



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Cristalización a partir de la disolución

Apellidos, nombre	Seguí Gil, Lucía (lusegil@upvnet.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	Universidad Politécnica de Valencia



1 Resumen

En este artículo se presenta la cristalización como operación unitaria de separación o purificación de compuestos que se encuentran formando parte de una disolución. Inicialmente, se definirá la operación y sus fundamentos, para pasar a describir las formas de cristalización a partir de la disolución y las etapas y mecanismos involucrados en el proceso de cristalización.

2 Introducción

La **cristalización es una operación unitaria de separación o purificación** mediante la cual se separa un componente de la fase fluida homogénea en la que está presente, transfiriéndolo a una fase sólida en forma de cristales que precipitan. En la operación de cristalización, se denomina **magma** a la mezcla de la fase sólida (**cristales en suspensión**) y fase líquida (disolución en contacto con los cristales). Esta última también conocida como **aguas madre o licor madre**.

Es una operación necesaria para muchos compuestos químicos que se presentan comercialmente en forma de polvo o cristales, y su interés industrial radica en que un cristal formado a partir de una disolución impura es esencialmente puro, además de proporcionar un método práctico para la obtención de sustancias químicas puras en condiciones adecuadas para su envasado, transporte y almacenamiento.

La mayoría de las aplicaciones industriales emplean la cristalización a partir de disoluciones, aunque también se pueden obtener cristales a partir de un vapor (caso de la nieve) o de una fusión (caso de los minerales a partir de roca fundida). Cuando la fase fluida de partida es una disolución la operación se conoce generalmente como cristalización a partir de la (di)solución.

Existen evidencias de que la cristalización a partir de la solución es una de las Operaciones Unitarias más antiguas (GEA, 2018), datada entre el año 2500 y 3000 a.C. En ese tiempo, la operación de cristalización distaba mucho de llevarse a cabo en condiciones controladas en un tanque, evaporador o cristalizador continuo, pero el ser humano era capaz de aprovechar las grietas de las rocas o determinadas superficies para obtener sal, o también sacarosa o pigmentos, empleando salmueras naturales. Todavía existen gran cantidad de salares alrededor del mundo que emplean la evaporación solar para obtener cristales de cloruro sódico. Un ejemplo, es el salar de Uyuni, en Bolivia (Figura 1), que tiene una extensión de más de 12.000 km².



Figura 1. Cosecha de sal en el Salar de Uyuni (Bolivia). Wikimedia Commons
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cosecha_de_sal_en_el_Salar_de_Uyuni.JPG

3 Objetivos

Tras leer atentamente este documento, el estudiante será capaz de:

- **Diferenciar** entre una disolución saturada y una disolución sobresaturada.
- **Identificar las formas en las que puede llevarse a cabo la cristalización y establecer** las condiciones bajo las cuales es posible cristalizar un determinado soluto que se encuentra en disolución.
- **Reconocer las curvas de saturación y sobresaturación**, así como las regiones que delimitan, y los fenómenos que pueden tener lugar en cada una de ellas.
- **Interpretar el diagrama de saturación-sobresaturación** (Miers e Isaac) y definir sobre éste cómo evoluciona la composición de la disolución en contacto con los cristales durante un proceso de cristalización.

4 Desarrollo

En primer lugar, se revisarán los fundamentos de la operación de cristalización y las formas de cristalizar o sobresaturar una disolución. Más adelante, se presentará el diagrama de saturación-sobresaturación sobre el cual se definirán diferentes zonas. Finalmente, se describirán los mecanismos de nucleación y crecimiento del cristal, y en qué condiciones tienen lugar.

4.1 Saturación y sobresaturación

Para que un soluto que se encuentra en fase líquida en una disolución cristalice, es necesario sobresaturar dicha disolución. Pero **¿qué significa sobresaturar?** Para entender este concepto, necesitamos definir en primer lugar qué es una disolución saturada.

La **saturación** es un estado de **equilibrio termodinámico**. En una disolución que contiene cristales macroscópicos, cuando se alcanza el equilibrio entre la disolución y los cristales del soluto que forma parte de la misma, esta disolución o fase líquida en equilibrio con los cristales es una disolución saturada (Figura 1). La concentración de saturación se representa con una C^* y, para cada sustancia, variará en función de la temperatura. El resultado de esta variación de la concentración con respecto de la temperatura se representa gráficamente en un diagrama conocido como diagrama de saturación o diagrama de solubilidad.

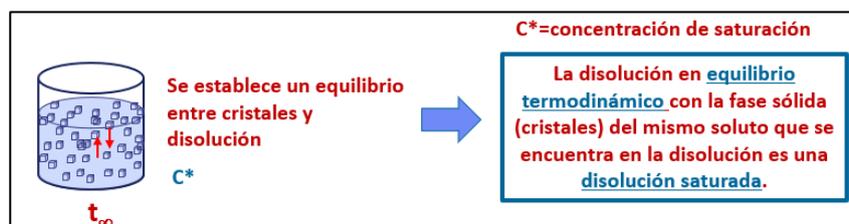


Figura 1. Saturación o disolución saturada: situación de equilibrio termodinámico entre los cristales macroscópicos de soluto y la disolución en contacto con estos, a una determinada temperatura



Definido el estado saturado, podemos decir que una disolución sobresaturada será aquella que contiene más soluto en disolución del que viene dado por su condición de equilibrio termodinámico (Figura 2), a una determinada temperatura. En esta situación, la disolución se encuentra en equilibrio inestable (metaestable o lábil) y su estado podría cambiar si se desencadenan una serie de mecanismos que dirigirían la disolución hacia una situación de equilibrio termodinámico o de saturación. Esta sobresaturación se mide como la diferencia entre la concentración de la disolución sobresaturada (C) y la concentración de saturación o de equilibrio termodinámico (C^*): $\Delta C = C - C^*$, siendo este gradiente la fuerza impulsora del proceso de cristalización.

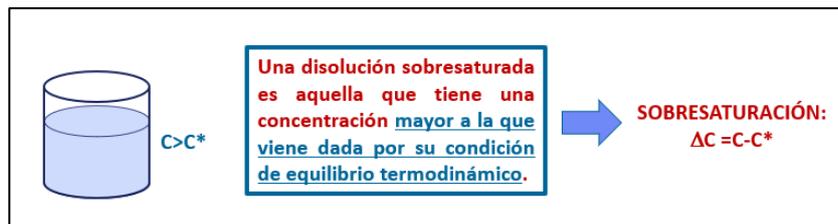


Figura 2. Sobresaturación o disolución sobresaturada: situación en la cual una disolución contiene más soluto disuelto del que viene dado por su condición de equilibrio termodinámico.

No obstante, es necesario cierto grado de sobresaturación para que se desencadenen dichos mecanismos. Dicho de otro modo, será necesario alejarse lo suficiente de la curva de solubilidad que define el equilibrio termodinámico para que tengan lugar los fenómenos de cristalización.

4.2 Formas de cristalizar. Métodos para alcanzar la sobresaturación.

Para cristalizar se necesita sobresaturar la disolución, lo cual implica obtener una disolución con una concentración de solutos mayor a la que viene dada por su equilibrio termodinámico, es decir, mayor a la que viene dada por su curva de saturación o solubilidad, a una temperatura determinada.

Pueden distinguirse diversas formas de alcanzar la sobresaturación:

- **Por concentración.**
- **Por enfriamiento.**
- **Por reacción o desplazamiento del equilibrio.**

Si la **solubilidad del soluto aumenta fuertemente con la temperatura**, como ocurre frecuentemente con muchas sales inorgánicas y determinadas sustancias orgánicas, una solución insaturada puede transformarse en sobresaturada disminuyendo la temperatura por enfriamiento. Por otro lado, si la **solubilidad es relativamente independiente de la temperatura** como en el caso de sal común, la sobresaturación se puede conseguir evaporando parte del disolvente. Por último, si la solubilidad es muy elevada, estos métodos pueden no resultar adecuados, por lo que se recurre a añadir un tercer componente, lo que se conoce como cristalización por reacción o desplazamiento del equilibrio. El tercer componente puede actuar físicamente dando lugar a una mezcla con el disolvente original en la que la solubilidad del soluto disminuye bruscamente, o bien se puede crear químicamente un nuevo soluto añadiendo un tercer componente que reaccione con el soluto original para formar una sustancia insoluble. En este documento, nos centraremos en la sobresaturación

por evaporación o enfriamiento. En cristalización industrial es habitual combinar la evaporación y el enfriamiento para conseguir la sobresaturación necesaria.

En la siguiente figura (Figura 3) se muestra cómo alcanzar la sobresaturación sobre curvas de solubilidad de compuestos cuya solubilidad varía significativamente con la temperatura (derecha) y compuestos cuya solubilidad no varía prácticamente con la temperatura (izquierda). Para los primeros, el enfriamiento es una buena forma de conseguir la sobresaturación, mientras que para cristalizar los segundos, es necesario concentrar la disolución. En cualquier caso, **la fuerza impulsora del proceso de cristalización siempre será la sobresaturación**, la cual se alcanza al disminuir la temperatura, o al eliminar parte del disolvente.

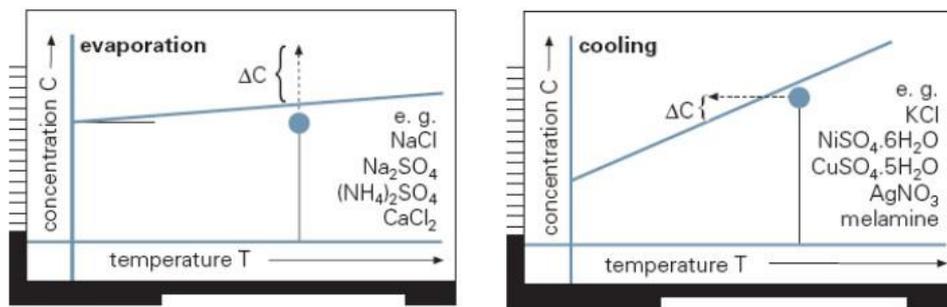
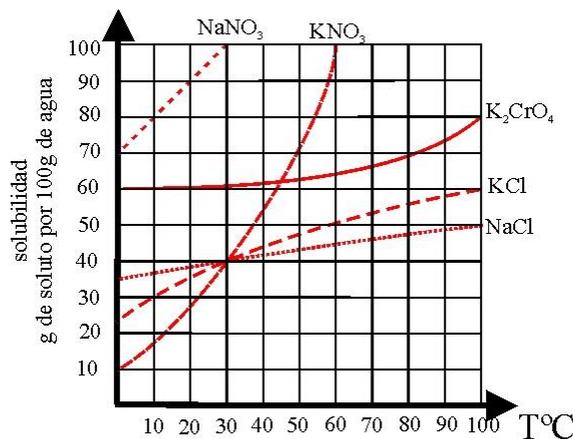


Figura 3. Procesos de cristalización sobre diagramas de equilibrio (solubilidad). Se muestra la sobresaturación alcanzada para llevar a cabo la cristalización por evaporación (izquierda) y por enfriamiento (derecha). Fuente: GEA. Mass crystallization from solutions (GEA 2018, www.gea.com).

Ejercicio 1. Según lo aprendido hasta el momento ¿Para cuál de los compuestos que aparecen en el siguiente diagrama crees que sería más factible realizar un proceso de cristalización por enfriamiento? Razona tu respuesta.



4.3 Diagrama de saturación-sobresaturación (Diagrama de Miers e Isaac)

Definidos el estado saturado y sobresaturado, en 1907 Miers e Isaac propusieron el siguiente diagrama de equilibrio de fases (Figura 4), conocido como diagrama de saturación-sobresaturación, diagrama de solubilidad-sobresaturación o diagrama de Miers e Isaac (Jones, 2002).

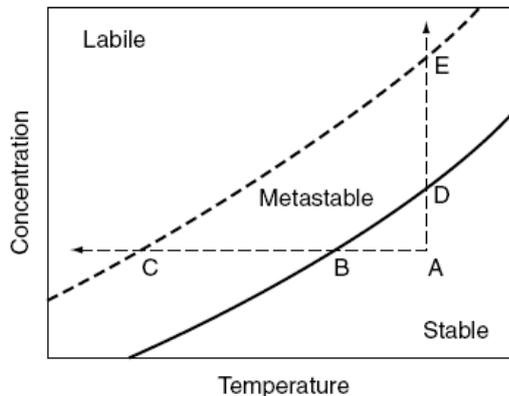


Figura 4. Diagrama de saturación-sobresaturación de Miers e Isaac. Fuente: Coulson y Richardson (2002).

En este diagrama se distinguen dos curvas: la **curva de solubilidad o saturación** (continua) y la **curva de sobresaturación** (discontinua). La curva de saturación o solubilidad define, para un compuesto en particular, la concentración de saturación para cada temperatura. Por su parte, la curva de sobresaturación separa la zona en la cual la probabilidad de nucleación espontánea aumenta de forma significativa (región lábil o inestable) de la zona en la que la probabilidad de que la formación de nuevos cristales se produzca espontáneamente es muy baja (zona metaestable).

Estas curvas permiten diferenciar varias regiones en el diagrama, las cuales habían sido definidas por Ostwald, en 1897 (Jones, 2002).

- **Región estable (insaturada):** se trata de una zona insaturada, donde no tendrán lugar los fenómenos de nucleación o crecimiento del cristal, dado que no existe sobresaturación. Es la región por debajo de la curva de saturación o solubilidad.
- **Región metaestable (sobresaturada):** se trata de una zona sobresaturada, donde la nucleación espontánea es muy improbable, aunque sí podrían darse los fenómenos de nucleación secundaria y crecimiento del cristal. Se trata de la región entre ambas curvas.
- **Región lábil o inestable (sobresaturada):** se trata también de una zona sobresaturada, pero en este caso la probabilidad de que tenga lugar la nucleación espontánea es muy elevada. Es la zona más alejada de la curva de solubilidad/sobresaturación, en la que pueden aparecer núcleos de forma espontánea, es decir, por nucleación primaria, dado que la fuerza impulsora (sobresaturación) es mayor.

Ejercicio2. Indica qué formas de sobresaturación/cristalización están representadas por las líneas A-D-E y A-B-C del diagrama de la Figura 4.

4.4 Nucleación y crecimiento del cristal

La **cristalización** tiene lugar en dos etapas: **la formación del nuevo cristal**, que recibe el nombre de **nucleación**, y el **crecimiento del cristal**. La fuerza impulsora de ambas etapas es la sobresaturación, de forma que ni la nucleación ni el crecimiento del cristal se darán por debajo de la curva de saturación, una vez alcanzadas las condiciones definidas por ésta.



La **nucleación** se define como el **nacimiento de cuerpos sólidos muy pequeños en el seno de una fase fluida homogénea sobresaturada**. Se produce como consecuencia de rápidas fluctuaciones locales que tienen lugar a escala molecular en una fase homogénea que se encuentra sobresaturada. Se distinguen principalmente dos tipos de nucleación: la **nucleación primaria** (homogénea y heterogénea) y la **nucleación secundaria** (por contacto y por esfuerzo cortante).

La **nucleación primaria** se da en el seno del fluido de forma espontánea. Es consecuencia del movimiento al azar de las moléculas en una disolución sobresaturada. Es la que tiene lugar en la zona lábil, por lo que requiere mayor energía que la secundaria. Por otro lado, su cinética es mucho más rápida.

- **Nucleación primaria homogénea:** se trata de la nucleación espontánea en el seno de la disolución sobresaturada. Es la que requiere mayor sobresaturación y, por lo tanto, mayor energía (Figura 5 izquierda).
- **Nucleación primaria heterogénea:** se trata de una nucleación primaria favorecida por la presencia de superficies sólidas tales como partículas sólidas (impurezas, otros cristales), las paredes u otros elementos del cristizador (agitadores, tuberías). Los sólidos actúan como catalizadores disminuyendo la energía necesaria para formar núcleos (Figura 5 centro).

La **nucleación secundaria** está catalizada por la **presencia de cristales macroscópicos en el magma**, por lo que para que tenga lugar es necesario que haya existido una cristalización previa, o bien que se siembren cristales con el propósito de inducir este tipo de nucleación. Requiere menor energía ya que tiene lugar en la región metaestable y su cinética es más lenta.

- **Nucleación secundaria por esfuerzo cortante:** Cuando una disolución sobresaturada se desplaza sobre la superficie de un cristal en crecimiento, el esfuerzo cortante puede barrer embriones o núcleos y sembrarlos en otro punto del cristizador (Figura 5 derecha).
- **Nucleación secundaria por contacto:** resultado de la acción de una fuerza mecánica sobre los cristales suspendidos en la disolución sobresaturada. Consecuencia de colisiones entre los cristales o entre los cristales y cualquier elemento presente en el magma (partículas, elementos del cristizador).



Figura 5. Representación de la nucleación primaria homogénea, en el seno de la disolución sobresaturada (izquierda); la nucleación primaria heterogénea, favorecida por la presencia de sólidos (un hilo en la fotografía del centro); y la nucleación secundaria por esfuerzo cortante (derecha)

Finalmente, el **crecimiento del cristal** consiste en la incorporación de nuevas moléculas al núcleo ya formado y estable. Cuando aparece un núcleo, éste actúa como un punto de convergencia para las moléculas adyacentes al cristal, de modo que crece en forma de capas sucesivas. Se dice que el crecimiento del cristal es un proceso difusional modificado por la presencia de las superficies sólidas. La cinética de crecimiento del cristal es más lenta que la de nucleación secundaria.



El crecimiento del cristal tiene lugar en dos etapas, una primera **etapa de difusión**, por la cual las moléculas de soluto alcanzan las caras del cristal por difusión, y una segunda **etapa interfacial**, por la cual las moléculas de soluto son aceptadas por el cristal y se organizan dentro de la red cristalina.

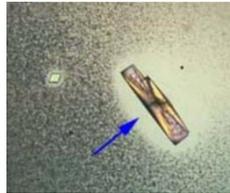


Figura 6. Crecimiento del cristal a partir del núcleo formado. La flecha señala la zona de depleción, consecuencia de que el soluto deja de estar disuelto ya pasa a formar parte de la fase sólida (cristal).

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos revisado los fundamentos de la cristalización como operación de separación o purificación. Por un lado, hemos introducido los conceptos de saturación y sobresaturación, que ha resultado ser la fuerza impulsora del proceso. Por otro lado, hemos descrito las formas de alcanzar la sobresaturación (formas de cristalizar), así como las etapas de este proceso (nucleación y crecimiento del cristal), y en qué zonas del diagrama de saturación-sobresaturación se dan cada uno de estos fenómenos.

A partir de lo aprendido, ¿Serías capaz de responder a la siguiente cuestión? Para ello, debes utilizar un diagrama como el presentado en la figura 4 y, sobre él, dibujar lo que se indica en cada enunciado. En ambos casos, parte de un mismo punto de disolución insaturada (por debajo de la curva de solubilidad/saturación), y llega a un mismo punto final de equilibrio, en la curva de solubilidad/saturación, a una temperatura determinada.

Ejercicio 3. Dibuja el diagrama de saturación-sobresaturación y traza el recorrido que seguiría la composición de la disolución en contacto con los cristales (licor madre o aguas madre) durante un proceso de cristalización por concentración-enfriamiento en el que:

- No se siembran cristales ni existen cristales en el tanque debido a una cristalización anterior.
- Se siembran o existen cristales en el tanque debido a una cristalización anterior.

Indica los fenómenos (nucleación primaria o secundaria, crecimiento del cristal) que tienen lugar en cada caso, a medida que la disolución atraviesa las diferentes regiones del diagrama.

6 Bibliografía

Coulson and Richardson. Chemical Engineering, volume 2. Particle Technology and Separation Processes. Fifth edition (2002). Butterworth-Heinemann-Elsevier Science.

GEA Mass crystallization from solutions (descargado en 2018). <https://www.gea.com>

GEA Crystallization technologies (descargado en 2023). <https://www.gea.com>

Jones, A.G. (2002) Chapter 3. Crystallization Principles and Techniques. En Crystallization Process Systems. Elsevier Butterworth-Heinemann.