



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

La Cristalización como Operación de Recuperación o Purificación

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, con especial atención a su aplicación industrial y los equipos disponibles para llevar a cabo la cristalización a gran escala.

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, transfiriéndose a una fase sólida en forma de cristales que precipitan. Se trata de una operación empleada para obtener gran variedad de compuestos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos, los cuales se comercializan habitualmente en forma de polvo o cristales.

La cristalización tiene aplicación en diversas industrias tales como la alimentaria, medioambiental, farmacéutica, biotecnológica, o química. Algunos ejemplos de productos separados en forma de cristales son: azúcares (lactosa, dextrosa, sacarosa), ácidos orgánicos (ascórbico, cítrico, málico, tartárico, glutámico), sales inorgánicas (NaCl, MgSO₄, CaCl₂, MgCl), proteínas, enzimas y aminoácidos, alcaloides (cafeína), ibuprofeno, penicilina, urea, entre otros. Su **interés industrial** radica en que el cristal formado es un sólido puro. Además, los cristales son fácilmente transportados, envasados y almacenados, lo que presenta también ventajas para su producción en grandes cantidades. La mayoría de las aplicaciones industriales de la cristalización se basan en la cristalización a partir de la disolución, aunque también es común la cristalización a partir de la fusión.

En la operación de cristalización (Figura 1), un determinado caudal de disolución (M_0 , kg/h), con una determinada concentración de solutos (x_0 , kg soluto/kg total) se introduce en el cristizador con el fin de obtener cristales del soluto. La formación y el crecimiento de los cristales tendrá lugar en el interior del equipo cristizador, donde se darán las condiciones necesarias para que se desencadenen los fenómenos que propician la cristalización. La mezcla de cristales (fase sólida) y disolución en contacto con éstos (fase líquida) se conoce como **magma**. La disolución en contacto con los cristales se conoce a su vez como **aguas madre o licor madre**. Al finalizar el proceso de cristalización, se obtiene un magma constituido por una mezcla de cristales en suspensión (C , kg/h) y las aguas o licor madre (L , kg/h) en contacto con éstos, que se podrán separarse mediante centrifugación o filtración. A la salida del cristizador, el licor madre o disolución en contacto con los cristales se encuentra en equilibrio termodinámico con su fase sólida, es decir, se trata de una disolución saturada. La concentración de dicha disolución vendrá dada por la curva de solubilidad o saturación, a la temperatura de cristalización (x_L).



Figura 1. Diagrama de flujo que representa la operación de cristalización y las corrientes implicadas en el proceso.



3 Objetivos

Tras estudiar este documento, el estudiante será capaz de:

- **Identificar las condiciones** bajo las cuales prevalecen los fenómenos de nucleación o crecimiento del cristal.
- **Reconocer la influencia de las cinéticas** de nucleación y crecimiento del cristal sobre el tamaño y la pureza de la cosecha de cristales obtenida.
- **Seleccionar el equipo industrial más adecuado** para llevar a cabo la cristalización de un soluto, en función de las características de la disolución y de los cristales que se desee obtener.

4 Desarrollo

En primer lugar, se revisarán las formas de cristalizar a partir de una disolución sobresaturada y las etapas involucradas en el proceso de cristalización. Después, se discutirá la influencia de la cinética de las etapas descritas sobre el tamaño de los cristales obtenidos y la pureza de la cosecha de cristales. Finalmente, se presentarán los equipos industriales más habitualmente empleado en la industria para producir cristales a gran escala, y sus principales características.

4.1 Formas de cristalizar a partir de la disolución y etapas del proceso

Para **cristalizar** un soluto a partir de una disolución **es necesario sobresaturarla**. Esto implica superar la concentración de saturación, que viene dada por la curva de solubilidad que representa el equilibrio termodinámico entre la disolución (saturada) y la fase sólida del soluto que forma parte de la disolución (cristales).

La sobresaturación de una disolución puede llevarse a cabo **por enfriamiento**, disminuyendo su temperatura y por lo tanto su solubilidad, o bien **por concentración**, evaporando parte del disolvente. En cristalización industrial es común combinar ambos métodos. En cualquier caso, la conveniencia de realizar una cristalización por enfriamiento o concentración es función de si la solubilidad del compuesto es más o menos dependiente de la temperatura, de manera que un soluto cuya solubilidad varíe mucho con la temperatura podrá sobresaturarse fácilmente por enfriamiento. No ocurrirá lo mismo para solutos cuya solubilidad varíe poco con la temperatura, que requerirán de la eliminación de parte del disolvente para su cristalización.

La **cristalización** tiene lugar en dos etapas: **la formación del nuevo cristal o 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 o solubilidad. La sobresaturación mide el exceso de concentración, por encima de la concentración de saturación o de equilibrio termodinámico. Se trata de la diferencia de concentración entre la disolución sobresaturada (C) y la disolución saturada (C*): $\Delta C = C - C^*$.

Existen distintos tipos de nucleación, las cuales se darán en función del **grado de sobresaturación** alcanzado y de la **presencia o no de cristales macroscópicos** en el magma. Mayores sobresaturaciones favorecen los procesos de **nucleación espontánea o nucleación primaria**, que son consecuencia del movimiento al azar de las moléculas de soluto en la disolución homogénea sobresaturada. La nucleación

primaria puede ser **homogénea**, la cual se da en el seno del fluido y requiere más sobresaturación, o **heterogénea**, cuando está catalizada por la presencia de sólidos tales como las paredes del tanque, las tuberías, los agitadores, etc.

A menor sobresaturación, tendrá lugar la **nucleación secundaria**, la cual requiere de la presencia de cristales macroscópicos en el magma. Se distinguen la nucleación secundaria **por esfuerzo cortante** y **por contacto**, en función del mecanismo por el cual el cristal en crecimiento se rompe y parte de éste es sembrado en otro punto del cristizador.

Finalmente, el **crecimiento del cristal** consiste en la incorporación de nuevas moléculas al núcleo ya formado y estable, el cual actúa como punto de convergencia para las moléculas adyacentes al cristal, de modo que crece en forma de capas sucesivas. El grado de sobresaturación necesario para que tenga lugar el crecimiento del cristal es menor al de la nucleación secundaria.

Las etapas del proceso de cristalización, así como los diferentes tipos de nucleación (primaria y secundaria) se localizan en el diagrama de saturación-sobresaturación de Miers e Isaac (**Figura 2**), en función del grado de sobresaturación necesario para que se desencadenen los mecanismos de nucleación o de crecimiento. De este modo, en la **región lábil**, aquella de mayor grado de sobresaturación, se darán los fenómenos de nucleación espontánea o primaria, mientras que en la **región metaestable** se darán los fenómenos de nucleación secundaria y crecimiento del cristal.

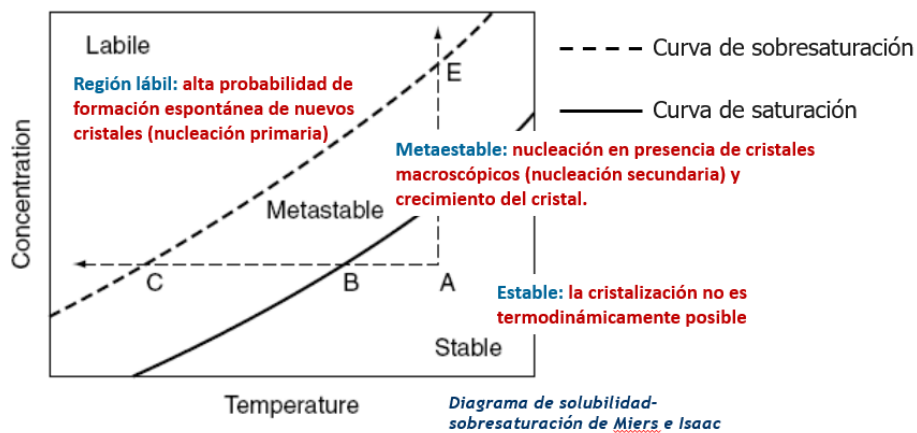


Figura 2. Diagrama de saturación sobresaturación (Miers e Isaac), donde se indican las regiones en las cuales tienen lugar cada una de las etapas del proceso de cristalización en función del grado de sobresaturación alcanzado. Adaptado de Coulson y Richardson (2002).

Cuestión 1. A tenor del grado de sobresaturación necesario para desencadenar los fenómenos de nucleación primaria y secundaria, ¿Sabrías deducir qué tipo de nucleación será preferible a nivel industrial teniendo en cuenta el coste energético del proceso?

4.2. Cinética de las etapas del proceso de cristalización y su influencia en la pureza de la cosecha de cristales

Si bien uno de los motivos por los cuales la nucleación secundaria es preferible a nivel industrial es el gasto energético (menores sobresaturaciones requerirán un menor



enfriamiento o menor evaporación), existen otros motivos por los que interesa promover la nucleación secundaria. La **siembra de cristales** es común a escala industrial, precisamente porque la presencia de pequeños cristales favorecerá los mecanismos de nucleación secundaria. En particular, la **cinética** o velocidad a la cual se produce la aparición de núcleos en la disolución sobresaturada es otra de las razones por las que se siembran estos cristales. Por un lado, un proceso que tiene lugar a menor velocidad será más fácil de controlar; por otro, una cinética de nucleación más lenta favorecerá la formación de cristales grandes, lo cual tendrá una influencia directa sobre la **pureza de la cosecha de cristales**.

En la **Figura 3** se muestran las **cinéticas de nucleación o aparición de núcleos (B_0) y la cinética o tasa de crecimiento de los cristales (G)**, en función del grado de sobresaturación (ΔC). Tal y como puede observarse, la nucleación primaria es el fenómeno que requiere mayor grado de sobresaturación, pero, una vez alcanzado, se producirán una gran cantidad de núcleos en poco tiempo, debido a su cinética de aparición. Por el contrario, la nucleación secundaria empieza a menores sobresaturaciones y, una vez alcanzado el grado de sobresaturación requerido, la aparición de núcleos se produce a menor velocidad en comparación con la nucleación primaria. Finalmente, el crecimiento del cristal se produce a sobresaturaciones similares a la nucleación secundaria, y a una velocidad todavía menor.

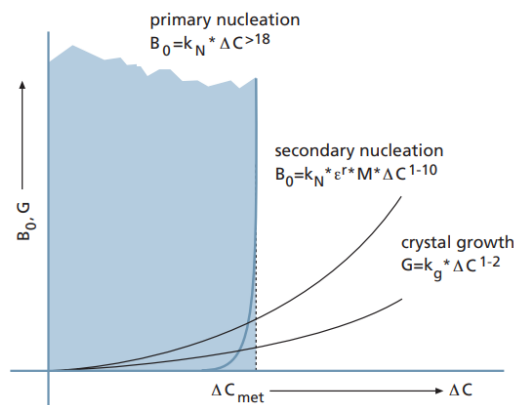


Figura 3. Cinéticas de nucleación primaria y secundaria, y tasa de crecimiento de los cristales, en función de la sobresaturación de la disolución (ΔC). Fuente: GEA Mass Crystallization from solutions, 2018 (www.gea.com)

A partir de la figura anterior, puede deducirse que los fenómenos de nucleación y crecimiento del cristal compiten entre ellos, ya que la fuerza impulsora de ambas etapas es la sobresaturación, de modo que la sobresaturación disponible (ΔC) se consumirá en uno u otro proceso. Dicho de otro modo, la sobresaturación que se consuma en formar nuevos cristales no estará disponible para su crecimiento. Esta idea queda representada en la siguiente figura (Figura 4), donde se ilustra la influencia de la tasa de nucleación en el tamaño de los cristales obtenidos.

Cuestión 2. Basándote en la siguiente ilustración (figura 4), ¿sabrías deducir qué tipo de nucleación favorecerá un mayor crecimiento de los cristales?

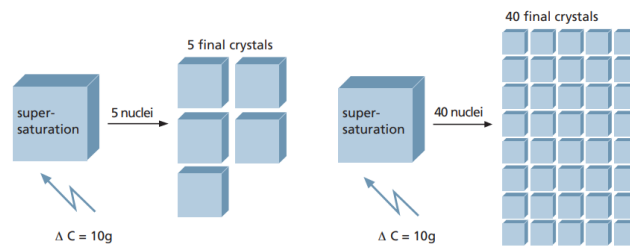


Figura 4. Influencia de la tasa de nucleación en el tamaño de los cristales obtenidos. Fuente: GEA Mass Crystallization from solutions, 2018 (www.gea.com)

Efectivamente, la nucleación primaria, que promueve una mayor tasa de aparición de núcleos, implica un mayor consumo de sobresaturación, de modo que se producirán una gran cantidad de núcleos que posteriormente dispondrán de menos sobresaturación para crecer. Por el contrario, la nucleación secundaria, caracterizada por una cinética más lenta, dará lugar a un menor número de núcleos que podrán crecer hasta mayores tamaños. En este punto, es importante remarcar que **cristales grandes facilitan el procesamiento posterior** (lavado, filtrado, secado, envasado...) por lo que son preferibles cuando se producen a gran escala.

Además de lo anterior, en términos generales, el crecimiento de los cristales se verá favorecido por un mayor tiempo de residencia en el tanque cristalizador. No obstante, debe tenerse en cuenta que el crecimiento compite con la rotura del cristal provocada por la agitación y los choques, de forma que habrá un tiempo óptimo de residencia en el cual el tamaño del cristal sea máximo.

Pero **¿cómo influye la cinética de las etapas de cristalización en la pureza de la cosecha de cristales?** A pesar de que un cristal es un sólido esencialmente puro, la pureza de la cosecha de cristales se ve afectada por su tamaño. Una vez finalizada la cristalización, los cristales se separarán de las aguas madre mediante una operación de separación sólido-líquido (centrifugación, filtración), de manera que cierta cantidad de aguas madre quedará retenida entre los cristales. Esta disolución puede contener impurezas que se depositarán sobre la superficie de los cristales una vez evaporado el resto de disolvente (agua) durante el secado posterior.

Cuestión 3. *Basándote en la ilustración de la figura 4, ¿en cual de los dos casos ilustrados quedaría retenida una mayor cantidad de disolución o aguas madre tras la operación de separación sólido-líquido? Razona tu respuesta.*

Así pues, la preferencia por obtener cristales de gran tamaño no sólo se basa en su facilidad de manejo y procesamiento posterior, sino también en el hecho de que **grandes cristales implican una mayor pureza de la cosecha de cristales**. Una menor relación superficie/volumen (cristales de mayor tamaño), supondrá una menor retención de aguas madre entre los cristales, lo cual se traducirá en una mayor pureza. Por otro lado, además del tamaño del cristal, es importante obtener una cosecha homogénea. Esta característica se mide a través de un parámetro conocido como **Distribución del Tamaño de los Cristales** que, junto con el mayor tamaño, constituye el principal objetivo en el diseño y operación de los equipos cristalizadores.

4.3. Equipos cristalizadores: cristalizadores por enfriamiento y cristalizadores evaporadores.

En los **cristalizadores industriales** se pretende favorecer la nucleación secundaria, dado que esto permitirá un mejor control del tamaño de los cristales. Mayores tiempos



de residencia en el cristizador suponen una menor entrada puntual de energía, lo que se traduce en menores tasas de nucleación, lo que favorece el crecimiento del cristal. Los impactos entre los cristales y los elementos sólidos del cristizador (principalmente contra las palas o cuchillas) son el principal mecanismo de nucleación. Los cristizadores pueden **clasificarse en función del fenómeno de cristalización que prevalece en el equipo**, según sea por enfriamiento o por evaporación.

Entre los **cristizadores evaporadores** destacan los que se presentan en la siguiente imagen (Figura 5), en la que también se indican los tamaños aproximados de cristal que pueden obtenerse con cada uno de ellos:

- El cristizador-evaporador de circulación forzada (A).
- El cristizador DTB (Draft-Tube-Baffle), de tubo de aspiración-deflector o de turbulencia (B).
- El cristizador de lecho fluidizado o tipo Oslo (C).

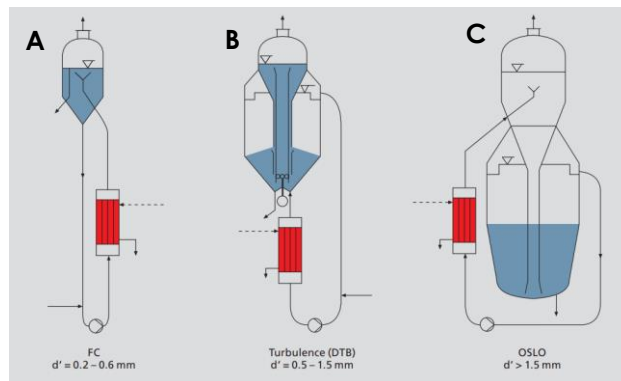


Figura 4. Cristizadores por evaporación comúnmente empleados en la industria y tamaño de los cristales obtenidos. Fuente: GEA Mass Crystallization from solutions, 2018 (www.gea.com)

Entre los **cristizadores que se basan en el enfriamiento** destacan:

- El cristizador de enfriamiento superficial o indirecto.
- El cristizador a vacío o *flash*.

El **cristizador de circulación forzada (Figura 5)** es uno de los equipos más comunes en la industria. Su diseño y funcionamiento son sencillos. Está especialmente indicado para productos cuya solubilidad tiene un comportamiento plano o inverso, es decir, que no disminuye sensiblemente con la temperatura. En un cristizador de circulación forzada, la cristalización se produce por evaporación de parte del disolvente, hasta sobresaturar la disolución. Generalmente trabajan a presión de vacío. Dispone de un equipo de bombeo que evita la ebullición en los tubos del intercambiador de calor o calandria, de modo que la evaporación se produce exclusivamente en el separador, donde el disolvente se evapora por ebullición, y parcialmente por expansión debido al cambio de presión (*flashing*). La capacidad de circulación gracias al equipo de bombeo se utiliza también para controlar la sobresaturación y prevenir la nucleación espontánea, gracias a la agitación y turbulencia generadas. Este equipo es de **uso general**, para procesos de cristalización sencillos donde el tamaño del cristal no es una exigencia. El diseño del cristizador de circulación forzada no permite controlar el tamaño de los cristales, ni tampoco obtener grandes cristales.

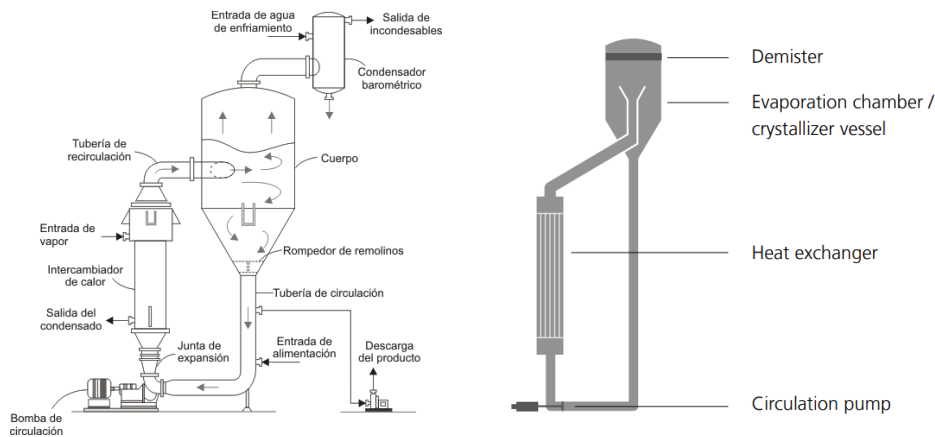


Figura 5. Cristalizador de circulación forzada. Mass Crystallization from solutions, 2018 GEA Crystallization technologies, 2023 (www.gea.com)

Otro de los cristalizadores ampliamente empleados a gran escala es el **cristalizador DTB (Draft Tube Baffle) (Figura 6)**. Este cristalizador produce dos corrientes de descarga, una que contiene los cristales producto, y otra que contiene pequeños cristales o núcleos (finos) que se recircula para eliminar los núcleos indeseados. El cristalizador DTB promueve el crecimiento del cristal y permite controlar el tamaño de los cristales. Disponen de una hélice y un tubo central donde se genera un lecho fluidizado que mantiene los cristales en suspensión hasta alcanzar el tamaño adecuado, momento en el que precipitan por gravedad. Los cristales pequeños o núcleos indeseados escapan del lecho fluidizado y son recirculados gracias a un desviador de faldón, con lo que se disuelven y se reintroducen en el equipo, contribuyendo al crecimiento de los cristales en suspensión. En estos cristalizadores el **lecho fluidizado se mantiene por medios mecánicos**.

El **cristalizador tipo Oslo o cristalizador de lecho fluidizado (Figura 7)** es otro de los cristalizadores más empleados en la industria. Este cristalizador representó a principios del siglo XX el mayor avance en la tecnología de cristalización y diseño de equipos cristalizadores. Toma el nombre de la ciudad donde fue inventado, siendo su principal aplicación la de obtener cristales de NaCl. Se conoce también como **cristalizador de lecho fluidizado**, aunque, a diferencia del anterior, este lecho **no está sujeto a medios mecánicos** ya que los cristales se mantienen en suspensión gracias a la disolución caliente recirculada. Esta es la principal ventaja del cristalizador tipo Oslo, la capacidad de mantener un lecho fluidizado en el cual los cristales crecen hasta alcanzar el tamaño deseado, siendo el tamaño superior al obtenido con cualquier otro equipo. Permite recircular la corriente de finos, eliminando los núcleos y cristales pequeños indeseados, mientras que los cristales en crecimiento se mantienen en suspensión en el lecho fluidizado hasta alcanzar el tamaño requerido.

Dentro de los cristalizadores por enfriamiento, encontramos el **cristalizador de enfriamiento superficial o indirecto (Figura 8)**. La cristalización por enfriamiento superficial se seleccionará en caso de que la solubilidad del compuesto a cristalizar sea fuertemente dependiente de la temperatura, y cuando la cristalización a vacío (por expansión o enfriamiento adiabático) no sea una opción. Esto ocurre por ejemplo cuando la presión requerida en el separador del cristalizador a vacío es demasiado baja y resulta excesivamente caro alcanzar dichas condiciones. El cristalizador por enfriamiento superficial puede presentar problemas debido a incrustaciones en el intercambiador de calor, por lo que suele requerirse una etapa de lavado con disolución caliente tras cierto tiempo de operación.

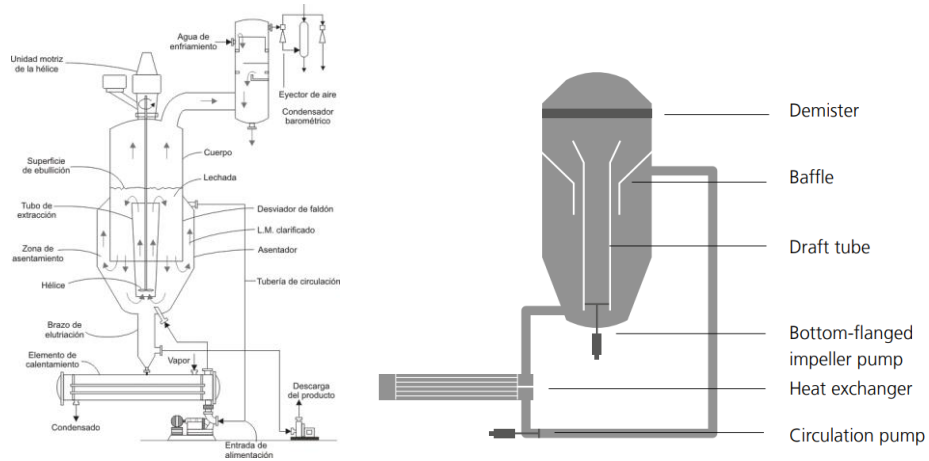


Figura 6. Cristalizador de tubo de aspiración deflector o de turbulencia (DTB, Draft Tube Baffle or Turbulence). Mass Crystallization from solutions, 2018 GEA Crystallization technologies, 2023 (www.gea.com)

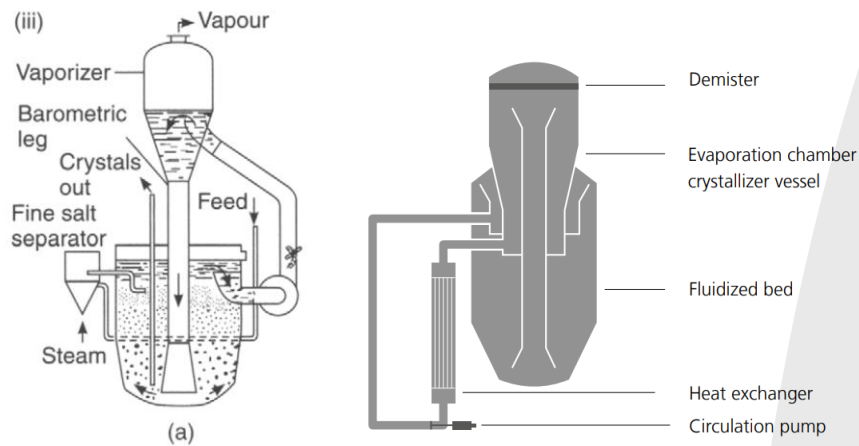


Figura 7. Cristalizador de lecho fluidizado u Oslo. Mass Crystallization from solutions, 2018 GEA Crystallization technologies, 2023 (www.gea.com)

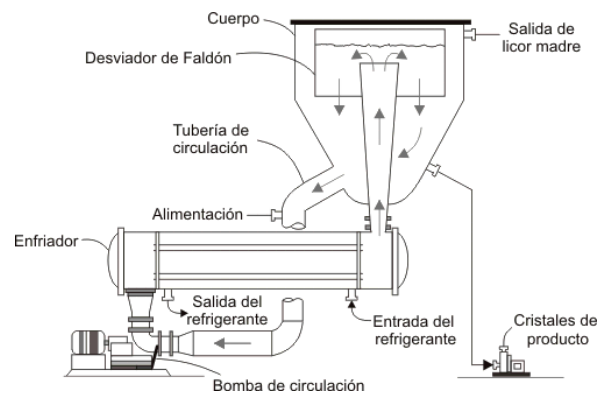


Figura 8. Cristalizador de enfriamiento superficial.



Otro de los equipos basados en la sobresaturación por enfriamiento es el **crystalizador a vacío o flash**. En estos equipos se producen de forma simultánea la evaporación y el enfriamiento. La cristalización a vacío se utiliza habitualmente cuando la solubilidad del compuesto a cristalizar depende fuertemente de la temperatura, y si la presión de vapor del disolvente a la entrada del crystalizador es lo suficientemente elevada como para emplear un equipo convencional. Es el método preferido para equipos continuos porque la sobresaturación se genera por enfriamiento adiabático del disolvente en el tanque o separador. Esto se traduce en que la energía requerida para la evaporación se obtiene de una zona con menor tendencia a que se formen incrustaciones, requiriendo menos energía de agitación que los equipos de enfriamiento superficial.

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos aprendido cómo puede llevarse a cabo la cristalización a partir de la disolución a gran escala, para separar o purificar compuestos de aplicación en diversas industrias tales como la alimentaria o la biotecnológica. Además de revisar los fundamentos de la cristalización, se ha hecho hincapié en aquellas variables del proceso que condicionan la obtención de un tamaño de cristales y pureza de la cosecha adecuados. Del mismo modo, se han presentado los principales equipos crystalizadores empleados a nivel industrial, profundizando en sus características y aplicaciones.

Tras revisar lo aprendido, te propongo que respondas a la siguiente cuestión.

Cuestión 4. *Elabora una tabla en la que integres, para cada equipo crystalizado estudiado en este objeto de aprendizaje, la siguiente información: nombre del equipo, un elemento diferenciador, su principal característica, aplicación o limitación, y la posibilidad o no de controlar el tamaño de los cristales producidos.*

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>