêntico ao núcleo.

Figura 3 - Nucleação em substrato estranho.

Fonte: Adaptado de Lewis et al (2015)

A nucleação secundária envolve a presença inicial de cristais que atuam como espécie de catalisadores para o processo de nucleação, facilitando-o (MYERSON, 1952). Por esse motivo, essa nucleação ocorre também em níveis de supersaturação menores que a nucleação primária. Esses cristais podem ser provenientes da fragmentação dos cristais por abrasão, fratura e colisões.

A supersaturação é um parâmetro relevante para a ocorrência dos diferentes tipos de nucleação, conforme ilustra a Figura 4. Maiores supersaturações são requeridas para superar a barreira energética na nucleação primária homogênea. Em seguida, a nucleação heterogênea diminui a barreira energética necessária pela presença de partículas

estranhas. Na nucleação secundária, a supersaturação necessária é ainda menor, sendo mais dependente da hidrodinâmica do sistema (LEWIS et al., 2015).

Figura 4 - Relação de ocorrência de cada tipo de nucleação em função da supersaturação

Fonte: Adaptado de Lewis et al (2015)

3.5.2 CRESCIMENTO

O processo inicial de nucleação permite a formação das menores partículas possíveis. A etapa seguinte consiste na incorporação de novos íons provenientes da solução na superfície, aumentando o tamanho desses núcleos. A esse processo se dá o nome de crescimento do cristal. Normalmente a taxa de crescimento é expressa em sua forma linear (m.s^{-1}), indicando a variação de alguma dimensão do cristal pelo tempo (LEWIS et al., 2015).

Como alguns cristais possuem faces diferentes, essas também podem crescer em taxas diferentes. Por esse motivo, a taxa de crescimento linear é referente a alguma face particular, indicando o crescimento na direção normal daquela face. A taxa de crescimento pode também ser medida em função da variação mássica ou volumétrica do cristal, podendo ser convertida em uma taxa de crescimento linear através dos fatores de forma (LEWIS et al., 2015; MULLIN, 2001; MYERSON, 1952).

Diversos são os processos que permitem o crescimento do cristal, mas todos podem ser resumidos em quatro etapas (CUBILLAS; ANDERSON, 2010), sendo a primeira um processo de transporte e as outras, de superfície (que podem incluir outros passos complementares):

- 1) Transporte de íons pela solução;

- 2) Incorporação de átomos na superfície
- 3) Movimentação de átomos pela superfície
- 4) Incorporação de átomos em quinas e bordas no retículo cristalino

A etapa que ocorrer mais lentamente será limitante para a taxa de crescimento.

Diversos modelos desenvolvidos buscam elucidar os mecanismos de crescimento de um cristal. Um dos mais utilizados é o de Kossel (1934), no qual a superfície do cristal é composta por unidades cúbicas que formam monocamadas, sendo essas limitadas por degraus ou bordas. Os degraus também possuem quinas ao longo de seu comprimento. A ilustração de um cristal segundo esse modelo é expressa na Figura 5.

Figura 5 - Modelo de crescimento de Kossel.

Fonte: adaptado de Vekilov (2007).

A área entre os degraus é chamada terraço e pode conter unidades de crescimento adsorvidas, clusters ou áreas vazias provenientes de erosão, por exemplo. As novas unidades de crescimento vão sendo incorporadas por três diferentes sítios, variando o número de ligações estabelecidas com o cristal. Já o acoplamento através das bordas ou quinas apresentam respectivamente dois ou três pontos de ligação, sendo mais energeticamente favoráveis. De forma geral, é possível dizer que a unidade de crescimento tende a se ligar em locais da superfície do cristal que possuem os maiores números de unidades vizinhas, permitindo o estabelecimento de um maior número de ligações.

A estrutura de uma superfície em crescimento e o processo de incorporação de uma nova unidade são influenciados por fatores do sistema como energias de ligação entre átomos, íons e moléculas, temperatura, solvente e principalmente, da supersaturação.

O crescimento ocorre pela adição preferencial de unidades de crescimento em quinas e degraus. As quinas se movem ao longo do degrau até que atinjam a borda da face e uma nova camada seja formada. Um novo degrau é criado e todo processo é repetido, dando continuidade ao mecanismo de crescimento caracterizado como crescimento por camadas. São vários os modelos (Figura 6) que descrevem a etapa de incorporação, principalmente em função da supersaturação: crescimento espiral, crescimento polinuclear (considerados crescimento liso) e crescimento rugoso (MYERSON, 1952).

Figura 6 - Modelos de crescimento cristalino controlados pela integração em função da supersaturação.

Fonte: Adaptado de Lewis et al. (2015).

O crescimento espiral ocorre em supersaturações mais baixas e as unidades de crescimento se incorporam apenas nas quinas. A presença de um defeito faz com que o degrau se curve e o crescimento prossiga na forma de uma espiral. Já o crescimento polinuclear também é conhecido como teoria da nucleação bidimensional e ocorre em supersaturações intermediárias. Nesse modelo, segue-se a mesma lógica de formação de clusters tridimensionais da nucleação primária, e pela adsorção e dessorção de íons, formam-se núcleos bidimensionais na superfície do cristal. Esses novos agregados criam novos degraus que permitem a continuidade do crescimento. Finalmente, em supersaturações ainda maiores, há o crescimento rugoso, no qual as unidades de crescimento se introduzem na superfície de forma aleatória, podendo se ligar em terraços, quinas e bordas, o que gera uma superfície rugosa no cristal (LEWIS et al., 2015; MULLIN, 2001).

Em condições de alta supersaturação, o chamado efeito Berg pode ser influente na alteração do hábito de um cristal (SUNAGAWA, 2005). Nesse caso, há uma variação

da supersaturação na superfície do cristal, sendo menor na parte central da face e maior nas bordas e quinas. Esse efeito induz a formação de cristais em funil, chamado de crescimento Hopper, no qual a nucleação e crescimento acontecem preferencialmente nessas zonas de maior supersaturação. É um efeito comumente observado no crescimento de cristais de NaCl a partir de uma solução aquosa (SUNAGAWA, 1999).

Muitos processos de crescimento são controlados tanto pela difusão de espécies do soluto na solução quanto pela integração de unidades na superfície. Em condições de crescimento controlados pela integração, a expressão geral da taxa de crescimento pode ser definida por (MULLIN, 2001):

$$G = k_g \cdot \sigma^g \quad (9)$$

Sendo k_g uma constante de velocidade de crescimento (proporcional à solubilidade), σ a supersaturação e g é a ordem da equação, dependendo do tipo de crescimento ($g=1$ para altas supersaturações e $g=2$ para baixas supersaturações) (LEWIS et al., 2015).

Várias taxas de crescimento lineares de diversos sais foram calculadas em função da supersaturação por Mersmann e Kind (1988). O gráfico da Figura 7 indica que os sais altamente solúveis apresentam taxas de crescimento da ordem de 10^{-7}m.s^{-1} em supersaturações próximas de 0,01, enquanto que sais pouco solúveis possuem taxas entre 10^{-9} e 10^{-8}m.s^{-1} em supersaturações de 10 a 100.

Figura 7 - Taxa de crescimento para diversos sais inorgânicos por supersaturação relativa, no qual A: KCl, B: NaCl, C: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, D: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, E: KNO_3 , F: Na_2SO_4 , G: K_2SO_4 , H: $(\text{NH}_4) \text{Al}(\text{SO}_4)_2$, I: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, N: CaCO_3 , O: TiO_2 , Q: BaSO_4 (Mersmann e Kind, 1988).

Fonte: Adaptado de Lewis et al (2015)

3.5.3 SEMEADURA

A semeadura é uma estratégia utilizada em cristalização para promover maior controle das características do produto final. Consiste na adição de partículas (geralmente do mesmo material a ser cristalizado), com tamanho e forma definidos na solução inicial. Não necessariamente apenas materiais de mesma composição podem servir como núcleos para a cristalização. A semelhança do retículo cristalino, mesmo com composições diferentes – condição chamada isomorfismo- pode ser suficiente para induzir a cristalização.

Se as sementes são adicionadas quando o sistema se encontra dentro dos limites da zona metaestável, a nucleação primária é evitada e a supersaturação é direcionada para o crescimento daqueles cristais. Para controlar a distribuição de partículas obtidas ao final do processo é importante que as sementes apresentem hábito e morfologia bem definidos, não estejam aglomeradas e possuam uma faixa de distribuição de tamanho estreita. Normalmente essa separação de tamanho é realizada por peneiramento ou as sementes podem ser produzidas diretamente e de forma controlada por outro método de cristalização, como a cristalização por resfriamento ou precipitação. Entretanto, as sementes podem apresentar finos aderidos à superfície ou ainda, superfície irregular e quinas quebradas. A introdução das sementes em uma solução levemente subsaturada

permite a dissolução de parte de sua massa, removendo os finos e melhorando seu hábito final.

O procedimento de cura de sementes foi descrito por Kalbasenka e colaboradores (2007) para cristais de sulfato de amônio e demonstrou que a suspensão de sementes por certo tempo em uma solução saturada aumenta a qualidade das mesmas, melhora a reprodutibilidade do ensaio e fornece produtos mais uniformes, quando comparadas às sementes sem esse tipo de tratamento.

Para determinar a massa de semente ($m_{semente}$) e o seu tamanho ($L_{semente}$), é necessário assumir que não ocorre nucleação primária ou secundária, que a taxa de crescimento é independente do tamanho do cristal, todos os cristais crescem na mesma velocidade e as sementes são homogêneas. Com a adição de N partículas de tamanho $L_{semente}$ no processo, a massa de sementes é dada por:

$$m_{semente} = Nk_v\rho L_{semente}^3 \quad (10)$$

Sendo k_v o fator de forma volumétrico das sementes e ρ a densidade do material cristalino.

As sementes irão crescer até um tamanho $L_{produto}$ e o número de partículas N não será alterado, pois não há ocorrência de nucleação. Os sólidos formados Δm podem ser calculados por:

$$\Delta m = Nk_v\rho(L_{produto}^3 - L_{semente}^3) \quad (11)$$

O tamanho das partículas finais pode ser calculado através do rearranjo das duas equações anteriores:

$$L_{produto} = \sqrt[3]{L_{semente}^3 + \frac{\Delta m}{Nk_v\rho}} \quad (12)$$

A razão entre a massa de sementes utilizada ($m_{semente}$) e a massa de sólidos (Δm) formada na batelada define a carga de sementes C_s ($g_{sementes} \cdot g_{sal_formado}^{-1}$):

$$C_s = \frac{m_{seed}}{\Delta m} \quad (13)$$

Na prática, a escolha da carga não é totalmente livre, pois valores muito altos de carga não alteram significativamente o produto e cargas muito pequenas fornecem pouca área superficial e mantém a supersaturação do sistema muito alta, favorecendo a ocorrência de nucleações primária e secundária.

Doki et al (1999) determinaram experimentalmente uma carga de semente crítica (C_s^*) em função do tamanho de semente $L_{semente}$. Trata-se do menor valor de carga requerido para a não ocorrência de nucleação.

$$C_s^* = 2,17 \cdot 10^{-6} L_{semente}^2 \quad (14)$$

Apesar de essa relação só ter sido determinada para alguns poucos compostos, pode oferecer um direcionamento inicial na escolha de parâmetros de processo. Sua validação deve ser realizada para o sistema em estudo.

3.5.4 AGLOMERAÇÃO, AGREGAÇÃO E QUEBRA

Na cristalização, a aglomeração pode ser definida como um processo no qual duas ou mais partículas são postas em contato e se mantêm por tempo suficiente para permitir o crescimento de uma ponte cristalina entre elas. Dessa maneira, forma-se um aglomerado estável, geralmente de grande dimensão e sem simetria, que pode ou não ser desejado no processo (LEWIS et al., 2015).

Comumente os termos aglomeração e agregação são utilizados como sinônimos. Entretanto, aglomeração refere-se a entidades formadas pela cimentação de cristais individuais e a agregação consiste em estruturas mais fracamente unidas. Os agregados podem apresentar forma randômica ou simétrica. O fenômeno de crescimento paralelo, por exemplo, é caracterizado pelo crescimento de cristais individuais um em cima do outro, de forma que todas as faces e quinas correspondentes dos cristais se encontram paralelas entre si (LEWIS et al., 2015).

A formação dos agregados está condicionada ao transporte e colisões de partículas e sua posterior união. Os agregados estáveis podem então sofrer quebras e se separar ou passar por processo de cimentação, desenvolvendo aglomerados. Assim, os agregados são tidos como precursores dos aglomerados e sua formação pode ser reversível. Parâmetros como a distribuição de tamanho de partículas, supersaturação, agitação, taxa de crescimento, transporte de íons e dissipação de energia influenciam esse processo. Quando há muita aglomeração durante a cristalização, o produto final apresenta uma distribuição de cristais deslocada para os tamanhos maiores.

Já a quebra pode ser tratada como o reverso da aglomeração. Os cristais são fragmentados por efeito de choques e atritos mecânicos entre os próprios cristais e com o

crystalizador, aumentando a quantidade de cristais pequenos (DAVEY; GARSIDE, 2001). Esses fragmentos favorecem a ocorrência de nucleação secundária.

A ocorrência dos fenômenos de quebra e aglomeração podem influenciar na obtenção de uma distribuição de tamanhos de partícula multimodal.

3.5.5 INTERCRESCIMENTO

O intercrescimento de dois cristais individuais por uma orientação cristalográfica regular pode ocorrer por fenômenos como: geminação e crescimento epitaxial. Em ambos os casos observa-se a introdução de uma nova interface entre os cristais, proporcionando um estado de maior energia quando comparado com os cristais isoladamente (SUNAGAWA, 2005).

3.5.5.1 Geminação

A geminação é um tipo de intercrescimento de dois cristais de uma mesma substância seguindo alguma operação de simetria cristalográfica, como um eixo ou um plano. Os cristais geminados podem apresentar formatos simples como “V”, “+”, “L” ou até apresentar interpenetração. A interpenetração total (Figura 8 A) aparenta que um cristal individual passou por dentro do outro enquanto que na parcial (Figura 8 B) os cristais compartilham menos interfaces (MULLIN, 2001).

Figura 8 - Exemplos de interpenetração total (A) e interpenetração parcial (B) de dois cristais cúbicos.

Fonte: Mullin (2001).

Na formação de um geminado, é necessária uma força motriz para superar o aumento de energia correspondente à formação de uma nova interface. Essa energia está relacionada a uma incompatibilidade de posições atômicas na interface. Se há coerência entre as posições atômicas e ligações entre os dois cristais individuais, a energia adicional

será pequena e a probabilidade de serem formados cristais geminados, é grande. Por outro lado, a não correspondência atômica gera uma energia alta na interface, dificultando o crescimento de um geminado (MULLIN, 2001).

O crescimento paralelo e a geminação são mais comuns em meios nos quais a cristalização acontece de maneira não perturbada. Porém, em cristais pertencentes a alguns sistemas cristalinos, como o ortorrômbico ou monoclínico, a probabilidade de ocorrência desses fenômenos é maior. A presença de impurezas no meio reacional também causa geminação mesmo em meios vigorosamente agitados, problema encontrado em cristalizações industriais, como do açúcar (MULLIN, 2001), dificultando o controle sobre a morfologia do produto particulado.

O sulfato de sódio anidro (tenardita), pertencente ao sistema ortorrômbico, caracteriza-se por uma probabilidade alta de geminação nos planos $[110]$ e $[011]$, conforme Figura 9 (“Mindat.org - Thenardite”, 2021; WELLS, 1923).

Figura 9 - Cristais geminados de tenardita

Fonte: Wells (1923).

3.5.5.2 Crescimento epitaxial

O crescimento epitaxial descreve o crescimento orientado de um cristal sobre a superfície de um cristal hospedeiro, que atua como substrato (PASHLEY, 1999). Trata-se de um fenômeno que originalmente apenas se referia à relação entre cristais de espécies diferentes (heteroepitaxial). Posteriormente o termo foi expandido de forma a descrever a relação entre tipos do mesmo cristal que possuam potenciais químicos diferentes (homoepitaxial) (MARKOV, 2003). Essas diferenças estão relacionadas a desajustes no retículo cristalino, que modificam as forças das ligações químicas.

Da mesma forma que na geminação, é necessária uma correspondência entre a estrutura cristalina do cristal hospedeiro e do depósito, para que a energia interfacial não seja alta. É possível comparar, de forma simplificada, com o próprio crescimento cristalino. A diferença se encontra na natureza e força das ligações químicas entre o substrato e o cristal depósito e os parâmetros dos seus retículos cristalinos. Os cristais portanto, diferem energeticamente e geometricamente (MARKOV, 2003).

Para a comparação, é utilizada a razão de desajuste (tradução livre de “*misfit ratio*”) entre os retículos cristalinos, podendo ser calculada pela relação entre as distâncias interatômicas de cada retículo cristalino.

O cristal hospedeiro pode apresentar uma orientação cristalográfica nomeada “*orientação epitaxial*”, alinhada ou aleatória à orientação do substrato, sendo expressa em termos dos índices de Miller para planos e direções cristalinas. Por exemplo, o crescimento de um cristal de cobre sobre um de prata, expresso por $\langle 111 \rangle \langle 110 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 111 \rangle \langle 110 \rangle_{\text{Ag}}$ indica que o cobre está em orientação paralela ao de prata. Experimentos sugerem que o grau de orientação pode ser afetado por parâmetros como temperatura, supersaturação e imperfeição do substrato, responsáveis por alterar energias de ligação entre cristal e substrato (DISTLER, 1976).

A orientação epitaxial é determinada pela condição de mínimo de energia livre do sistema. Todavia, na literatura são apresentadas interpretações cristalográficas dessas orientações, mas não são fornecidas correlações entre o fenômeno observado e as condições de crescimento ou mecanismos de processo.

Alguns mecanismos de formação já foram propostos e podem ser resumidos como: (1) nucleação heterogênea orientada de cristais e seu crescimento sobre um substrato (2) nucleação heterogênea de cristais randomicamente orientados e sua posterior alteração para uma orientação epitaxial (3) nucleação heterogênea de cristais randomicamente orientados seguida de extinção dos núcleos que não possuem a orientação epitaxial (4) adesão ou nucleação homogênea de cristais acompanhada de sua mudança para a orientação epitaxial (5) captura de clusters de cristais por espaços e defeitos na superfície ou microporos do substrato (GLIKIN, 2009).

Além disso, são estabelecidas algumas regras gerais para a ocorrência do fenômeno (MARKOV, 2003): os planos dos cristais em contato devem apresentar uma mesma simetria e parâmetros de célula unitária próximos (diferença não maior que 15%);

a razão de desajuste deve considerar não só a unidade mas os múltiplos parâmetros de célula e ambos os cristais devem possuir a mesma natureza de ligações químicas.

Takiyama e colaboradores (2007) analisaram a interface sólido-sólido entre cristais de NaCl e KCl combinados, formados em sistema ternário NaCl-KCl-H₂O. Essas espécies possuem parâmetros de retículos cristalinos substancialmente diferentes e a superposição de suas estruturas cristalinas dificilmente seria esperada quando ambos apresentam superfícies perfeitas. Além disso, não é observada formação de solução sólida em temperaturas amenas.

Entretanto, a deposição de cristais de KCl na superfície do NaCl é observada durante dissolução ou crescimento de NaCl, o que aumenta a superstauração local e favorece a nucleação de KCl. É formada uma interface contínua entre esses cristais, com propriedades distintas das espécies puras e presença de um sulco. Esse sulco seria ampliado com aumento de umidade do ar, evidenciando tendência de separação dos cristais.

Além da definição regular de epitaxial, há o fenômeno de formação de textura *quasiepitaxial*, na qual os cristais estão unidos com orientação regular, sendo essa não resultante da similaridade estrutural entre o cristal depósito e o substrato. Nesse caso, há uma nucleação homogênea do cristal no seio da solução e posteriormente esse é aderido ao substrato por interações eletrostáticas. Dependendo da região do cristal na qual ocorre essa aderência, a diferenciação de uma formação quasiepitaxial e epitaxial é quase impossível (CHERNOV, 1984).

3.6 INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS DOS SAIS DE ESTUDO

Para reunir informações cristalográficas (Tabela 1) acerca das espécies em estudo (cloreto de sódio e sulfato de sódio) utilizou-se o banco de dados não comercial Mindat.org® que faz parte do Instituto Hudson de Mineralogia, fundação educacional de pesquisa, sem fins lucrativos, nos Estados Unidos da América. Em altas temperaturas aplicadas na cristalização evaporativa, a fase de sulfato de sódio a ser estudada é a anidra, tenardita (“Mindat.org - Thenardite”, 2021). O cristal de cloreto de sódio é denominado halita (“Mindat.org - Halite”, 2021).

Tabela 1 - Propriedades cristalográficas dos cristais halita e tenardita

Ensaio	NaCl (Halita)	Na ₂ SO ₄ (Tenardita)
Sistema cristalino	Isométrico	Ortorrômico
Morfologia	Cúbica	Bipiramidal
Densidade (g/cm ³)	2,165	2,674
Parâmetros de célula	a=5,6404Å	a=5,864Å b=12,3Å c= 9,82Å
Geminação	Em {111} (artificiais)	Em {110} e {011}

Fonte: Mindat.org (2021)

3.7 CRISTALIZAÇÃO EM SISTEMA MULTICOMPONENTE

3.7.1 COMO IMPUREZAS AFETAM O PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

Além da temperatura, supersaturação e agitação, a presença de impurezas pode influenciar de forma expressiva o processo de cristalização. Operando por diferentes mecanismos, são capazes de alterar desde o hábito do cristal, até suas taxas de nucleação e crescimento (LEWIS et al., 2015).

São identificados cinco principais métodos de contaminação por impurezas durante a cristalização, baseados na localização da impureza em relação ao produto cristalino: por aglomeração, deposição na superfície, inclusão fluida, formação de co-cristal e formação de solução sólida (URWIN et al., 2020).

Em um sistema ternário, um dos componentes pode ser considerado como impureza, mesmo que esse esteja presente em maiores quantidades. Os efeitos de uma determinada substância normalmente apresentam grande especificidade com o sistema em estudo, sendo de difícil generalização (NÝVLT; ULRICH, 1995).

A impureza pode aumentar ou diminuir a taxa de nucleação, por variações na energia de superfície. A impureza adsorve-se no cluster em formação, diminuindo a estabilidade da superfície e aumentando a barreira energética a ser superada e consequentemente, dificultando a formação de um núcleo crítico.

A taxa de nucleação também pode ser elevada em casos nos quais há um aumento de supersaturação através da formação de substâncias menos solúveis, seja por reação

química, fenômenos de hidratação, ou efeito do íon comum. Se a impureza se encontra presente na forma sólida, pode inclusive servir como superfície de nucleação heterogênea, dependendo da sua interação com o soluto (NÝVLT; ULRICH, 1995).

O crescimento dos cristais também pode ser alterado por impurezas. As faces do cristal apresentam estruturas e condições energéticas diferentes e por esse motivo, o crescimento de cada uma delas deve ser considerado de forma particular. Essa peculiaridade também estará presente na interação da impureza com a superfície, alterando a taxa de crescimento de alguma face específica e modificando o hábito do cristal (MYERSON, 1952).

Assim como as unidades de crescimento apresentam espaços preferenciais de incorporação na superfície (como quinas e degraus), as impurezas também possuem sítios de adsorção variáveis, alterando o efeito no sistema (KUBOTA, 2001). Por sua vez, a incorporação de uma impureza no retículo cristalino está condicionada a uma diferença não maior que 5-15% nas dimensões estruturais das duas substâncias (NÝVLT; ULRICH, 1995). Quando os sítios da superfície estão ocupados, a incorporação de unidades de crescimento é dificultada e deformações são causadas na estrutura cristalina.

3.7.2 SULFATO DE SÓDIO

O sulfato de sódio pode ser minerado em sua forma natural, conhecido como sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Além desse, pode ser obtido como subproduto da fabricação de ácido clorídrico (HCl) ou por neutralização de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O maior consumo (70%) desse sal ocorre na fabricação do papel Kraft para a dissolução da lignina. O processo de cristalização é utilizado para separar o sulfato de sódio e reciclar a solução de ácido sulfúrico concentrado no qual ele se encontra. Para tal, são utilizados processos evaporativos, resfriamento ou precipitação por “salting out” (HASH; OKORAFOR, 2008). O sulfato de sódio pode ser utilizado na indústria de detergentes, na fabricação de vidro (LEE, 1999), indústria têxtil e curtimento de couro (BHARMORIA et al., 2014).

O sulfato de sódio pode ser encontrado ou obtido na forma anidra, classificada em polimorfos de I -V e de hidratos, sendo a estabilidade de cada fase dependente da temperatura e da umidade relativa. As fases I, II e IV são polimorfos de altas temperaturas ($I > 270^\circ\text{C}$ e $II > 225^\circ\text{C}$) e não são observadas como fases metaestáveis em temperaturas próximas da ambiente (STEIGER; ASMUSSEN, 2008). A fase IV não é muito conhecida

e apresenta uma faixa de temperatura estreita de existência (210-220°C), sendo considerada metaestável. A fase III é metaestável e costuma ser encontrada durante evaporação de solução de sulfato de sódio (AMIRTHALINGAM et al 1977). A fase V, por sua vez, é comumente conhecida como tenardita e é encontrada nos minerais naturais, além de ser a fase estável em temperaturas mais amenas e baixa umidade relativa. As solubilidades das referidas fases em função da temperatura e concentração podem ser observadas na Figura 10.

Os hidratos são conhecidos como mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e o metaestável heptahidrato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Abaixo de 32,4°C, a mirabilita é a fase estável, mas essa desidrata em umidades relativas menores que 71% (20°C) para formar a tenardita. O heptahidrato forma-se em temperaturas inferiores às de transição mirabilita-tenardita (RODRIGUEZ-NAVARRO; DOEHNE; SEBASTIAN, 2000).

O sulfato de sódio anidro apresenta duas fases (III e V), que podem ser formadas diretamente por cristalização evaporativa acima de 32,4°C (AMIRTHALINGAM et al. 1977), mas também pela desidratação da mirabilita (RODRIGUEZ-NAVARRO et al. 2000). Já os hidratos podem ser obtidos tanto em processos evaporativos quanto por cristalização por resfriamento abaixo de 32,4°C.

A solubilidade do sulfato de sódio hidratado é diretamente proporcional a temperatura, até sua transição de fase para a forma anidra. Sua zona metaestável foi medida por Zeng e colaboradores (2015), sendo mais larga com aumentos da temperatura e da taxa de resfriamento. Entretanto, diminui com o aumento da agitação do sistema.

Figura 10 - Solubilidades para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, indicando suas fases: (1) Mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$); (2) Tenardita fase V (Na_2SO_4); (3) Tenardita fase III (Na_2SO_4); (4) Heptahidrato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$); (5) Temperaturas de congelamento e (6) Temperaturas de ebulição.

Fonte: Adaptado de Steiger e Asmussen (2008)

A solubilidade do sulfato de sódio anidro é inversamente proporcional à temperatura e por isso, uma solução saturada precisa ser aquecida ao invés de resfriada para promover uma cristalização espontânea. O limite metaestável dessa fase foi determinado experimentalmente por Hartley e colaboradores (1908). Essa curva vai gradualmente se aproximando da curva de solubilidade à medida que a temperatura aumenta (Figura 11).

Figura 11 - Curva de solubilidade para as diferentes formas do sulfato de sódio em função da temperatura e limite metaestável do sal anidro

Fonte: Adaptado de Hartley e colaboradores (1908)

A cristalização do sulfato de sódio é extensamente estudada no contexto de intemperismo e danos em rochas utilizadas em construção (DOEHNE, 2002; GENKINGER; PUTNIS, 2007; KONIORCZYK; KONCA, 2013; ROBERT J. FLATT, 2002; SAIDOV; PEL; VAN DER HEIJDEN, 2015; SHAHIDZADEH-BONN et al., 2010), fenômeno esse tratado como intemperismo salino (tradução livre do termo *Salt Weathering*). Os sais podem estar presentes naturalmente nas pedras ou serem aprisionados nos poros dos materiais. As variações de umidade do solo provocam cristalização desses sais, exercendo pressão nesses poros e ocasionando trincas, quebras e comprometendo estruturas. O sulfato de sódio é conhecido como um dos sais mais destrutivos, por isso são grandes os esforços para compreender melhor seu processo de cristalização.

Hartley et al (1908) avaliou a formação espontânea do sulfato de sódio através da cristalização por resfriamento. Observou que em 90% dos ensaios, o heptahidrato foi formado primeiro, de acordo com a Regra de Ostwald. Em 1897, Ostwald ²apud Saidov et al. (2015) estudou a nucleação de cristais em gotas, observando que alguns compostos primeiramente nucleiam em uma estrutura cristalina menos estável e posteriormente se convertem para o polimorfo mais estável.

² OSTWALD, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 22U, n. 1, 1 jan. 1897

Liversidge (1872) e mais recentemente Saidov e colaboradores (2013) observaram que a formação inicial do heptahidrato também ocorre em cristalização por evaporação e que a taxa de evaporação não exerce influência sobre a fase a ser formada.

Com experimentos em diferentes temperaturas, taxas de evaporação e supersaturação (GENKINGER; PUTNIS, 2007) foi observado que a nucleação da mirabilita é difícil e não ocorre diretamente, mesmo em supersaturações altas. Por outro lado, em temperaturas que a tenardita é a fase mais estável, a tenardita nucleia e cresce mesmo em supersaturações baixas. O autor explica essa condição de nucleação através da diferença de energia necessária para a nucleação de cada uma das fases, já que no caso da mirabilita, o processo está condicionado a adição de 40 moléculas de água em uma célula unitária. Já a estrutura da tenardita é mais simples, sem moléculas de água e com menores dimensões. Devido ao seu volume molar, a mirabilita é considerada maior causadora de estresse em materiais porosos do que a tenardita, consequência da maior área de contato do cristal em crescimento com as paredes do poro e por ser mais facilmente confinada (STEIGER; ASMUSSEN, 2008).

Denecker et al. (2014) estudaram a relação de cristalização do heptahidrato e da mirabilita, comparando os calores de cristalização desses compostos. A cristalização por resfriamento foi monitorada através da medição de assinaturas térmicas específicas de calores de cristalização e dissolução para cada fase e foi verificado que a mirabilita pode cristalizar diretamente da solução, apesar de ser um fenômeno mais raro e que só ocorre em faixas de temperaturas muito baixas (0 a -10°C).

Outros estudos (FENG et al., 2015; MARLIACY et al., 2000; VERMA; JOHNSON; SHERMAN, 1976) analisam aspectos termodinâmicos da mirabilita, como material de mudança de fase, devido ao seu armazenamento de calor latente. Porém, como a mirabilita não nucleia com facilidade, gerando uma grande supersaturação, foram adicionadas sementes para facilitar a cristalização e a solução preparada com pequenas quantidades de cloreto de sódio. O cloreto de sódio diminui a solubilidade do sulfato em água, por efeito do íon comum, aumentando o calor de cristalização liberado.

Entretanto, os estudos citados envolvem estudos de cristalização do sulfato de sódio em dimensões muito pequenas de reatores, simulando poros de pedras. Além disso, trabalharam com temperaturas mais amenas, onde o intemperismo salino ocorre. Klug e Pigford (1989) compararam as diferenças na taxa de crescimento do sulfato de sódio anidro, em condições microscópicas de cristais únicos e em cristalizador isotérmico

agitado, com ensaios realizados em batelada. Foi demonstrado que os cristais de sulfato de sódio anidro apresentam variações de taxa de crescimento, mesmo quando crescem em mesmas condições. Foi utilizado o modelo de crescimento BCF, que envolve defeitos e deslocamentos nas faces dos cristais atuando como sítios de crescimento. A aleatoriedade desses defeitos seria, segundo os autores, a possível causa para a dispersão de taxas de crescimento. Porém, evidências de estudos com cristais únicos e cristalizador agitado revelaram que os cristais possuem atividades de taxa de crescimento intrínsecas, que não variam mesmo com variação de supersaturação. Dessa forma, a cinética de crescimento foi descrita como produto dessa atividade de crescimento (g^*) e um termo dependente da supersaturação e temperatura ($D(\sigma, T)$).

Ao comparar a taxa de crescimento dos cristais individuais e dos provenientes de cristalizador agitado, foi observado que a dispersão de taxas de crescimento é menor para os cristais isolados. Os autores propõem que as colisões de cristais que ocorrem no cristalizador agitado produzem números maiores de núcleos com rápido crescimento, justificando a diferença. Além disso, observou-se que ensaios realizados com adição de sementes apresentaram menores dispersões e médias mais altas de taxa de crescimento. Esse efeito seria consequência da rugosidade das sementes, resultado das etapas de preparação e separação (KLUG; PIGFORD, 1989).

Shi e colaboradores (2003) avaliaram a cristalização evaporativa de soluções contendo diferentes proporções de sulfato e carbonato de sódio, mantendo a taxa de evaporação e agitação constantes. Esses materiais causam problemas de incrustações em evaporadores de licor negro, resíduo do processo de tratamento químico da indústria de papel e celulose (GOURDON et al., 2010). O foco do trabalho era analisar quais espécies cristalinas seriam formadas em qual composição de solução. Foram observados diferentes eventos de nucleação, possibilitando a montagem de um diagrama com as regiões nas quais cada uma das diferentes espécies se forma. Além disso, com a evolução da cristalização e a retirada de água por evaporação, a composição da solução é alterada, se deslocando pelo diagrama e permitindo a cristalização de várias espécies sólidas em sequência. O cálcio foi um contaminante que influenciou a nucleação de algumas espécies, sendo neutralizado pela adição de um agente complexante EDTA (ácido etilenodiaminotetracético).

Schroeder et al. (1935) determinaram experimentalmente solubilidades para os sistemas: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, variando temperaturas de

150°C até 350°C. Além de obter curvas de solubilidade dos sais cloreto e sulfato de sódio, foi possível determinar a influência de um sal no outro. O cloreto de sódio diminuiu a solubilidade do sulfato de sódio (para concentrações maiores que 35g de NaCl/100g água) nas temperaturas entre 150 e 300°C. Essa diminuição de solubilidade é consequência da diminuição das interações Na_2SO_4 -água, por competição de efeitos dos íons Cl^{-1} e SO_4^{-2} na solução (BHARMORIA et al., 2014). Entretanto, em 350°C, o efeito é inverso e há aumento da solubilidade do Na_2SO_4 , conforme observado na Figura 12.

Figura 12 – Solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4) em soluções de cloreto de sódio (NaCl) em temperaturas: 150, 200, 250, 300 e 350°C.

Fonte: Adaptado de Schroeder; Gabriel e Partridge (1935)

O autor atribui o fenômeno à mudança de propriedade da fase líquida, já que não foi observada presença de outra fase de sulfato nos sólidos que justificasse a alteração. A existência de um máximo da constante de ionização com respeito à temperatura em solução aquosa seria responsável pela diminuição da ionização em temperaturas muito elevadas, causando essa alteração de solubilidade. Predições realizadas por modelos termodinâmicos de interação de íons desenvolvidos por Pitzer, foram condizentes com os resultados experimentais de solubilidade desse sistema ternário, tanto em temperaturas elevadas quanto em temperaturas menores (PALABAN; PITZER, 1987)

3.7.3 CLORETO DE SÓDIO

O cloreto de sódio (NaCl) é o sal mais comum da Terra, sendo componente chave em diversos processos industriais e geológicos. Seus cristais apresentam no equilíbrio formato característico cúbico mas na natureza e em experimentos laboratoriais são frequentemente encontrados em formato conhecido como “hopper”: agrupamentos de regiões cristalinas interconectadas (DESARNAUD et al., 2018).

Desarnaud e colaboradores (2018) investigaram processos de nucleação primária e crescimento de NaCl e o mecanismo de formação dos cristais hopper por evaporação em pequenos volumes. Foi observado que, com o aumento da supersaturação ($S > 1,45$), a formação dos cristais hopper é favorecida, aumentando o número de cubos interconectados e de ramos de cadeias de cristais. Os autores ressaltam que com o aumento da supersaturação, o crescimento dos cristais cúbicos é limitado pelo total de área superficial disponível, sendo a incorporação de íons a etapa limitante. Consequentemente, a única maneira de permitir a incorporação de mais íons provenientes da solução é criando novas superfícies: cadeias de vários cristais cúbicos que compõem a morfologia hopper. A partir desse momento, a cinética de crescimento é governada por difusão e os cristais hopper podem apresentar taxa crescimento cerca de dez vezes maior que dos cristais cúbicos.

Os efeitos de quatorze sais inorgânicos na cristalização do cloreto de sódio foram estudados por Zhang e colaboradores (1996). Esses efeitos foram divididos pelos autores em cinéticos (no qual a impureza afeta a solubilidade do NaCl) e termodinâmicos (reduzem a taxa de crescimento). A solubilidade diminuiu apenas na presença de ZnSO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, SrCl_2 , NaBr e NaI. Os sais PbCl_2 e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ diminuíram de forma considerável a taxa de crescimento, mesmo em pequenas quantidades.

Comparativamente, os sais de ZnSO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl , SrCl_2 , NaBr e NaI reduziram menos a taxa de crescimento. Os sais Na_2SO_4 , NaF e $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ são capazes de reduzir a taxa de crescimento a zero até uma dada supersaturação e a partir dessa, o cristal volta a crescer (o sulfato de sódio precisa ser adicionado em quantidades maiores que 5000ppm para que esse efeito ocorra). Os sais Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ não tiveram nenhum efeito.

Al-jibbouri e Ulrich (2001) também estudaram a influência de impurezas na cristalização em leito fluidizado de cloreto de sódio. O efeito termodinâmico de redução da solubilidade foi causado pelo aumento da quantidade de MgCl_2 e a redução da taxa de crescimento, pelo PbCl_2 e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Segundo os autores, o crescimento cristalino do cloreto de sódio é controlado pela etapa de difusão das unidades de crescimento do seio da solução para a superfície do cristal na ausência de impurezas. Quando estão presentes outros sais na solução, a etapa de integração dessas unidades no retículo cristalino passa ser a dominante.

O cloreto de sódio possui grande aplicação como matéria-prima principal na indústria de cloro e álcalis, responsável pela fabricação de três produtos químicos de base: hidróxido de sódio, cloro e carbonato de sódio (LEE, 1999), através da eletrólise da salmoura. A salmoura para o processo é obtida a partir de depósitos de sais ou evaporação de água do mar, mas acaba contendo outros compostos que precisam ser retirados.

O sulfato, por exemplo, é uma impureza recorrente no processo e é retirada principalmente por precipitação e cristalização. Além desse, o carbonato de sódio pode estar presente em quantidades variáveis, prejudicando a etapa de evaporação por deposição na superfície (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2007).

Para a retirada do sulfato de sódio, por cristalização evaporativa isotérmica e em batelada, utiliza-se o diagrama de solubilidades do sistema Na_2SO_4 - NaCl - H_2O . Com uma solução inicial rica em NaCl e subsaturada em Na_2SO_4 (contaminante), inicia-se a evaporação do solvente. Com a retirada do solvente, a solução passa a ser rica em sulfato e mais pobre em cloreto. Para evitar a contaminação do NaCl retirado, a cristalização deve ser paralisada antes de atingir o ponto de saturação mútua, denominado ponto eutônico. Essa estratégia de operação permite obtenção de sal puro cristalizado a partir de salmoura contaminada com sulfato (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2007).

Industrialmente, o processo de cristalização é realizado em etapas de resfriamento e evaporação, de forma a cristalizar cloreto de sódio puro, ou remover seletivamente

apenas o sulfato de sódio (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2007). Kilic (2005) por exemplo purificou a salmoura através da cristalização evaporativa para obter halita, seguida de um resfriamento até -10°C , obtendo sais de sulfato de sódio. Outros ciclos posteriores de evaporação também permitiram a recuperação de mais seis espécies cristalinas.

Da mesma forma, Jotanovic e Micic (2005) propuseram uma modelagem de cristalização seletiva para o sistema $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. A cristalização seletiva dos componentes pode ser realizada através da combinação de diversos processos de cristalização, evitando a ocorrência de cristalização simultânea. A escolha depende da concentração de alimentação, do produto requerido e restrições do processo. Opções tecnológicas envolvem: evaporação em temperatura constante (evaporação isotérmica), cristalização em temperatura constante (isotérica), cristalização com quantidade de água constante (cristalização por resfriamento) e evaporação e cristalização sem troca de calor (cristalização adiabática) (JOTANOVIC; MICIC, 2005).

Para determinar a estratégia de processos em um sistema de três componentes, segundo os autores, deve-se utilizar como base o diagrama de fases do mesmo, dados da literatura e relações entre as suas propriedades intensivas e extensivas pois cada sistema possui suas particularidades.

O sistema estudado $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ é derivado da extração do mineral halita e sua posterior purificação, sendo a solução de composição variável. Os autores propõem duas rotas de operação: uma contendo cristalização adiabática multiestágios (para cristalização apenas do NaCl) e na segunda, combinação de processos isotérmicos e adiabáticos para a cristalização seletiva de NaCl e Na_2SO_4 . A partir dessas rotas, foi desenvolvido modelagem matemática a partir dos balanços de massa e de energia, permitindo a simulação dos processos, cálculo de variáveis e de seu desdobramento ao longo do processo. Essa modelagem acusou 10 graus de liberdade, incluindo a composição da solução de entrada, temperaturas em diferentes pontos e taxas de evaporação. Dessa maneira, a utilização do modelo e a determinação das variáveis iniciais pode auxiliar na determinação dos parâmetros ótimos de operação em cada caso.

Associado aos processos industriais de várias etapas está o grande consumo de energia e dificuldades processuais. Nesse contexto, o estudo da cristalização simultânea em um sistema multicomponente se faz necessária e relevante, para que eventualmente seja otimizada uma separação das espécies em apenas uma operação (KIM, 2011).

3.7.4 CRISTALIZAÇÃO SIMULTÂNEA

Alguns processos de dessalinização envolvem cristalização simultânea, como a cristalização eutética por congelamento e a precipitação. No primeiro caso, o sistema é resfriado até que seja atingida a temperatura eutética, na qual há a formação de água e sal sólidos, simultaneamente. Esse ponto é determinado por diagramas de fases e normalmente corresponde a temperaturas abaixo de 0°C. A diferença de densidade dos sólidos formados facilita sua separação.

A cristalização eutética, quando comparada com as técnicas convencionais de cristalização evaporativa e por resfriamento, apresenta uma demanda energética menor. Entretanto, uma avaliação de ciclo de vida (ACV) comparativa indica que a cristalização eutética pode apresentar impactos ambientais maiores dependendo da matriz energética utilizada em cada país (FERNÁNDEZ-TORRES et al., 2012). Além disso, por se tratar de uma tecnologia mais recente, apresenta um investimento de capital e complexidade mecânica maiores (LU et al., 2017).

Lewis e colaboradores (2010) avaliaram a possibilidade de recuperação do sulfato de sódio e cloreto de sódio a partir de uma solução multicomponente utilizando cristalização eutética por congelamento. A primeira fase sólida a cristalizar seria a mirabilita (3,5°C), seguida de gelo a -5,25°C e em -23,25°C, cloreto de sódio dihidratado ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A recuperação do sódio chega a atingir 72% em temperaturas próximas de -30°C. A presença de outros componentes em relação ao sistema binário $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ diminui a solubilidade do sulfato de sódio e a temperatura eutética.

Quando é tratada uma solução contendo 4% (massa) Na_2SO_4 e 20% NaCl , a redução da solubilidade do sulfato pelo efeito do íon comum faz com que o ponto metaestável da mirabilita seja alcançado em temperaturas próximas a 10°C, o ponto de congelamento da água alterado para -19°C e o ponto eutético, -21,22°C. Nesse caso, a recuperação da mirabilita chega a 90% mas apenas em temperaturas menores que -20°C (LEWIS et al., 2010).

Já a precipitação ocorre por reação química com consequente formação de um ou mais compostos poucos solúveis. A precipitação de calcita e vaterita pode ser conduzida de forma a incorporar outros metais como o bário e o estrôncio, podendo ser utilizada na retirada de cálcio, bário e de metais pesados de efluentes aquosos, por exemplo (RONQUIM et al., 2018). Dentre as desvantagens, estão: precipitação incompleta,

instabilidade dos precipitados com o pH e formação de lamas difíceis de filtrar (LU et al., 2017).

A combinação de diferentes técnicas de dessalinização é muito utilizada para aumentar o desempenho do sistema e reduzir o volume de efluente gerado. Normalmente alguma técnica de membrana é adicionada como pré-tratamento para concentrar o efluente, como osmose inversa ou nanofiltração, seguido de cristalização (KIM, 2011).

Nesse contexto, Quist-Jensen e colaboradores. (2017) estudaram a recuperação do sulfato de sódio proveniente de efluente industrial através da combinação de um pré-tratamento de nanofiltração seguido de processo de cristalização por membranas ou apenas pela cristalização por membrana. No caso do efluente sem o pré-tratamento, foi possível obter um produto de boa qualidade, com distribuição de tamanho de partícula estreita, taxa de crescimento constante e pequena incorporação de impurezas. Já a concentração prévia do efluente favoreceu a incorporação de impurezas no retículo cristalino, devido à grande quantidade de íons bivalentes acumulados. Os autores reforçam que a cristalização de sais das águas residuárias diretamente por cristalização apresentaram resultados mais favoráveis, havendo a necessidade de investigação de cada sistema isoladamente.

Becheleni (2015) estudou o uso da cristalização evaporativa como tratamento complementar de efluente aquoso real de refinaria de petróleo, composto por sais inorgânicos, amônia e hidrocarbonetos de cadeia longa. A introdução da etapa de cristalização em sequência permite redução do descarte líquido do processo, a reutilização de água em colunas de resfriamento e a separação dos sais dissolvidos no efluente. O sistema de cristalização era alimentado com concentrado (CEDR) proveniente da etapa anterior de tratamento: eletrodíálise reversa. Esse concentrado pode apresentar variações de composição. O concentrado estudado foi obtido da Refinaria Gabriel Passos, em Minas Gerais e apresenta características físico químicas conforme Tabela 2:

Tabela 2 - Características físico químicas de concentrado de eletrodialise reversa (CEDR), utilizado como alimentação para o processo de cristalização evaporativa.

CEDR	
Parâmetros	mg/L
Ba ⁺	1
Alcalinidade (CaCO ₃)	580
Ca ²⁺	285
Cl ⁻	1680
Na ⁺	1365
SO ₄ ²⁻	970
Sr ²⁺	6
PO ₄ ²⁺	6
Mg ²⁺	30
N (NH ₃)	55
NO ₃ ⁻	70
K ⁺	50
SiO ₂	14
COD (carbono orgânico dissolvido)	61
Nitrogênio total	152
Carbono inorgânico	0,4
Sólidos totais dissolvidos	2

Fonte: Adaptado de Becheleni (2015).

Essa composição foi utilizada em softwares de simulação termodinâmica: PHREEQC (BECHELENI, 2015) e OLI (GRIPP, 2014) para prever quais espécies seriam cristalizadas e em qual extensão de evaporação (razão entre a quantidade de água removida por evaporação e a massa inicial de concentrado). Segundo os autores, as diferenças apresentadas podem ser decorrentes dos dados termodinâmicos de cada programa. As condições para formação das espécies são apresentadas em cinza na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3 - Sequência de espécies em cristalização simulada em software PHREEQC para CEDR

PHREEQC	Recuperação do condensado					
Espécies	0	47	74	94,6	99,1	99,6
BaSO ₄						
CaCO ₃						
CaMg(CO ₃) ₂						
SrSO ₄						
CaSO ₄ · 2H ₂ O						
NaCl						
Na ₂ Ca(SO ₄) ₂						
Na ₂ SO ₄						

Fonte: Adaptado de Becheleni (2015).

Tabela 4 - Sequência de espécies em cristalização simulada em software OLI para CEDR

OLI	Recuperação do condensado						
Espécies	0	47	74	79,5	94,6	99,1	99,6
BaSO ₄							
CaCO ₃							
SrSO ₄							
CaSO ₄							
SiO ₂							
Na ₂ SO ₄							
NaCl							

Fonte: Adaptado de Gripp (2014)

A autora destaca a presença de materiais como carbonato de cálcio, sulfato de estrôncio, sulfato de bário e sulfato de cálcio dihidratado, cujas incrustações seriam minimizadas pela adição de etapa de pré-tratamento do concentrado. Foi observada correlação satisfatória entre a cristalização experimental e os modelos previstos (BECHELENI, 2015). Frações evaporadas maiores podem levar a cristalização de sais de cloreto de sódio e sulfato de sódio (objetos de estudo do presente trabalho).

Estudos recentes de cristalização simultânea (PENHA, 2018; ZAGO, 2017) investigaram processos de cristalização evaporativa para sistemas multicomponentes, no contexto de reuso de água. Os sais estudados são constituintes importantes de efluentes. Dentre os objetivos desses trabalhos está a cristalização independente desses diferentes sais no mesmo processo, visando a recuperação da água e diminuição de rejeitos, já que

os sais poderiam ser reutilizados ou até vendidos como matéria prima para outras indústrias.

Zago (2017) investigou o sistema composto por cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de cálcio (CaSO₄), avaliando os efeitos de taxas de evaporação e utilização de sementes nas características químicas e morfológicas do produto. Os ensaios foram realizados em batelada e observou-se que o polimorfo de cálcio formado a 106°C é o hemihidrato com hábito acicular e faixa de tamanhos de 10 a 30µm.

As partículas obtidas apresentam distribuição multimodal e são compostas por aglomerados, principalmente em altas supersaturações. A presença de cristais de hemihidrato em solução, por sua vez, foi responsável pela obtenção de partículas maiores, menos polidispersas e com menor grau de aglomeração. Esses efeitos foram intensificados com o aumento da carga de hemihidrato. Análises por microscopia eletrônica de varredura indicaram a presença dos cristais de hemihidrato na superfície dos cristais de NaCl, dificultando o fenômeno de aglomeração por ação mecânica e diminuindo a superfície do sal disponível para crescimento, aumentando supersaturação e favorecendo eventos de nucleação.

No início da cristalização do NaCl observou-se partículas com hábito cristalino do tipo Hopper. A presença de sulfato de cálcio em solução intensificou a deformação das faces cristalinas, favorecendo inclusões fluidas. Essas inclusões foram favorecidas também em altas supersaturações.

Ainda assim, foram obtidas segregações das espécies da ordem de 90%, sendo o hemihidrato concentrado nas faixas de menor tamanho e os de NaCl, em faixas maiores da distribuição. Como são formadas partículas micrométricas, a filtração a jusante do cristalizador é favorecida.

Penha (2018) estudou o sistema ternário NaCl-KCl-H₂O, avaliando de forma similar a influência de parâmetros de cristalização evaporativa nas características do produto. Nesse estudo foram testadas três diferentes rotas de operação, partindo de soluções iniciais saturadas em um dos sais ou nos dois, com ou sem adição de sementes. As soluções foram baseadas em diagrama de fases do sistema construído através de software de simulação termodinâmico,

A segregação dos sais por tamanho e composição de forma concomitante enfrentou obstáculos oriundos do crescimento epitaxial e nucleação secundária. Foi observado o crescimento epitaxial em ambas as superfícies, assim como a formação de

cristais isolados. Entretanto, verificou-se uma maior tendência de crescimento do KCl na superfície de NaCl do que o inverso e que o crescimento epitaxial é diretamente proporcional a supersaturação do sistema e à disponibilidade de área de superfície (PENHA et al., 2018).

A utilização de sementes de tamanhos maiores de KCl se mostrou mais promissora no que diz respeito à segregação dos sais, assim como a dupla semeadura, considerando diferenças grandes de tamanho (sementes menores de NaCl e grandes de KCl) (PENHA; ZAGO; SECKLER, 2020). Nessas condições, o produto obtido apresenta distribuição bimodal com o pico maior rico em KCl e o menor, em NaCl.

A nucleação secundária foi outro fenômeno relevante no estudo, sendo responsável pelo alargamento das distribuições e contaminação das faixas de tamanho menores com fragmentos dos cristais maiores (nem sempre de mesma composição). Foi observada principalmente em ensaios com menores taxas de evaporação e maiores tempos de operação, resultado de abrasão e quebra dos cristais.

Apesar da literatura limitada de cristalização simultânea para outros processos de cristalização (processos de cristalização evaporativa e por resfriamento ainda são os mais comumente usados) o avanço nessa área pode fornecer estratégias importantes para tratamento de efluentes industriais de forma mais econômica e viável, reduzindo a necessidade de combinação de diversas técnicas. Além disso, estudos recentes indicam a possibilidade de obtenção de produtos particulados com propriedades ajustáveis, facilitando seu descarte como resíduo ou atribuindo valor econômico, concomitante à recuperação da água (PENHA; ZAGO; SECKLER, 2018, 2019, 2020).

Os efluentes reais são sistemas complexos e o estudo de diferentes sistemas no âmbito da cristalização simultânea pode oferecer o embasamento teórico para o desenvolvimento de um processo viável industrialmente.

3.7.5 DIAGRAMA DE FASES

Diagramas de fases e modelos matemáticos termodinâmicos podem ser utilizados para determinar condições de supersaturação das soluções. Os diagramas de fases representam estados de equilíbrio de um sistema, em função de temperatura e composição. A pressão geralmente não apresenta efeitos significativos sobre a solubilidade e costumam ser omitidos da representação. Conhecendo essas informações,

é possível realizar a escolha do método de geração de supersaturação: sistemas com curvas de equilíbrio íngremes cristalizam preferencialmente por resfriamento e com curvas mais planas, por cristalização evaporativa.

Modelos matemáticos implementados em softwares de simulação são ferramentas convenientes para determinar comportamento termodinâmico de sistemas multifásicos, sendo capazes de lidar com grande número de componentes, amplas faixas de temperatura e concentrações. Os modelos mais adequados para sistemas iônicos com interação eletrostática são os de Pitzer e Electro-NTRL.

O modelo de Pitzer (PITZER, 1973), por exemplo, foi desenvolvido a partir de ajustes nas equações de interações iônicas de Debye-Huckel e prevê o comportamento de eletrólitos em soluções aquosas, baseado em interações entre os íons livres e entre íons e as espécies livres em solução.

O diagrama de fases para o sistema ternário em estudo foi simulado no programa OLI Studio 9.2 (Figura 13) para a temperatura 109°C. A linha contínua (azul) e a pontilhada (rosa) indicam a solubilidade dos compostos NaCl e Na₂SO₄, respectivamente. Composições abaixo dessas linhas caracterizam soluções subsaturadas, sem a presença de sólidos.

Por outro lado, se a concentração de NaCl é alta e a de Na₂SO₄ é baixa, a esquerda do diagrama de fases e acima da linha contínua, sólidos de NaCl estão presentes na solução. Da mesma forma, se a concentração de Na₂SO₄ é alta e a de NaCl é baixa, a direita do diagrama de fases e acima da linha pontilhada, sólidos de Na₂SO₄ estão presentes na solução. Assume-se que os limites metaestáveis de ambas as espécies são estreitos, logo a supersaturação é rapidamente consumida no processo de cristalização e a concentração real da solução é aproximada para a de condição de equilíbrio.

Figura 13 - Diagrama de fases do sistema NaCl-Na₂SO₄-H₂O para temperatura 109°C.

Fonte: A autora (2021)

O diagrama simulado foi comparado com trabalhos da literatura (PALABAN; PITZER, 1987; SCHROEDER; GABRIEL; PARTRIDGE, 1935) para o mesmo sistema, porém calculados para valores diferentes de temperatura. A partir da comparação de pontos eutônicos, verifica-se coerência entre os valores obtidos e os da literatura: OLI 6,62 mols de NaCl / 0,42 mols Na₂SO₄ (109°C) e Modelo Pitzer: 6,98 mols de NaCl / 0,50 mols Na₂SO₄ (150°C), conforme gráfico abaixo:

Figura 14 - Diagrama de fases para o sistema ternário NaCl- Na₂SO₄-H₂O, com solubilidades calculadas para as temperaturas: 15°C, 38°C, 150°C e 200°C através de modelo de Pitzer ((PALABAN; PITZER, 1987) e comparadas com valores experimentais ((SCHROEDER; GABRIEL; PARTRIDGE, 1935). O modelo está representado por linhas contínuas e os valores experimentais, com marcadores.

Fonte: Adaptado de Palaban e Pitzer (1987).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

A qualidade de um produto cristalino é definida por quatro principais atributos: pureza química, forma polimórfica, tamanho da partícula e morfologia do cristal (URWIN et al., 2020). As técnicas utilizadas para determiná-los serão discutidas a seguir.

3.8.1 PENEIRAMENTO

Essa técnica relaciona a distribuição do tamanho de partículas com sua fração mássica. Consiste em adicionar determinada quantidade de amostra a uma série de peneiras agitadas por agitador eletromagnético. As peneiras apresentam fios de malhas que formam aberturas de tamanhos bem definidos e são empilhadas em ordem decrescente de tamanho. As dimensões das aberturas são dadas em micrômetro ou em *mesh*, que corresponde ao número de aberturas por polegada linear (CREMASCO, 2018).

Quando a partícula possui tamanho característico igual ou superior à abertura da peneira, a mesma fica retida naquela fração, enquanto que as partículas menores a atravessam. Dessa forma, a amostra adicionada na série de peneiras é distribuída e separada pelo seu tamanho. Ao final do processo, os materiais retidos são pesados e a distribuição de tamanho das partículas (DTP) é calculada utilizando as frações mássicas correspondentes. O tamanho médio de cada faixa de tamanho é calculado através da média aritmética das aberturas das peneiras (a peneira em questão e a imediatamente superior).

Dependendo do método de análise de morfologia dos cristais, é determinado um tamanho característico de partícula (L). No caso do peneiramento, esse tamanho é o tamanho médio de abertura das peneiras.

Além desse tamanho característico, a partícula pode ser definida em função de sua área superficial (A) e volume (V), sendo necessários os fatores de forma adimensionais k_a e k_v (LEWIS et al., 2015). Esses fatores são ferramentas matemáticas capazes de relacionar o formato característico do cristal (exemplo: esférico, cúbico, cilíndrico) e o tamanho característico L para determinar a área e volume do cristal, conforme as equações (15) e (16):

$$A = k_a L^2 \quad (15)$$

$$V = k_v L^3 \quad (16)$$

A DTP pode ser representada de forma cumulativa ou diferencial, considerando uma distribuição e número ($N(L)$) ou mais comumente, em massa ($M(L)$). A distribuição diferencial em massa considera a fração mássica de partículas contida em uma faixa de tamanhos de L a $L+dL$, dividida pela largura da faixa dL e pode ser expressa pela equação (17):

$$m(L) = \frac{dM(L)}{dL} \Big|_L \quad (17)$$

A partir de dados de DTP, é possível obter outras propriedades de interesse, capazes de sumarizar as informações contidas na distribuição e que são, portanto, importantes para caracterização e diferenciação de amostras (LEWIS et al., 2015).

Dentre essas propriedades estão os chamados momentos da distribuição, definidos pela equação (18):

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL \quad [m^j/m^3] \quad (18)$$

A partir dos cálculos dos momentos (m_j), é possível calcular tamanhos de partícula médios, ponderados em número ($L_{1,0}$), área ($L_{3,2}$) ou massa ($L_{4,3}$):

$$L_{1,0} = \frac{m_1}{m_0} \quad (19)$$

$$L_{3,2} = \frac{m_3}{m_2} \quad (20)$$

$$L_{4,3} = \frac{m_4}{m_3} \quad (21)$$

3.8.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica é uma técnica de grande valia para a observação qualitativa de características morfológicas dos cristais, sua distribuição de fases e a ocorrência de fenômenos como aglomeração e quebra. Amostras opacas podem ser melhor visualizadas com luz refletida e as amostras translúcidas como os cristais são visualizadas com luz transmitida (MACHADO; NARDY, 2016).

A ampliação da imagem é realizada pela associação de duas lentes convergentes, denominadas objetiva e ocular. A objetiva fornece uma imagem real e ampliada do objeto e a ocular, conserva essa imagem real fornecida. O aumento total do microscópio é obtido multiplicando o aumento linear de ambas as lentes.

3.8.2.1 Luz polarizada

A luz é composta por ondas eletromagnéticas que se movem em todas as direções. Na parte inferior do microscópio, logo após a fonte de luz e antes do material, é adicionado um polarizador, que direciona a passagem da luz em um único sentido por meio da absorção seletiva da luz. Já o analisador se encontra acima da amostra e antes da ocular, orientado de forma perpendicular ao polarizador inferior.

O material a ser observado pode ser classificado pela presença ou não de diferentes índices de refração em sua estrutura em: isotrópicos e anisotrópicos. Os minerais isotrópicos apresentam grande simetria e homogeneidade, sendo cristais pertencentes ao sistema isométrico cúbico ou materiais amorfos. Nesses compostos, o índice de refração

é constante independentemente da direção, fazendo com que o raio de luz incidente não tenha nem sua velocidade e nem a trajetória de propagação alterada.

Já os minerais anisotrópicos apresentam mais de um índice de refração nas diferentes direções de propagação, podendo ser uniaxiais, com dois índices de refração principais (sistemas trigonal, tetragonal e hexagonal) ou biaxiais, com três índices de refração (sistemas ortorrômbico, monoclinico e triclínico). Quando um raio de luz incide sobre sua superfície, sofre o fenômeno da dupla refração e são produzidos dois raios de luz distintos: ordinário (O) e extraordinário (E), vibrando em direções perpendiculares entre si. Esses raios possuem velocidades de propagação diferentes, sendo um “rápido” e um “lento”. A diferença de trajetória entre esses raios é chamada de atraso (Δ) e é função da espessura do mineral (e) e da diferença entre seus índices de refração máximo (N) e mínimo (n), conforme equação (22) (MACHADO; NARDY, 2016):

$$\Delta = e (N - n) \quad (22)$$

A presença de um analisador entre o material e a lente ocular, caracteriza um sistema ortoscópio. Esse é posicionado em direção perpendicular ao polarizador inferior. Conforme explicado anteriormente, a passagem de luz por um cristal anisotrópico a divide em dois raios polarizados em planos ortogonais (r_1 e r_2). Esses raios vão atingir o analisador e serão combinados, vibrando na mesma direção. Devido à diferença de velocidade entre esses raios e o atraso gerado, são transmitidas para o observador as chamadas cores de interferência. O caminho percorrido pela luz desde a fonte até o observador é ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Percurso da luz na análise de mineralogia óptica

Fonte: Adaptado de Machado e Nardy (2016)

Os parâmetros de atraso, diferenças de índices de refração, espessura do mineral e as cores de interferência são sumarizados na chamada carta de cores. Sabendo alguma dessas propriedades do sistema em estudo, é possível determinar as outras por intersecção dos eixos. Observando o padrão das cores de interferência e sabendo por exemplo qual o material cristalino que está sendo observado, é possível determinar uma espessura aproximada desse material. Normalmente em observações mineralógicas, a espessura é pré-determinada, pelo corte padrão dos minerais, e as outras propriedades são utilizadas para identificar os componentes do mesmo.

Nesse contexto, outro acessório que pode ser utilizado na observação de um mineral é o compensador. Trata-se de uma placa de mineral como mica, gipso ou quartzo, que é introduzida antes do analisador formando um ângulo de 45° com os polarizadores. Sua principal função é a de compensar ou acentuar o atraso entre os raios rápido e lento que são transmitidos da amostra, modificando as cores de interferência observadas.

3.8.2.2 Absorção de luz

Para a observação das cores do cristal, o analisador precisa estar fora do caminho óptico do microscópio.

A luz que atravessa o material pode ser parcialmente absorvida, indicando uma cor resultante. Certo mineral que apresenta a cor branca pode ser incolor ou não absorve nenhuma cor específica de radiação visível. Se absorver todos os comprimentos de onda, por exemplo, será negro. Se um mineral for branco na luz natural e for iluminado por luz azul, ele será azul pois é o único comprimento de onda disponível para ser transmitido. Por esse motivo, a cor observada não pode ser tratada como uma propriedade intrínseca do material.

Essa absorção de luz ocorre tanto em minerais isotrópicos quanto nos anisotrópicos, por se tratar se um fenômeno em nível atômico. Dependendo da direção de vibração da luz que atinge o material, a absorção pode ser seletiva, resultando em cores diferentes, fenômeno esse denominado pleocroísmo. A ocorrência desse fenômeno é facilmente observada quando a platina do microscópio é girada e ocorre a mudança de cor do mineral.

Para aumentar resolução e melhorar o contraste, em muitos casos são utilizados filtros, placas de vidro coloridas cuja finalidade é absorver radiações indesejadas da luz incidente.

3.8.2.3 Relevo

Os cristais apresentam seções e fragmentos marcados por superfícies e bordas desiguais. O contraste entre essas feições é caracterizado como relevo e depende da diferença de índice de refração do meio utilizado na preparação da amostra e do cristal. Se a diferença for muito pequena, o mineral quase torna-se invisível, se for muito grande, o contraste também é maior. A observação de relevo dos cristais permite a identificação de suas fronteiras e a identificação de cristais isolados, por exemplo.

3.8.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Uma das limitações da microscopia óptica está na capacidade de resolução e ampliação máxima da amostra, podendo chegar a 0,5 μ m e 2000 vezes, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) por sua vez permite ampliações de 10000 a até 900000 vezes, dependendo do material estudado e resoluções na ordem de 2 a 5nm, facilitando a observação de maiores detalhes estruturais (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Diferentemente da microscopia ótica, que utiliza fótons de luz, na microscopia eletrônica é utilizado um feixe de elétrons primários, que ao interagir com os átomos da amostra, tem sua velocidade alterada, emitindo radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons, raios X, entre outros. Essas radiações são captadas por sensores e fornecem informações características da amostra.

Os elétrons secundários são formados através de interações elásticas e inelásticas ocorridas com os átomos mais profundos da amostra, podendo ter energia igual ou diferente do elétron primário. Já os elétrons secundários derivam da ionização de partes mais superficiais da amostra, com energia inferior a 50ev e são os que fornecem as imagens de maior resolução. Quando há transição de elétrons para camadas mais energéticas nos átomos da amostra, a diferença de energia é liberada na forma de raios X. Como os níveis de energia de um átomo são fixos, os raios X liberados são característicos de cada átomo, permitindo a análise da composição química.

De maneira geral, a imagem observada é proveniente de uma variação de contraste, resultado da varredura do feixe de elétrons primários e da variação de elétrons emitidos pela amostra que atingem o detector. Essas variações são importantes para análise de topografia e de composição, pelo acoplamento de um sensor de energia dispersiva (EDX), para a análise química.

3.8.4 ARGENTOMETRIA

Para a determinação da quantidade de cloreto presente na amostra, foi aplicado o Método de Mohr - Argentometria. O Método de Mohr é caracterizado como uma volumetria de precipitação na qual estão envolvidas reações de formação de compostos pouco solúveis (SKOOG et al., 2005). Outro aspecto importante da análise consiste na diferença de produto de solubilidade (Kps) dos compostos formados (expressões (23) e (24)), permitindo a precipitação seletiva dos mesmos (VOGUEL, 1981):

$$Kps (AgCl) = [Ag^+]x[Cl^-] = 1,5 \times 10^{-10} \quad (23)$$

$$Kps (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2x[CrO_4^{-2}] = 2,4 \times 10^{-12} \quad (24)$$

$$\frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{-2}]} = \frac{(1,5 \times 10^{-10})^2}{2,4 \times 10^{-12}} = \frac{1}{1,1 \times 10^8} \quad (25)$$

A expressão (25) evidencia que, no equilíbrio, a concentração de íons cromato é sempre muito maior que a de íons cloreto na solução. Assim, os íons prata adicionados se combinarão com os íons cloreto, formando o precipitado de cloreto de prata, até que a concentração de cloreto diminua e obedeça a relação da expressão (25). Dessa maneira, praticamente todos os íons cloreto são removidos da solução antes que o cromato de prata seja formado.

Trata-se de uma análise química de titulação, sendo o titulado uma solução da amostra contendo íons cloreto e o titulante, uma solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3) 0,1 mol. L^{-1} . Como indicador é utilizada uma solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) 5% m/v.

A padronização da solução de nitrato de prata para verificar sua concentração é realizada através da titulação de soluções conhecidas do reagente primário cloreto de sódio. A concentração real obtida é a utilizada nos cálculos das amostras.

As reações químicas envolvidas no método estão expressas nas equações (26) e (27). A reação do cloreto com o nitrato de prata forma precipitado branco de cloreto de prata (AgCl). Quando todos os íons cloreto são consumidos, conforme reação (26), o nitrato de prata em excesso reage com o cromato de potássio (reação (27)), resultando em um produto de coloração marrom avermelhada (Ag_2CrO_4), caracterizando o ponto final da titulação.

3.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Efluentes industriais apresentam composição complexa e variável, sendo seu estudo facilitado quando dividido em sistemas menores. Os compostos iônicos cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) são comumente encontrados em concentrações expressivas e por isso, foram escolhidos como objetos de estudo. Sua separação em processos de tratamento envolve conjunto de metodologias acopladas, mas evitando a cristalização simultânea, que pode comprometer a pureza do produto.

Nesse contexto, o estudo de cristalização simultânea de sistemas multicomponentes e dos parâmetros de processo para obter produtos desejáveis carecem

de referências e apresentam potencial de aplicação industrial para redução de etapas de tratamento e reaproveitamento da água e dos solutos, simultaneamente.

A abordagem experimental permite investigar interações entre as espécies durante o processo de crescimento cristalino, conhecimento ainda não reportado e de grande valia para propor estratégias de cristalização eficazes. A operação em batelada é mais simples e permite a realização de ensaios em menores tempos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ORGANIZAÇÃO DOS ENSAIOS

O sistema ternário NaCl-Na₂SO₄-H₂O foi investigado por cristalização simultânea evaporativa. Foram realizados ensaios em batelada, modificando parâmetros como: taxa de evaporação, adição ou não de sementes e diferentes cargas e tamanhos de sementes. As discussões para cada etapa foram divididas em capítulos conforme destacado na Tabela 5.

Tabela 5 - Resumo dos ensaios desenvolvidos, sua localização e parâmetros investigados.

Ensaio	Solução inicial saturada em	Parâmetro investigado	Adição sementes	Capítulo
EbrancoNaCl				
E1	NaCl	Taxa de evaporação	Não	5
E2				
E3				
EbrancoNa2SO4				
E4	Na2SO4	Taxa de evaporação	Não	5
E5				
E6				
E 1%	Na2SO4	Carga de sementes	Sim	6
E 5%				
E 10%				
E 123	Na2SO4	Tamanho sementes de Na2SO4	Sim	7
E 258				
E 506				
E 790				
E 196	NaCl	Tamanho sementes de NaCl	Sim	8
E 235				
E 348				
E 446				

Fonte: A autora (2021)

4.2 MATERIAIS

Foram utilizados reagentes comerciais NaCl e Na₂SO₄ (Synth P.A.- A.C.S) de pureza analítica (>99%) na preparação de soluções e sementes. As soluções foram preparadas com água destilada e as lavagens do produto pós filtração, álcool etílico absoluto (Synth), de pureza maior que 99,5%.

4.3 APARATO EXPERIMENTAL

O aparato experimental (Figura 16) consiste de um cristalizador cilíndrico e vertical encamisado, dotado de chicanas, diâmetro interno de 83mm e capacidade de 0,5L. O mesmo é provido de com agitador mecânico de hélices inclinadas, com diâmetro 49,5mm e acionado por um motor elétrico (IKA – RW20 Digital). A agitação aplicada é controlada ao longo do ensaio para manter sólidos em suspensão.

A temperatura da solução é mantida constante por banho termostático (Lauda ECO RE-620) com circulação de óleo de silicone (Synth) e acompanhada por termopar (PT-100) imerso na solução.

Na tampa do reator é acoplado um condensador tipo Leibig, cujo líquido refrigerante é composto por uma mistura de água e álcool etílico absoluto, de forma a manter a temperatura estável em 1°C. Essa temperatura é mantida por outro banho termostático (Quimis). A água evaporada do cristalizador é condensada e a sua massa é monitorada ao longo do tempo com balança semi analítica (Ohaus ARD110).

Figura 16 - Ilustração do aparato experimental

Fonte: Adaptado de Zago (2017)

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O diagrama de fases (Figura 17) indica a possibilidade de realização de ensaios seguindo duas rotas, intituladas no presente trabalho de “Rota do NaCl” e “Rota do Na_2SO_4 ”. No primeiro caso, a solução mãe inicial é composta de solução saturada em NaCl e subsaturada em Na_2SO_4 , localizada sobre a curva de solubilidade do NaCl. Na segunda rota, a solução inicial encontra-se saturada em Na_2SO_4 e subsaturada em NaCl, localizada sobre a curva de solubilidade do Na_2SO_4 . Em ambos os casos, a retirada de água por evaporação e o processo de cristalização modificam a concentração da solução ao longo das curvas de solubilidade, dependendo da rota escolhida. Quando a composição atinge a intersecção dessas curvas, é dito que a solução atingiu o ponto eutônico, caracterizado por uma composição invariante e no qual ambas as espécies cristalizam simultaneamente até o final do ensaio.

Figura 17- Diagrama de fases do sistema NaCl - Na_2SO_4 - H_2O para temperatura de ebulição da solução mãe (109°C). Os marcadores quadrados indicam a condição inicial dos ensaios realizados pela rota do NaCl (azul) e do Na_2SO_4 (rosa). O ponto eutônico é representado em verde no detalhe ($379,13\text{g NaCl} \cdot \text{kgH}_2\text{O}^{-1}$ e $61,22\text{g Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{kgH}_2\text{O}^{-1}$)

Fonte: A autora (2021)

O diagrama de fases foi utilizado como referência na programação dos ensaios, sendo as composições iniciais das soluções indicadas pelos marcadores quadrados. Os

pontos foram determinados de maneira que o ponto eutônico (triângulo verde) fosse atingido com a mesma extensão de evaporação em ambas as rotas, aproximadamente 30% de água inicial evaporada. O processo de cristalização foi conduzido até 50 % da extensão da evaporação.

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1.1 Microscopia óptica

Os produtos dos ensaios foram avaliados através de microscópio óptico (Olympus® BX60) e câmera para captura de imagens (MOTIC MOTICAM 10 CMOS 10.0 MP). Foram utilizadas lentes objetivas de aumentos: 2,5x, 4x e 10x e lente ocular de 10x. O aumento visual total consiste na multiplicação de ambos os aumentos.

Na preparação da amostra para visualização, utilizou-se lâmina de vidro, coberta com uma gota de óleo de imersão (Merck, $n = 1,515-1,517$), na qual os cristais eram cuidadosamente espalhados de forma a evitar sobreposição e agregação. A amostra era então coberta com uma lamínula de vidro, evitando movimentação da mesma.

Os cristais de Na_2SO_4 e NaCl são facilmente visualizados em microscopia óptica utilizando luz polarizada. Isso porque o cristal de NaCl , pertencente ao sistema isométrico, não sofre o fenômeno da dupla refração, enquanto que o Na_2SO_4 , sendo ortorrômbico, sim. Dessa maneira, os cristais de Na_2SO_4 apresentam cores de interferência e o NaCl permanece extinto.

4.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para analisar maiores detalhes de superfície e intersecções, que não são facilmente visualizadas no microscópio óptico, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura, permitindo magnificações muito mais expressivas. As amostras são fixadas em fita de carbono, permitindo condução dos elétrons.

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

4.4.1.3 Fatores de forma das espécies

Para caracterizar o material particulado, faz-se necessária a definição de fatores de forma para as diferentes espécies de cristais. O NaCl, de hábito cúbico, apresenta fatores de forma conhecidos, $k_a=6$ e $k_v=1$. Os cristais de Na_2SO_4 apresentam hábito originalmente bipiramidal.

A partir da observação de microscopias dos ensaios e sementes in natura, aproximou-se esses cristais a forma elipsoide, conforme Figura 18A, simulada em software CATIA V5 Student Edition ®. Nessa aproximação, as medidas a , b e c observadas em corte (Figura 18B) são números reais e positivos, que devem ser determinados e aproximados para o sistema em estudo.

Figura 18 - Aproximação de cristais de Na_2SO_4 para formato elipsoide (A). Representação tridimensional em corte (B) indica parâmetros a serem correlacionados e visão 2d (C) relaciona-se com cristal real (D)

Fonte: A autora (2021)

O L característico dos cristais é definido de acordo com a técnica de medição. No presente trabalho utilizou-se o peneiramento, sendo L correspondente à medida da abertura da malha da peneira. Por esse motivo, assume-se que as medidas a e c são equivalentes e o diâmetro $L=2c=2a$ (se duas dimensões são iguais, o elipsoide passa a ser chamado de esferoide).

O volume de um elipsoide de revolução pode ser calculado por:

$$Volume = \frac{4}{3} \pi b c^2 \quad (28)$$

A área superficial de um elipsoide geral não pode ser calculada por uma função elementar simples, porém, foi proposta a seguinte fórmula aproximada (KLAMKIN, 1971):

$$Área \approx 4 \pi [(a^P b^P + a^P c^P + b^P c^P)/3]^{1/P} \quad (29)$$

Sendo $P=1,6075$.

Para caracterizar completamente os cristais do estudo, torna-se necessário obter uma correlação empírica entre as dimensões b e c do agora esferoide de aproximação, para posterior determinação dos fatores de forma (Figura 18C). Essa correlação permite estimar com maior propriedade as áreas superficiais desses cristais e qual o crescimento previsto das sementes nos ensaios com semeadura.

Essa correlação foi estabelecida medindo-se cristais isolados de Na_2SO_4 de amostras de microscopia óptica, utilizando o software livre IMAGEJ®. Detalhes do procedimento de medição encontram-se no APÊNDICE. Foram medidos cristais isolados de microscopias referentes a todos os ensaios com semeadura desenvolvidos no trabalho, incluso das sementes in natura. Na Figura 18D encontra-se representado um cristal real de Na_2SO_4 , proveniente de amostra de sementes ($790\mu\text{m}$) utilizadas nos ensaios. Estão demarcadas as medições $2c$ e $2d$, realizadas.

Os resultados obtidos a partir do conjunto de dados estão expressos na Tabela 6. A correlação entre b e c determinada foi aplicada nas equações de área e volume e os fatores de forma e área, determinados conforme equações (15) e (16).

Tabela 6 - Correlação medidas elipsoide e fatores de forma para cristais de Na_2SO_4

Correlação b/c	Desvio padrão	Fator forma k_a	Fator forma k_v
1,53	0,30	$1,36\pi$	$0,23\pi$

Fonte: A autora (2021)

4.4.1.4 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas de cada amostra foi determinada por peneiramento, utilizando peneiras Abronzinox® Laboratory Test Sieves da série Tyler e malhas: 63, 75, 90, 106, 150, 212, 300, 400, 500, 600, 710, 850 e $1000\mu\text{m}$. As peneiras são empilhadas em ordem decrescente de tamanho, e ao final, há um compartimento sem aberturas para o recolhimento dos finos.

A amostra total é pesada e introduzida na peneira de maior tamanho. O conjunto é afixado em um agitador mecânico e peneirado por 1h. Esse tempo foi determinado experimentalmente, a partir do qual não há mais variação de massa das peneiras. Com o tempo de análise excessivo, há maior ocorrência de quebras de cristais maiores, modificando a distribuição granulométrica do produto, aumentando a proporção dos mesmos nas faixas de menores tamanhos.

A massa de amostra em cada faixa de tamanho é calculada através da diferença de massa da respectiva peneira antes e após o peneiramento. A distribuição de partículas é expressa em kg/kg.m (equação (30)), obtida pela divisão da massa de amostra da peneira de referência (m_a), pela massa total peneirada (m_t) e pela faixa de tamanho em metros (calculada pela diferença de abertura entre a peneira superior e a referência)

$$\text{Distribuição } \left(\frac{\text{kg}}{\text{kg.m}} \right) = \frac{m_a}{(m_t \cdot (\text{faixa de tamanho (m)}))} \quad (30)$$

Calculou-se também os momentos da distribuição (equação (18)) e o tamanho médio ponderado em massa das amostras ($L_{4,3}$), expresso na equação (21).

4.4.1.5 Argentometria

A análise quantitativa de cloreto presente em cada fração de produto retido nas peneiras foi realizada pelo Método de Mohr. Trata-se de titulação cujo titulante é uma solução da amostra contendo íons cloreto e o titulante, uma solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3) 0,1mol. L^{-1} . O indicador é cromato de potássio (K_2CrO_4) (solução 5% m/v).

Para a preparação da solução de nitrato de prata, o nitrato puro é previamente seco em estufa por cerca de uma hora. São pesados $17 \pm 0,1\text{mg}$ do sólido seco, dissolvido em água destilada e o volume completado para 1 litro em balão volumétrico. (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007)

A solução das amostras dos ensaios é preparada com 25mL de água destilada, 1 ml de indicador e aproximadamente 0,1g de cada fração de amostra retida nas peneiras. A solução é homogeneizada com agitador magnético de forma a manter o precipitado suspenso. Cada amostra foi titulada em triplicata.

Com o volume (V_{AgNO_3}) de titulante gasto na análise e sabendo com precisão a concentração da solução de nitrato de prata, é possível determinar a quantidade de mols de cloreto (n_{NaCl}) da amostra:

$$n_{NaCl} = [AgNO_3] \times V_{AgNO_3} \quad (31)$$

A quantidade em massa de cloreto de sódio (m_{NaCl}) pode ser obtida através da multiplicação do número de mols pela massa molar (M_{NaCl}):

$$m_{NaCl} = n_{NaCl} \times M_{NaCl} \quad (32)$$

Essa quantidade de cloreto é proveniente apenas da fração de cloreto de sódio da amostra. A massa restante pesada consiste em sulfato de sódio.

$$m_{amostra} = m_{NaCl} + m_{Na_2SO_4} \quad (33)$$

São calculadas as proporções de sulfato de sódio e cloreto de sódio para cada fração de amostra retida na peneira.

Quando algum íon é testado com algum reagente, pode ocorrer interferências devido a presença de outros íons em solução que também são reativos (VOGUEL, 1981). Para sanar essa situação, em alguns casos é realizado um mascaramento, pela introdução dos chamados agentes de mascaramento, que formam complexos estáveis com os íons interferentes, sem a necessidade de separação física dos íons para a análise.

O sulfato é um íon capaz de formar precipitado com a prata. Para validar a eficácia do método para o sistema em questão, foi necessário testar a eventual interferência do sulfato na determinação do cloreto.

Para tal, foram preparadas soluções com diferentes proporções mássicas de NaCl e Na₂SO₄ e 25mL de água destilada (Tabela 7). Essas foram então tituladas com a solução previamente padronizada de nitrato de prata, em quintuplicata. Os valores obtidos pela determinação gravimétrica e titulação, foram comparadas estatisticamente pelo cálculo do desvio padrão populacional e por correlação gráfica (Figura 19).

Tabela 7 - Soluções para teste de Método de Mohr na presença de sulfato e desvio padrão populacional entre método gravimétrico e titulação

Solução		Desvio padrão
NaCl	Na ₂ SO ₄	
0%	100%	0
1%	99%	1,11.10 ⁻⁵
25%	75%	1,71.10 ⁻⁵
50%	50%	1,18 .10 ⁻⁵
75%	25%	3,50. 10 ⁻⁵
99%	1%	1,54. 10 ⁻⁵

Fonte: A autora (2021)

Figura 19 - Correlação métodos gravimétrico e titulação

Fonte: A autora (2021)

É possível observar que todos os valores se aproximam da reta de 45° ($y=x$), indicando a correspondência entre os métodos e permitindo a sua utilização.

5 CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA SEM SEMEADURA

Na primeira etapa do trabalho é analisado o comportamento do sistema ternário NaCl-Na₂SO₄-H₂O em cristalização evaporativa em batelada, sem utilização de semente e com diferentes taxas de evaporação. São propostas duas rotas de operação, denominadas “Rota do NaCl” e “Rota do Na₂SO₄”. No primeiro caso, a batelada inicia-se com o sistema saturado em NaCl e no segundo, saturado em Na₂SO₄. As concentrações das espécies foram determinadas por modelo termodinâmico de Pitzer, implantado no software OLI Studio 9.2®.

O produto cristalino obtido foi caracterizado quando ao tamanho de partículas, morfologia, composição química e segregação das espécies.

5.1 METODOLOGIA

Foram realizados três experimentos para cada rota de operação, sendo as composições iniciais da solução determinadas seguindo o diagrama de fases da Figura 17 para a temperatura de 109°C, sem adição de sementes e taxas de evaporação: 0,001, 0,002 e 0,003min⁻¹, normalizadas pela massa de água inicial. Um experimento com solução saturada e pura de NaCl e um de Na₂SO₄ foram realizados como referências (branco), com taxa de evaporação de 0,003 min⁻¹.

Na rota do NaCl, a solução inicial encontra-se na temperatura de ebulição saturada em NaCl e subsaturada em Na₂SO₄. Ao reator foram adicionadas 500g de água destilada e as massas de Na₂SO₄ e NaCl previamente pesadas, sob agitação. A agitação foi controlada durante todo o experimento, sendo suficiente para manter os sólidos em suspensão e evitar acúmulo no fundo do reator ($\approx$ 500 rpm).

Os parâmetros da operação estão indicados na Tabela 8. Após adição dos solutos, iniciou-se o processo de aquecimento, controlado por banho termostático acoplado à camisa do reator. A solução, monitorada através de termopar inserido, era aquecida até 108°C para dissolução e posteriormente, a temperatura do banho termostático era ajustada de acordo com a taxa de evaporação desejada (136°C, 140°C e 145°C).

Tabela 8 - Parâmetros experimentais dos ensaios sem sementeira pela Rota NaCl

Ensaio	Massa NaCl (g/kg H ₂ O)	Massa Na ₂ SO ₄ (g/kg H ₂ O)	Temperatura banho termostático quente (°C)	Temperatura banho termostático frio (°C)	Taxa de evaporação min ⁻¹)
E branco	385,0	0	145	1	0,0022
E1			145		0,0028
E2	384,0	42,6	140	1	0,0019
E3			136		0,0006

Fonte: A autora (2021)

Na Rota do Na₂SO₄ solução inicial encontra-se saturada em Na₂SO₄ e subsaturada em NaCl, de forma que a cristalização do Na₂SO₄ ocorre isolada até que o ponto eutônico seja atingido. Os parâmetros de operação estão indicados na Tabela 9. A solubilidade do Na₂SO₄ é inferior à do NaCl nessas condições, de forma que, ao final da batelada, são obtidas proporções mássicas equivalentes de cristais de NaCl e Na₂SO₄ (54,05kg NaCl/kg solução e 58,53kg Na₂SO₄/ kg solução).

Tabela 9 - Parâmetros experimentais dos ensaios sem sementeira pela Rota de Na₂SO₄

Ensaio	Massa NaCl (g/kg H ₂ O)	Massa Na ₂ SO ₄ (g/kg H ₂ O)	Temperatura banho termostático quente (°C)	Temperatura banho termostático frio (°C)	Taxa de evaporação (min ⁻¹)
E branco Na ₂ SO ₄	0	440	145	1	0,0035
E4			145		0,0030
E5	263,88	111,12	140	1	0,0022
E6			136		0,0014

Fonte: A autora (2021)

Quando a solução atingiu a temperatura de ebulição (109°C), o condensador com líquido de resfriamento estável em 1°C foi acoplado ao sistema. A massa de vapor condensado passou a ser monitorada através de balança semi analítica a intervalos constantes de tempo. A taxa de evaporação foi calculada através da variação da massa de água evaporada em função da massa de água inicial e o tempo, em minutos (kg água evaporada/ kg água inicial.minutos). As taxas médias de evaporação foram calculadas através do coeficiente angular da reta, obtida pela linearização dos dados experimentais.

No método de cristalização evaporativa, a supersaturação é gerada pela evaporação do solvente. Em ensaios sem sementeira, taxas de evaporação mais altas promovem consequentemente supersaturações maiores. Analogamente, o crescimento

dos cristais diminui a supersaturação, sendo favorecido através da adição de grande carga sementes ou partículas pequenas, que apresentam maiores áreas superficiais.

Como a supersaturação é determinante para os fenômenos elementares de cristalização – nucleação e crescimento- e fenômenos acessórios (aglomeração), diferentes taxas de evaporação foram exploradas.

No início da batelada, a evaporação do solvente e consequente supersaturação é a força motriz para a cristalização do NaCl de forma isolada. A diminuição da concentração de NaCl em solução por cristalização e a retirada do solvente aumentam gradativamente a concentração de Na₂SO₄, até atingir a curva de solubilidade do diagrama de fases. Ao atingir a concentração de saturação, localizada no ponto eutônico, sua cristalização é iniciada e ocorre simultaneamente. Os ensaios foram conduzidos até 50% da extensão de evaporação.

Para acompanhar o desenvolvimento do ensaio, foram retiradas amostras em diferentes extensões de evaporação, conforme Tabela 10. Para a retirada da alíquota de aproximadamente 2mL de solução, utilizou-se pipetador adaptado e acoplado a um tubo de vidro. A amostra era imediatamente filtrada a vácuo com papel de filtro, lavada com álcool etílico absoluto e os sólidos filtrados, imediatamente visualizados em microscópio óptico.

Tabela 10 - Roteiro de amostragem durante a realização dos ensaios

Amostra	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra final
Porcentagem de água total evaporada (%)	10	25	30	35	50

Fonte: A autora (2021)

Aos 50% de evaporação, a suspensão remanescente no reator era retirada, filtrada a vácuo, lavada com álcool etílico absoluto e seca em estufa a 45°C para posterior caracterização. Para diminuir o efeito da cristalização por anti-solvente e por resfriamento, a solução remanescente era cuidadosamente separada do particulado obtido imediatamente após ser retirada do cristalizador e antes da filtração. Além disso, o particulado, era cuidadosamente revolvido em grande quantidade de álcool durante o processo de filtração para evitar o empedramento da amostra.

As amostras foram caracterizadas segundo sua granulometria por peneiramento, composição química (argentometria) e morfologia, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os procedimentos foram realizados conforme descrito em 4.4.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 ROTA DO NaCl

A supersaturação requerida no processo de cristalização evaporativa é gerada pela evaporação do solvente. Consequentemente, em ensaios sem sementeira, essa supersaturação é diretamente proporcional à taxa de evaporação.

Como a supersaturação é muito influente nos processos elementares de cristalização, como nucleação, crescimento e aglomeração, o estudo do comportamento do sistema em diferentes condições de supersaturação faz-se necessário. Na condição sem sementeira, a formação dos cristais está condicionada à nucleação primária, que ocorre quando o sistema atinge o limite metaestável. Após a nucleação, ocorre o crescimento dos cristais formados, aumentando a área superficial disponível para crescimento. Essa área disponível promove uma diminuição da supersaturação que diminui a probabilidade de novas nucleações.

Nos ensaios a partir da Rota do NaCl, a solução inicial se encontra saturada em NaCl e subsaturada em Na₂SO₄. Por esse motivo, o NaCl irá cristalizar sozinho até que o ponto eutônico seja atingido e o Na₂SO₄ passe a cristalizar simultaneamente. Como a solubilidade no NaCl é expressivamente maior que a de Na₂SO₄, nessa rota de operação, ao final da batelada, é cristalizada uma proporção mássica superior de cristais de NaCl (136,2kg NaCl/kg solução) em relação aos de Na₂SO₄ (8,4kg Na₂SO₄/kg solução).

Os valores de massa de água evaporada em função da massa inicial são plotados em função do tempo (Figura 20), sendo a média da taxa de evaporação obtida através do coeficiente angular dessa reta: 0,0028min⁻¹ (E1), 0,0019min⁻¹ (E2) e 0,0006min⁻¹ (E3).

Figura 20 - Massa de água evaporada por massa inicial em função do tempo (em minutos) para os ensaios realizados com taxas de evaporação $0,0028\text{min}^{-1}$ (E1), $0,0019\text{min}^{-1}$ (E2) e $0,0006\text{min}^{-1}$ (E3) e ensaio branco, com solução saturada de NaCl e taxa de evaporação $0,0022\text{min}^{-1}$.

Fonte: A autora (2021)

De maneira geral, a taxa de evaporação se manteve constante durante todo o tempo das bateladas. Pequenas variações estão relacionadas às mudanças de temperatura externa e consequente interferência na força motriz da evaporação, pois a camisa do cristalizador não é isolada e realiza troca térmica com o ambiente.

As distribuições de tamanho de partículas (DTP) dos produtos estão indicadas na Figura 21. A análise por peneiramento fornece medições discretas cujos intervalos são dependentes das aberturas das peneiras utilizadas. Essa limitação deve ser considerada na interpretação do formato dos picos formados na distribuição, pois na representação gráfica os pontos da dispersão são conectados através de linhas retas. Essa ligação não necessariamente representa a tendência dos dados contínuos. Por esse motivo, para avaliação é calculado o tamanho característico do pico, utilizando a média aritmética dos dois maiores tamanhos médios que o compõem.

Independentemente da taxa de evaporação foi obtida uma distribuição bimodal ou trimodal. Os ensaios com a maior taxa de evaporação (E1) e a intermediária (E2) apresentaram três picos característicos: $126,5$, $309,25$ e $602,5\mu\text{m}$, enquanto que o ensaio realizado na menor taxa de evaporação (E3) e o branco (E_{branco}), dois picos: $309,25$ e $602,5\mu\text{m}$.

Figura 21 - Distribuição do tamanho de partículas para ensaios realizados sem sementeira através da Rota do NaCl, em diferentes taxas de evaporação: 0,0028 min⁻¹ (E1), 0,0019 min⁻¹ (E2) e 0,0006 min⁻¹ (E3)

Fonte: A autora (2021)

Como não há adição de sementes, as primeiras partículas de NaCl foram formadas por nucleação primária em solução e essas continuam crescendo durante o ensaio. Se nenhum outro fenômeno de cristalização estivesse presente no sistema, seria obtida uma distribuição monomodal, considerando que há um único evento de nucleação, todas as partículas nucleiam ao mesmo tempo e apresentam a taxa de crescimento igual. Entretanto, a formação de novos picos é evidência de fenômenos de nucleação e aglomeração. Partículas policristalinas de composição mista podem ser formadas por fenômenos de aglomeração ou agregação. No presente trabalho, utilizou-se o termo aglomerado como sinônimo de partículas policristalinas mistas pela dificuldade de identificação e diferenciação entre os dois fenômenos durante o ensaio.

O ensaio branco, contendo apenas NaCl, apresentou tendências semelhantes ao da Rota do NaCl, para as taxas de evaporação próximas. A presença do Na₂SO₄ em solução provocou leve deslocamento da DTP para faixas maiores de tamanho e favoreceu a formação do menor pico característico (126,5μm), que não é visualizado no ensaio branco.

Resultados expressos na Tabela 11 do tamanho médio mássico calculado indicam que o mesmo varia de forma inversa com taxa de evaporação. Essa tendência é justificada pois o aumento da taxa de evaporação está condicionado a uma maior supersaturação, sendo os eventos de aglomeração e nucleação mais pronunciados. Dessa forma, a distribuição é mais polidispersa e os tamanhos das partículas, menores. Na menor taxa de evaporação e consequentemente, menor supersaturação, esses efeitos são menos pronunciados e as partículas finais apresentam tamanhos maiores. O ensaio puro de NaCl foi o que apresentou menor tamanho médio mássico, sendo possível inferir que a presença do Na₂SO₄ em solução, pode estar associada à formação de partículas maiores.

Tabela 11 - Tamanhos médios mássicos ($L_{4,3}$) das partículas dos ensaios sem sementeira pela Rota do NaCl (E_{branco}, E1, E2 e E3)

Ensaio	Taxa de evaporação (min ⁻¹)	Tamanho médio mássico $L_{4,3}$ (μm)
E branco	0,0022	491
E1	0,0028	531
E2	0,0019	547
E3	0,0006	562

Fonte: A autora (2021)

Em trabalho anterior do grupo, Zago (2017) estudou o sistema NaCl-CaSO₄-H₂O em condições similares às deste estudo. Nos estudos sem sementeira, foram realizados ensaios em branco, sem a presença do sal de sulfato de cálcio, para comparação. Independente da presença desse sal, foi observada aglomeração de cristais de NaCl e a mesma tendência de tamanho médio da Tabela 11: o menor tamanho médio é obtido com a maior taxa de evaporação. A presença de CaSO₄ em solução permitiu a formação de cristas primários maiores de NaCl, reduzindo a aglomeração dos mesmos, quando comparado com o ensaio em branco.

Foram selecionadas amostras dos picos característicos da distribuição para observação por microscopia óptica e eletrônica. Na primeira, os cristais de Na₂SO₄ são facilmente visualizados através das cores de interferência (conforme descrito em 3.8.2) sob luz polarizada. Além disso, o hábito cristalino dos dois sais também difere, sendo o NaCl cúbico e o Na₂SO₄, bipiramidal ou cristais mais alongados, permitindo a identificação em microscopia eletrônica de varredura sem a necessidade de análise química concomitante.

Imagens de microscopia óptica (Figura 22) para todos os ensaios mostram que as partículas com tamanhos correspondentes aos maiores picos característicos da DTP (309,25 e 602,5µm) são compostas por aglomerados de NaCl, com formato arredondado. O formato arredondado é resultado de abrasão e choques entre cristais, devido ao longo tempo de residência. É evidente também a presença de inclusões fluidas, caracterizadas pelas manchas escuras observadas nos cristais e aglomerados.

As inclusões são caracterizadas pelo aprisionamento de gotículas de solução no interior dos cristais durante seu crescimento, sendo um fenômeno comum na cristalização do NaCl devido ao hábito tipo Hopper que se desenvolve sob alta supersaturação.

Figura 22 - Amostras pós peneiramento comparando microscopias ópticas de diferentes ensaios: E1, E2 e E3 (linhas) e seus respectivos picos característicos: 126,5, 309,25 e 602,5µm (colunas). Lente objetiva 4x

Fonte: A autora (2021)

Além disso, o Na_2SO_4 é encontrado intercrescido no interior ou nas fronteiras desses aglomerados e dificilmente é observado de forma isolada. No menor pico característico observado (126,5µm), é possível identificar cristais isolados de ambas as espécies, mas também pequenos aglomerados de composição mista ou pura.

No ensaio com a menor taxa de evaporação (E3) a distribuição foi bimodal e os picos característicos 309,25 e 602,5 μ m são predominantes. A observação das microscopias também indicou aglomerados de NaCl, mais arredondados do que nos ensaios anteriores. Esse fenômeno pode ser explicado pelo maior tempo de residência dos cristais no reator dentre todos os ensaios, aumentando a abrasão. Os cristais de Na₂SO₄ não foram identificados com clareza nessas amostras, podendo indicar sua ausência nessas faixas de tamanho, ou por terem sido totalmente envolvidos pelos cristais de NaCl, dificultando sua observação.

O grau de aglomeração pode ser avaliado a partir da quantidade de cristais primários (cristais identificáveis pertencentes ao aglomerado) presentes em um aglomerado (ZAGO, 2017). Quanto maior essa quantidade, maior o grau. Para tal, foram comparadas amostras (Figura 23) pós peneiramento de mesmos picos característicos (602,5 μ m) para os ensaios de maior (E1) e menor taxa de evaporação (E3).

Em supersaturações mais altas, a formação de aglomerados é favorecida, e é possível observar em A e B aglomerados compostos por pelo menos três cristais primários. Já nas imagens do ensaio com a menor supersaturação (C e D) são mais comuns aglomerados de dois ou três cristais, caracterizando um menor grau de aglomeração.

Figura 23 - Amostras pós peneiramento (pico característico 602,5 μ m) dos ensaios: E1(A e B), lente objetiva de 4x e E3 (C e D) lente objetiva de 2,5x.

Fonte: A autora (2021)

Amostra do pico característico 309,25 μ m do ensaio E1 foi observada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 24) pois e essa amostra foi a que apresentou maior quantidade de cristais mistos visualizados em microscopia óptica. Um maior grau de magnificação da imagem permite a visualização de detalhes, principalmente da interface entre os cristais. Assim como na microscopia óptica, foram observados cristais de aglomerados arredondados (A) e cristais de Na₂SO₄ com cristais de NaCl soterrados em sua superfície, como no detalhe em (B). Essas observações podem indicar um crescimento epitaxial de cristais de NaCl na superfície do Na₂SO₄ ou a aglomeração dessas espécies, por simples deposição de um cristal na superfície do outro.

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra 309,5 μ m pós peneiramento, ensaio E1. Visão geral da amostra (A); cristal de Na₂SO₄ (B), cristais de NaCl e Na₂SO₄(C); detalhe da superfície de cristal de Na₂SO₄ da figura C (D).

Fonte: A autora (2021)

Na Figura 24 C pode ser observado um cristal de NaCl cúbico e um cristal de Na₂SO₄ bipiramidal. Na microscopia óptica, esse cristal de Na₂SO₄ poderia ser caracterizado erroneamente como um cristal primário isolado, entretanto, aumentando a ordem de magnificação da imagem e observando os detalhes de sua superfície (D) é possível identificar pequenos cristais de NaCl (em destaque), formados por nucleação primária heterogênea na superfície do cristal de Na₂SO₄ ou por nucleação em solução e posterior deposição nessa superfície.

Além da avaliação do produto, o acompanhamento do ensaio ao longo do tempo permite obter evidências acerca dos fenômenos predominantes daquele sistema. Na Figura 25 são apresentadas microscopias de amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação do ensaio EI. Na imagem (A), apenas 10% da água total foi evaporada e conforme previsto, são observados apenas pequenos cristais cúbicos de NaCl, formados por nucleação primária em solução. Em seguida, com 30% de água evaporada, os cristais

de NaCl ainda apresentam formato cúbico, mas são maiores e mais aglomerados. Em C, o ponto eutônico já foi atingido e ocorre cristalização simultânea de Na_2SO_4 . Nessa situação, um novo fenômeno de nucleação é observado, caracterizado pela presença de cristais novos de NaCl, menores que os observados anteriormente. Cristais de Na_2SO_4 são dificilmente observados na amostra e quando o são, apenas em aglomerados maiores de NaCl, conforme destacado em D. Sua presença não é observada na superfície de cristais de NaCl o que poderia indicar sua nucleação em solução. Esses possivelmente funcionam como núcleo heterogêneo para o NaCl.

Esse mesmo padrão foi observado em todos os ensaios dessa série, independentemente da taxa de evaporação empregada.

Figura 25 - Acompanhamento de ensaio E1 em função da quantidade de água evaporada: A) 10% extensão de evaporação, objetiva de 2,5x B) 30% de extensão evaporação, objetiva de 10x, C) e D) 35% de extensão evaporação (objetiva de 4x e 10x respectivamente)

Fonte: A autora (2021)

A porcentagem mássica de NaCl no material particulado foi determinada por argentometria para todas as faixas de tamanho da distribuição e estão expressas na Figura 26, no eixo secundário para melhor visualização. Há um padrão na composição das

amostras: a porcentagem mássica de NaCl é maior que 80% ao longo da distribuição, exceto nas faixas de tamanhos menores que 200 μ m, onde atinge valores próximos de 50%. Esse resultado apresenta evidências do surgimento dos cristais de Na₂SO₄ (após ponto eutônico) por nucleação primária em solução e não na superfície dos cristais de NaCl já existentes, o que explicaria sua presença preferencial em faixas de menores tamanhos. Além disso, o pico característico, importante nos ensaios E1 e E2 apresenta composição mista, conforme já destacado na análise das microscopias ópticas.

Conclui-se ser possível recuperação do NaCl com purezas maiores que 90%, principalmente nas faixas de maiores tamanhos da distribuição.

Figura 26 - Porcentagem mássica de NaCl por faixas granulométricas da DTP (linha cinza- eixo secundário) para os ensaios realizados pela Rota do NaCl, sem sementeira e taxas de evaporação: 0,0028 min^{-1} (E1), 0,0019 min^{-1} (E2) e 0,0006 min^{-1} (E3).

Fonte: A autora (2021)

5.2.2 ROTA DO Na_2SO_4

A solução inicial é preparada saturada em Na_2SO_4 e subsaturada em NaCl , de forma que a primeira espécie a cristalizar seja o Na_2SO_4 conforme diagrama de fases na Figura 13 e Figura 17. Como não há adição de sementes, essa cristalização ocorre por nucleação primária em solução. Quando o ponto eutônico é excedido (cerca de 30% da extensão de evaporação), cristais de NaCl começam a cristalizar simultaneamente. Por essa rota, como o Na_2SO_4 tem maior concentração inicial e o NaCl menor, massas similares de ambos os sais são cristalizadas ao final do ensaio (58kg Na_2SO_4 /kg solução e 54kg NaCl /kg solução) mesmo o NaCl apresentando mais alta solubilidade que o Na_2SO_4 .

Os valores de massa de vapor condensado em função da massa inicial de água foram plotados em função do tempo (Figura 27) e linearizados, sendo a média da taxa de evaporação obtida pelo coeficiente angular: $0,003 \text{ min}^{-1}$ (E4), $0,0022 \text{ min}^{-1}$ (E5) e $0,0014 \text{ min}^{-1}$ (E6).

Figura 27 - Massa de vapor condensado por massa inicial em função do tempo (em minutos) para os ensaios realizados com taxas de evaporação $0,0030 \text{ min}^{-1}$ (E4), $0,0022 \text{ min}^{-1}$ (E5) e $0,0014 \text{ min}^{-1}$ (E6) e $0,0034 \text{ min}^{-1}$ (branco)

Fonte: A autora (2021)

Pequenas variações da taxa de evaporação ao longo do tempo são novamente justificadas por eventuais flutuações de temperatura externa e o não isolamento da camisa do reator. Mesmo utilizando as mesmas temperaturas do banho termostático da série anterior, as taxas de evaporação obtidas foram ligeiramente diferentes.

As DTP's dos produtos finais de cristalização (Figura 28) são multimodais, com os três picos característico semelhantes à serie anterior: 126,5, 309,25 e 602,5 μm . No caso de cristalização a partir de soluções binárias, os tamanhos dominantes das partículas são próximos aos obtidos para ensaios de NaCl puro, indicando que suas taxas de crescimento são similares. Porém nesse caso é possível identificar tendência diferenciada entre as rotas. Na rota do Na_2SO_4 , os picos característicos são menos definidos, mais alargados e deslocados para as maiores faixas de tamanho da distribuição, características essas condizentes com a tendência de geminação e aglomeração do Na_2SO_4 (WELLS, 1923).

Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas para ensaios realizados sem sementeira através da Rota do Na_2SO_4 , em diferentes taxas de evaporação: 0,003 min^{-1} (E4), 0,0022 min^{-1} (E5) e 0,0014 min^{-1} (E6).

Fonte: A autora (2021)

Assim como nos ensaios realizados pela rota do NaCl, é observado que o tamanho médio ($L_{4,3}$) da distribuição é inversamente proporcional à taxa de evaporação (Tabela 12). Essa tendência pode ser justificada pois em supersaturação alta, fenômenos de nucleação são favorecidos, diminuindo o tamanho das partículas finais e há uma maior ocorrência de aglomerações, gerando uma DTP mais polidispersa.

Tabela 12-Tamanhos médios mássicos das partículas dos ensaios sem sementeira pela Rota do Na_2SO_4 (E4, E5 e E6)

Ensaio	Taxa de evaporação (min^{-1})	Tamanho médio mássico $L_{4,3}$ (μm)
E branco	0,0035	619
E4	0,0030	406
E5	0,0022	444
E6	0,0014	532

Fonte: A autora (2021)

Os picos característicos do produto analisados por microscopia óptica, com luz polarizada são mostrados na Figura 29. Os picos encontram-se distribuídos nas colunas e os ensaios, nas linhas. No pico de menor tamanho característico ($126,5\mu\text{m}$) do ensaio com a maior taxa de evaporação (E4) observa-se cristais de NaCl e Na_2SO_4 isolados, pequenos aglomerados de cada uma das espécies e aglomerados mistos. No pico intermediário, dificilmente são encontrados cristais isolados, sendo predominantes os aglomerados, de dois ou mais cristais primários. Na maior faixa de tamanho ($602,5\mu\text{m}$), grandes monocristais e aglomerados de Na_2SO_4 prevalecem. Esses últimos apresentam forma mais arredondada que os cristais menores, pelo tempo de residência no reator e abrasão, e em alguns casos, apresentam cristais de NaCl em sua superfície.

A alta supersaturação no ensaio E4 favorece a ocorrência de diferentes fenômenos de cristalização, aumentando a variedade de particulados observados. O NaCl pode iniciar sua cristalização por nucleação primária em solução ou ainda, por nucleação heterogênea na superfície dos cristais existentes de Na_2SO_4 . A observação de aglomerados e monocristais puros de NaCl e cristais mistos são evidência de que ambos os fenômenos ocorrem.

Figura 29 - Amostras pós peneiramento comparando microscopias ópticas de diferentes ensaios: E4, E5 e E6 (linhas) e seus respectivos picos característicos: 126,5, 309,25 e 602,5 μ m (colunas). Lente objetiva 4x

Fonte: A autora (2021)

No ensaio com a taxa de evaporação intermediária (E5), a DTP é levemente deslocada para faixas maiores de tamanho, quando comparada à maior taxa (E4). Os aglomerados são predominantes em todas as faixas de tamanho, mas no maior (602,5 μ m), são encontrados cristais grandes de Na₂SO₄, aparentemente monocomponente. Em muitos dos aglomerados de NaCl, há algum cristal de Na₂SO₄, parcialmente ou totalmente envolvido.

No ensaio com a menor taxa de evaporação dentre os três (E6,) a tendência se mantém: aglomerados mistos e aparentemente monocomponente de Na₂SO₄ na menor faixa de tamanho e grandes cristais de Na₂SO₄ na maior. No tamanho intermediário há um grande grau de aglomeração, principalmente de NaCl, com inclusões fluidas e cristais de Na₂SO₄ parcialmente ou completamente envolvidos no aglomerado.

Microscopia eletrônica de partículas da menor faixa de tamanhos do ensaio E4, que possui maior variedade de formas cristalinas, é mostrada na Figura 30. Assim como na microscopia óptica, uma magnificação (A) revela aglomerados de NaCl e mistos. Quando esses aglomerados são analisados sob maior magnificação, verifica-se que em

alguns casos o aglomerado não é composto de apenas uma espécie. Além disso, a proporção de cristais encontrados nas superfícies dos cristais de Na_2SO_4 (C) é maior quando comparadas com superfícies de NaCl (D), indicando uma deposição ou ainda crescimento epitaxial preferencial. Esse crescimento epitaxial envolve a orientação do retículo cristalino do cristal que cresce sobre a superfície do cristal depósito. Nas imagens B e D, nas quais há um cristal de NaCl próximo ou no mesmo aglomerado que um cristal de Na_2SO_4 , essa diferença se torna ainda mais evidente.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura do ensaio E4 para melhor visualização de detalhes de superfície (126,5 μm)

Fonte: A autora (2021)

A presença de cristais de Na_2SO_4 nas superfícies dos cristais primários de NaCl pode ser indício na nucleação heterogênea inicial do NaCl nas faces da bipirâmide, após o ponto eutônico. Como o NaCl é mais solúvel, ele cresce mais rapidamente que o Na_2SO_4 . Esses cristais permanecem em crescimento ao longo do ensaio até que os cristais de Na_2SO_4 sejam engolfados. A presença preferencial de cristais de NaCl nas faces de

Na_2SO_4 e não o contrário corrobora essa teoria, indicando que ocorre crescimento epitaxial e não apenas a deposição na superfície.

O crescimento de NaCl na superfície de Na_2SO_4 diminuem a área superficial do Na_2SO_4 e sua aglomeração, provavelmente por ação mecânica e obstrução, promovendo aumento da supersaturação em relação ao Na_2SO_4 . Essa hipótese poderia explicar a maior definição dos picos característicos da distribuição e o menor tamanho médio mássico dos ensaios do sistema ternário, quando comparados ao ensaio branco, com apenas Na_2SO_4 (Figura 28 e Tabela 12).

A composição das partículas ao longo da distribuição de tamanhos é mostrada na Figura 31. A porcentagem mássica de NaCl encontra-se no eixo secundário. Diferentemente da série anterior (Rota do NaCl), cristais mistos são predominantes ao longo de toda distribuição, apesar do NaCl cristalizar tardiamente no ensaio. Esse resultado corrobora a hipótese do crescimento preferencial do NaCl na superfície do Na_2SO_4 . A menor porcentagem mássica de NaCl (20-30%) encontra-se no pico característico de maior tamanho (602,5 μm). Os cristais isolados de Na_2SO_4 nessa faixa de tamanho podem não fornecer área superficial suficiente para a nucleação heterogênea do NaCl ou ainda, pode ocorrer desprendimento de cristais de NaCl inicialmente aderidos, dividindo em diferentes populações de partículas. O controle e entendimento da interação entre as espécies será melhor avaliado com ensaios com semeadura, nos capítulos seguintes.

Figura 31 - Porcentagem mássica de NaCl por faixas granulométricas da DTP (linha cinza- eixo secundário) para os ensaios realizados pela Rota do Na_2SO_4 , sem sementeira e taxas de evaporação: $0,0030 \text{ min}^{-1}$ (E4), $0,0022 \text{ min}^{-1}$ (E5) e $0,0014 \text{ min}^{-1}$ (E6).

Fonte: A autora (2021)

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesse capítulo estudou-se o comportamento do sistema ternário NaCl - Na_2SO_4 - H_2O em cristalização evaporativa, em bateladas, sem adição de sementes, variando a taxa de evaporação. O aumento da taxa de evaporação e consequente aumento da

supersaturação é responsável pela ocorrência de outros fenômenos de cristalização além do crescimento, como nucleação primária e aglomeração, diminuindo o tamanho médio do produto.

A rota do NaCl promove a formação de um produto com DTP bi ou trimodal, com particulados em sua maioria aglomerados. Cristais de Na_2SO_4 são dificilmente encontrados de forma isolada em faixas de tamanho maiores, mas sim, envolvidos por cristais de NaCl em aglomerados. Esses aspectos foram mais ou menos pronunciados dependendo da taxa de evaporação, mas foram sempre observados.

O NaCl obtido a partir de sistema aquoso binário possui tendência a aglomeração e produz DTP bimodal confirmando estudos anteriores (PENHA; ZAGO; SECKLER, 2020). A presença de Na_2SO_4 favorece a formação de novo pico, no qual as porcentagens mássicas de Na_2SO_4 são superiores, indicando sua cristalização em solução e não na superfície dos cristais de NaCl já existentes.

Partindo de uma solução saturada em Na_2SO_4 , são cristalizadas massas equivalentes de ambas as espécies, facilitando a investigação da interação entre as espécies. São obtidas DTP's trimodais e quando comparadas com o sistema binário de Na_2SO_4 em água, apresentam picos mais definidos e menos alargados, além de tamanhos médios mássicos maiores. A presença de NaCl no sistema diminuiu o crescimento e aglomeração dos cristais de Na_2SO_4 .

As análises por microscopia óptica novamente indicaram a presença de cristais mistos e aglomerados. A microscopia eletrônica de varredura revelou pequenos cristais de NaCl nas superfícies de cristais de Na_2SO_4 que na microscopia óptica são tidos como isolados. Esse pode ser um indício da ocorrência de crescimento epitaxial de NaCl na superfície de Na_2SO_4 ou que apenas ocorreu deposição.

Porém no pico característico de maior tamanho ($602,5\mu\text{m}$), a porcentagem mássica de NaCl é menor, podendo indicar a dificuldade de crescimento em menores áreas superficiais ou ainda, desprendimento dos cristais dessa superfície. Esses fenômenos serão investigados nos ensaios realizados com semeadura, nos capítulos seguintes.

6 CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA COM SEMEADURA DE Na_2SO_4 , VARIANDO A CARGA

No capítulo anterior estudou-se as características do produto da cristalização simultânea de NaCl e Na_2SO_4 , variando a taxa de evaporação e sem adição de sementes. Foi observada formação predominante de aglomerados e cristais mistos.

Para aumentar o valor agregado do produto e possibilitar a reutilização do material sólido é importante a determinação de condições de processo que permitam a separação das espécies de cristais nas diferentes faixas de tamanho. Para tal, a utilização de sementes permite maior controle da supersaturação do processo de cristalização e consequentemente, das características do produto.

No presente capítulo estudou-se a influência de diferentes cargas de sementes de Na_2SO_4 nas características do produto, visando a obtenção de uma DTP menos multimodal, mais estreita e com separação das espécies.

6.1 METODOLOGIA-- ROTA DE Na_2SO_4

Os ensaios dessa seção foram realizados a taxa de evaporação constante (aproximadamente $0,003 \text{ min}^{-1}$) com variação da carga de sementes de Na_2SO_4 para permitir a variação da supersaturação através da disponibilidade de área superficial para crescimento. A maior supersaturação testada anteriormente foi a escolhida para a sequência de ensaios pois não houve influência expressiva desse parâmetro nas características gerais do particulado obtido e assim, seria possível a realização de ensaios com menor tempo de operação.

A composição da solução baseou-se na solubilidade dos sais de NaCl e Na_2SO_4 para essa rota e as informações experimentais adicionais estão indicadas na Tabela 13:

Tabela 13 - Parâmetros experimentais dos ensaios com semente de Na_2SO_4 .

Ensaio	Tamanho da semente adicionada (μm)	Massa NaCl (g/kg H_2O)	Massa Na_2SO_4 (g/kg H_2O)	Carga semente % (g/g solução*100)	Temperatura banho termostático quente ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura banho termostático frio ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de evaporação (min^{-1})
E 1%			110,01	1			0,0028
E 5%	122,67	263,89	107,68	5	145	1	0,0033
E 10%			104,24	10			0,0030

Fonte: A autora (2021)

Devido ao volume do reator e a necessidade de adição de sementes, são adicionadas ao cristalizador 450g de água destilada e as respectivas quantidades de NaCl e Na₂SO₄. Após a dissolução completa dos solutos em temperatura ligeiramente menor que a temperatura de ebulição (108°C), as sementes são introduzidas e a solução, mantida sob agitação por cerca de 15 minutos, para evitar possíveis agregados e facilitar a mistura.

Uma pequena dissolução das sementes foi prevista (5% massa sementes) no preparo da solução inicial para que ocorresse a cura das sementes, dissolução de finos e fragmentos e reconstrução de quinas e irregularidades. Essa dissolução foi compensada pela adição de excesso de sementes igual à dissolução prevista. Esse procedimento foi adotado pois as sementes comerciais apresentavam formato arredondado, sem quinas bem definidas. Apenas a alteração da temperatura da solução não permitiria uma leve dissolução das sementes no processo, pois a solubilidade do Na₂SO₄ é inversamente proporcional à temperatura e essa variação não é expressiva.

A taxa de evaporação foi mantida constante e próxima de 0,003min⁻¹ e analogamente aos ensaios anteriores, o ensaio foi conduzido até 50% da extensão de evaporação. As etapas subsequentes da realização do ensaio, amostragem e caracterização foram realizadas conforme descrito em 4.4 e 5.1.

6.1.1 SEMENTES DE Na₂SO₄

Em um primeiro momento, a síntese das sementes de Na₂SO₄ foi realizada por cristalização evaporativa de uma solução aquosa saturada e pura de Na₂SO₄, variando taxas de evaporação e agitação. Entretanto, a tendência de geminação nos cristais de Na₂SO₄, fraturas e aglomeração (WELLS, 1923) não favoreceram a obtenção de cristais isolados e com geometria definida, características essenciais para seu uso como sementes.

Pelas razões expostas acima, utilizou-se reagente comercial de padrão analítico, separados por peneiramento. Foram utilizadas peneiras Abbronzinox® Laboratory Test Sieves de aberturas: 63, 75, 90, 106, 125, 150, 212, 300, 425, 500, 600, 710, 850, 1000µm. Após a separação inicial nas faixas de tamanhos, as sementes foram armazenadas em frascos tampados e em dessecadores de maneira a diminuir a incorporação de umidade.

Na Figura 32 são apresentadas imagens de microscopia óptica, comparando amostra de sementes obtidas por cristalização evaporativa e amostra comercial, obtida por peneiramento. As sementes comerciais, embora apresentem formato mais arredondado, são encontradas menos aglomeradas e em cristais isolados.

Figura 32- Comparação amostras de sementes de Na_2SO_4 obtidas por cristalização evaporativa e sementes comerciais obtida por peneiramento

Fonte: A autora (2021)

As sementes inicialmente selecionadas nas diferentes faixas de tamanho foram novamente classificadas antes da realização dos ensaios conforme procedimento descrito em 4.4.1.4. Utilizou-se três tamanhos de peneiras acima e três abaixo do tamanho inicialmente selecionado e foram calculados: distribuição do tamanho de partículas (DTP), os momentos da distribuição e tamanho médio mássico ($L_{4,3}$). Nessa série de ensaios utilizou-se sementes de tamanho médio mássico ($L_{4,3}$) 123µm.

A partir do tamanho médio mássico calculado das sementes ($L_{semente}$), a massa adicionada em cada ensaio ($m_{semente}$) e a massa cristalizada no ensaio (Δm), pode-se prever o tamanho final das sementes, segundo a equação (34):

$$\frac{m_{semente}}{\Delta m} = \frac{L_{prod}^3}{L_{prod}^3 - L_{semente}^3} \quad (34)$$

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As distribuições de tamanho de partículas (DTP's) estão expressas na Figura 33. Para fins de comparação o ensaio realizado no capítulo anterior sem semeadura e nas mesmas condições de operação foi revisto. A DTP das sementes encontra-se no eixo primário e das amostras, no eixo secundário, para facilitar a visualização. É possível verificar que em todos os ensaios manteve-se uma distribuição multimodal com três picos característicos: 159,25 309,25 e 602,5µm. Entretanto, há uma diminuição do pico correspondente aos grandes aglomerados (602,5µm), quando comparado ao ensaio sem semeadura da seção anterior (E4), o que era esperado devido à menor supersaturação do processo. A presença das sementes em solução fornece área superficial para que ocorra

crescimento em detrimento da nucleação primária e consequentemente, seja evitada a formação de novos cristais.

Figura 33 - Distribuição do tamanho de partícula (DTP) para ensaios realizados pela Rota do Na_2SO_4 sem sementeadura e com variações de carga de semente: 1%, 5% e 10%. No eixo secundário está expressa a DTP das sementes com $L_{4,3} = 123\mu\text{m}$

Fonte: A autora (2021)

Com o aumento da carga das sementes, sendo essas de mesmo tamanho, aumenta-se o número de partículas, a área superficial disponível e consequentemente, promove-se supersaturações mais brandas ao redor dos cristais. Essa condição favorece o crescimento em detrimento de nucleação primária em solução e aglomeração.

Com 1% de sementes (E1%), a DTP evidencia um pico alargado em $309,25\mu\text{m}$ e possíveis aglomerados em faixas de tamanho maiores que $400\mu\text{m}$. Com 5%, a proporção de cristais em faixa de tamanho maiores que $400\mu\text{m}$ é menos evidenciada e os picos, menos alargados, isolados e mais definidos. O menor pico evidente coincide com o tamanho médio das sementes. Esse resultado não permite, isoladamente, afirmar que não houve o crescimento esperado das sementes. Isso porque o método utilizado de caracterização, por peneiramento, apresenta faixas discretas e limitadas de tamanhos de medição e dependendo do crescimento real, as partículas ainda seriam contabilizadas na mesma peneira. Além disso, partículas geradas ao longo do processo podem ter crescido

até o tamanho das sementes. Por fim, no ensaio correspondente a 10% de sementes não há diferenciação de picos, sendo esses alargados e pouco definidos, ocorrendo uma sobreposição das diferentes populações de partículas.

Os tamanhos médios mássicos da amostra, da semente e o tamanho previsto dessa para cada ensaio, foram calculados segundo equação (34) e os resultados, expressos na Tabela 14. Para comparação, o L da amostra é considerado como sendo referente à espécie semeada.

Tabela 14 - Tamanho médio mássico da amostra, da semente e tamanhos calculados previstos

Ensaio	Tamanho médio mássico da semente $L_{4,3}$ (μm)	Lprod previsto (μm)	Tamanho médio mássico da amostra $L_{4,3}$ (μm)
E 1 %	122,67	224,06	339,47
E 5%		158,83	260,39
E 10%		143,04	258,84

Fonte: A autora (2021)

O pico característico mais próximo ao pico das sementes (309,25 μm) poderia ser erroneamente interpretado como sendo resultante apenas do crescimento das sementes de Na_2SO_4 . Entretanto, o tamanho característico previsto (Lprod) não é condizente para nenhuma das cargas testadas. Em todos os ensaios, o tamanho médio mássico da amostra é superior ao esperado para o crescimento das sementes. Esse resultado reflete outros possíveis fenômenos de cristalização além do crescimento das sementes, como aglomeração, nucleação, crescimento epitaxial e a influência dos cristais de NaCl nesse sistema.

Por se tratar de um sistema multicomponente, a avaliação de cada espécie separadamente é dificultada. A análise química dessas amostras e a microscopia são relevantes para corroborar com as informações extraídas inicialmente das DTP's e auxiliar na compreensão da influência dos cristais de NaCl nesse sistema.

A análise da composição química é mostrada na Figura 34. A porcentagem mássica de NaCl é apresentada no eixo secundário. Há separação mais pronunciada das espécies em algumas faixas de tamanhos, quando comparado com os ensaios sem semeadura do capítulo anterior. Entretanto, é possível observar que não há faixas de tamanhos que possuam uma espécie cristalina, indicando a presença de cristais mistos ao longo de toda distribuição

Figura 34 - Caracterização química por titulação dos ensaios E 1% (A), E 5% (B), E 10% (C). A distribuição do tamanho das partículas (DTP) é representada no eixo primário e a porcentagem mássica média de NaCl calculada no eixo secundário.

Na rota de operação proposta, a solução está inicialmente saturada em Na_2SO_4 , provida de sementes do mesmo composto e subsaturada em NaCl . Dessa forma, ocorre a cristalização isolada do Na_2SO_4 até que o ponto eutônico seja excedido e o NaCl comece a cristalizar. A cristalização do NaCl pode ocorrer por nucleação em solução, já que essa espécie não foi semeada ou ainda, na superfície dos cristais de Na_2SO_4 em possível crescimento epitaxial.

Os cristais de NaCl estão proporcionalmente mais presentes nos tamanhos maiores que as sementes. A presença de ambas as espécies nas menores faixas de tamanho indica fenômeno de nucleação ou ainda, quebra das partículas por atritos ao longo do tempo. Porém, a presença do NaCl ao longo de toda a distribuição reforça a hipótese introduzida anteriormente do crescimento epitaxial de cristais de NaCl na superfície de Na_2SO_4 . Diferentemente dos ensaios sem semeadura, são observadas faixas de tamanhos com porcentagens mássicas de NaCl superiores a 60% e de Na_2SO_4 superiores a 80%, apresentando maior potencial de segregação das espécies.

Por fim, microscopias dos picos característicos são mostradas na Figura 35. O mesmo padrão de população de partículas é observado na análise dos picos característicos, independentemente da carga de semeadura aplicada. Nas amostras correspondentes ao pico característico $159,25\mu\text{m}$ são observados em todos os ensaios monocristais de Na_2SO_4 , provenientes das sementes adicionadas - e de seu crescimento - e cristais geminados. Os cristais de NaCl dificilmente são encontrados isoladamente e sim, na superfície dos cristais de Na_2SO_4 ou em pequenos aglomerados.

Na análise do pico característico $309,25\mu\text{m}$ há aglomerados puros de NaCl em quantidade inversamente proporcional à carga de semeadura. Com o aumento do número de cristais de Na_2SO_4 introduzidos no reator, maior a área superficial disponível para o crescimento epitaxial do NaCl , favorecendo a formação de cristais mistos. No ensaio com a menor carga de sementes (1%) e menor área superficial, há nucleação expressiva do NaCl também em solução, observada pela presença de aglomerados puros do mesmo.

A taxa de crescimento do NaCl é maior que a do Na_2SO_4 , pois o NaCl inicia sua cristalização apenas após 30% da extensão da evaporação e seus monocristais atingem tamanhos semelhantes ou superiores aos monocristais de Na_2SO_4 .

Na análise do maior pico característico ($602,5\mu\text{m}$) são observados basicamente aglomerados: mistos e os que aparentam ser compostos unicamente de NaCl . É comum observar aglomerados de NaCl com um centro de Na_2SO_4 . Essa população de partículas

poderia ser explicada por o Na_2SO_4 atuar como núcleo heterogêneo para o crescimento dos cristais de NaCl . Por esse segundo apresentar elevada taxa de crescimento, ao longo do ensaio o núcleo de Na_2SO_4 é englobado pelo crescimento dos cristais de NaCl em sua superfície, favorecendo a formação de aglomerados mistos.

Figura 35 - Microscopia óptica e luz polarizada dos ensaios com cargas de 1%, 5% e 10% de sementes de Na_2SO_4 (123 μm) para os picos característicos de 159,25 309,25 e 602,5 μm . Os diferentes picos encontram-se representados nas colunas e as cargas de sementes, nas linhas.

Fonte: A autora (2021)

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A diminuição da supersaturação em relação ao Na_2SO_4 associada à introdução de sementes permite diminuição da densidade populacional do pico da DTP correspondente aos aglomerados. A separação das espécies por faixas de tamanho agrega valor ao produto e permite sua reutilização. Nessa série de ensaios, a separação mostrou-se mais evidente do que no caso do capítulo anterior, sem semeadura.

O aumento da carga utilizada e consequentemente, da quantidade de partículas e área superficial, favoreceu o crescimento dos cristais de NaCl na superfície dos cristais de Na₂SO₄ e resultando em cristais mistos. É possível observar aglomerados de NaCl com cristais de Na₂SO₄ englobados no centro, provenientes da alta velocidade de crescimento do NaCl.

Nos capítulos seguintes, serão estudados os efeitos dos diferentes tamanhos de sementes (Na₂SO₄ e NaCl) na distribuição e análise física e química do produto. A carga de semeadura escolhida para os ensaios posteriores foi a de 5%, por apresentar DTP mais estreita e picos definidos e ainda, as menores porcentagens mássicas de NaCl nas menores faixas de tamanho, permitindo separação parcial das espécies.

7 CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA COM SEMEADURA DE Na_2SO_4 , VARIANDO TAMANHO

No Capítulo 6, analisou-se a interferência da cargas de sementes de Na_2SO_4 ($123\mu\text{m}$) na DTP do produto. Para escolha da carga de semente a ser utilizada nessa nova etapa, considerou-se a combinação das características morfológicas e químicas analisadas. A carga de 5% propiciou uma DTP com picos menos alargados e mais definidos. Além disso, apresentou segregação das espécies químicas, com potencial para ser explorada.

No presente capítulo será estudada a influência do tamanho das sementes de Na_2SO_4 nos ensaios com solução inicialmente subsaturada em NaCl utilizando a carga de 5%, visando a obtenção de picos estreitos na DTP e se possível, maior segregação das espécies NaCl e Na_2SO_4 por faixas de tamanho, favorecendo sua reutilização pós processo de separação.

7.1 METODOLOGIA

Foram realizados ensaios mantendo taxa de evaporação constante (aproximadamente $0,003\text{min}^{-1}$), carga de sementes de Na_2SO_4 de 5% g sementes/ g solução e variando os tamanhos dessas. Foi empregada a rota do Na_2SO_4 e as condições experimentais adicionais estão indicadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros experimentais dos ensaios com semente de Na_2SO_4

Ensaio	Tamanho da semente adicionada (μm)	Massa NaCl (g/kg H_2O)	Massa Na_2SO_4 (g/kg H_2O)	Carga semente % (g/g solução*100)	Temperatura banho termostático quente ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura banho termostático frio ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de evaporação min^{-1})
E'123	122,67						0,0033
E'258	257,78	263,89	107,68	5	145	1	0,0028
E'506	506,18						0,0030
E'790	789,92						0,0028

Fonte: A autora (2021)

Para o preparo da solução, os mesmos procedimentos descritos em 6.1 foram seguido, considerando pequena dissolução das sementes (5% massa de sementes).

As etapas subsequentes da realização do ensaio, amostragem e caracterização foram realizadas conforme descrito em 4.4 e 5.1.

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi empregada a Rota do Na_2SO_4 já descrita, segundo a qual a solução inicial se encontra saturada em Na_2SO_4 e subsaturada em NaCl , com cristalização de proporção mássica similar de ambos os sais (58kg Na_2SO_4 /kg solução e 54kg NaCl /kg solução).

Ao variar o tamanho de sementes, mantendo a carga constante, modifica-se a área superficial disponível para crescimento. As sementes de menor tamanho encontram-se em maior número e fornecem área superficial maior e aumenta a probabilidade de nucleação na superfície fornecida (VEKILOV, 2007), controlando a supersaturação, e mantendo-a mais branda ao redor dos cristais. Analogamente, as sementes de maior tamanho fornecem menor área superficial e mantém maior supersaturação no ensaio.

As distribuições de tamanho de partículas (DTP) para cada um dos ensaios estão expressas na Figura 36 e os tamanhos médios na Tabela 16. As DTP's das sementes (em cinza) estão indicadas no eixo secundário e das amostras, no eixo primário dos gráficos. Há uma tendência nas distribuições de tamanho do produto, caracterizada por dois picos pronunciados, bem definidos. É esperado que o pico das sementes seja deslocado para os maiores tamanhos, se apenas o fenômeno de crescimento estivesse envolvido. Porém a formação de outro pico característico adjacente em faixas de tamanhos maiores ou menores que as sementes, evidencia a ocorrência de diferentes eventos de cristalização além do crescimento das sementes.

Tabela 16 - Tamanhos médios mássicos do produto, das sementes e tamanho calculado previsto em função do tamanho das sementes para cristalização com semeadura pela Rota do Na_2SO_4 , testando diferentes tamanhos de sementes (E'123, E'258, E'506 e E'790). O tamanho previsto considera crescimento cristalino de sementes de Na_2SO_4 .

Ensaio	Tamanho médio mássico da semente $L_{4,3}$ (μm)	L prod previsto (μm)	Tamanho médio mássico da amostra $L_{4,3}$ (μm)
E 123	122,67	150,83	260,39
E 258	257,78	333,77	402,31
E 506	506,18	655,388	552,61
E 790	789,92	1022,77	518,67

Fonte: A autora (2021)

Figura 36 - Distribuição do tamanho de partícula (DTP) para ensaios realizados pela Rota do Na_2SO_4 com variações de tamanhos de sementes: 123 μm (A), 258 μm (B), 506 μm (C) e 790 μm (D). No eixo secundário está expressa a DTP das sementes.

Fonte: A autora (2021)

No ensaio com os dois menores tamanhos de semente (Figura 36A e B), o primeiro pico característico é próximo ao pico da semente, sendo resultado de seu crescimento. Além desse, há um pico característico pronunciado em tamanhos maiores (309,25 μm e 602,5 μm) provavelmente composto por cristais mistos ou aglomerados, já que o crescimento cristalino isoladamente, não é suficiente para atingir o referido tamanho, indicado pelos tamanhos das sementes previstos (L_{prod}) de 150 μm e 333 μm .

Para sementes maiores, a partir de 506 μm (Figura 36C) a tendência anterior não é seguida. O segundo pico (602,5 μm) é consistente com o crescimento das sementes, (655 μm), enquanto o primeiro (218,5 μm) pode ser consequência do fenômeno de nucleação, produzindo cristais novos e pequenos. Isso se deve à menor área superficial disponível das sementes maiores, aumentando a supersaturação e consequentemente, a probabilidade de nucleação fora desses sítios.

Quando são utilizadas as sementes de maior tamanho, E790 (Figura 36D), o tamanho previsto dessas se houvesse apenas crescimento, seria maior que 1000 μm , mas a distribuição indica dois picos bem pronunciados, em 218,5 μm e 717,5 μm . A proximidade do segundo pico em relação ao pico das sementes pode indicar o crescimento dessas sementes e o menor, ser novamente resultante de nucleação e formação de novos

e pequenos cristais, explicado pela alta supersaturação do ensaio, quebras e nucleação secundária.

A composição química do produto em função do tamanho de partícula é expressa na Figura 37 e a porcentagem mássica de NaCl é indicada no eixo secundário. As proporções mássicas de NaCl são diferenciadas ao longo da distribuição, com exceção do ensaio com sementes de 258 μ m (E 258) no qual essa fração é maior que 30% em todas as faixas de tamanho. No ensaio das menores sementes E 123 (Figura 37 A), observa-se na faixa de tamanho das sementes uma porcentagem mássica de NaCl menor que 20% e nos tamanhos maiores que as sementes, uma porcentagem aproximadamente constante e maior que 50%.

No ensaio com sementes de 258 μ m (Figura 37 B), a proporção de NaCl nos finos aumenta e sua presença ao longo de toda a distribuição continua evidenciada. Nos ensaios de maiores sementes E 506 e E 790 (Figura 37 C e D) há uma separação significativa das espécies nas diferentes faixas de tamanhos. O NaCl está concentrado no pico característico de 218,5 μ m e o Na₂SO₄, nas faixas de tamanho maiores que 600 μ m.

O último ensaio, com o maior tamanho de sementes dentre os testados (Figura 37 D) foi capaz de promover separação ainda mais significativa das espécies. O NaCl concentra-se em faixas de tamanho menores que 500 μ m e o Na₂SO₄, nas faixas de tamanho maiores que esse valor.

Figura 37 - Caracterização química por titulação dos ensaios E 123 (A), E 258 (B), E 506 (C) e E 790. (D) A distribuição do tamanho das partículas (DTP) é representada no eixo primário e a porcentagem mássica média de NaCl calculada no eixo secundário.

Fonte: A autora (2021)

O aumento do tamanho das sementes, mas sem variação de carga, fornece menores áreas para crescimento. Essa diminuição da área dificulta o crescimento epitaxial de NaCl na superfície do Na_2SO_4 e favorece sua nucleação em solução. Essa condição permite a separação efetiva das espécies, conforme observado através da análise química.

Analogamente, nas sementes de menores tamanhos e maior área superficial, o crescimento de NaCl na superfície do Na_2SO_4 é favorecido, formando cristais mistos e evidenciado pela presença de NaCl ao longo de toda a distribuição. Esses resultados são similares ao obtido por (PENHA, 2018; PENHA et al., 2018) e o sistema ternário NaCl-KCl- H_2O que observou crescimento epitaxial proporcionalmente maior de KCl na superfície do NaCl. Esse crescimento foi diretamente proporcional à supersaturação e à área superficial sendo a segregação das espécies, favorecida com a utilização de sementes maiores (550 μm) de KCl.

Além desses, o longo tempo do ensaio expõe os cristais a colisões mecânicas e abrasões, favorecendo quebras de bordas e estimulando formação de núcleos secundários. Como as sementes são de Na_2SO_4 , os núcleos secundários podem ser principalmente desse sal, contaminando as faixas de menores tamanhos e dificultando a separação das espécies.

Microscopias ópticas de amostras retiradas durante o andamento dos mesmos, em diferentes extensões de evaporação (Tabela 10) são consideradas a seguir. Na Figura 38 estão representadas as sementes de $258\mu\text{m}$ e as amostras retiradas com as extensões de evaporação 10%, 25% e 35%. Cabe salientar que o ponto eutônico é atingido com aproximadamente 30% de extensão de evaporação, a partir do qual, o NaCl atinge a saturação e inicia sua cristalização. O ensaio é conduzido até 50% da extensão de evaporação.

Na primeira amostra (10%) são observados cristais de Na_2SO_4 –provenientes do crescimento das sementes adicionadas. É possível observar a demarcação da semente arredondada original, em tons mais escuros e com inclusões fluidas. O crescimento não ocorre nas quinas, desenvolvendo-se monocristais com geometria complexa. Na amostra seguinte, de 25%, o ponto eutônico ainda não foi atingido e conforme esperado, não são observados cristais de NaCl. Ao longo do tempo e à medida que as partículas se tornam maiores, observa-se um maior arredondamento da superfície, provavelmente por abrasão mecânica. Observa-se novamente a continuidade do crescimento das sementes. Por fim, as últimas amostras (35%) que precedem o fim do ensaio indicam sementes em crescimento e surgimento de cristais de NaCl, na superfície dos cristais de Na_2SO_4 . Devido à grande disponibilidade de área superficial de Na_2SO_4 , não são observados cristais de NaCl em solução, indicando seu crescimento preferencial nessas superfícies.

Figura 38 - Microscopia óptica de sementes de 258 μ m e amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação: 10%, 25%, 35%

Fonte: A autora (2021)

Na Figura 39 são apresentadas as microscopias do andamento do ensaio E 506 e as sementes. Novamente, em 10% e 25% de extensão de evaporação, o ponto eutônico não foi atingido e são observadas as sementes em crescimento. Nas últimas amostras (35%) é possível observar um possível evento de nucleação primária de Na_2SO_4 ou ainda, formação de núcleos secundários pela abrasão e colisões dos grandes cristais. Uma nucleação primária tardia é improvável já que a taxa de evaporação permanece inalterada ao longo do ensaio e já existem cristais na batelada. Esses cristais menores e novos

servirão como núcleos heterogêneos para o crescimento epitaxial de NaCl e aglomerações com as sementes em crescimento.

Figura 39 - Microscopia óptica de sementes em natura no ensaio (506µm) e amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação: 10%, 25%, 35%

Fonte: A autora (2021)

Por fim, na Figura 40 estão representadas amostras dos picos característicos das populações de partículas de produto. Cada linha corresponde a um dos ensaios e as colunas, aos picos característicos.

Figura 40 - Análise por microscopia óptica e luz polarizada dos ensaios com diferentes tamanhos de sementes de Na_2SO_4 (E 123, E 258, E 506 e E 790). Foram analisados os picos característicos de cada ensaio. Os diferentes picos encontram-se representados nas colunas e os ensaios, nas linhas.

Fonte: A autora (2021)

Nos ensaios de menores sementes E 123 e E 258 observa-se proporcionalmente mais cristais de Na_2SO_4 crescidos no primeiro pico característico e aglomerados no segundo. Conforme destacado na análise do andamento do ensaio (Figura 38), após atingir o ponto eutônico e devido ao grande número de sementes e área superficial, o NaCl nucleia preferencialmente na superfície do Na_2SO_4 .

Já nos ensaios de maiores sementes E 506 e E 790 observa-se nucleação em solução de ambas as espécies e crescimento das sementes adicionadas. O andamento do ensaio E 506 (Figura 39) indicou evento de nucleação (primária ou secundária) de Na_2SO_4 , sendo os cristais novos e pequenos servindo como núcleo para a nucleação de NaCl. Esses cristais de NaCl crescem e podem formar aglomerados com cristais de Na_2SO_4 em seu interior, como observados nas amostras de picos característicos 218,5 μm . Esses eventos são responsáveis pelo surgimento de um pico de partículas mistas e menores que o tamanho das sementes adicionadas e contaminando as faixas de menores tamanhos com a espécie semeada.

Para o ensaio de maior tamanho de sementes (E790), microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das sementes in natura e dos picos característicos 218,5 μm e 717,5 μm do produto são indicadas na Figura 41. Sementes (antes do ensaio) (Figura 41A, B e C) apresentam defeitos e degraus em sua superfície, que podem atuar como sítios para crescimento cristalino de Na_2SO_4 (MULLIN, 2001). As sementes apresentam formato elipsoide com bordas arredondadas, conforme discutido em 4.4.1.3.

No pico característico 218,5 μm do produto (Figura 41D, E e F), conforme já destacado em microscopia óptica (Figura 40), são observados aglomerados de NaCl e cristais de Na_2SO_4 , facilmente diferenciados pelo hábito cristalino das espécies: cúbico e bipiramidal, respectivamente. Em magnificação maior de cristal de Na_2SO_4 (Figura 41F), é possível visualizar pequenos cristais cúbicos em uma de suas faces.

No pico característico de 717,5 μm observa-se as sementes que cresceram ao longo do ensaio. O crescimento ocorre das pontas para o centro e é possível verificar as demarcações de onde esse crescimento parou (Figura 41G, H e I). A parte central desses cristais apresenta superfície menos rugosa e não são observados cristais de NaCl aderidos. As Figura 41G, H e I foram obtidas por magnificações maiores em regiões demarcadas nas sementes crescidas. Diferentemente da parte central dos cristais, nessas regiões, a presença de quinas, degraus e rugosidades permitiram o crescimento de cristais de NaCl

e inclusive, há presença de cristais primários de Na_2SO_4 (destacado em Figura 41K) que podem ter se depositado ou nucleado nessas regiões.

Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de sementes no ensaio E790 (A, B e C); de produto no pico característico 218,5 μm (D, E e F) e pico característico 717,5 μm (G, H, I, J, K, L). As imagens J, K e L são magnificações maiores das imagens G, H e I.

Fonte: A autora (2021)

7.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Estudou-se o comportamento do sistema NaCl - Na_2SO_4 - H_2O por cristalização evaporativa, em batelada, mantendo carga de sementes de Na_2SO_4 constante e variando o tamanho dessas. Foram identificados os principais fenômenos elementares envolvidos.

Até o ponto eutônico, a cristalização do Na_2SO_4 ocorre por crescimento cristalino. Quando o ponto eutônico é atingido, o NaCl inicia a cristalização, por nucleação primária

em solução e na superfície dos cristais de Na_2SO_4 . Nos ensaios com menores sementes, esse efeito é pronunciado e há formação expressiva de cristais mistos, dificultando a segregação das espécies. Nas sementes de maiores tamanhos, há efeitos consideráveis de nucleação secundária da espécie semeada.

Esse evento de nucleação secundária de Na_2SO_4 é responsável pela formação de nova população de partículas, menor que as sementes adicionadas. Os cristais novos e menores de Na_2SO_4 atuam como núcleos heterogêneos para os cristais de NaCl , que nucleiam em sua superfície e em solução, formando ao final do ensaio, uma população de cristais mistos nas faixas de menores tamanhos. Esse evento permite obter uma população de partículas com pureza superior a 90% de Na_2SO_4 nas faixas de maiores tamanhos da distribuição e nos tamanhos menores, purezas próximas a 80% de NaCl . Dessa forma, a segregação das espécies foi favorecida utilizando sementes de maiores tamanhos sob condições de maior supersaturação.

Esses resultados destacam a possibilidade de controle da cristalização simultânea, de maneira a obter particulados com características desejáveis, controlando os processos elementares de cristalização. Esse controle permite a separação dos materiais a jusante do cristalizador e eventualmente, impedir que sejam descartados, recuperando componentes de valor econômico.

8 CRISTALIZAÇÃO EVAPORATIVA COM SEMEADURA DE NaCl

Nos capítulos 6 e 7 analisou-se a influência das cargas e tamanhos de sementes de Na_2SO_4 na DTP, forma e composição do produto particulado. Tais estudos com adição de sementes foram até então realizados para a Rota de Na_2SO_4 , a qual apresenta uma proporção em massa cristalizada aproximadamente equivalente de ambas as espécies ao final do ensaio. Essa condição favoreceu a análise dos fenômenos envolvidos nesse processo de cristalização simultânea.

No presente capítulo, objetivou-se estudar a influência do tamanho das sementes de NaCl nas características morfológicas e química do produto, se fazendo valer o conhecimento adquirido nos capítulos anteriores.

8.1 METODOLOGIA

Foram realizados ensaios mantendo taxa de evaporação constante (aproximadamente $0,003\text{min}^{-1}$), mesma carga de sementes de NaCl (5% g sementes/ g solução) e variando os tamanhos dessas. A composição da solução foi baseada na solubilidade dos sais de NaCl e Na_2SO_4 para essa rota e os parâmetros experimentais estão indicados na Tabela 17:

Tabela 17 - Parâmetros experimentais dos ensaios com semeadura de NaCl.

Ensaio	Tamanho da semente adicionada (μm)	Massa NaCl (g/kg H_2O)	Massa Na_2SO_4 (g/kg H_2O)	Carga semente % ((g/g solução*100))	Temperatura banho termostático quente ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura banho termostático frio ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de evaporação (min^{-1})
E'196	195,99	383,94	42,61	5	145	1	0,0027
E'235	235,03						0,0027
E'348	348,13						0,0026
E'455	455,70						0,0026

Fonte: A autora (2021)

Para o preparo da solução, os mesmos procedimentos descritos em 7.1 foram seguidos e as sementes de NaCl foram obtidas por peneiramento de reagente comercial, conforme 6.1.1.

A solução mãe foi preparada de forma que estivesse ligeiramente insaturada em relação ao NaCl para que ocorra, ao serem adicionadas, pequena dissolução das sementes,

com remoção de finos, fragmentos de cristais e reconstrução de irregularidades. Após a dissolução completa dos sais, as sementes eram adicionadas e mantidas sob agitação na solução por cerca de 15 minutos, para evitar possíveis agregados e facilitar a mistura. Passado esse tempo, o banho termostático era ajustado para a temperatura de operação (145°C) e a evaporação do solvente era iniciada, mantendo uma taxa de evaporação próxima de $0,003\text{min}^{-1}$. Da mesma forma que nos capítulos anteriores, os ensaios foram conduzidos até 50% da extensão da evaporação. Os procedimentos de amostragem, retirada e secagem do produto foram seguidos conforme descrição em 5.1. As amostras foram analisadas quanto à morfologia, composição química e granulometria, conforme métodos destacados em 4.4.

8.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi empregada a Rota do NaCl na qual a solução encontra-se inicialmente saturada em NaCl e subsaturada em Na_2SO_4 . Consequentemente, o NaCl cristaliza de maneira independente até que o ponto eutônico seja excedido e então, o Na_2SO_4 comece a cristalizar. Em princípio, a cristalização do Na_2SO_4 pode ocorrer por nucleação em solução ou ainda, na superfície do NaCl, caracterizando crescimento epitaxial. A solubilidade do NaCl (em base molar) é 22 vezes maior que a do Na_2SO_4 . Ao final do ensaio, a proporção mássica de NaCl cristalizado também é expressivamente maior ($136,25\text{kg NaCl/kg solução}$ e $8,4\text{kg Na}_2\text{SO}_4/\text{kg solução}$)

Para os dois primeiros tamanhos de sementes (196 e $235\mu\text{m}$), o tamanho médio mássico da amostra é maior que o L previsto de crescimento das sementes, expressos na Tabela 18. indicando a ocorrência de outros fenômenos de cristalização além do crescimento, como a aglomeração. Nos dois maiores tamanhos de sementes (348 e $446\mu\text{m}$), a situação se inverte, sendo o tamanho médio mássico da amostra menor que o L previsto, indicando a ocorrência de nucleação e consequente formação de cristais novos e menores.

Tabela 18 - Tamanhos médios mássicos das sementes adicionadas, tamanhos finais previstos (Lprod) e tamanhos médios mássicos das amostras finais de cada ensaio.

Ensaio	Tamanho médio mássico da semente $L_{4,3}$ (μm)	L prod previsto (μm)	Tamanho médio mássico da amostra $L_{4,3}$ (μm)
E 196	195,99	303,83	427,39
E 235	235,03	364,31	386,26
E 348	348,13	539,69	456,05
E 446	445,70	706,45	451,10

Fonte: A autora (2021)

Para cada ensaio, foram obtidas por peneiramento as DTP's, indicadas na Figura 42. A distribuição da amostra encontra-se no eixo primário e a da semente, em cinza no eixo secundário. Novamente, todas as distribuições são caracterizadas como bimodais, com um dos picos (309,25 μm) característicos próximo ao das sementes e o outro (602,5 μm) em faixa de tamanhos maiores que 400 μm , indicando a presença de aglomerados. É esperado que os picos das sementes se desloquem para os maiores tamanhos da distribuição, em decorrência de fenômenos de crescimento e aglomeração.

Figura 42 - Distribuição do tamanho de partículas (kg/kg.m) para os ensaios realizados pela Rota do NaCl, com semente de tamanhos: A) 196 μm B) 235 μm C) 348 μm D) 446 μm . A distribuição das sementes é representada no eixo secundário para melhor visualização.

Fonte: A autora (2021)

Na Figura 42 A) e B) o pico das sementes encontra-se deslocado para as faixas de maiores tamanhos, indicando o crescimento das mesmas e efeitos de aglomeração. Já nas

Figura 42 C) e D), a tendência é modificada, com o surgimento de pico menor que o tamanho das sementes adicionadas.

Com a mesma carga de semeadura, o aumento do tamanho da semente resulta em menor área superficial disponível para crescimento, que pode não ser suficiente para consumo da supersaturação e consequentemente, não impedir a nucleação primária das espécies. A formação de um novo pico, com cristais menores é um indício da ocorrência da nucleação. No ensaio E446 de maior tamanho de sementes e consequentemente, maior supersaturação, os picos são alargados e os menos diferenciados de toda a série, indicando ocorrência de diversos fenômenos de cristalização além do crescimento.

O ensaio E235 foi o que apresentou pico menos pronunciado de aglomerados e $L_{4,3}$ da amostra ($386,26\mu\text{m}$) mais próximo do esperado para o crescimento das sementes ($L_{\text{prod}} = 364,31\mu\text{m}$). A partir da análise das microscopias para essa série (Figura 43), é possível observar que esse ensaio apresenta proporcionalmente menos aglomerados em seu primeiro pico característico ($309,25\mu\text{m}$) quando comparado aos outros. Além disso, conforme previsto, há presença de aglomerados de NaCl e mistos, nos picos de maiores tamanhos ($602,5\mu\text{m}$).

Figura 43 - Microscopia óptica com luz polarizada dos produtos obtidos com diferentes tamanhos de sementes de NaCl (196, 235, 348 e 446 μ m). Foram analisados os picos 309,25 μ m e 602,5 μ m característicos de cada ensaio. Os diferentes picos encontram-se representados nas colunas e os tamanhos de sementes, nas linhas.

Fonte: A autora (2021)

Difícilmente são encontrados monocristais isolados de Na₂SO₄ na amostra. Se encontram majoritariamente no interior ou como parte de aglomerados de NaCl. Essa

informação pode estar relacionada com a hipótese do crescimento epitaxial do NaCl na superfície do Na_2SO_4 . Quando o ponto eutônico é atingido inicia-se a cristalização do Na_2SO_4 . Essa ocorre provavelmente por nucleação primária em solução, já que não são observados cristais de Na_2SO_4 na superfície do NaCl. Esses cristais novos de Na_2SO_4 podem atuar como superfícies para cristalização dos cristais de NaCl, que crescem ao longo do ensaio, formando aglomerados mistos com núcleos de Na_2SO_4 .

As amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação, bem como as sementes (348 μm), tem imagens de microscopia óptica mostradas na Figura 44. O ponto eutônico é atingido com aproximadamente 30% de extensão de evaporação e o ensaio, conduzido até 50%.

Figura 44 - Microscopia óptica de sementes em natura (348 μm) e amostras retiradas em diferentes extensões de evaporação: 10%, 25%, 35%.

Fonte: A autora (2021)

Na amostra com 10% de extensão de evaporação há muitas partículas pequenas de NaCl em sua maioria aglomerados, indicando nucleação da espécie em solução, além do crescimento e abrasão das sementes. A área superficial proveniente de sementes provavelmente não é suficiente para consumir a supersaturação, favorecendo a nucleação

primária de NaCl. As sementes de NaCl formam aglomerados constituídos por alguns poucos cristais primários. Nas amostras com maiores extensões de evaporação, o padrão se repete, consequência do crescimento dessas populações. Não se observa cristais de Na_2SO_4 nessas amostras após o ponto eutônico. Essa visualização é dificultada pela massa cristalizada dessa espécie ser muito inferior por essa rota de operação.

A ocorrência de nucleação no início da batelada é responsável pela distinção de duas populações ao final, conforme já observado nos picos característicos da Figura 43: aglomerados com grande quantidade de cristais, com formato pouco definido e aglomeração de sementes em crescimento, com dois ou no máximo três cristais, mais definidos. Esse padrão é observado e mais relevante nos ensaios de maiores sementes (E 348 e E 446).

Entretanto, sabe-se que o NaCl possui tendência de nuclear na superfície de Na_2SO_4 e o crescimento desses cristais formam aglomerados mistos com núcleo de Na_2SO_4 . Esse tipo de população foi observado nas amostras finais dos ensaios, indicando, portanto, três maneiras de formação de aglomerados nessa série de ensaios: aglomeração de sementes em crescimento, nucleação primária em solução de NaCl e crescimento epitaxial na superfície de Na_2SO_4 .

A proporção mássica de Na_2SO_4 cristalizada é muito inferior à de NaCl (136,25 kg NaCl/kg solução e 8,4kg Na_2SO_4 /kg solução), dificultando seu mapeamento ao longo da distribuição apenas através das microscopias. Nesse contexto, a análise química auxilia a complementação das informações (Figura 45). A porcentagem mássica de NaCl medida para cada faixa de tamanho está expressa no eixo secundário. A análise química das amostras indica uma tendência repetitiva: o Na_2SO_4 se encontra em teores constantes nas maiores faixas de tamanho, sendo as porcentagens mais significativas nas faixas de menores tamanhos da distribuição (menores que o primeiro pico característico de cada ensaio). Esse resultado indica que a cristalização do Na_2SO_4 ocorreu por nucleação primária em solução e reforça a hipótese de que não ocorre crescimento epitaxial de Na_2SO_4 na superfície do NaCl. Porém, cabe salientar que essas faixas representam a menor parte da massa do produto e ao final do ensaio a quantidade cristalizada dessa espécie é muito pequena.

Figura 45 - Análise química dos ensaios pela Rota do NaCl, com semente de tamanhos: A) 196 μm B) 235 μm C) 348 μm D) 446 μm . A porcentagem mássica de NaCl é representada no eixo secundário para melhor visualização

Fonte: A autora (2021)

O gráfico isoladamente pode indicar erroneamente a presença de Na_2SO_4 apenas na faixa de tamanho dos finos. As microscopias anteriores, porém, revelam sua presença nos aglomerados de NaCl, em faixas de tamanhos maiores. Por se tratar de massa muito pequena ao final do ensaio, essa porcentagem foi recalculada, utilizando-se a massa correspondente de Na_2SO_4 em cada faixa de tamanho, ponderada com a massa total dessa espécie cristalizada. Os gráficos resultantes estão expressos na Figura 46 e é possível verificar que as maiores massas de Na_2SO_4 são coincidentes nos tamanhos dos picos característicos. Esse resultado explica sua presença no interior dos aglomerados de NaCl, porém, esse teor de Na_2SO_4 é relativamente pequeno.

Figura 46 - Porcentagem mássica ponderada de Na_2SO_4 , recalculada a partir da porcentagem mássica total, a massa em cada faixa de tamanho e a massa total cristalizada dessa espécie.

Fonte: A autora (2021)

Nessas condições experimentais, também é possível recuperar maior parte dos particulados com alta pureza em relação ao NaCl , já que esse é componente majoritário de toda a distribuição (com porcentagem maior que 90%).

Zago (2017) estudou o sistema $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ e obteve resultados semelhantes. O hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) também presente em todas as faixas de tamanhos. Foram obtidos cristais de NaCl com pureza superior a 90%. Porém, diferentemente do estudado com Na_2SO_4 , o hemihidrato dificulta a aglomeração dos cristais de NaCl por ação mecânica, se incorporando nas superfícies do mesmo.

8.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

No presente capítulo estudou-se o comportamento do sistema $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ por cristalização evaporativa, em batelada, em solução inicialmente saturada em NaCl , mantendo carga de sementes de NaCl constante e variando o tamanho dessas. Foram identificados os principais fenômenos elementares envolvidos.

Os resultados obtidos indicam a formação preferencial de aglomerados. Esses aglomerados foram originados de três maneiras distintas: nucleação primária de NaCl em solução e posterior aglomeração (principalmente em sementes de maiores tamanhos e menor área superficial disponível); aglomeração de sementes de NaCl em crescimento e

aglomerados mistos com um núcleo de Na_2SO_4 . Novamente observou-se o crescimento de cristais de NaCl na superfície de Na_2SO_4 (mas não o inverso), influenciando nas características do particulado obtido.

Os eventos de aglomeração dificultam a obtenção de monocristais ao final dos ensaios e há contaminação de Na_2SO_4 nos tamanhos mais expressivos da distribuição. Porém, a massa de Na_2SO_4 cristalizada é muito inferior, permitindo a recuperação do NaCl com elevado grau de pureza ($>90\%$).

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na presente pesquisa avaliou-se o comportamento do sistema ternário NaCl- Na₂SO₄-H₂O em cristalização evaporativa, simultânea e em batelada. Foram investigadas duas rotas de operação, denominadas “Rota do NaCl” e “Rota do Na₂SO₄”, relativas ao sal saturado na solução inicial. Foram avaliados os seguintes parâmetros e sua influência sobre as características do produto particulado: taxa de evaporação, adição de sementes, sua carga e tamanho. O produto foi caracterizado quanto à sua morfologia, composição, distribuição de tamanhos e potencial segregação das espécies. O objetivo era obter partículas segregadas, isto é, constituídas por componentes puros.

O crescimento epitaxial e a nucleação secundária foram os maiores obstáculos para a segregação. Observou-se crescimento epitaxial de NaCl na superfície de cristais de Na₂SO₄, mas não o contrário. O crescimento epitaxial é induzido por nucleação heterogênea e é diretamente proporcional à disponibilidade de superfície. Além dos cristais formados por epitaxia, também há cristais formados por nucleação primária em solução, indicada pela presença de cristais isolados e aglomerados puros de cada composto.

A nucleação secundária também dificulta a separação das espécies e foi mais pronunciada em ensaios na presença de sementes maiores e grande tempo de operação. Contribui para o alargamento das DTP's e contaminação das menores faixas de tamanhos com fragmentos dos cristais maiores, que não são necessariamente de mesma composição.

Em ensaios sem semeadura e diferentes taxas de evaporação, observou-se que o aumento da taxa de evaporação e consequente aumento da supersaturação favorecem fenômenos de nucleação e aglomeração, diminuindo o tamanho médio da amostra final. Entretanto, não promoveu grandes alterações na tendência da distribuição de tamanho de partículas do produto, apresentando os mesmos picos característicos. Quando comparados com os ensaios em branco, realizados com soluções saturadas puras de ambos os sais, observa-se que o NaCl em solução diminuiu o crescimento e aglomeração de Na₂SO₄ e a presença do Na₂SO₄, permitiu a formação de novas partículas aglomeradas mistas, com um centro de Na₂SO₄ e envolta por cristais de NaCl.

Em todos os casos analisados são observados aglomerados, monocomponentes ou mistos. Nos aglomerados de NaCl é muito comum observar a presença de cristais de

Na_2SO_4 parcialmente ou totalmente engolfados por cristais de NaCl . A microscopia eletrônica de varredura revelou pequenos cristais de NaCl nas superfícies de cristais de Na_2SO_4 não visualizados por microscopia óptica.

Comparando as rotas propostas, a realizada com solução inicial saturada em Na_2SO_4 e utilizando sementes grandes de Na_2SO_4 ($790\mu\text{m}$) foi a que apresentou maior potencial para segregação das espécies nas diferentes faixas de tamanho. A distribuição do produto obtido caracteriza-se como bimodal com um pico de maiores tamanhos ricos em Na_2SO_4 e os tamanhos menores, em NaCl , mas com menor pureza por efeito da nucleação secundária e formação de cristais mistos.

Os resultados obtidos nessa pesquisa sinalizam que em cristalização simultânea os fenômenos elementares de cristalização podem ser controlados para obtenção de particulados com características desejáveis. Esse controle permite a separação do material à jusante do cristalizador e produz partículas adequadas para descarte ou ainda, para reutilização como produto, agregando valor ao produto. Entretanto, é importante ressaltar que efluentes reais possuem composição complexa e variável. Nesse contexto, a continuidade dos estudos e acúmulo de conhecimento para diversos sistemas é necessário para que um processo industrial viável seja desenvolvido. Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Utilização de diferentes tipos de processos de cristalização para o mesmo sistema cristalizador de leito fluidizado e cristalização assistida por destilação por membranas e verificar seu potencial tecnológico e produto obtido;
- Utilização de processo evaporativo contínuo, permitindo manter a supersaturação constante e qualidade mais uniforme do produto;
- Aprofundamento em crescimento epitaxial para outros sistemas e variáveis envolvidas no processo;
- Aplicação das estratégias desenvolvidas nos estudos de cristalização simultânea em efluentes reais;

REFERÊNCIAS

- AL-JIBBOURI, S.; ULRICH, J. The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride. **Crystal Research and Technology**, v. 36, n. 12, p. 1365–1375, 2001.
- AMIRTHALINGAM, V.; KARKHANAVALA, M. D.; RAO, U. R. K. Topotaxial phase change in Na_2SO_4 . **Acta Crystallographica Section A**, v. 33, n. 3, p. 522–522, 1 maio 1977.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª ed. Bookman, 2012.
- BECHELENI, E. M. DE A. **Recuperação da água de concentrado salino de eletrodialise reversa por cristalização visando seu reuso na indústria**. 166p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- BHARMORIA, P.; GEHLOT, P. S.; GUPTA, H.; KUMAR, A.. Temperature-Dependent Solubility Transition of Na_2SO_4 in Water and the Effect of NaCl Therein: Solution Structures and Salt Water Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 44, p. 12734–12742, 6 nov. 2014.
- CHERNOV, A. A. Nucleation and Epitaxy. In: p. 48–103.
- CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2018.
- CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. In: **Zeolites and Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 1–55.
- DAVEY, R.; GARSIDE, J. **From molecules to crystallizers. An introduction to crystallization**. New York: Oxford University Press, 2001. v. 34
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1ª ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DENECKER, M. F. C.; HEBERT, R. L.; WASSERMANN, J.; DOSSEH, G.; MENENDEZ, B.; BOURGES, A. Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 12, p. 5089–5099, 7 dez. 2014.
- DESARNAUD, J.; DERLUYN, H.; CARMELIET, J.; BONN, D.; SHAHIDZADEH, N. Hopper Growth of Salt Crystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 11, p. 2961–2966, 7 jun. 2018.
- DISTLER, G. I. Epitaxy as a matrix replicating process. **Thin Solid Films**, v. 32, n. 1, p. 157–162, 1976.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95–105, mar. 2011.

DOEHNE, E. Salt weathering: a selective review. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 205, n. 1, p. 51–64, 2002.

FAKHURU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 30 out. 2009.

FENG, G.; XU, X.; HE, N.; LI, H.; HUANG, K. Testing research of energy storage system during $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ phase change. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. sup5, p. S5-972-S5-977, 30 maio 2015.

FERNÁNDEZ-TORRES, M. J.; RANDALL, D. G.; MELAMU, R.; VON BLOTTNITZ, H. A. A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallisation and evaporative crystallisation for the treatment of saline wastewater. **Desalination**, v. 306, p. 17–23, nov. 2012.

GENKINGER, S.; PUTNIS, A. Crystallisation of sodium sulfate: Supersaturation and metastable phases. **Environmental Geology**, v. 52, n. 2, p. 295–303, 2007.

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

GOURDON, M.; VAMILING, L.; ANDERSSON, U.; OLAUSSON, L. Crystallization in a pilot evaporator: Aqueous solutions of Na_2CO_3 and Na_2SO_4 . **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2401–2409, 2010.

GRIPP, V. S. **Análise ambiental, energética e econômica de arranjo processual para reuso de água em refinaria de petróleo**. 163p. Universidade de São Paulo, 2014.

HARTLEY, H.; JONES, B. M.; HUTCHINSON, G. A. LXXV.—The spontaneous crystallisation of sodium sulphate solutions. **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 93, p. 825–833, 1908.

HASH, J.; OKORAFOR, O. C. Crystal size distribution (CSD) of batch salting-out crystallization process for sodium sulfate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 4, p. 622–632, abr. 2008.

JOTANOVIC, M.; MICIC, V. Modeling of multistage salt crystallization from the NaCl - Na_2SO_4 - H_2O system. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 11, n. 1, p. 36–43, 2005.

KALBASENKA, A. N.; SPIERINGS, L. C. P.; HUESMAN, A. E.; KRAMER, H. J. M. 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, jun. 2007.

KILIC, Ö.; KILIC, A. M. Recovery of salt co-products during the salt production from brine. **Desalination**, v. 186, n. 1–3, p. 11–19, dez. 2005.

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.

KLAMKIN, M. S. Elementary approximations to the area of n-dimensional ellipsoids. **The American Mathematical Monthly**, v. 78, p. 280–283, 1971.

KLUG, D. L.; PIGFORD, R. L. The probability distribution of growth rates of anhydrous sodium sulfate crystals. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 11, p. 1718–1725, nov. 1989.

KONIORCZYK, M.; KONCA, P. Experimental and numerical investigation of sodium sulphate crystallization in porous materials. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 49, n. 3, p. 437–449, 2013.

KOSSEL, W. Zur Energetik von Oberflächenvorgängen. **Annalen der Physik**, v. 413, n. 5, p. 457–480, 1934.

KUBOTA, N. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 36, n. 8–10, p. 749–769, 2001.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 1ª ed. Blucher, 1999.

LEWIS, A. E.; NATHOO, J.; THOMSEN, K; KRAMER, H. J.; WITKAMP, G. J.; REDDY, S. T.; RANDALL, D. G. Design of a Eutectic Freeze Crystallization process for multicomponent waste water stream. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 9, p. 1290–1296, 2010.

LEWIS, A. E.; SECKLER, M. M.; KRAMER, H.; VAN ROSMALEN, G. **Industrial crystallization: Fundamentals and applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.

LIVERSIDGE, A. XX. On supersaturated saline solutions. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 20, n. 130–138, p. 497–507, jan. 1872.

LU, H.; WANG, J.; WANG, T.; WANG, N.; BAO, Y. Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. **Chemosphere**, v. 173, p. 474–484, 2017.

MACHADO, F. B.; NARDY, A. J. R. **Mineralogia óptica**. 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2016.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino De Petróleo**. 216p. UFRJ, 2001.

MARKOV, I. V. **Crystal Growth for Beginners**. WORLD SCIENTIFIC, 2003.

MARLIACY, P.; SOLIMANDO, R; BOUROUKBA, M.; SCHUFFENECKER, L. Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in H₂O–NaCl–

Na₂SO₄: application to Na₂SO₄·10H₂O-based latent heat storage materials. **Thermochimica Acta**, v. 344, n. 1–2, p. 85–94, jan. 2000.

MERSMANN, A.; KIND, M. Chemical engineering aspects of precipitation from solution. **Chemical Engineering & Technology - CET**, v. 11, n. 1, p. 264–276, 1988.

Mindat.org - Halite. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-1804.html>>. Acesso em: 22 nov. 2020.

Mindat.org - Thenardite. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-3935.html>>. Acesso em: 22 nov. 2020.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. 2^a ed. Blucher, 2007.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4^a ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2001.

MULLIN, J. W. Crystallization and Precipitation. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. Butterworth-Heinemann, 1952.

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

O'BRIEN, T. F.; BOMMARAJU, T. V.; HINE, F. **Handbook of Chlor-Alkali Technology (Volume I: Fundamentals)**. New York: Springer Science & Business Media, 2007.

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. **Geodimida a Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 2429–2443, dez. 1987.

PASHLEY, D. W. Epitaxy growth mechanisms. **Materials Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 2–8, 1999.

PENHA, F. M. **Comportamento do sistema NaCl- KCl- H₂O em cristalização simultânea**. 234p. Universidade de São Paulo, 2018.

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, 7 mar. 2018.

PENHA, F. M.; ZAGO, G. P.; SECKLER, M. M. Strategies to control product characteristics in simultaneous crystallization of NaCl and KCl from aqueous solution: seeding with NaCl and KCl. **CrystEngComm**, p. 7590–7600, 2020.

PEREIRA, R. N. **Caracterização no estado sólido: hidratos de levofloxacino**. 148p. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

PITZER, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268–277, jan. 1973.

QUIST-JENSEN, C. A.; MECEDONIO, F.; DRIOLI, E. Reclamation of sodium sulfate from industrial wastewater by using membrane distillation and membrane crystallization. **Desalination**, v. 401, p. 112–119, 2017.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. DE A. **Tratamento de água - Tecnologia atualizada**. 12ª ed. São Paulo: Blucher, 1991.

ROBERT J. FLATT. Salt damage in porous materials : how high supersaturations are generated. **Journal of Crystal Growth**, v. 242, p. 435–454, 2002.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; DOEHNE, E.; SEBASTIAN, E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1527–1534, out. 2000.

RONQUIM, F. M.; COTRIM, M. E. B.; GUILHEN, S. N.; BERNARDO, A.; SECKLER, M. M. Improved barium removal and supersaturation depletion in wastewater by precipitation with excess sulfate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, n. March, p. 265–276, 2018.

SAIDOV, T. A.; PEL, L.; VAN DER HEIJDEN, G. H. A. Crystallization of sodium sulfate in porous media by drying at a constant temperature. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 83, p. 621–628, 2015.

SAIDOV, T. A.; SHAHIDZADEH, N.; PEL, L. Crystallization of sodium sulfate on hydrophilic/hydrophobic surfaces during drying: An NMR study. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 102, n. 2, p. 28003, 1 abr. 2013.

SCHROEDER, W. C.; GABRIEL, A.; PARTRIDGE, E. P. Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures of 150 to 350°. I. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Chloride 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 9, p. 1539–1546, set. 1935.

SHAHIDZADEH-BONN, N.; DESARNAUD, J.; BERTRAND, F. CHATEAU, X.; BONN, D. Damage in porous media due to salt crystallization. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 81, n. 6, p. 1–6, 2010.

SHI, B.; FREDERICK, W. J.; ROUSSEAU, R. W. Nucleation, Growth, and Composition of Crystals Obtained from Solutions of Na_2CO_3 and Na_2SO_4 . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 25, p. 6343–6347, 2003.

SILVA, R. G. L. **Estudo dos Mecanismos de Formação e de Inibição da Incrustação por Sulfato de Cálcio em Processos de Nanofiltração**. PUC-Rio, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. Cengage Learning, 2005.

SPARENBERG, M. C.; RUIZ SALMÓN, I.; LUIS, P. Economic evaluation of salt recovery from wastewater via membrane distillation-crystallization. **Separation and Purification Technology**, v. 235, n. April 2019, p. 116075, 2020.

STEIGER, M.; ASMUSSEN, S. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and the generation of stress. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 17, p. 4291–4306, set. 2008.

STRATHMANN, H. **Ion-Exchange Membrane Separation Processes**. Elsevier Science, 2004. v. 9

SUNAGAWA, I. Growth and Morphology of Crystals. **Phase Transitions**, v. 14, n. 1–3, p. 69–79, 1999.

SUNAGAWA, I. **Growth, Morphology and Perfection**. 1^a ed. Cambridge University Press, 2005.

TAKIYAMA, H.; YAMAMOTO, K.; UCHIDA, H.; MATSUOKA, M. 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.

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, 5 jul. 2016.

ULSON DE SOUZA, A. A.; FORGIARINI, E.; BRANDÃO, H. L.; XAVIER, M. F.; PESSOA, F. L. P. GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 3, p. 149–154, jan. 2009.

URWIN, S. J.; LEVILAIN, G.; MARZIANO, I; MERRITT, J. M.; HOUSON, I.; TER HORST, J. H. A. A Structured Approach to Cope with Impurities during Industrial Crystallization Development. **Organic Process Research and Development**, v. 24, n. 8, p. 1443–1456, 2020.

VEKILOV, P. G. What Determines the Rate of Growth of Crystals from Solution? **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 12, p. 2796–2810, dez. 2007.

VERMA, A.; JOHNSON, K. E.; SHERMAN, E. O. Thermal energy storage in inorganic salts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 54, n. 4, p. 285–289, ago. 1976.

VOGUEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5^a ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WELLS, R. C. Sodium sulphate: Its sources and uses. **USGS Bulletin 717**, v. 717, n. 717, p. 47, 1923.

ZAGO, G. P. **Estudo da co-cristalização em sistema ternário $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ para dessalinização de água**. 108p. Universidade de São Paulo, 2017.

ZAGO, G. P.; PENHA, F. M.; SECKLER, M. M. Product characteristics in simultaneous crystallization of NaCl and CaSO₄ from aqueous solution under different evaporation rates. **Desalination**, v. 457, n. February, p. 85–95, 2019.

ZENG, G.; LI, H.; HUANG, S.; WANG, X.; CHEN, J. Determination of metastable zone width and the primary nucleation kinetics of sodium sulfate. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 49, n. 6, p. 869–876, 5 nov. 2015.

ZHANG, S.-B.; YUAN, J. J.; MOHAMEED, H. A.; ULRICH, J. The Effect of Different Inorganic Salts on the Growth Rate of NaCl Crystallized from Sea Water. **Crystal Research and Technology**, v. 31, n. 1, p. 19–25, 1996.

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO IMAGEJ®

Instruções para medição de cristais no software IMAGEJ®:

1- Abrir aplicativo IMAGEJ® e no menu principal FILE-OPEN selecionar imagem necessária para medida.

Fonte: A autora (2021)

2- Com a imagem aberta, selecionar no menu o botão “Straight.”

Fonte: A autora (2021)

3- Marcar a medida correspondente à escala da imagem (fornecida pelo microscópio óptico).

Fonte: A autora (2021)

4- No menu principal, selecionar Analyze - Set Scale.

Fonte: A autora (2021)

5- Na caixa de diálogo aberta, preencher com o valor correspondente da escala medida e a unidade de medida (500 μ m).

Fonte: A autora (2021)

6- Com a escala registrada, são realizadas as medidas a de comprimento e diâmetro dos cristais isolados (b e c)

Fonte: A autora (2021)

7- A cada medida realizada, é necessário selecionar no menu principal Analyze-Measure ou utilizar o atalho Ctrl+M no teclado. Uma tabela é aberta com as medidas obtidas (Length) e o arquivo pode ser salvo em File-Save as.

Fonte: A autora (2021)