

Cristalización desde soluciones*

Cynthia Carvajal** y Horacio Correa**

RESUMEN: El presente trabajo se ha desarrollado en dos secciones, cada una con objetivos propios y diferenciados. En la primera parte se muestran los principios básicos de la cristalización desde soluciones y está orientada a la interpretación y correlación de datos experimentales sobre la cinética del proceso y su posible aplicación a problemas industriales.

La segunda parte está dedicada a analizar un método experimental para determinar cinéticas de cristalización. El procedimiento propuesto, sencillo y de bajo costo, permite estudiar el efecto de las variables más importantes, tales como grado de sobresaturación, tiempo de residencia, temperatura, velocidad de agitación, etc., en un proceso de cristalización realizado en un equipo de tipo continuo, agitado.

CRYSTALLIZATION FROM SOLUTIONS

SUMMARY: This research has been developed in two sections, each with its own objectives. The first part shows the basic principles of crystallization from solutions and it is directed to interpretation and correlation of experimental data on process kinetics and its possible use in industrial situations.

The second part is directed to develop and experimental technique in order to study crystallization kinetics. The proposed technique is simple and low in cost, it allows the visualization of the most important variable effects, such as supersaturation grade, residence time, temperature, stirring velocity in a crystallization process carried out in a continuous stirred equipment.

PARTE I: PRINCIPIOS TEORICOS

INTRODUCCION

La cristalización desde soluciones es un proceso de gran aplicación industrial en la separación de mezclas, en la preparación de materiales de alta pureza, en la concentración de soluciones o suspensiones, en la producción de alimentos concentrados, etc. Particularmente en Chile, existen diversas industrias cuyo éxito económico depende en gran medida del proceso de cristalización, como es el caso del salitre, nitrato de amonio, sales de litio, bórax, azúcar y otras.

No obstante la importancia que la cristalización posee en el campo industrial y de investigación, no se ha escrito sobre el tema tanto como sobre destilación, extracción o lixiviación. En los textos de Operaciones Unitarias se menciona superficialmente y la información existente en otras fuentes está muy dispersa y de difícil acceso.

Como una manera de contribuir al conocimiento de los principios de cristalización y su incorporación al currículum del ingeniero químico, el objetivo de este trabajo es mostrar los aspectos básicos del proceso, para así posibilitar la interpretación y correlación de datos experimentales relacionados con la cinética de cristalización y la aplicación a situaciones prácticas.

La cristalización industrial, definida como la producción de cristales con un rendimiento, pureza y distribución de tamaños especificada, es un proceso en extremo complejo. Ello se explica por su carácter difusional, acompañado de transferencia de calor y momentum, que opera con sistemas heterogéneos, formado por partículas que varían de tamaño, pasando por estados metaestables e inestables y que es muy afectado por la presencia de impurezas. Son así muchos los factores que influyen en el proceso: grado de sobresaturación, composición de la solución, temperatura, agitación, calidad y cantidad de impurezas, efectos físicos (vibraciones, golpes, etc.). Esto explica que la cristalización sea considerada como un arte más que una ciencia (Mullin, 1961).

La formación de una fase cristalina puede considerarse que ocurre en tres etapas. En la primera se debe alcanzar un

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en marzo de 1986.

** Depto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (USACH).

cierto grado de sobresaturación o sobrenfriamiento. Durante la segunda etapa se empiezan a formar los cristales, proceso conocido como nucleación. La tercera etapa es de crecimiento de los cristales formados. Estas etapas pueden suceder simultáneamente en diferentes zonas del cristizador, influyendo la sobresaturación en la nucleación y crecimiento de cristales.

1.1. Saturación y sobresaturación

Cuando se agregan cristales a una solución insaturada, ellos se disuelven hasta alcanzar la saturación. En ese punto, la cantidad de soluto disuelto permanece constante y se establece un equilibrio entre la fase sólida y líquida, el cual depende de la naturaleza del sistema y de la temperatura (Fig. 1.1.).

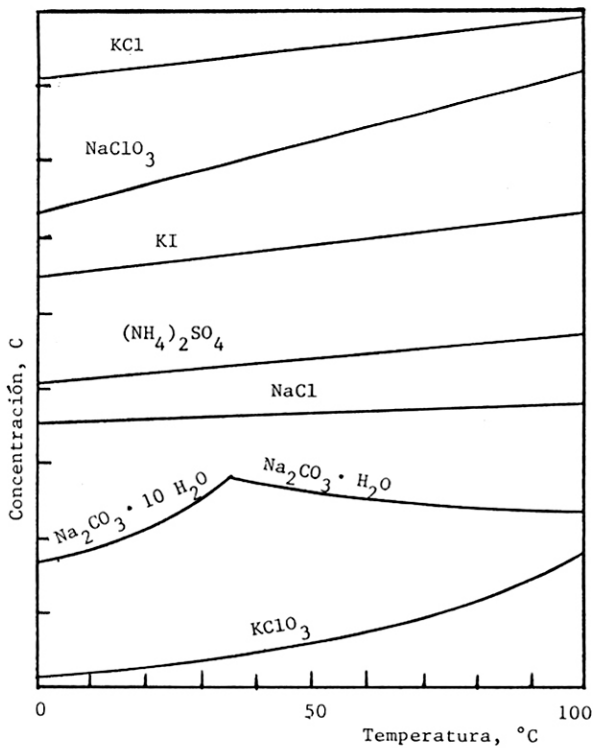


Figura 1.1. Curvas de solubilidad de varias sales en agua.

La forma y pendiente de las curvas de solubilidad es clave en la elección del proceso de cristalización a usar. Por ejemplo, para el NaCl no convendría remover cristales por enfriamiento sino por evaporación, dado que su solubilidad varía poco con la temperatura. Además, conocidos los datos de solubilidad, con ayuda de los balances de materia y energía es posible determinar el máximo rendimiento y la pureza del producto.

Bajo ciertas condiciones de operación, la cantidad de soluto disuelto puede exceder la concentración de equilibrio para producir una solución sobresaturada. Si ella continúa aumentando, el sistema buscará el equilibrio, liberando el exceso disuelto para volver a la concentración de saturación.

Las soluciones insaturadas y saturadas son estables, a diferencia de las sobresaturadas que en general son inestables dependiendo del grado de desviación respecto a la saturación. La transición desde el estado inestable al de equilibrio, muestra que la preparación de una solución sobresaturada es la primera etapa en un proceso de cristalización.

El grado de sobresaturación puede definirse en valor absoluto o relativo. A temperatura constante (Khamskii, 1969),

$$\Delta C = C - C^* \quad (1.1-1)$$

$$s = C/C^* \quad (1.1-2)$$

donde C es la concentración de sobresaturación y C* la de equilibrio. La sobresaturación varía enormemente de un sistema a otro; así para soluciones de azúcar se pueden alcanzar valores de s hasta 2, en cambio para soluciones de NaCl es levemente superior a 1.

Cuando la concentración es constante, la desviación desde el equilibrio se expresa en términos del grado de sobrenfriamiento:

$$\Delta t = t - t^* \quad (1.1-3)$$

$$r = t/t^* \quad (1.1-4)$$

siendo t la temperatura de la solución sobresaturada y t* de la solución saturada.

Existen diferentes métodos para preparar una solución sobresaturada:

- Por enfriamiento de una solución saturada cuando la solubilidad de la sustancia disminuye notoriamente con descenso de la temperatura.
- Por evaporación de solvente a temperatura constante. En la práctica se emplea una combinación de enfriamiento y evaporación (Fig. 1.2.).

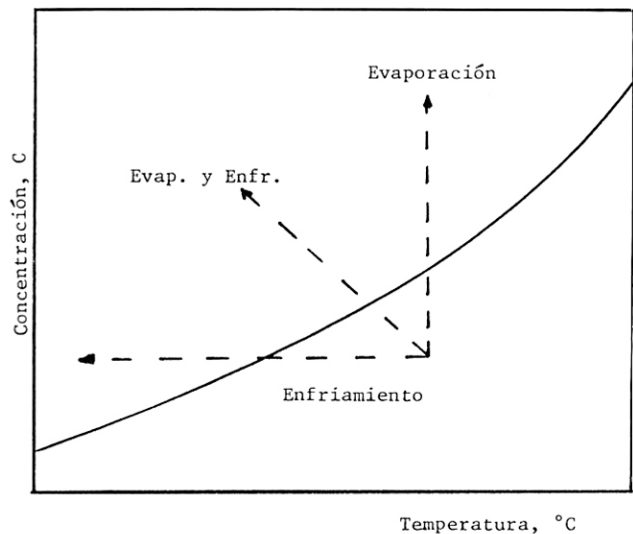


Figura 1.2. Procesos de sobresaturación y sobrenfriamiento.

- c) Por reacción química para formar un nuevo compuesto que sea menos soluble que el original.
- d) Por adición de una sustancia que reduzca la solubilidad del soluto. Tal sustancia puede ser otro solvente que se mezcle con el solvente primario o algún compuesto soluble en la solución ("salting out").

La habilidad de las sustancias a formar soluciones sobresaturadas se expresa mediante el máximo grado de sobresaturación, límite sobre el cual comienza la cristalización espontánea. Este límite depende de varios factores: naturaleza del solvente y del soluto, temperatura, velocidad de enfriamiento o evaporación, grado de agitación, presencia de impurezas, etc. Según Miers (1927), para condiciones especificadas de estos factores se pueden construir curvas de sobresaturación.

En la Figura 1.3, la curva inferior es la de equilibrio; a la derecha de ella se tiene una zona estable de soluciones no saturadas. La curva superior corresponde a la máxima sobresaturación; a su izquierda existe una zona inestable o lábil donde es probable la formación de cristales o nucleación espontánea. Entre ambas curvas se tiene una zona metaestable donde es poco probable la cristalización espontánea, aunque puede haber crecimiento de cristales por siembra de ellos. Mientras menor sea el grado de sobresaturación más tiempo se requiere para que comience la deposición de cristales.

Investigadores posteriores a Miers encontraron que en realidad no existe una curva de sobresaturación sino una banda. Así, la zona metaestable sería hipotética para sistemas industriales, aunque el concepto es muy útil en consideraciones de diseño.

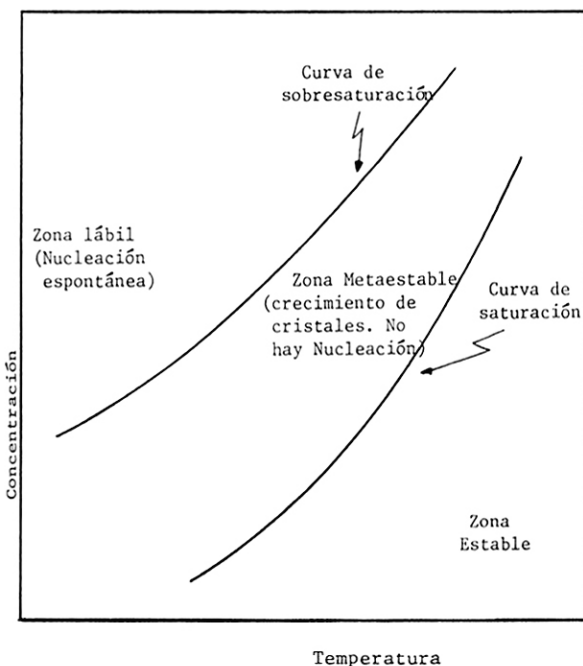


Figura 1.3. Diagrama de Miers. Curvas de saturación y sobresaturación.

1.2. Nucleación de cristales

La formación de cristales en una solución obedece a los mismos principios que gobiernan la aparición de una nueva fase. Ello ocurre cuando un sistema está suficientemente desviado del equilibrio (sobresaturación), tendiendo a él cuando se forma la otra fase.

Nucleación o formación de cristales puede producirse espontáneamente (nucleación homogénea) o inducida por siembra de cristales de la misma sustancia o por partículas extrañas (nucleación heterogénea).

Nucleación homogénea (Khamskii, 1969)

La formación espontánea de núcleos, en ausencia de la interfase sólido-líquido de partículas extrañas o del mismo soluto, es probable a altas sobresaturaciones, en la región lábil del diagrama de Miers.

Según la teoría de Gibbs-Thomson, en una solución sobresaturada se van agregando moléculas o iones para constituir pequeños cristales o embriones que aumentan de tamaño. Aquellos que exceden cierto valor crítico originan núcleos capaces de seguir creciendo como cristales, en cambio los otros se redisolverán por ser inestables. En la formación de un núcleo, el movimiento de las moléculas se restringe (condensación) y se libera cierta cantidad de energía ($\Delta G_v < 0$). De acuerdo a la mencionada teoría, suponiendo partículas esféricas de radio r ,

$$\Delta G_v = \frac{4 \pi r^3 RT}{3 v} \ln s \quad (1.2-1)$$

siendo T la temperatura, s la sobresaturación, v el volumen molar de la solución y R la constante universal de los gases.

Por otro lado, para crear la superficie sólido-líquido se consume energía ($\Delta G_s > 0$) dada por:

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \sigma \quad (1.2-2)$$

en que σ es la tensión superficial.

El cambio total de energía libre del sistema

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (1.2-3)$$

crecerá al aumentar r , pasando por un máximo para un tamaño crítico r_c y luego disminuirá al seguir creciendo r . Puesto que ΔG debe disminuir para que se produzca la nucleación, r_c representa el tamaño mínimo de estabilidad. Si r es menor que r_c la partícula se redisuelve y si es mayor seguirá creciendo (Fig. 1.4).

ΔG presenta un máximo, en que $d\Delta G/dr = 0$, de donde

$$r_c = \frac{2 v \sigma}{RT \ln s} \quad (1.2-4)$$

$$y \Delta G_{\max} = \frac{16 \pi \sigma^3 v^2}{3(RT \ln s)^2} \quad (1.2-5)$$

De estas expresiones se observa que r_c y ΔG_{\max} decrecen con aumentos de la sobresaturación y la nucleación se hace más fácil.

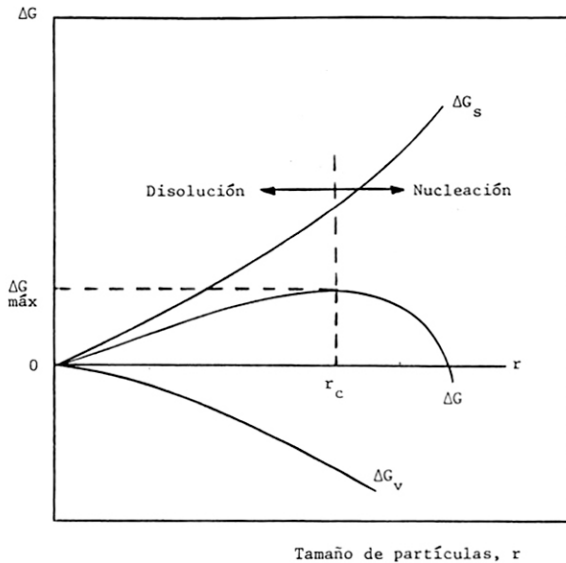


Figura 1.4. Dependencia del cambio de energía libre de nucleación con el tamaño del núcleo.

La velocidad de nucleación, B , definida como el número de núcleos formados por unidad de tiempo y de volumen de solución (libre de sólido) puede expresarse, según Volmer, como una ecuación del tipo Arrhenius:

$$B = \frac{1}{V_s} \frac{dN}{dt} = B_0 \exp(-\Delta G_{\text{máx}}/RT) \quad (1.2-6)$$

siendo B_0 un parámetro propio del sistema; al reemplazar el $\Delta G_{\text{máx}}$ (ec. 1.2-5) se ve que la velocidad de nucleación aumenta fuertemente con la sobresaturación y la temperatura, disminuyendo con incrementos de σ .

El modelo analizado presenta bastantes limitaciones (Mullin, 1972), sin embargo ha sido de gran utilidad, especialmente si la cristalización sucede en condiciones próximas al equilibrio. Varios autores (Randolph y Larson, 1971) han asegurado que el término exponencial de B puede representarse en términos del grado de sobresaturación:

$$B = k_n' \Delta C^n \quad (1.2-7)$$

en que k_n' y n dependen del sistema.

Nucleación heterogénea

En la mayoría de los casos prácticos, la nucleación homogénea es imposible, siendo la nucleación heterogénea la de primera importancia. Ella requiere de un nivel de sobresaturación muy inferior al necesario para el proceso espontáneo; además precisa de un cierto grado de agitación.

Los modelos teóricos propuestos para esta forma de nucleación presentan las mismas limitaciones que los modelos para la nucleación homogénea (Turnbull y Fisher, 1965). Por tal razón, en la práctica, se utilizan relaciones

semiempíricas (Miers, 1906), conocidas como los "modelos ingenieriles", de la forma

$$B = k_n \Delta C^b \quad (1.2-8)$$

k_n es una constante cinética dependiente de la temperatura, agitación y presencia de impurezas; b es el orden cinético de la nucleación y se considera independiente de T .

1.3. Crecimiento de cristales (Mullin, 1972)

Tan pronto se han formado los núcleos estables, estos empiezan a crecer hasta formar cristales cuyo tamaño final dependerá de las velocidades relativas de nucleación y crecimiento.

Muchas teorías se han propuesto para explicar el mecanismo de crecimiento, siendo la difusional la de mayor acogida entre los ingenieros, aunque no la más exacta. Ella supone en una primera etapa la difusión del soluto a través de la solución hacia la superficie del cristal:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad (1.3-1)$$

donde m es la masa de sólido depositado en el tiempo t ; A el área del cristal; k_d el coeficiente difusional; C la concentración de sobresaturación, y C_i la de la interfase cristal-solución.

La segunda etapa supone que el soluto, al alcanzar la superficie, sufre una reacción para ser adsorbido en la red cristalina cuya velocidad es

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*) \quad (1.3-2)$$

k_r es la constante cinética y C^* la concentración de equilibrio. En este caso se ha supuesto una reacción de primer orden. En la Figura 1.5 se muestra un esquema del modelo difusional.

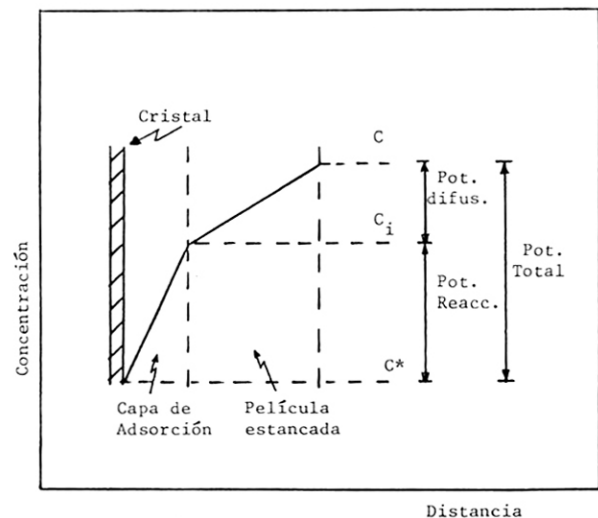


Figura 1.5. Representación del mecanismo de crecimiento de cristales mediante el modelo difusional.

Dado que es difícil medir C_i se prefiere considerar el potencial total,

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C^*) \quad (1.3-3)$$

donde K_G es el coeficiente global definido como

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (1.3-4)$$

Como el paso reactivo en general no es función lineal del potencial de concentración, se prefiere usar la expresión.

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C^*)^a \quad (1.3-5)$$

en que "a" es el orden de la cinética de crecimiento.

El proceso de crecimiento parece ser más complejo que una sucesión de dos etapas (Mullin, 1972). Sin embargo, por su simplicidad, el modelo descrito sigue siendo usado por los ingenieros con algunas transformaciones. Para ello se expresan la masa y el área del cristal como

$$m = k_v \rho_c L^3 \quad y \quad A = k_A L^2 \quad (1.3-6)$$

donde k_v y k_A son factores de forma; ρ_c la densidad del cristal, y L una dimensión que caracterice el tamaño del cristal. Generalmente se encuentra entre un mínimo y un máximo dado por análisis de tamizado, clasificando los cristales según las aberturas de los tamices entre los cuales quedan retenidos. Entonces, la ec. (1.3-5) toma la forma

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g \Delta C^a \quad (1.3-7)$$

siendo G la velocidad de crecimiento lineal; k_g un coeficiente que depende de la temperatura, agitación, impurezas y en algunos casos del tamaño del cristal; "a" varía con la naturaleza del sistema y es independiente de T . Así, es posible escribir G como (Sherwin, 1967):

$$G = G_c (C) \varnothing (L) \quad (1.3-8)$$

$G_c = K \Delta C^a$ es una función exclusiva de la concentración, y

$\varnothing(L) = kg/K$ depende del tamaño del cristal, de la geometría del sistema y de sus condiciones fluidodinámicas.

Adicionalmente, para una gran variedad de sustancias en soluciones acuosas, G es independiente del tamaño del cristal, luego

$$dG/dL = 0 \quad y \quad \varnothing(L) = 1$$

Este hecho, conocido como Ley ΔL de Mc Cabe, supone además que:

- Todos los cristales tienen la misma forma.
- Sobresaturación constante.
- No se forman nuevas partículas; sólo se considera el

crecimiento de cristales sembrados cuyo número se mantiene.

- No hay clasificación interna ni externa de tamaño de cristales.
- Velocidad de agitación constante.

Esta ley simplifica el análisis matemático de la cristalización y permite determinar la distribución de tamaño de cristales (DTC) con facilidad. Por ello se usa, incluso, en aquellos sistemas que presentan desviaciones de dicha ley. Es lo que ocurre en sistemas con agitación deficiente donde se establecen gradientes de temperatura y sobresaturación; además se produce clasificación interna: los cristales más grandes se van al fondo, aumentando la probabilidad de ser removidos, y los cristales pequeños son retenidos más tiempo.

1.4. Distribución de tamaño de cristales

Durante la cristalización desde una solución se va creando un conjunto discreto de partículas de diversas formas, edades y tamaños, siendo esta última variable la utilizada para caracterizar el sistema. De allí que se hable de la "distribución de tamaño de cristales" (DTC) del conjunto. Ella depende directamente de las velocidades de nucleación, crecimiento y desaparición de cristales. Por lo tanto, conocida la cinética de cristalización, se puede predecir la DTC del sistema. A la inversa, el análisis de una DTC, determinada experimentalmente en un cristizador continuo, permite conocer la cinética de él.

La DTC tiene gran importancia en el diseño y operación de procesos de cristalización (forma y apariencia de los cristales, pureza, escalamiento, estabilidad, etc.). Esta información es factible de obtener gracias a la incorporación del "balance de población" (Randolph y Larson, 1962) a los balances tradicionales de masa y energía.

El balance de población o enumeración de partículas de un tamaño dado se basa en el principio que el número discreto de partículas en cualquier sistema disperso debe conservarse, considerando todas las partículas que se estén formando, creciendo, acumulando y desapareciendo.

Considerando un sistema formado por partículas que tengan una forma única para todos los tamaños, es posible elegir una dimensión cualquiera de la partícula para caracterizar su tamaño. En trabajos de ingeniería es conveniente utilizar como parámetro de medida la abertura de la malla del tamiz a través del cual pasan las partículas (L_1) y del tamiz en que quedan retenidas (L_2).

Antes de plantear el balance de población es necesario definir una variable continua que represente la distribución discreta de tamaños. Tal función de distribución de tamaño de partículas, conocida como densidad de población, es el número de cristales en un intervalo de tamaños dado, por unidad de volumen de suspensión y de longitud:

$$f = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (1.4-1)$$

Puesto que N , el número acumulativo de cristales desde tamaño cero a L , depende de L ,

$$N = \int_0^L f \, dL \quad (1.4-2)$$

entonces también f será función de la misma variable. Así, f

$$f(L) = \frac{N^\circ \text{ de partículas con tamaños entre } L_1 \text{ y } L_2}{(\text{Volumen de suspensión}) (L_1 - L_2)} \quad (1.4-3)$$

Otro concepto útil para el estudio de los balances de población es el de "cristalizador ideal", de comportamiento semejante al de muchos equipos industriales. Dicho cristalizador, conocido con el nombre de CMSMPR ("continuous mixed suspension mixed product removal") o MSMPR presenta las siguientes características:

- Suspensión bien mezclada por agitación perfecta.
- Alimentación continua que puede tener cristales.
- Remoción de producto bien mezclado, por lo cual sus propiedades son idénticas a las que hay en el cristalizador.
- No hay ruptura o atrición de cristales por choque entre ellos y contra las paredes del equipo y del agitador.
- La cristalización se produce ya sea por evaporación, enfriamiento, reacción química o "salting out".

En la Figura 1.7 se muestra un esquema de un cristalizador MSMPR. Q_0 es el flujo volumétrico de alimentación y Q el de descarga; f_0 es la función DTC en la alimentación y f corresponde a la descarga (idéntica a la existente en el cristalizador); V es el volumen de suspensión total (cristales + solución):

$$V = V_s + V_c \quad (1.4-4)$$

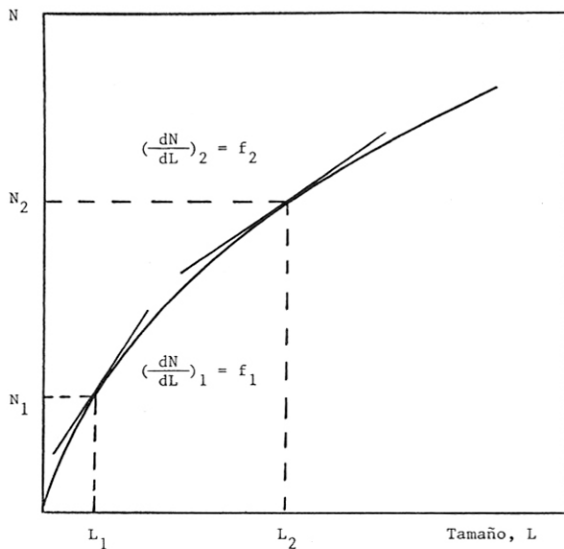


Figura 1.6. Dependencia del número acumulativo de cristales con el tamaño de las partículas.

puede estimarse gráficamente con la tangente a la curva N versus L para un tamaño dado (Figura 1.6).

Una forma diferente de calcular f es considerar el número discreto de partículas con tamaños entre L_1 y L_2 :

en que V_s es el volumen ocupado por la solución y V_c el volumen de los cristales.

Definiendo un factor de forma k_v y un tamaño característico L de la partícula, el volumen de una partícula V_p , es:

$$V_p = k_v L^3 \quad (1.4-5)$$

con $k_v = 4\pi/3$ y $L = r$ para partículas esféricas de radio r y $k_v = 1$ si ellas tienen la forma cúbica de volumen L^3 .

Teniendo presente que $f \, dL$ es el número de cristales con tamaños entre L y $L + dL$ que hay en el cristalizador, por unidad de volumen de suspensión, entonces

$$\frac{V_c}{V} = \frac{V - V_s}{V} = 1 - \epsilon = \int_0^\infty k_v L^3 f \, dL \quad (1.4-6)$$

en que $\epsilon = V_s/V$ es la fracción de solución.

Balance de población

En el balance de población para un cristalizador MSMPR (Sherwin, Shinnan y Katz, 1967) se consideran los siguientes términos:

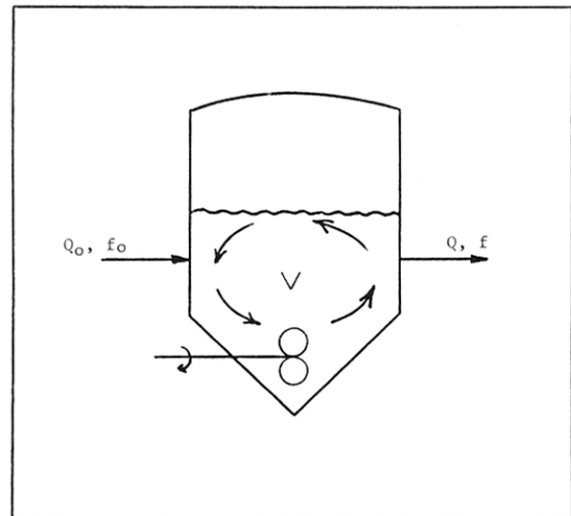


Figura 1.7. Cristalizador continuo MSMPR.

1. $Q_o f_o dL$ y $QfdL$: Número de cristales con tamaños entre L y $L + dL$ que entran y salen del sistema, respectivamente.
2. $(VfG)_L$ y $(VfG)_{L+dL}$: Número de cristales que por crecimiento entran y salen del intervalo L y $L + dL$, respectivamente. En estos términos G se expresa como $G = G_c(C) \phi(L)$.
3. $\epsilon VB \delta(L-L_o)dL$: Número de cristales que nacen en el

- cristalizador de tamaño L_o . B es la velocidad de nucleación por unidad de volumen de solución ϵV , y $\delta(L-L_o)$ es el delta de Dirac que toma el valor cero para todo $L \neq L_o$ e infinito para $L = L_o$.
4. $\partial(Vf dL)/\partial t$: Cambio del número de cristales en el intervalo L y $L + dL$ dentro del cristalizador con respecto al tiempo.

Luego, el balance de población para las partículas con tamaño entre L y $L + dL$ es:

$$\frac{\partial}{\partial t} (VfdL) = Q_o f_o dL - QfdL + (VfG)_L - (VfG)_{L+dL} + \epsilon VB \delta(L-L_o)dL \quad (1.4-7)$$

$$\text{y como } \frac{\partial}{\partial L} (VfG)dL = (VfG)_{L+dL} - (VfG)_L \quad (1.4-8)$$

Se llega finalmente a

$$\frac{\partial}{\partial t} (Vf) + \frac{\partial}{\partial L} (VfG_c \phi) = Q_o f_o - Qf + \epsilon VB \delta(L-L_o) \quad (1.4-9)$$

Balance de masa al soluto

Considerando el soluto disuelto y como cristales que en-

tran, salen y se acumulan en el cristalizador, el balance queda:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{V(\epsilon C + (1-\epsilon)\rho_c)\} = Q_o(\epsilon_o C_o + (1-\epsilon_o)\rho_c) - Q(\epsilon C + (1-\epsilon)\rho_c) \quad (1.4-10)$$

en que ϵC es la masa de soluto disuelto por unidad de volumen de suspensión y C la concentración de soluto disuelto; $(1-\epsilon)\rho_c$ es la masa de cristales de soluto por

unidad de volumen de suspensión, y ρ_c la densidad de los cristales.

Balance de masa al solvente

$$\frac{\partial}{\partial t} (V(1-\bar{v}C)\epsilon) = Q_o(1-\bar{v}C_o)\epsilon_o - Q(1-\bar{v}C)\epsilon \quad (1.4-11)$$

donde \bar{v} es el volumen másico parcial del soluto disuelto; $\bar{v}C$ es la razón volumen de soluto a volumen de solución; $(1-\bar{v}C)$ es la razón volumen de solvente a volumen de solución, y $(1-\bar{v}C)\epsilon$ es la razón volumen de solvente a volumen de suspensión.

En este balance se consideró \bar{v} y la densidad del solvente constante por la condición isotérmica del cristalizador. Si adicionalmente se supone que aproximadamente $\bar{v} = 1/\rho_c$ (Sherwin et al., 1967), entonces al combinar las ecuaciones de balance de soluto y de solvente se llega a

$$\frac{\partial V}{\partial t} = Q_o - Q \quad (1.4-12)$$

y cuando $Q_o = Q$, entonces el volumen de suspensión permanece constante. En tal caso el balance de población toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L} (fG_c \phi) = \epsilon B \delta(L-L_o) + \frac{f_o}{\tau} - \frac{f}{\tau} \quad (1.4-13)$$

donde $\tau = V/Q$ es el tiempo de residencia medio en el cristalizador.

Cuando se dispone de datos experimentales de la función f en términos de L , es posible obtener las velocidades de nucleación y crecimiento por resolución de la ecuación diferencial (1.4-13). Además, tal información permite disponer de otras distribuciones de interés práctico. Por ejemplo, el número acumulativo de cristales hasta el tamaño L :

$$N = \int_0^L f(L)dL \quad (1.4-14)$$

o la masa acumulativa hasta la magnitud L :

$$m = k_v \rho_c \int_0^L fL^3 dL \quad (1.4-15)$$

Para $L \rightarrow \infty$, $m = m_T$ (masa total de cristales), así

$$\frac{m}{m_T} = \frac{\int_0^L fL^3 dL}{\int_0^{\infty} fL^3 dL} \quad (1.4-16)$$

La fracción m/m_T es la distribución acumulativa de masa y se determina por análisis de tamizado. La curva de distribución de masa para cada L se obtiene mediante la diferenciación gráfica de la curva de m/m_T versus L .

PARTE II: METODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR CINÉTICAS DE CRISTALIZACION

INTRODUCCION

La determinación experimental de cinéticas de cristalización presenta varias alternativas de trabajo, pero en todas ellas (Garside y Shah, 1980) queda clara la poca información entregada sobre las condiciones experimentales, la difícil comparación entre autores y los escasos estudios referentes a sistemas de interés para el país. En la mayoría de los casos se entregan resultados parciales, válidos en ciertas condiciones solamente.

El objetivo de este trabajo es plantear un método experimental que permita analizar el efecto de las variables consideradas importantes, a través de experiencias sencillas y de bajo costo, destacando las dificultades experimentales en la obtención de modelos ingenieriles para cinéticas de cristalización.

Principalmente, por su sencillez y bajo costo, el cristizador MSMPR es uno de los más accesibles para realizar estudios experimentales, y es el que se presenta en esta metodología. Es un equipo continuo, de fácil uso, y que permite controlar variables tales como grado de sobresaturación, tiempo de residencia, temperatura y velocidad de agitación.

2.1. Desarrollo experimental

El equipo utilizado (Figura 2.1) es un cristizador de acrílico transparente, cilíndrico, de 15.2 cm de diámetro por 39 cm de alto. Este tanque contiene tres deflectores y un tubo concéntrico de 10 cm de diámetro por 15.2 cm de alto, situado a 6.5 cm sobre el fondo del recipiente, con descarga por rebalces ubicados a 3.250 ml, 4.000 y 5.200 ml. El sistema está provisto de agitación y es similar al cristizador con mezclamiento perfecto propuesto por Randolph y Larson (1971) y utilizado por Song y Douglas (1975), entre otros. El equipo construido para este trabajo, al contar con tres posibilidades de descarga a diferentes

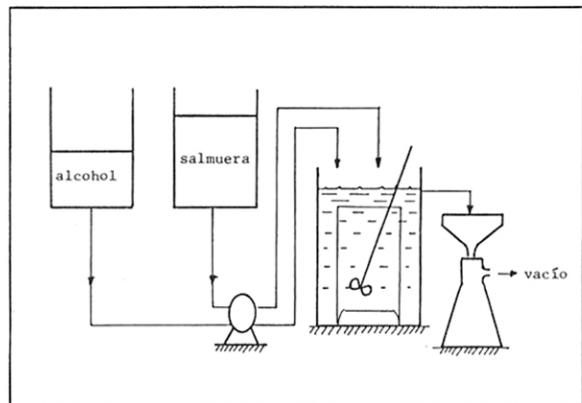


Figura 2.1. Esquema del Equipo experimental.

alturas, permite variar con facilidad el volumen del cristizador y por lo tanto τ , el tiempo de residencia promedio de los cristales en él; al mismo tiempo permite analizar cualitativamente efectos tales como clasificación interna de las partículas. Para alimentar el cristizador se utiliza una bomba peristáltica de cabezal doble, con lo cual se consigue una perfecta regulación de los flujos y la posibilidad de suministrar soluciones con cristales o sin ellos.

La sobresaturación se obtiene por "salting-out", es decir, desplazando el equilibrio por la adición de otro componente. En este caso se ha usado el sistema cloruro de sodio-etanol-agua, aun cuando es importante indicar que los resultados que se presentan corresponden a datos obtenidos usando salmueras preparadas con sal común, las cuales pueden contener pequeñas cantidades de otras sales. Al cambiar la relación entre flujos de salmuera y alcohol se puede analizar el efecto del cambio de gradiente de concentración en las velocidades de nacimiento y crecimiento de cristales.

Se establecen los flujos de salmuera y alcohol en el cristizador, esperando alcanzar el estado estacionario. Se toman muestras en el rebalse de la suspensión, donde se descargan en forma continua cristales y solución. Midiendo

el tiempo de toma de muestra se determina el volumen de suspensión filtrado, los cristales recogidos se lavan con acetona para detener el proceso dinámico y además para prevenir posibles aglomeraciones. Posteriormente, al completar la etapa de secado, las muestras de partículas recolectadas son tamizadas en una serie de Tamices Standard (descrita en la Tabla 2.1) y clasificadas por tamaño, permitiendo el cálculo de la función f de distribución de tamaño de partículas. En la Figura 2.2 se puede apreciar un diagrama de bloques del procedimiento experimental descrito.

Tabla 2.1
CARACTERÍSTICAS DE LA SERIE DE TAMICES
(RETSCH) UTILIZADOS

Malla N°	Abertura, mm	Tamaño medio asignado Σ , cm
16	1.180	—
18	1.000	$109.0 \cdot 10^{-3}$
20	0.850	$92.5 \cdot 10^{-3}$
30	0.600	$72.5 \cdot 10^{-3}$
35	0.500	$55.0 \cdot 10^{-3}$
40	0.425	$46.25 \cdot 10^{-3}$
54	0.355	$39.0 \cdot 10^{-3}$
50	0.300	$32.75 \cdot 10^{-3}$
60	0.250	$27.50 \cdot 10^{-3}$
70	0.212	$23.10 \cdot 10^{-3}$
80	0.180	$19.6 \cdot 10^{-3}$
100	0.150	$16.5 \cdot 10^{-3}$
120	0.125	$13.75 \cdot 10^{-3}$
140	0.106	$11.55 \cdot 10^{-3}$
170	0.090	$9.8 \cdot 10^{-3}$
200	0.075	$8.25 \cdot 10^{-3}$
230	0.063	$6.9 \cdot 10^{-3}$
270	0.053	$5.8 \cdot 10^{-3}$
325	0.045	$4.9 \cdot 10^{-3}$
Fondo	—	$2.25 \cdot 10^{-3}$

2.2. Obtención de funciones de distribución de tamaño de cristales

La forma más sencilla de determinar f es mediante el tamizado de los cristales obtenidos en cada muestra. Al respecto, es necesario señalar la importancia de la etapa del tamizado y de utilizar el mayor número de tamices posibles para así tender a una función de tipo continuo. Al usar un número restringido de tamices, o bien en un rango pequeño de tamaños, se corre el riesgo de desestimar efectos importantes del comportamiento de f . Aun cuando diversos autores utilizan el tamizado como forma de caracterizar por tamaños, poco o ninguna mención se hace al respecto, de manera que no existe estandarización para esta etapa. Dependiendo de la dureza del cristal, en la operación se puede

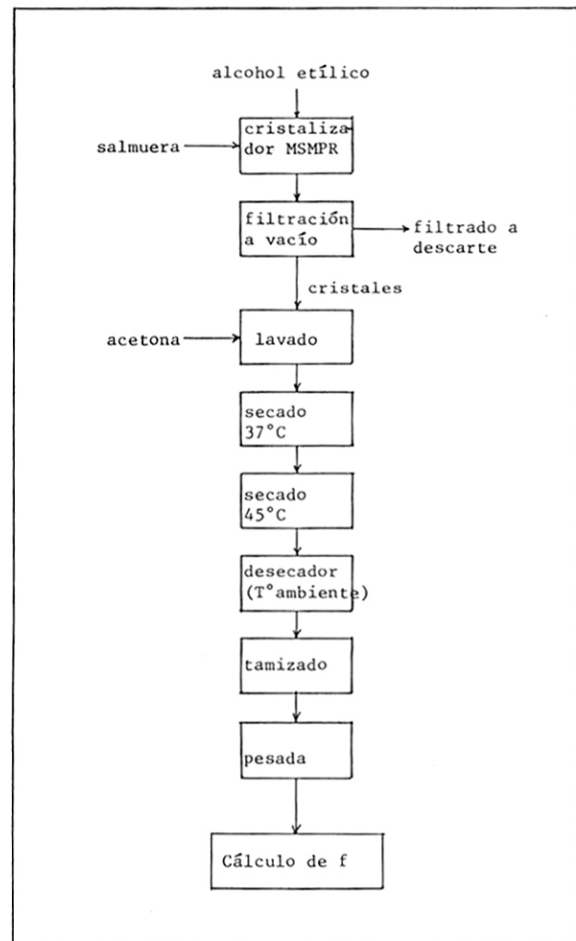


Figura 2.2. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

presentar atrición, y en particular en experiencias realizadas con NaCl se ha demostrado que tal fenómeno se produce y debe considerarse; en especial con una sal blanda del tamizado sucesivo de una muestra conduce a resultados erróneos. Para analizar este problema se ha considerado una muestra característica obtenida en estado estacionario para una cierta relación de flujos. Esta muestra se tamiza en condición estandarizada en un total de 15 minutos. Luego las fracciones se mezclan nuevamente y se retamizan, obteniéndose en cada caso nuevas distribuciones de f versus L . Este resultado se muestra en la Figura 2.3, donde se visualiza un efecto notorio al tamizar sucesivamente.

Para calcular f en una cierta muestra que presenta un amplio rango de tamaños, se considera la expresión 1.4-3. Para dos tamices sucesivos L_1 y L_2 , se considera la masa recolectada en L_2 (de abertura menor) y se le asigna tamaño L , tal que

$$\bar{L} = \frac{L_1 + L_2}{2} \quad (2.2-1)$$

El número de partículas se calcula según

$$N^{\circ} \text{ partículas} = \frac{\text{masa recolectada en } L_2}{\rho_s (k_v \bar{L})^3} \quad (2.2-2)$$

donde ρ_s = densidad del sólido (cristal)
 k_v = el factor de forma definido en la ecuación (1.4-5).

El volumen de suspensión corresponde al volumen que se filtra, del cual se obtiene la masa total de cristales tamizados. Este volumen no se mide directamente, sino que en su lugar se mide el tiempo de filtración de la suspensión (tiempo de toma de muestra). El volumen de suspensión se calcula como:

$$V_{\text{suspensión}} = Q t \quad (2.2-3)$$

donde Q = flujo de suspensión en el rebalse
 t = tiempo de toma de muestra

2.3. Análisis de la hipótesis de mezclamiento perfecto

Aun cuando ésta es una hipótesis fundamental para la aplicación de las ecuaciones propuestas, hay pocas referen-

cias en cuanto a su comprobación previa en las experiencias. Se mencionan algunas experiencias con mezclado de agua fría y caliente (Song y Douglas, 1975). Para el presente desarrollo, dicha hipótesis fue analizada con detalle realizando mediciones en el cristalizador mediante un trazador.

La experiencia de mezclado consistió en inyectar azul de metileno, como pulso, en uno de los ductos de entrada al cristalizador. Para dos tiempos de residencia $\tau_1 = 15$ minutos y $\tau_2 = 6$ minutos, se tomaron muestras en la salida del cristalizador para construir curvas de concentración de trazador versus tiempo. Con estos datos se pueden calcular las funciones E, F, I, definidas para un reactor tanque agitado real (Levenspiel, 1969). En la Figura 2.4 se muestra la curva concentración versus tiempo para la medición realizada con $\tau_1 = 15$ minutos. Si el tanque presenta comportamiento ideal desde el punto de vista fluidodinámico, esta curva debe ajustarse a:

$$C = C_0 e^{-bt} \quad (2.3-1)$$

donde C = concentración del trazador en la salida
 C_0 = concentración inicial del trazador
 b = parámetro de ajuste
 t = tiempo

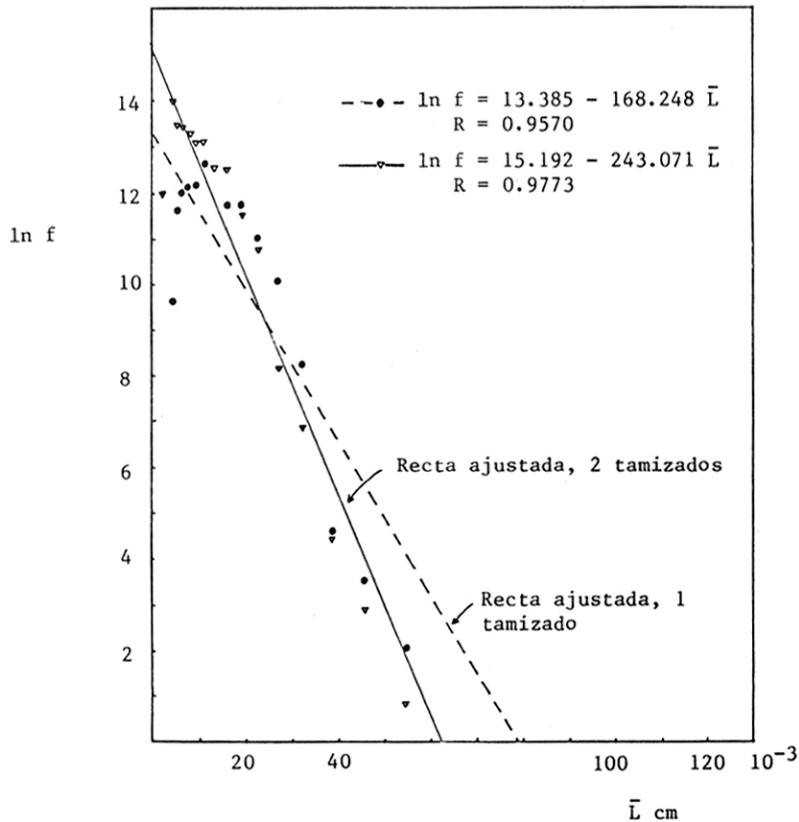


Figura 2.3. Influencia del tiempo de tamizado.

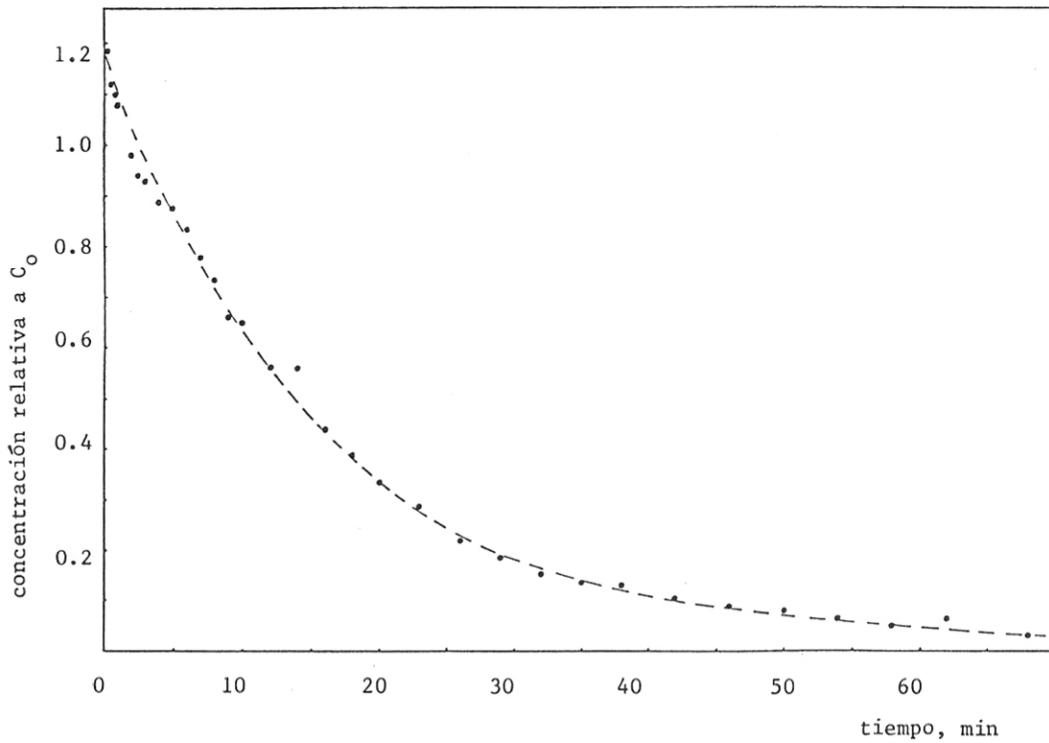


Figura 2.4. Curva concentración vs tiempo para el trazador. Tiempo de Residencia medio $\tau = 15$ minutos.

Este ajuste no se cumple bien en este caso, pues se obtiene un coeficiente de correlación $R = 0,601$ para la ecuación 2.3-1. Por tal razón se prueban los modelos fluidodinámicos de tanque agitado con by-pass y volumen muerto y el de tanque agitado con by-pass.

En la Figura 2.5, V_M representa el volumen muerto dentro del cristalizador, lo que en la práctica sería correspondiente a porciones de fluido que no participan en el mezclado del tanque. El by-pass queda representado por $(v - v_1)$, y correspondería a determinadas porciones de la alimentación que circulan en forma canalizada, sin mezclarse con el contenido del tanque.

Para el caso de tanque con by-pass y volumen muerto, la función de distribución de tiempos de residencia queda descrita por la ecuación

$$E_\theta = \frac{v}{V_A} \left(-\frac{v_1}{v}\right)^2 e^{(-v_1/V_A)\theta} \quad (2.3-2)$$

donde $E_\theta = E \tau$

y $\theta = (t/\tau)$

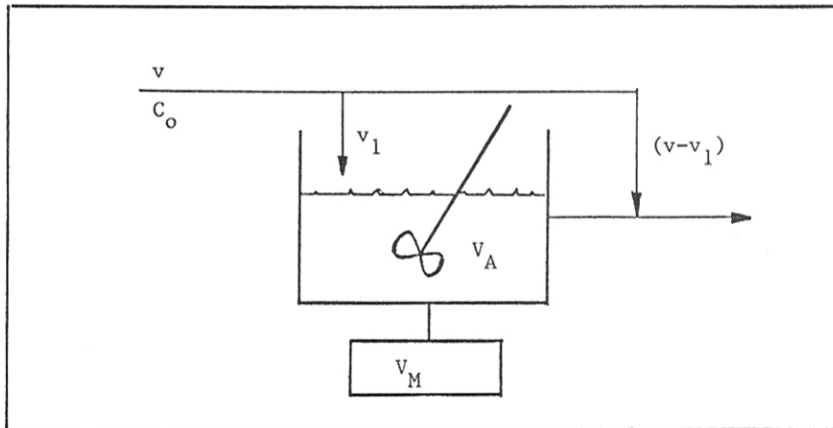


Figura 2.5. Esquema fluidodinámico para análisis del mezclado

La función E_θ versus θ se ha representado, para $\tau = 15$ minutos, en la Figura 2.6. Esta curva presenta un buen ajuste para la ecuación 2.3-2, con coeficiente de correlación $R = 0,985$; pero con una mala interpretación física de los parámetros resultantes. Se puede calcular V_A y v_1 , puesto que v es conocido, obteniéndose valores que no concuerdan con los reales.

Para el caso de tanque agitado con by-pass, la ecuación correspondiente es:

$$E_\theta = \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 e^{-(v_1/v)\theta} \quad (2.3-3)$$

la cual presenta la misma buena regresión ($R = 0,985$) y una correcta interpretación física de los parámetros. Este modelo fluidodinámico permite el cálculo de v_1 a partir tanto de la pendiente como del intersepto de una recta de $\ln E_\theta$ versus θ , puesto que v es un valor conocido experimentalmente. Los valores de v_1 calculados son coincidentes, siendo adecuado el modelo, y entregando resultados de una fracción en "by-pass" menor del 7%. Puesto que se encuentran resultados similares con otros tiempos de residencia, se ha concluido que el tanque presenta efectivamente una agitación casi perfecta, con una cantidad de flujo en by-pass que resulta despreciable. Antes de adoptar esta conclusión se probó otros modelos fluidodinámicos más complejos que los descritos, con resultados negativos. Es necesario recordar que el comportamiento del fluido en el interior del tanque está fuertemente condicionado por sus condiciones geométricas (forma) y su operación (nivel de agitación, disposición de las tuberías de alimentación, del rebalse, del tiempo de residencia, etc.) y es conveniente contar con un método para comprobar la perfecta agitación supuesta.

2.4. Obtención de los modelos cinéticos

En este caso se hace referencia al desarrollo teórico planteado para el cristalizador continuo, con agitación perfecta, llamado MSMPR, y que ha sido presentado en la Figura 1.7.

2.4.1. Ecuaciones necesarias para el análisis

Se mostró previamente que el balance de población para las partículas en el cristalizador toma la forma de la ecuación (1.4-9), donde se ha considerado una función B de nacimiento de cristales, la cual es fundamentalmente una función del grado de sobresaturación del sistema y podría ser propuesta en forma general como

$$B = B_0 \beta (\Delta C^*) \quad (2.4-1)$$

donde B_0 depende de las características propias del sistema analizado y además puede involucrar condiciones fluidodinámicas. $\beta (\Delta C^*)$ es una función de la sobresaturación por determinar.

La ecuación (1.4-9), donde se admite la posibilidad de nucleación en tamaño $L_0 > 0$, utilizada en conjunto con los balances de masa para el soluto y el solvente, permite concluir que, cuando los flujos volumétricos Q_0 y Q son iguales, es válida la ecuación (1.4-13) (Sherwin, Shinnar y Katz, 1967). Definiendo los momentos de la función f como

$$\mu_n = \int_0^\infty L^n f(L, t) dL = \text{Momento de orden } n \quad (2.4-2)$$

y multiplicando la ecuación (1.4-13) por $L^n dL$ e integrando entre cero e infinito se tiene:

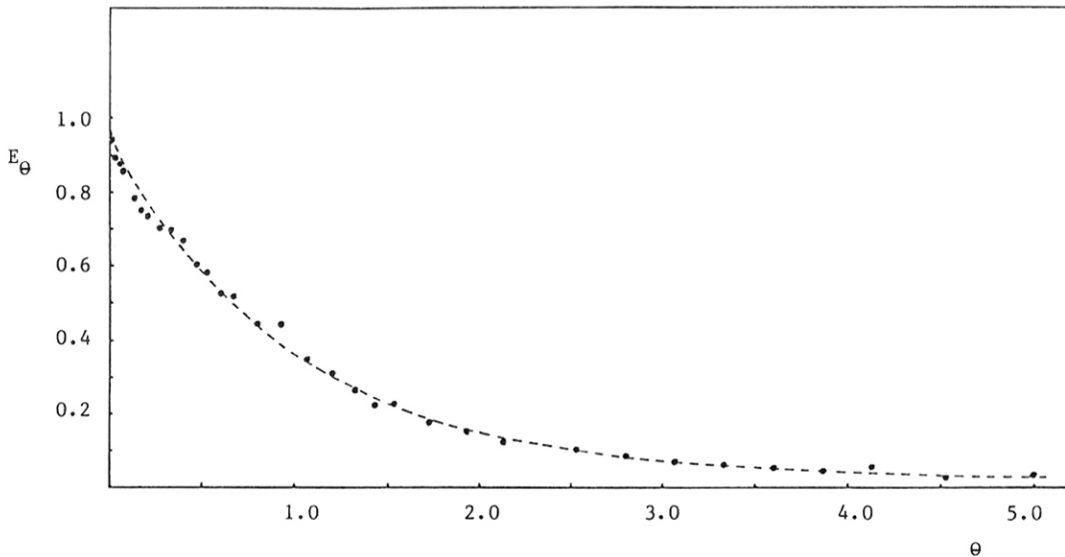


Figura 2.6. Función de distribución de tiempos de residencia E_θ vs θ para tiempo de residencia medio $\tau = 15$ minutos.

$$\frac{d\mu_n}{dt} - G_c n \int_0^\infty L^{n-1} \phi f dL = \epsilon B L_0^n + \frac{\eta_n}{\tau} - \frac{\mu_n}{\tau} \quad (2.4-3)$$

donde η representa el momento de la función f_0 (entrada).

2.4.2. Aplicación de las ecuaciones

La forma de utilizar las ecuaciones descritas depende en parte del objetivo que se desee alcanzar. Si, por ejemplo, se cuenta con un modelo cinético adecuado para un determinado sistema, y se desea predecir el comportamiento de f , lo que se requiere es resolver la ecuación diferencial

$$f(L) = \frac{\epsilon B}{G_c} e^{(-1/\tau G_c)(L-L_0)} + \frac{1}{\tau G_c} \int_0^L f_0(x) e^{(-1/\tau G_c)(L-x)} dx \quad (2.4-5)$$

Si la situación es aun más sencilla, y no hay cristales en la alimentación, entonces $f_0 = 0$; y si además se sabe que $L_0 = 0$, es decir la nucleación ocurre en tamaño cero, se tiene

$$f(L) = \frac{\epsilon B}{G_c} e^{(-1/\tau G_c) L} \quad (2.4-6)$$

Si la ecuación (2.4-6) se aplica para $L=0$, el término $\epsilon B/G_c$ puede interpretarse como la densidad de población de partículas de tamaño cero, es decir, de núcleos f^0 , así

$$f(L) = f^0 e^{(-1/\tau G_c) L} \quad (2.4-7)$$

o bien:

$$\ln f = \ln \left(\frac{\epsilon B}{G_c} \right) - \left(\frac{1}{\tau G_c} \right) L \quad (2.4-8)$$

Dicha ecuación es de gran importancia para mostrar la vía inversa de utilización de las ecuaciones descritas, es decir, a partir de las funciones de distribución experimentales, obtenidas con pruebas de tamizado, buscar el modelo cinético adecuado. La relación mencionada representa el comportamiento esperado en sistemas simples, y por su sencillo manejo ha sido muy utilizada para obtener velocidades de nucleación y de crecimiento. Para este caso, al representar gráficamente $\ln f$ versus L se obtiene una recta cuya pendiente permite determinar G_c (τ tiene un valor de operación conocido) y su intersección fija el valor de B , ya que ϵ es un valor medible. Con B y G_c es posible conocer la velocidad de nucleación y crecimiento en función de la sobresaturación:

$$G = k_g \Delta C^a \quad (1.3-7)$$

$$B = k_n \Delta C^b \quad (1.2-8)$$

Del análisis anterior se deduce que cambiando el tiempo de residencia $\tau = V/Q$ (variando el flujo, por ejemplo) se obtendrán diferentes velocidades de nucleación y de crecimiento.

En el diseño de cristalizadores es básico contar con el modelo adecuado para satisfacer requerimientos de tama-

(1.4-13). Considerando un caso simple: operación en estado estacionario y función de crecimiento G independiente del tamaño (es decir, $\phi = 1$), entonces la ecuación (1.4-13) se simplifica a

$$G_c \frac{df}{dL} = \epsilon B \delta(L-L_0) + \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (2.4-4)$$

la cual puede ser resuelta para $f(L)$ como

ño: aumentar la velocidad de crecimiento respecto a la de nucleación para tener mayor tamaño y menor porcentaje de finos o, a la inversa, para aquellos productos que se requieran del menor tamaño posible.

Si el gráfico de $\ln f$ versus L presenta curvaturas que no son explicables por error experimental, entonces las suposiciones efectuadas no son válidas y se debe analizar la posibilidad de dependencia con el tamaño. Este tipo de efecto se observa en la Figura 2.7, correspondiente a NaCl, una sal que normalmente se ajusta a un modelo cinético simple. Se debe observar que siempre es posible ajustar una recta a los datos de $\ln f$ versus L , incluso con buena correlación, pero con un importante error cualitativo y conceptual.

Cuando se desea encontrar los parámetros del modelo cinético sin suponer un comportamiento previo, es conve-

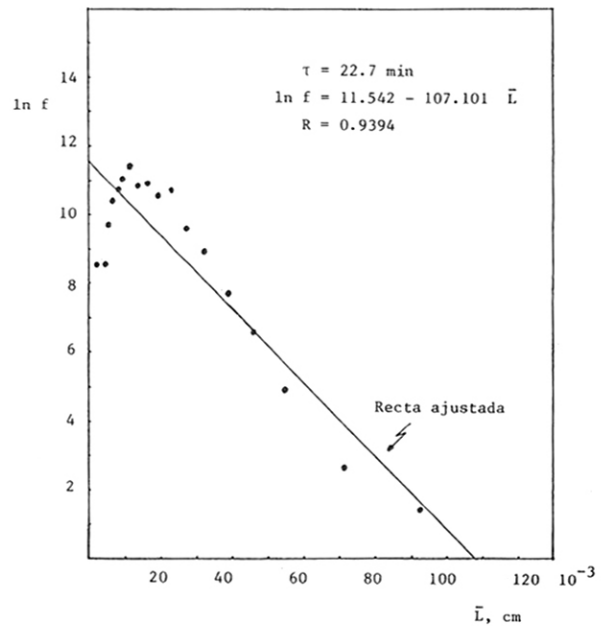


Figura 2.7. Curvatura de la función de distribución para el NaCl.

niente trabajar con las ecuaciones de los momentos. Para la situación real presentada, es decir, estado estacionario y sin cristales en la alimentación, mediante la ecuación (2.4-3) se obtiene:

$$-G_c n \int_0^\infty L^{n-1} \phi f dL = \epsilon B L_o^n - \frac{\mu_n}{\tau} \quad (2.4-9)$$

relación que puede resolverse dependiendo del momento considerado. Así, para el momento de orden cero ($n=0$) la ecuación (2.4-9) se puede escribir como

$$\mu_0 = \epsilon B \tau = \int_0^\infty f dL \quad (2.4-10)$$

Puesto que μ_0 se obtiene a partir de datos experimentales de f versus L , mediante la resolución numérica o gráfica de la integral para μ_0 , B se evalúa en forma inmediata, conocido ϵ y τ . También es posible evaluar μ_0 de acuerdo a su significado físico: número total de partículas por unidad de volumen de suspensión.

Para el momento de primer orden ($n=1$), se tiene:

$$-G_c \int_0^\infty \phi f dL = \epsilon B L_o - \frac{\mu_1}{\tau} \quad (2.4-11)$$

Se debe observar que para utilizar (2.4-11) se debe tomar alguna decisión para la función ϕ . Si por ejemplo, se espera independencia del tamaño ($\phi = 1$), con lo cual la ecuación (2.4-11) resulta ser:

$$-G_c \mu_0 = \epsilon B L_o - \frac{\mu_1}{\tau} \quad (2.4-11a)$$

Como tanto μ_0 como μ_1 se calculan a partir de los valores experimentales de f y ya se cuenta con B obtenido de (2.4-10), puede introducirse en (2.4-11a), quedando aún dos incógnitas por determinar, es decir G_c y L_o . Considerando para esta misma situación el μ_2 se tendrá $n=2$, y la resolución de la ecuación (2.4-3) para $\phi=1$ entrega

$$-G_c 2\mu_1 = \epsilon B L_o^2 - \frac{\mu_2}{\tau} \quad (2.4-12)$$

Por lo tanto, para el ejemplo considerado se requiere de tres ecuaciones (2.4-10, 2.4-11a y 2.4-12) para obtener las incógnitas B , L_o y G_c , que serían los parámetros cinéticos del modelo. Es evidente que el modelo resultante sólo se diferencia del simplificado en que L_o puede ser distinto de cero, y no necesariamente será el modelo más adecuado.

El ajuste final siempre estará dado por el contraste entre las funciones f reales y las funciones f predichas, según los parámetros encontrados. Si estas funciones son aún dispares, se deberá probar otro tipo de función para ϕ ; por ejemplo $\phi = \phi_0 L$ (lineal), en cuyo caso se agrega otro parámetro al modelo: la constante ϕ_0 , y se deberá repetir el trabajo realizado en la resolución de la ecuación (2.4-3) y entonces el sistema de ecuaciones para resolver será distinto.

2.5. Resultados

Considerando mediciones realizadas con NaCl-EtOH-H₂O, de los cuales se obtienen funciones de distribución como la mostrada en la Figura 2.8, se encuentran los resultados señalados en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2

τ min	ϵ	μ_0	μ_1	μ_2	μ_3	(Q_s/Q_A)	ΔC^*
6.1	0.9832	8922	66.625	0.8491	0.0168	3.493	0.1549
22.7	0.9903	1185	19.630	0.3968	0.0097	5.66	0.1324

Es importante hacer mención al dato de ΔC^* incluido en la Tabla 2.2. En estas experiencias la sobresaturación se obtiene al desplazar el equilibrio agregando alcohol etílico, con lo cual la solubilidad del cloruro de sodio disminuye. Dado que se intenta obtener ajustes de los parámetros del modelo en función de la sobresaturación que sean utilizables a nivel ingenieril, el grado de sobresaturación que se indica está calculado en forma relativa, y corresponde a

$$\Delta C^* = C_s - C^* \quad (2.5-1)$$

donde C_s corresponde a la concentración de sal en la salmuera de la alimentación, y C^* corresponde al valor de la concentración de equilibrio alcanzada para el sistema NaCl-EtOH-H₂O, a 30°C. En la Tabla 2.2 (Q_s/Q_A) repre-

senta la relación de flujos de salmuera y alcohol en la alimentación.

Con los datos señalados en Tabla 2.2, al probar un modelo cinético como el señalado ($L_o > 0$, $\phi = 1$), se obtiene los resultados de la Tabla 2.3.

Tabla 2.3

τ min	B n°/cm ³ s	G_c cm/s	L_o cm
6.1	27.80	17.15	10^{-6} 1.19 10^{-3}
22.7	87.86	10^{-2} 5.71 10^{-6}	8.79 10^{-3}

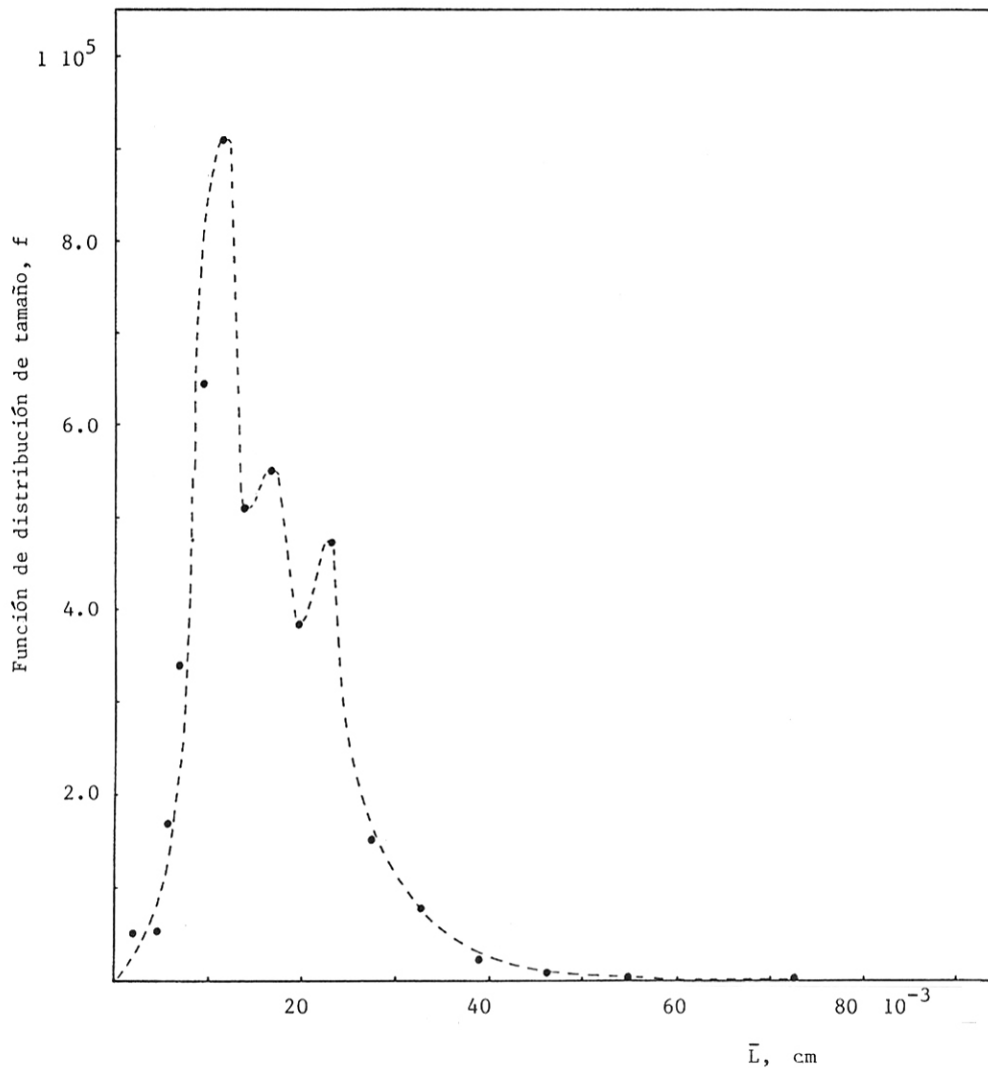


Figura 2.8. Función de distribución estacionaria para $\tau = 22.7$ minutos

2.6. Conclusiones

Del procedimiento señalado y de los resultados obtenidos se puede afirmar que se cuenta con todas las herramientas necesarias para lograr finalmente el modelo óptimo desde el punto de vista ingenieril, mediante un trabajo de relativa sencillez y bajo costo. En cuanto a los resultados mismos, la primera observación inmediata es que los parámetros cinéticos difieren notablemente entre ambas mediciones, en especial en lo referente a la velocidad de nacimiento B . Este hecho es perfectamente posible y de acuerdo con lo encontrado por otros autores (Garside y Shah, 1980), puesto que entre τ_1 y τ_2 no sólo ha variado la condición fluidodinámica del tiempo de residencia sino que también la sobresaturación, puesto que la proporción de flujos de salmuera y alcohol es también distinta. Evidentemente esto permite el análisis de la influencia de la sobresaturación, puesto que al menos dos de los parámetros (B , G_c) se suponen fuerte-

mente dependientes del grado de sobresaturación. El paso siguiente sería realizar mayor cantidad de mediciones, por ejemplo para igual τ y diferente ΔC^* , para determinar la posible funcionalidad de B y G_c con ΔC^* .

El método presentado es muy conveniente para lograr modelos ingenieriles, de pocos parámetros, que se puedan manejar con relativa facilidad en el posterior diseño. Sin embargo, es importante recalcar que, en cualquier caso, es posible obtener finalmente el mejor modelo, aumentando el número de ecuaciones a medida que aumenta el número de parámetros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Santiago de Chile, como asimismo al Fondo Nacional de Desarrollo

Científico y Tecnológico de CONICYT, por el apoyo financiero prestado a este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. GARSIDE, J.; SHAH, M.B. (1980). *Crystallization kinetics from MSMR Crystallizers*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 509.
2. KHAMSKII, E.V. (1969). *Crystallization from Solutions*, Consultants Bureau, New York.
3. LARSON, M.A. (1967). *Apparatus for the Study of Crystallization Kinetics*, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 58, 63.
4. LARSON, M.A.; RANDOLPH, A.D. (1969). *Size Distribution Analysis in Continuous Crystallization*, AICHE Symp. Ser., 65, 95,1.
5. LEVENSPIEL, P. (1969). *Chemical Reactor Engineering*, John Wiley, New York.
6. MIERS, H.A. (1927). *The growth of Crystal in Supersaturated liquids*, J. Inst. Metals, 37, 331.
7. MULLIN, J.W. (1972). *Crystallization*, Butterworths, London.
8. MULLIN, J.W. (1976). *Industrial Crystallization*, Plenum Press, New York.
9. RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A. (1962). *Transient and Steady State Size Distribution in Continuous Mixed Suspension Crystallizers*, AICHE J., 8, 639.
10. RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A. (1971). *Theory of Particulate Processes*, Academic Press, New York.
11. SEHRWIN, M.B.; SHINNAR, R.; KATZ, S. (1967). *Dinamic Behavior of the Well-mixed Isothermal Crystallizer*, AICHE J., 13, 6, 1141.
12. SONG, Y.H.; DOUGLAS, J.M. (1975). *Self-generated Oscillation in Continuous Crystallizers. Part II, An Experimental Study of an Isothermal System*, AICHE J., 21, 5, 924.
13. TURNBULL, D.; FISHER, J.C. (1965). *Rate of Nucleation in Condensed Systems*, J. Chem. Phys., 17, 71.