

**DIAGNOSTICO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DEL SULFATO DE
COBRE PENTAHIDRATADO MEDIANTE REVISIÓN BIBLIOGRAFICA**

**DANIELA MELO RIVEROS
NATALIA OCHOA SANCHEZ**

**Proyecto integral para optar el título de
INGENIERO QUIMICO**

**Director
Juan Camilo Cely Garzón
Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
BOGOTA D.C.**

2021

NOTA DE ACEPTACIÓN

**Nombre
Presidente Jurado**

**Nombre
Jurado**

**Nombre
Jurado**

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero institucional

Dr. LUÍS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Investigaciones

Dra. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZÁLEZ

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Decano de la Facultad

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de Programa de Ingeniería Química

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer primeramente a Dios, a nuestras familias por todo el apoyo y amor que nos han brindado a través de los años en cada decisión que hemos tomado. A nuestro director de tesis, el Ingeniero Juan Camilo Cely Garzón por su comprensión, apoyo, guía y tiempo dedicado. Agradecer a nuestros amigos por su constante cariño y compañía que nos han brindado desde el inicio de nuestra amistad. A los profesores que nos aconsejaron y enseñaron para hoy finalmente terminar un trabajo que resume las capacidades como futuras profesionales. A todo ellos nuestros más sinceros agradecimientos y mis mayores afectos.

DEDICATORIA

Le dedicó este trabajo a mi familia, a mis padres Jorge Hernán y Ana Cristina, a mis tíos en especial a mi tía Alexandra y Estefanía, mis abuelos en especial a mis abuelas Nelsy y Máxima, y más que todo a mi hermano Nicolás Andrés Melo Riveros, quienes fueron un fuerte apoyo en mis momentos más débiles. A mis amigas con quienes crecí, que nunca dudaron de mí y siempre han estado para mí. A Angie y Valentina por ser como mis hermanas. A mis amigos en la universidad con quienes pude compartir este proceso que llega a su fin. A Daniela Andrea Cortés Arévalo, por su amistad y su apoyo, a ella le dedicó cada pequeño logro que me llevo a estar donde estoy ahora. A todos ellos les agradezco el amor y apoyo y les dedico este trabajo.

Daniela Melo Riveros

Este logro va dedicado a Dios por haberme dado la bendición y fortaleza de nunca rendirme a lo largo de la carrera, a mis padres Floralba Sánchez y Jorge Ochoa que me han ayudado día a día para ser lo que soy hoy, y me han apoyado a lo largo de este proceso, compartiendo conmigo estos cinco años de arduo trabajo. A mi abuela Carmelina que desde el cielo me está apoyando y guiando constantemente en cada uno de los pasos y decisiones que debo tomar. A mi familia y amigos por estar en este proceso.

Natalia Ochoa Sánchez

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	20
ANTECEDENTES DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN	21
1. MARCO DE REFERENCIA	24
<i>1.1. Sulfato De Cobre Pentahidratado</i>	24
<i>1.1.1. Propiedades físicas y químicas</i>	24
<i>1.1.2. Aplicaciones del producto</i>	25
<i>1.1.3. Mercado del Sulfato de cobre</i>	26
<i>1.2. Procesos de separación</i>	27
<i>1.2.1. Tendencias de los procesos de separación en la industria química</i>	29
<i>1.2.2. Ventajas y desventajas de la cristalización frente a otros procesos</i>	31
<i>1.3. Cristalización</i>	32
<i>1.3.1. Limitaciones del proceso</i>	32
<i>1.3.2. Variables del proceso</i>	33
<i>1.3.3. Factores que influyen en la cristalización</i>	35
<i>1.3.4. Métodos de cristalización</i>	37
<i>1.3.6. Mecanismo de la cristalización</i>	39
<i>1.3.7. Modelación del proceso</i>	41
<i>1.3.8. Tamaño del cristal y pureza</i>	43
<i>1.3.9. Recristalización</i>	44
<i>1.3.10. Control del proceso</i>	44
<i>1.4. Procedimiento experimental</i>	44
<i>1.4.1. Proceso para determinar el disolvente experimentalmente</i>	45
<i>1.4.2. Proceso para determinar la temperatura de fusión</i>	46
<i>1.4.3. Proceso para determinar el tiempo de enfriamiento</i>	46
<i>1.5. Marco Metodológico</i>	46
<i>1.5.1. Selección del disolvente</i>	46

1.5.2. <i>Proceso para determinar la temperatura adecuada para la cristalización</i>	48
1.5.3. <i>Proceso para determinar el tiempo de cristalización (enfriamiento)</i>	48
2. RESULTADO Y ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	49
2.1. <i>Solvente</i>	49
2.2. <i>Temperatura de cristalización</i>	52
2.3. <i>Tiempo de Enfriamiento</i>	57
3. ANÁLISIS DE COSTOS DE LA CRISTALIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	63
3.1. <i>Costo Materias Primas</i>	63
3.1.1. <i>Balance de materia</i>	63
3.2. <i>Costo de Equipos</i>	65
3.2.1. <i>Cristalizador</i>	66
3.2.2. <i>Filtro</i>	67
3.2.3. <i>Secador</i>	70
3.3. <i>Costo energético</i>	72
3.3.1. <i>Cristalizador</i>	72
3.3.2. <i>Filtro</i>	72
3.3.3. <i>Secado</i>	73
3.4. <i>Costos Variable</i>	73
3.5. <i>Requerimientos Cristalizador</i>	73
3.6. <i>Resumen de Costos</i>	74
4. CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFIA	77
ANEXOS	83

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Propiedades Fisicoquímicas del Sulfato de Cobre.	25
Tabla 2. Tendencias de los procesos en la industria.	30
Tabla 3. Ventajas y Desventajas de la Cristalización.	31
Tabla 4. Rangos de las posibles variables del proceso de cristalización del Sulfato de Cobre.	33
Tabla 5. Solventes utilizados en diferentes referencias bibliográficas.	49
Tabla 6. Cumplimiento de criterios de selección de solvente para cristalización.	51
Tabla 7. Temperaturas y concentraciones de ácido sulfúrico para la cristalización del sulfato de cobre pentahidratado.	53
Tabla 8. Velocidades de crecimiento lineal a una tasa de enfriamiento de 0,2°C/min.	58
Tabla 9. Velocidades de crecimiento lineal a una tasa de enfriamiento de 0,3; 0,4 y 0,55°C/min.	58
Tabla 10. Condiciones de cristalización elegidas, referentes a la temperatura.	62
Tabla 11. Balance de materia global del proceso.	64
Tabla 12. Precio materia prima para una producción de aproximadamente 36020 g/h de sulfato de cobre pentahidratado.	65
Tabla 13. Catálogo de diferentes modelos de cristalizadores semibatch.	66
Tabla 14. Características del equipo usado para la cristalización.	67
Tabla 15. Catálogo de diferentes modelos de filtros de prensa.	68
Tabla 16. Catálogo de diferentes modelos de filtros de prensa de menor área de filtración.	69
Tabla 17. Características del equipo usado para la filtración.	70
Tabla 18. Catálogo de diferentes modelos de secador giratorio.	70
Tabla 19. Características del equipo usado para el secado.	71
Tabla 20. Inversión en equipos para el proceso del sulfato de cobre pentahidratado.	72
Tabla 21. Requerimientos del cristalizador.	74
Tabla 22. Costos totales para la producción de sulfato de cobre pentahidratado a partir de la cristalización.	74
Tabla 23. Ganancia por producción.	75

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Principales usos del Sulfato de Cobre Pentahidratado.	26
Figura 2. Diagrama básico de un proceso de cristalización.	35
Figura 3. Representación esquemática de enfriamiento continuo y cristalización evaporativa.	37
Figura 4. Sobresaturación y Cristalización.	39
Figura 5. Clasificación de la nucleación.	40
Figura 6. Teoría difusión-reacción.	41
Figura 7. Sistema construido y analizado con VNL.	42
Figura 8. Sistema triclinico.	43
Figura 9. Diagrama de bloques del proceso experimental para la determinación del disolvente.	45
Figura 10. Pasos para la elección del solvente.	47
Figura 11. Solubilidad del cobre en función de la temperatura y de la acidez sulfúrica en soluciones acuosas de sulfato de cobre pentahidratado y ácido sulfúrico.	52
Figura 12. Temperatura en función de la concentración de cobre.	54
Figura 13. Solubilidad del cobre a partir de referencias bibliográficas.	55
Figura 14. Solubilidad del cobre en solución acuosa de ácido sulfúrico a 100 °C.	56
Figura 15. Evolución de la concentración de sólidos durante la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado.	57
Figura 16. Velocidad de crecimiento lineal para cada tasa de enfriamiento.	59
Figura 17. Velocidad de crecimiento lineal a 0,2°C/min y 0,4°C/min.	60
Figura 18. Diagrama de solubilidad y super solubilidad, o de saturación y supersaturación.	61
Figura 19. Diagrama global del proceso de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado usando una solución acuosa de ácido sulfúrico.	63
Figura 20. Diagrama de procesos general.	65
Figura 21. Prensa de filtro: variación de la barra lateral.	68

LISTA DE ECUACIONES

	<u>Pag.</u>
Ecuación 1. Solubilidad del soluto.	38
Ecuación 2. Sobresaturación fracción molar.	38
Ecuación 3. Concentración molar.	38
Ecuación 4. Relación de concentración y sobresaturación fraccional.	39
Ecuación 5. Datos obtenidos de la regresión.	56

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo 1. Calculo balance de masa global.	83
Anexo 2. Diagrama 3D Simulación Lammmps.	85
Anexo 3. Esquema programa principal y programa secundario.	86
Anexo 4. Requerimientos para el cristizador	87

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Sulfato de cobre pentahidratado

x: Impurezas

H_2O : Agua

H_2SO_4 : Ácido sulfúrico

g/mol: Unidades de peso molecular

N/m³: Unidades de peso específico

°C: Grados Celsius

NA: No aplica

US\$: Dólar americano

USD: Dólar americano

COP: Peso colombiano

%: Porcentaje

rpm: Revoluciones por minuto

min: Minuto

g/L: Unidades de concentración

v%: Porcentaje volumen a volumen

TC: Control de temperatura

Ceq: Concentración de soluto en disolución en el equilibrio (saturada)

Ck: Concentración de soluto en disolución de superficie de contacto (desconocida)

C: Concentración de soluto en disolución global (sobresaturada)

mL: Unidad de volumen

mg: Unidad de peso

Zn⁺²: Zinc

[Cu²⁺]: Concentración de cobre

[H₂SO₄]: Concentración de ácido sulfúrico

°C/min: Cambio en grados Celsius cada minuto

X³: Variable

X²: Variable

X: Variable

R²: Coeficiente de determinación

Ga: Velocidad de crecimiento lineal

kWh: Unidades de potencia por hora

kW: Unidades de potencia

USD/kWh: Dólares americanos por kilowatt hora

COP/kWh: Peso colombiano por kilowatt hora

GLOSARIO

Concentración: relación entre la cantidad o el volumen del soluto y la cantidad de disolución, entre más soluto halla, dicha concentración en la solución será mayor.

Cristalización: proceso de separación a partir de disolución por sobresaturación, aumento de la concentración o enfriamiento de dicha disolución, permitiendo separar solutos prácticamente puros.

Enfriamiento: al tener a disolución concentrada en altas temperaturas, se enfría con el fin de lograr una disolución sobresaturada, se logra que dicha solución cristalice disminuyendo la temperatura controladamente.

Nucleación: es el cambio de estado en una región pequeña pero estable, dicho cambio puede generar la formación de gas o cristal a partir de un líquido.

Purificación: eliminar las impurezas o suciedad de una sustancia, por otro lado también hace referencia a la refinación de una sustancia química

Sobresaturación: fuerza impulsora para dar la formación de los cristales, dicha sobresaturación se refiere agregar una cantidad elevada de una sustancia en disolución, con el fin de que supere el nivel que necesita para lograr la saturación.

Solubilidad: es la capacidad que posee las sustancias para disolverse en otra y formar un sistema homogéneo.

Solvente: es la sustancia en donde se disuelve un soluto, generando una solución química, es el que se encuentra en mayor proporción en la solución.

Temperatura: es una magnitud física que indica la energía interna de determinado cuerpo, objeto o medio ambiente, el cual se mide por un termómetro, esta energía interna se puede expresar de términos de calor (más alta) y frío (más baja).

RESUMEN

El presente proyecto tiene como finalidad diagnosticar el proceso de cristalización para la obtención del sulfato de cobre pentahidratado. Inicialmente, se procedió hacer un acercamiento al producto, teniendo en cuenta sus propiedades, características, aplicaciones y como se ha evidenciado un aumento en el mercado del sulfato de cobre pentahidratado desde 2015 en Colombia. Seguido de esto, se realizaron diversas revisiones bibliográficas (Science Direct, Google Scholar, Reaxys, etc), con el fin de tener un conocimiento más a fondo acerca del proceso de cristalización y así mismo conocer los factores que se ven involucrados en este, para finalmente analizar las variables que intervienen en la cristalización.

Posteriormente, a través de parámetros de selección se define cuál solvente o mezcla de solventes es la mejor opción para el proceso de obtención del sulfato de cobre. Una vez seleccionado el solvente, se analiza el efecto de la temperatura y concentración en la solubilidad, de la misma manera se realiza un análisis para el efecto del tiempo de enfriamiento en el producto, planteando constantemente las mejores condiciones para el proceso de cristalización.

Finalmente una vez determinadas dichas condiciones se hace un análisis de costo para el proceso de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado, para ello se utiliza un balance de masa global del proceso y a su vez se hace uso de un simulador con el fin de obtener los costos energéticos del cristalizador.

Palabras claves: Cristalización, purificación, solvente, temperatura, solubilidad, enfriamiento, concentración.

ABSTRACT

The purpose of this project is to diagnose the crystallization process for obtaining copper sulphate pentahydrate. Initially, we proceeded to make an approach to the product, taking into account its properties, characteristics, applications and as it has been evidenced an increase in the market of copper sulfate pentahydrate since 2015 in Colombia. Following this, several bibliographic reviews (Science Direct, Google Scholar, Reaxys, etc.) were made, in order to have a more in-depth knowledge about the crystallization process and also know the factors that are involved in this, to finally analyze the variables involved in crystallization.

Subsequently, through selection parameters, it is defined which solvent or solvent mixture is the best option for the copper sulfate production process. Once the solvent has been selected, the effect of temperature and concentration on solubility is analysed, in the same way an analysis is performed for the effect of cooling time on the product, constantly proposing the best conditions for the crystallization process.

Finally, once these conditions have been determined, a cost analysis is carried out for the crystallization process of copper sulphate pentahydrate, an overall mass balance of the process is used and a simulator is used to obtain the energy costs of the crystallizer.

Keywords: Crystallization, purification, solvent, temperature, solubility, cooling, concentration.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia se ha evidenciado la carencia de investigación que se genera para el proceso de la cristalización, por ende se busca mayor reconocimiento para que la demanda comercial de productos cristalizados de las diferentes industrias se incremente, y así mismo repercuta positivamente en la economía [1]. En la actualidad hay estudios generales de la cristalización, en donde se han encontrado varios disolventes básicos y complejos para su uso en el proceso de la cristalización. La implementación de este proceso contribuye a la producción a gran escala, teniendo control en el tamaño y pureza del producto, además de la adecuada escogencia del disolvente. Dependiendo de las condiciones de cristalización es posible modificar la naturaleza del producto final. Por lo que es necesario hacer un estudio que nos permita entender cómo afecta ciertas variables al proceso y al producto final.

La realización de este proyecto se enfoca en la producción de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mediante el proceso de cristalización, puesto que este producto tiene numerosas aplicaciones como alguicida en el tratamiento de aguas, tanto en depósitos como en piscinas, fabricación de concentrados alimenticios para animales, industria del cuero, pigmentos, baterías eléctricas, abonos y pesticidas, mordientes textiles, usos veterinarios y químicos.

Para el desarrollo de este proyecto, inicialmente se define las tendencias de los procesos de separación en la industria química centrándonos en el proceso de cristalización, con el fin de tener en cuenta los factores que influyen en el desarrollo del cristal y así mismo empezar el análisis de las variables que interfieren en el proceso de cristalización, esto se realiza a través de revisión bibliográfica. Posteriormente se escoge el solvente adecuado, partiendo de los criterios de selección teóricos del solvente, esto con el fin de determinar la influencia de dichas variables (temperatura y tiempo de enfriamiento) en el solvente.

Por último, se realiza un estudio de costos de la implementación del solvente escogido para el proceso de cristalización, teniendo en cuenta que los costos serán asociados al proceso a nivel escala piloto, en donde se tendrá en cuenta el esquema del proceso de obtención del sulfato de cobre pentahidratado y centrándonos en el equipo de cristalización; con el fin de realizar un balance de masa global y costo energético para este equipo.

Finalmente, la importancia de este trabajo es poder generar mayor investigación para el proceso de cristalización y así mismo del sulfato de cobre pentahidratado, para finalmente llegar a la implementación en grandes empresas como Adiquim S.A.S. e Industrias EMU S.A.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Diagnosticar el proceso de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado mediante revisión bibliográfica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Definir el estado actual de los procesos de separación por cristalización.
2. Identificar los criterios establecidos teóricamente para la elección de solventes.
3. Establecer el efecto de las variables del proceso de cristalización sobre solventes.
4. Realizar un estudio de costos de la implementación del solvente escogido sobre el proceso de cristalización.

ANTECEDENTES DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

La cristalización está sujeta a las condiciones que pueden ocasionar cambios en el hábito cristalino. Estos pueden ser ocasionados por diferentes condiciones en el que se realiza el proceso. Jugando un importante papel en la optimización de los sistemas de cristalización, se sabe que la temperatura afecta la solubilidad de la mayoría de las sustancias, así mismo se sabe que el disolvente y el tiempo de enfriamiento pueden causar mayor cambio en el resultado.

a. L.G Nolasco León y et al., [1], realizaron un estudio de la: *Cinética de cristalización de Sulfato de Cobre a partir de chatarra en un reactor Batch.* Universidad Nacional del Centro del Perú.

Este estudio surge como respuesta a buscar una cinética de cristalización que ayude al conocimiento de los estudiantes, y que a su vez sirva para utilizarla en diferentes tipos de sales diferentes al sulfato de cobre. Este proceso lo realizan empleando la cristalización batch, la cual es utilizada desde operaciones de baja velocidad hasta la obtención de productos cristalinos con cierto grado de valor agregado, por otro lado, ayuda a determinar la cinética de cristalización en medios acuosos y ver cómo afecta las variables del proceso, además al trabajar con este equipo pudieron obtener datos de temperatura, tiempo y concentración.

Trabajaron con una solución de sulfato de cobre con composición del 98.5% de pureza y se llevó a una concentración de 55g/100ml agua con el fin de saturar, se utiliza un equipo batch de 3L, empleando 1.5L de Solución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación 100 RPM. Para controlar la temperatura emplean un baño termostático para mantener el agua a 20°C, logrando la saturación en 80°C. Finalmente se realiza el cálculo del número de cristales, una vez que están filtrados y secados.

Una vez obtenidos los resultados, procedieron hacer el cálculo de las velocidades de crecimiento y nucleación en el equipo batch, aquí ellos tomaron dos temperaturas (70,3°C y 20,6 °C) mayor y menor respectivamente, esto con el fin de hallar las velocidades promedios de nucleación y crecimiento para dichas temperaturas. Finalmente lograron concluir que estas velocidades (nucleación y crecimiento), disminuyen conforme va ocurriendo el enfriamiento. [1]

b. B.H Ramírez Llano y et al., [2] realizaron un estudio de la: *cristalización de Sulfato de Cobre*. Escuela Académico Profesional Ingeniería Metalúrgica.

Este estudio lo realizan con el fin de presentar el reconocimiento que ha tenido la cinética de cristalización, para diferentes situaciones de interés industrial, es por esto que se desarrollan nuevas técnicas con el fin de medir las velocidades de crecimiento y nucleación, esto lo hacen desde la base de la cristalización y evidenciando porque razón (variables) se ve afectado.

Muestran la importancia de la cristalización en la industria química, y a su vez explican el proceso de cristalización, teniendo en cuenta la cinética de cristalización, la cual está relacionada con la nucleación (primaria y secundaria); además del crecimiento de los cristales, que se da justo después de la nucleación, puesto que estos dos momentos de la cinética de cristalización necesita de una fuerza impulsora (sobresaturación); se explica a detalle cómo se logra esta sobresaturación resaltando como se ve afectado el producto sólido (cristal) por este, basando su explicación en la teoría de Miers el cual explica la curva de sobresaturación y cada zona que la conforma. [2]

c. M.J Cutipa Calcino, [3], realizó un estudio para la: *Obtención de Sulfato de Cobre Pentahidratado a nivel de laboratorio*. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann.

Este estudio lo realizaron con el fin de determinar el mejor método de obtención del cristal de sulfato de cobre para las pequeñas minerías, esto debido a que la manera de obtención conocida que se hace a través de purificación y concentración de las soluciones de lixiviación, al ser una tecnología costosa solo está al alcance de las grandes minerías.

Describen el proceso para la obtención de sulfato de cobre pentahidratado desde chatarra de cobre donde consta de siete etapas, la reacción se logra a 363 K (90°C) utilizando un reactor por lotes, allí ocurre la oxidación del cobre en contacto con aire y ácido sulfúrico (H₂SO₄) en un medio acuoso, el cual tiene una duración de 18 horas, y es por ello que entran a estudiar la cinética de reacción, con el fin de reducir tiempo y costos.

Por otro lado, buscan demostrar la factibilidad de producir sulfato de cobre mediante proceso de extracción por solvente y así conseguir producir gran cantidad de toneladas por año de cristales de sulfato de cobre.

Finalmente se demostró y concluyó que para el método de cristalización por evaporación, la temperatura es esencial y a su vez la relación de tiempo vs. Concentración, logrando así rendimientos mayores al 90% en rangos de 80-90 g/L de cobre. [3]

1. MARCO DE REFERENCIA

En el siguiente capítulo está definido el estado actual de los procesos de separación por la cristalización, además, se procede a realizar un breve estudio de los diferentes métodos de separación, teniendo en cuenta la descripción de cada método y como se aplica industrialmente. Es importante exponerlos aquí porque se busca contextualizar al lector y así mismo se busca mostrar el punto en donde se encuentra la cristalización a nivel industrial, la cual involucra el estudio de los criterios de selección del solvente y la relación de este en el efecto de las variables del proceso. Dichos conceptos serán desarrollados más adelante junto con otros temas que los explican. Por otro lado, se va a realizar una contextualización sobre el sulfato de cobre y se expondrá su importancia y aplicación en la industria.

Además se presenta el proceso para la selección del solvente, y las condiciones de las variables que influyen en este, con el fin de dar paso al desarrollo de los resultados y análisis de los mismos. Es importante resaltar que dicho proceso se realizó mediante revisión bibliográfica (como Science Direct, Google Scholar, Reaxys, etc) que será parte fundamental para el análisis descrito en el siguiente capítulo.

1.1. Sulfato De Cobre Pentahidratado

Cuando se habla del sulfato de cobre, se está refiriendo al tipo pentahidratado, ya que es el que tiene más usos y aplicaciones en distintas industrias. Su forma anhidra (CuSO_4) es un polvo verde o gris-blanco pálido, mientras que la forma hidratada ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) tiene un característico color azul. Es comercializado en forma de cristales o en polvo. Consiste en la forma pentahidratado del sulfato de cobre (2+) de manera que es un hidrato y un sulfato de metal que contiene un sulfato de cobre (II). Otro de los nombres con los que es conocido este compuesto es como sulfato cúprico (II) pentahidratado. En forma natural recibe el nombre de calcantita. Es una sal inorgánica que no presenta olor y cristaliza en forma de cristales triclinicos. Cuando se deshidrata se torna de color blanco. Es un compuesto químico derivado del cobre que forma cristales azules, solubles en agua y metanol y ligeramente solubles en alcohol y glicerina.

1.1.1. *Propiedades físicas y químicas*

En la *tabla 1* se muestra los valores de las principales propiedades físico-químicas del producto consultado de diferentes libros. Los datos del contenido de azufre y cobre son valores de comercialización de sulfato de cobre pentahidratado para uso como fertilizante.

Tabla 1.

Propiedades Fisicoquímicas del Sulfato de Cobre.

Propiedades	Medida	Unidad
Peso molecular	249,54	g/mol
Peso específico	2,286	N/m ³
Punto de fusión	57	°C
Punto de ebullición	225	°C
Solubilidad en agua	0,265	g/mL H ₂ O
Índice de refracción	1,5368	NA
Contenido de azufre	12,8%	NA
Contenido de cobre	25%	NA
pH en solución al 10%	3	NA

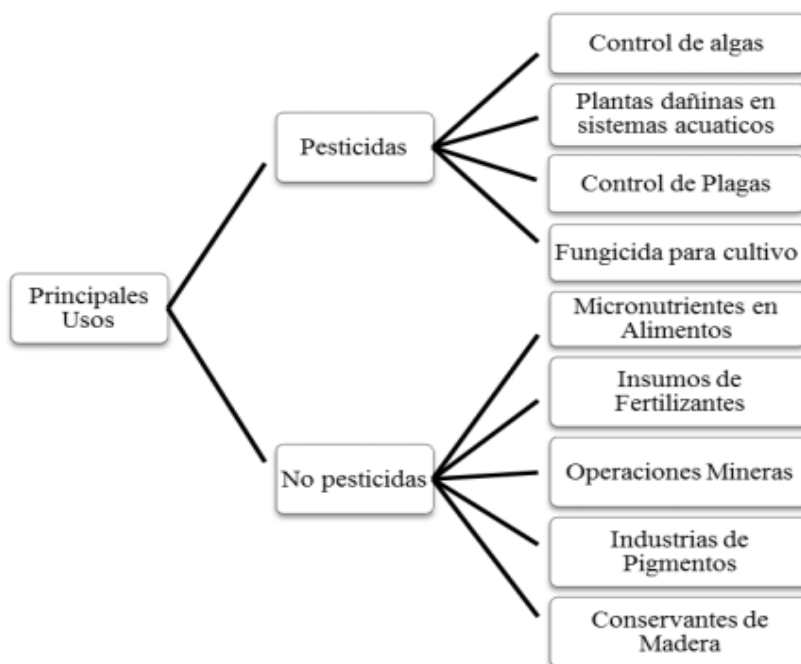
Nota. Esta tabla muestra los valores de las principales propiedades físico-químicas del producto consultado de diferentes libros. Los datos del contenido de azufre y cobre son a partir de datos de cromatografía en capa fina.

1.1.2. Aplicaciones del producto

El sulfato de cobre posee diversas aplicaciones como se evidencia en la *figura 1*, las cuales están orientadas principalmente hacia el área industrial y especialmente a la agricultura, debido a la composición química y propiedades de este compuesto químico. Es utilizado para el control de enfermedades bacterianas que afectan a los cultivos de árboles frutales, campos, frutos secos y vegetales. El control de plagas es uno de los principales usos.

Figura 1.

Principales usos del Sulfato de Cobre Pentahidratado.



Nota. Tomado de *Proyecto Anico. Universidad de Chile.*

1.1.3. Mercado del Sulfato de cobre

El sulfato de cobre en Colombia ha experimentado un aumento en su importación desde el 2015, con 55 empresas que generan un valor de US\$5,673,021 por 270,8921 kilogramos dando un precio unitario de 2.094 US\$/kg, principalmente de Perú, México y Alemania, de las empresas productora de insumos agropecuarios, somex S.A., Premex S.A. y Distribuidora de sulfato el aguila S.A.S. [5]

A su vez se ha evidenciado un aumento en la exportación por parte de 11 empresas generando US\$665,382 [4]. por 279,086 kilogramos de sulfato de cobre dando un precio unitario de 2.384 US\$/kg, siendo Ecuador, Guatemala y Costa rica los principales países de destino y mayores exportadores empresas como Aditivos y quimicos S.A.S. e Industrias EMU S.A. [5] “El incremento demográfico, así como el desarrollo del conocimiento científico respecto a la diversidad de aplicaciones del sulfato de cobre, ha llevado a un aumento sostenido de las necesidades mundiales de este producto” [5].

Siendo los principales importadores del sulfato de cobre: Canadá, Estados Unidos, Unión Europea y América latina, requiriendo productos de alta calidad, es decir, sulfato de cobre

pentahidratado en su grado alimenticio. Por lo que es importante la certificación de calidad, ya que es usado para productos alimenticios.

Los principales consumidores de la Unión Europea son países en su mayoría agroindustriales como Alemania, Francia, Holanda, Reino Unido y España. Su abastecimiento ha sido principalmente por la producción interna y en menor medida por importaciones desde Rusia y China.

En América Latina ha aumentado el sector ganadero y el mercado agroindustrial, debido al uso del sulfato de cobre pentahidratado en los alimentos concentrados, señala un serio interés por el sulfato de cobre en su grado alimenticio. [6]

1.2. Procesos de separación

Los procesos de separación son de gran importancia en la industria y es por ello que es vital conocer los procesos de aislamiento y purificación, con el fin de determinar la estructura, los procesos de síntesis y realizar un seguimiento de las reacciones químicas, esto se basa en las diferencias de las propiedades físicas de los componentes que se encuentran en una mezcla, tales como: punto de ebullición, densidad, presión de vapor, solubilidad, etc. [7]; ya que se busca separar los componentes de una mezcla, los cuales se diferencian por su tamaño de partículas, por su estado o por su composición química.

a. La filtración cuenta con dos tipos, la primera es la filtración por gravedad donde se retiene las partículas sólidas de un líquido o un gas, este se hace pasar a través de una barrera porosa (mallas, fibras, material poroso o relleno sólido); la segunda es la filtración por succión también llamada filtración al vacío, la cual es muy utilizada para mezclas pastosas, allí se hace pasar agua a través de la trompa, lo que genera una disminución de la presión, esto ocasiona una succión del aire [7]. La filtración es muy usada para purificar tintes, pigmentos limpiar corrientes de aguas residuales, entre otros.

b. La decantación se fundamenta en separar componentes con diferentes fases, con una diferencia significativa entre sus densidades, algunos ejemplos son líquidos no miscibles, un sólido de un líquido, etc. [7]. La decantación es aplicada en el tratamiento de aguas residuales, separación de aceites y aguas, separación de biodiesel y glicerina, entre otras. Existen diferentes tipos de decantación, como la decantación sólido-líquido y la decantación

líquido-líquido, en el cual el líquido más denso se acumula en la parte inferior del sistema. Industrialmente puede ser usado en separación de aguas residuales, extracción de sedimentos del vino, separación de la glicerina y el biodiesel, fabricación de vinagre, procesos de potabilización de agua, entre otros [8].

c. La destilación es el proceso de separación y purificación más empleado, es principalmente utilizado para líquidos volátiles, este se hace por medio de la diferencia de los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla. Consta de dos fases *vaporización* y *condensación*, la primera donde se transforma un líquido a vapor, y la segunda consiste en transformar un vapor a líquido, existen varios tipos de destilación y la elección de la más adecuada dependerá de las propiedades del líquido que se purifique y las impurezas que se eliminen. [7] Este proceso se lleva a cabo por medio de la utilización de calor con el fin de calentar la mezcla y el líquido con menor punto de ebullición se vaporice. Algunas aplicaciones son la destilación fraccionada del crudo y la obtención de los aceites esenciales. [9]

d. La extracción es la más utilizada “para el aislamiento y purificación de compuestos orgánicos de una mezcla de reacción o fuentes naturales” [7]. Existen diversos tipos de extracción como sólido-líquido, líquido-líquido, fluidos supercríticos. Los métodos de extracción puede ser discontinua o continúa, la extracción discontinua también es llamada extracción líquida-líquida, consiste en la transferencia de fase de una sustancia, entre dos líquidos no miscibles. La continua, también llamada extracción sólido-líquido, es la separación de uno o más componentes de una mezcla sólida por medio de un solvente líquido. [10]

e. La cristalización es el proceso donde se produce la formación de un sólido llamado cristal, a partir de una fase homogénea la cual es soluto en disolución, esto se realiza por medio de dos etapas, la primera en donde se forman los cristales y es llamada *nucleación*, y la segunda que corresponde al crecimiento de los cristales, estas dos etapas se llevan a cabo por medio de la fuerza impulsora (*sobresaturación*). [11]

Según bases científicas, la cristalografía fue por Bravais en el siglo XIX, pero el desarrollo del conocimiento acerca de la cristalización se da hasta mediados del siglo XX, siendo así uno de los procesos más comunes, por ello es de suma importancia en la industria, tales

como, farmacéutica, biotecnología, electrónica, bioquímica, sector de alimentos, entre otros. [12]

En la industria los métodos de separación de mezclas más utilizados son destilación, filtración, decantación y tamizado. La cristalización tiene grandes ventajas frente a los anteriormente mencionados, aquí se obtienen productos de alta pureza, por otro lado al controlar las condiciones se pueden obtener sólidos de tamaños específicos; en comparación con la destilación se requiere menos energía y temperaturas más bajas [13].

Debido a que el sulfato de cobre es muy utilizado en el sector farmacéutico y en el sector agrícola y ganadero, y es por ello que se requiere que esté en forma de sólido (cristal), además de una posterior purificación. Lo anteriormente mencionado se realiza por medio de la cristalización.

1.2.1. Tendencias de los procesos de separación en la industria química

a. Cristalización. Este proceso actualmente es usado en la purificación de productos orgánicos e inorgánicos, incluyendo productos farmacéuticos y alimenticios. Siendo uno de los procesos más usados para la purificación, llegando a una purificación del 99,99% del producto final. El incremento en el costo de energía hace a la cristalización atractiva en la aplicación donde ahora no es considerada económicamente, debido a esto se puede observar la tendencia de procesos que requieran de menor uso de energía, ya que la energía renovable será fundamental para las aplicaciones futuras, es decir, el proceso aumenta como el proceso biotecnológico más prevalente [9]. En efecto, el bajo gasto energético y la alta purificación hace de la cristalización el proceso de separación de sólidos predilecto y de constante aumento en su uso, no limitado solo a la industria alimenticia o farmacéutica.

b. Destilación. Se espera que este proceso continúe como un proceso importante incluso con el incremento del costo de energía porque su prominente posición en los procesos de separación. No obstante, las volatilidades relativas, la optimización o integración de operaciones unitarias, cambios en la alimentación o aumento en el costo energético, implicaría un cambio en el uso de la destilación industrialmente. Por otra parte, la optimización de operaciones debe implementarse en un enfoque por fases, optimizando inicialmente columnas individuales o trenes, y se debe tener en cuenta la optimización en toda la planta y en toda la refinería. Es por ello que diferentes áreas de la ingeniería hacen uso

de los avances en métodos computacionales desarrollados recientemente, como la dinámica de fluidos computacional [9].

c. Extracción. Tanto discontinua (líquido-líquido) como la continua (sólido-líquido) continuará como la mayor unidad de operación en el futuro, ya que el incremento de uso de bioprocesos abrirá el camino a un mayor rol para la separación por extracción. Estando en desarrollo nuevas tecnologías compatibles de pretratamiento para hacer el proceso más eficiente, además, del uso computacional en la química para la selección de solventes y el desarrollo de nuevos solventes basado en las características deseadas [9].

d. Filtración. Este proceso será uno de los más usados en el futuro debido a sus constantes investigaciones en filtraciones cada vez más efectivas como la micro filtración por medio de membranas y su bajo costo. Además el aumento de uso e importancia de biotecnología implica un aumento en el uso de la filtración como medio de separación.

e. Decantación. El proceso requiere de una actualización para aumentar su uso industrial, se están desarrollando decantadores para la separación de materiales a partir de nano partículas. Además cubren todas las gamas de rendimiento, que son fáciles de revisar y que funcionan sin correas ni engranajes.

Tabla 2.

Tendencias de los procesos en la industria.

Proceso	Agente	Principio	Ventajas	Desventaja
Decantación	Gravedad	Diferencia de densidades	Proceso rápido	Límite en las fases
Filtración	Medio filtrante	Retención en poros	Aumento de biotecnología	Alto control del proceso
Extracción	Líquido inmiscible	Solubilidad preferencial	Aumento de tecnología	Bajo rendimiento
Destilación	Calor	Diferencia de volatilidad	Alto uso actual	Alto costo energético

Tabla 2. *Continuación*

Cristalización	Temperatura y solvente	Solubilidad	Bajo gasto energético	Falta de estudios
			Alta purificación	

Nota. Esta tabla muestra las tendencias de los procesos de separación, mostrando las principales variables (agente y principio), además de sus ventajas y desventajas.

Como se evidencia en la *tabla 2* se puede comparar el agente, principio y ventajas y desventajas de los diferentes procesos de separación, encontrando que cada proceso tiene un agente diferente, y que tanto la extracción como la cristalización se basan en la solubilidad como el principio del proceso, también se puede observar que cada proceso tiene ventajas sobre los otros procesos así como la cristalización requiere de menor gasto energético para obtener una alta purificación la filtración y la extracción han tenido aumentó en diferentes tecnologías, pero así mismo cada proceso tiene un limitante.

1.2.2. Ventajas y desventajas de la cristalización frente a otros procesos

Es necesario saber qué ventajas y desventajas nos implica para el proceso de cristalización, el cual, es usado principalmente en la purificación de sólidos como el sulfato de cobre pentahidratado, como se muestra en la *tabla 3*.

Tabla 3.

Ventajas y Desventajas de la Cristalización.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Tiene una alta tasa de purificación, llegando a una del 99,99% en una sola etapa, separación y lavado [14].	No se puede purificar más de un solo componente, y no es posible recuperar todo el soluto en una sola etapa [1].

Tabla 3. Continuación.

Permite un alto control de las especificidades del producto, como el tamaño y forma, facilitando su manejo, empaque y almacenamiento.	Requiere un manejo de sólidos, lo que supone una secuencia de separación de sólidos-líquidos y de secado [1].
Tiene un bajo requerimiento energético, en comparación con otros procesos de separación [14].	Requiere mayor datos de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas que permitan una correcta simulación del proceso.
Tiene un amplio rango de temperaturas (20°C-500°C) y de producción [1].	
Requiere menos energía en comparación con la destilación [14].	

Nota. Esta tabla muestra las ventajas y desventajas que se tienen al utilizar el proceso de cristalización.

1.3. Cristalización

1.3.1. Limitaciones del proceso

La mayor necesidad para la cristalización es el desarrollo de un método de modelación que permita determinar el equilibrio sólido-líquido y el mecanismo de control del crecimiento del cristal, siendo una prioridad para poder habilitar el diseño para la transición de proceso por lotes a continuo. Siendo el mayor problema las propiedades físicas, la falta de entendimiento del mecanismo de crecimiento del cristal y el manejo de los sistemas de cristales, además de la falta de modelos moleculares del proceso de cristalización. Se requiere un mejor método de estimación de solubilidad en función de la temperatura, esto implicaría una disminución de tiempo y costo en el desarrollo e implementación de nuevos procesos. Necesitando principalmente una técnica para sistemas orgánicos ionizables disueltos en solvente orgánico-agua [9].

En efecto, es necesario que en los próximos años haya una recolección de información y que estos sean incorporados a la base de datos central. Requiriendo investigación de solutos inorgánicos en solventes acuosos y solutos orgánicos en solvente inorgánicos, siendo los más necesarios. Además de solutos orgánicos en soluciones acuosas, solutos orgánicos en soluciones de mezclas acuosas-orgánicas, y mezclas orgánicas fundidas. Estos datos permitirían determinar diferentes parámetros de interacción, no obstante, esta recolección de datos puede conllevar años por lo que es una meta a largo plazo [9].

“Los problemas educativos y la necesidad de mejorar el control del proceso se clasificaron por igual. Los ingenieros químicos y los químicos graduados de universidades no tienen una sólida formación en cristalización y manipulación de sólidos. Hay pocos mentores disponibles para brindar capacitación en el trabajo a los nuevos empleados en los aspectos prácticos de la cristalización.” [9]

1.3.2. Variables del proceso

La cristalización posee variables que deben ser controladas, y dependiendo de la sustancia a purificar se condiciona los rangos de estas variables, en la *tabla 4* se puede observar los rangos manejados para las variables trabajadas en algunos artículos y tesis, teniendo todos los temas orientados al sulfato de cobre pentahidratado como producto deseado.

Tabla 4.

Rangos de las posibles variables del proceso de cristalización del Sulfato de Cobre.

Tema	Autor	Variables	Rango
Aprovechamiento de residuos de chatarra a sulfato de cobre	L. G. Nolasco, y J. C. Rojas	Temperatura	20-80 °C
Control del Proceso de Cristalización	T. A. Salvador	Agitación	200-800 rpm
		Tiempo de enfriamiento	0-70 min
Estudio de la Solubilidad en medio acuoso	D. de Juan, V. F. Meseguer y L. J. Lozano	Temperatura	15-100°C
		Concentración del disolvente	0-300 g/L

Tabla 4. Continuación.

Estudios a nivel laboratorio de la obtención de sulfato de cobre	M. J. Cutipa	Temperatura	25-110 °C
		Tiempo de evaporación	30-300 min
Evaluación del Crecimiento de Cristales y del Factor de Forma	P. A. Quintana, D. A. Moncada, E. Bolaños, L. I. Salcedo	Tiempo de enfriamiento	25-180 min
Optimización de la cristalización	H. Alimohammadizadeh, A. Behrad-Vakylabad, S. Ghader	Tiempo de enfriamiento	30-60 min
Estudio de propiedades de una solución saturada durante la cristalización	F. J. Justel, M. Claros, y M. E. Taboada	Temperatura	20-45 °C
Análisis de propiedades del cristal durante el enfriamiento	M. Giulietti, M. M. Seckler, S. Derenzo, J. V. Valarelli	Tiempo de enfriamiento	15-120 min
Estudio del equilibrio sólido-líquido en el proceso de cristalización	F. J. Justel, M. E. Taboada, Y. P. Jiménez	Temperatura	20-60 °C
Estudio de la obtención del sulfato de cobre bajo la influencia de diferentes variables	D. G. Amaya y J. M. Saucedo	Agitación	700-1000 rpm
		Temperatura	25-70 °C
		Concentración del disolvente	155-330 g/L

Nota. Las principales variables en el proceso de cristalización son la temperatura y tiempo de enfriamiento, el disolvente no se toma en cuenta como variable debido a que se puede hacer la selección previamente con un estudio de solubilidad y de parámetros de elección del mismo.

La temperatura es la principal variable en la cristalización debido a que este factor modifica la solubilidad de los solutos sólidos y gaseosos, no es el caso para líquidos debido a que su alteración se da hasta que haya miscibilidad entre sí. Los cristalizadores industriales deben estar en un rango operativo por debajo de la curva de solubilidad para producir una fase sólida. Sin embargo, se debe tomar en cuenta el objetivo que es evitar la creación de partículas pequeñas, por lo que un cristalizador ideal no debe funcionar en las zonas inestables, si no operar en la zona metaestable [16].

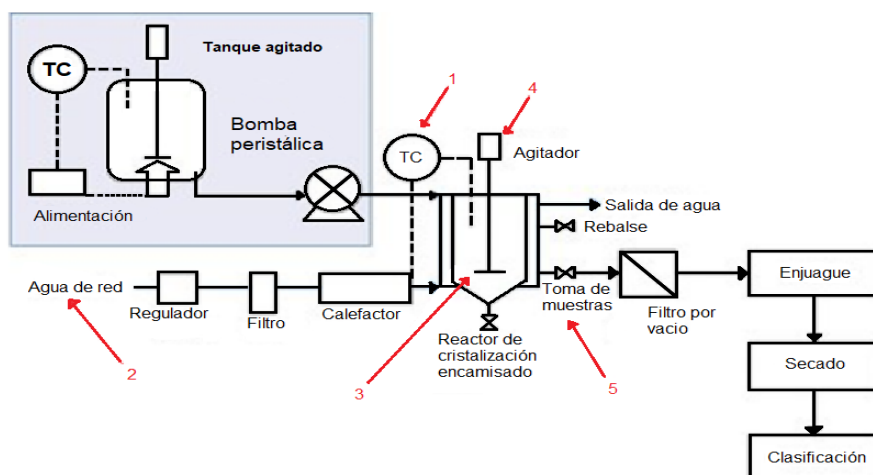
1.3.3. Factores que influyen en la cristalización

En la *figura 2* se muestra un diagrama del proceso de cristalización, en este se hace el control de varios factores de importancia para el producto final, principalmente por medio de un lazo de control de temperatura se controla el grado de sobresaturación, por medio del agitador presente en el reactor de cristalización se controla la velocidad de agitación, las zonas de nucleación se controla mediante el tiempo de reposo del reactor, y el solvente es alimentado mediante una entrada llamada “agua de red”, finalmente a la salida del reactor se hace una toma de muestras para analizar las posibles impurezas en el producto cristalizado.

Es importante tener en cuenta estos factores que influyen en la cristalización, debido a que cada uno altera el proceso de diferente forma, siendo necesario investigar la influencia de cada uno.

Figura 2.

Diagrama básico de un proceso de cristalización.



Nota. 1) Grado de saturación. 2) Solvente. 3) Zona de nucleación. 4) Agitación y Tiempo. 5) Impurezas. Editado de: *Unidad cristalizadora Armfield- UOP14A. TecnoEdu.*

a. Grado de sobresaturación. Se consigue por medio del cambio de temperatura de la solución, ya sea enfriamiento o calentamiento, evaporación del solvente, posibles cambios en el pH o agregado de precipitantes. Además de ser la fuerza impulsora, determina el crecimiento del sólido (cristal), es decir, si la sobresaturación es baja se logra crecimientos superficiales, por otro lado si llega a ser extremadamente alta se generan crecimientos amorfos.

b. Velocidad de cristalización. Solo puede ocurrir en soluciones sobresaturadas. Este factor es clave debido a que la diferencia de velocidades generan que el cristal adquiera diferente forma y estructura. Por ejemplo, cuando se está en la región metaestable, la nucleación se puede dar por diferentes factores como lo es la fricción, lo que causa una nucleación secundaria lo que implica el rompimiento de los cristales ya formados [17].

c. Solvente. Este factor es el causante principal del mecanismo de crecimiento de los cristales, es por ello que se debe escoger adecuadamente y revisar cual es el adecuado para promover el proceso de cristalización. Esto se hace mediante el punto de ebullición del disolvente, ya que este tiene que estar por debajo del punto de fusión del soluto para que se pueda dar la cristalización.

d. Zonas de nucleación. Se busca disminuir la cantidad de zonas que presentan la nucleación, debido a que se formarán cristales más pequeños. Una forma de evitar esto, es reduciendo las impurezas que generan núcleos de formación. También se puede controlar mediante el enfriamiento, ya que un enfriamiento rápido promueve la formación de varias zonas de nucleación [17].

e. Agitación y Tiempo. Un mayor tiempo provoca menos sitios de nucleación y por lo tanto la formación de cristales de un mayor tamaño y mayor pureza. Es de suma importancia, ya que al tener tiempos muy largos se propician mejores cristales, por otro lado se ha evidenciado que la agitación no es tan deseable.

f. Impurezas. Influyen en el desarrollo del cristal sobre el hábito cristalino, este se define como la forma que resulta del desarrollo de las caras del cristal [17]. Sin embargo, si la impureza llega a ser menos soluble es posible separarse por medio de filtración una vez esté cristalizado.

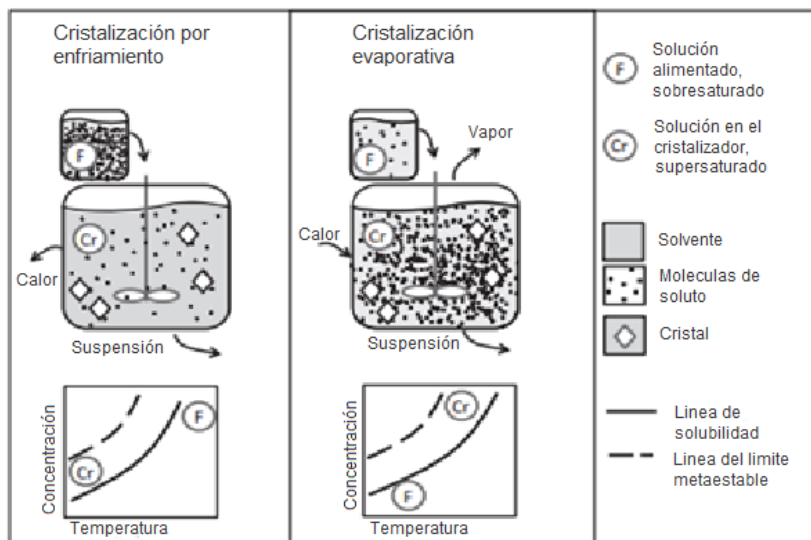
1.3.4. Métodos de cristalización

El proceso de cristalización se puede realizar por tres diferentes métodos, el cual se escogerá dependiendo del producto a separar, por lo que es importante tener en cuenta cada uno en el estudio del proceso de cristalización, se muestra en la *figura 3* la cristalización por expulsión del disolvente y cristalización por enfriamiento.

- a. Cristalización por expulsión del disolvente. Se logra eliminar el solvente puro por medio de evaporación, alcanzando el cambio de composición de la solución hasta que se sobresature, generalmente es utilizado para concentrar soluciones diluidas [17] [18].
- b. Cristalización por enfriamiento de soluciones saturadas. Se obtiene un cambio en la temperatura, con el fin de producir condiciones de baja solubilidad, seguida de saturación y cristalización [17] [19].
- c. Métodos especiales. Aquí la cristalización se puede lograr cambiando la naturaleza del sistema, un ejemplo de ello es “adición de un material más soluble el cual posee un ión común con el soluto original” [17] [20].

Figura 3.

Representación esquemática de enfriamiento continuo y cristalización evaporativa.



Nota. La figura representa los diferentes métodos para realizar el proceso de cristalización. Tomado de: *Industrial Crystallization. Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press.

1.3.5. Diagrama de Miers

El diagrama de Miers (*figura 4*) es importante para poder determinar las condiciones de la cristalización. En este diagrama se distinguen dos curvas: la curva de solubilidad o saturación y la curva de sobresaturación. 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 indica la zona en la cual la probabilidad de nucleación espontánea aumenta de forma significativa.

La solubilidad (*ecuación 1*) se define como el peso (o masa) máximo de soluto anhidro que se disuelve en 100 g de solvente a una temperatura específica, matemáticamente se expresa así:

Ecuación 1.

Solubilidad del soluto.

$$S = \frac{W_{\text{máximo}}(\text{soluto})}{100\text{g}(\text{solvente})}$$

La sobresaturación es la diferencia de concentración entre la solución sobresaturada en la que el cristal está creciendo y la de la solución en equilibrio con el cristal. Las dos sobresaturaciones se definen por las *ecuaciones 2 y 3*:

Ecuación 2.

Sobresaturación fracción molar.

$$\Delta y = y - y_s$$

Ecuación 3.

Concentración molar.

$$\Delta C = C - C_s$$

Donde “ Δy ” es sobresaturación, fracción mol del soluto, “ y ” fracción mol de soluto en la solución, “ y_s ” fracción mol de soluto en la solución saturada, “ ΔC ” sobresaturación molar (moles por unidad de volumen), “ C ” concentración molar de soluto en la solución, “ C_s ” concentración molar de soluto en la solución saturada

La relación de concentración “ α ” y la sobresaturación fraccional “ s ” está definida por la *ecuación 4*.

Ecuación 4.

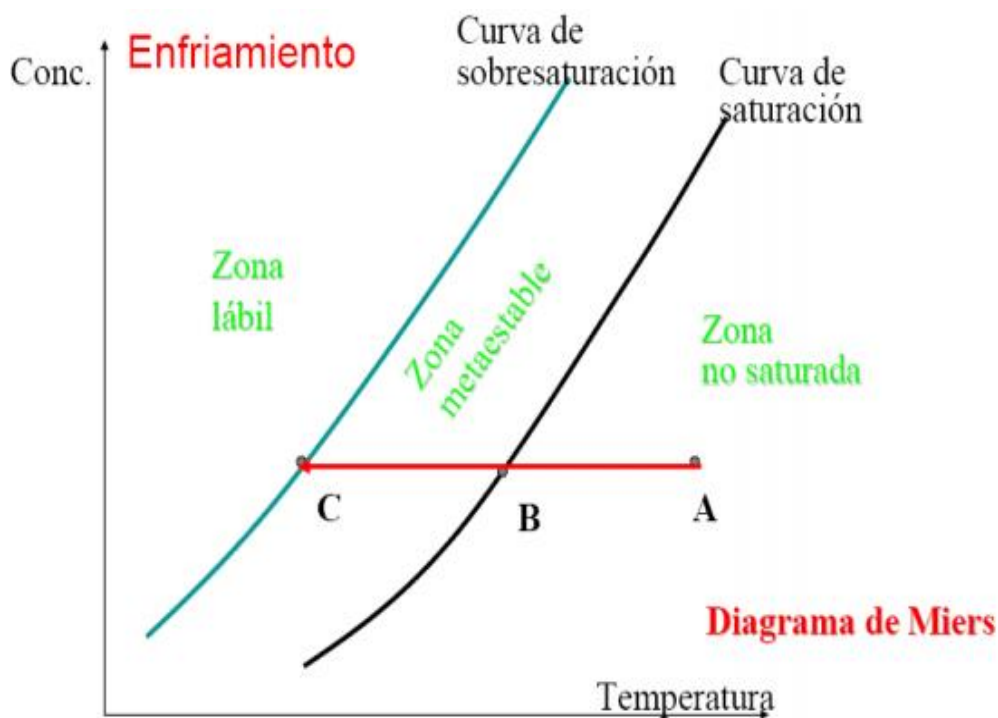
Relación de concentración y sobresaturación fraccional.

$$\alpha = \frac{C}{C_s} = 1 + \frac{\Delta C}{C_s} = \frac{y}{y_s} = 1 + \frac{\Delta y}{y_s} = 1 + s$$

La disolución saturada, $S = 1$, es estable, es decir, el soluto no tiene tendencia a cristalizar o a disolverse. Una disolución sobresaturada, $S > 1$, se encuentra en un estado inestable, aunque el grado de inestabilidad dependerá del nivel de sobresaturación. [4]

Figura 4.

Sobresaturación y Cristalización.



Nota. La figura muestra el diagrama de Miers, donde se evidencia las curvas de saturación y sobresaturación. Tomado de: *Cristalización Avanzada*. Maestría en procesamiento de recursos evaporíticos.

1.3.6. Mecanismo de la cristalización

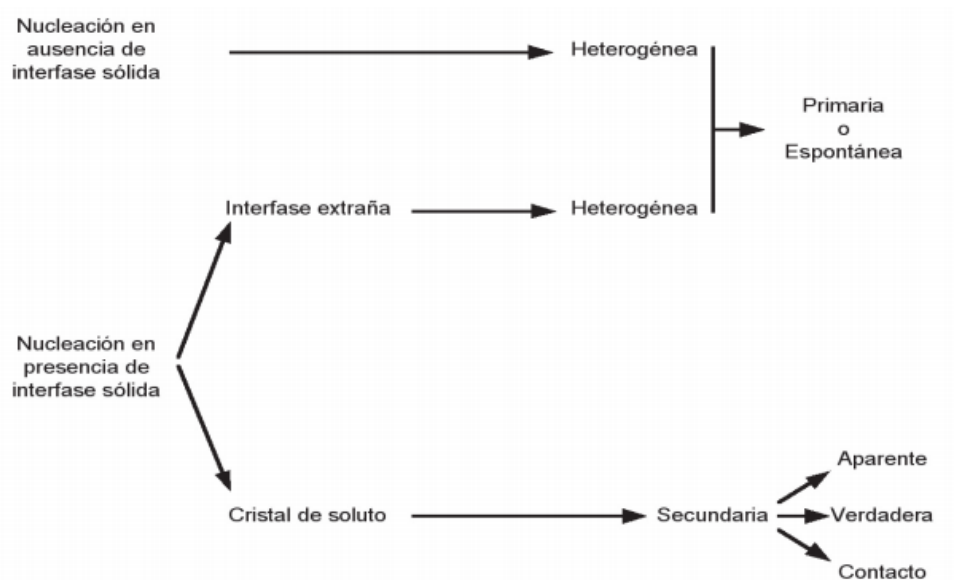
La cristalización se realiza teniendo en cuenta tres momentos o partes básicas, para llevar a cabo la formación del sólido (cristal), a continuación se exponen brevemente.

a. **Sobresaturación.** Es la solución formada por mayor adición de sólido utilizado en la condición saturada (temperatura determinada), “este se puede alcanzar por enfriamiento, evaporación, adición de un agente diluyente o reacción de dos fases homogéneas” [17]. Existe una relación entre concentración y temperatura, lo cual implica que al enfriarse una solución, se traslada a la curva de sobresaturación (diagrama de Miers), en donde se genera la cristalización. Una vez se frena el enfriamiento, la concentración disminuye hasta la curva de saturación.

b. **Formación de cristales.** También llamado *nucleación*, consiste en la formación espontánea que se produce durante el enfriamiento de una solución o inducida que es el resultado de impactos mecánicos generados por la agitación, efecto catalítico del cristal, variaciones de concentración, etc [17]. En la *figura 5* se puede evidenciar los mecanismos de nucleación.

Figura 5.

Clasificación de la nucleación.



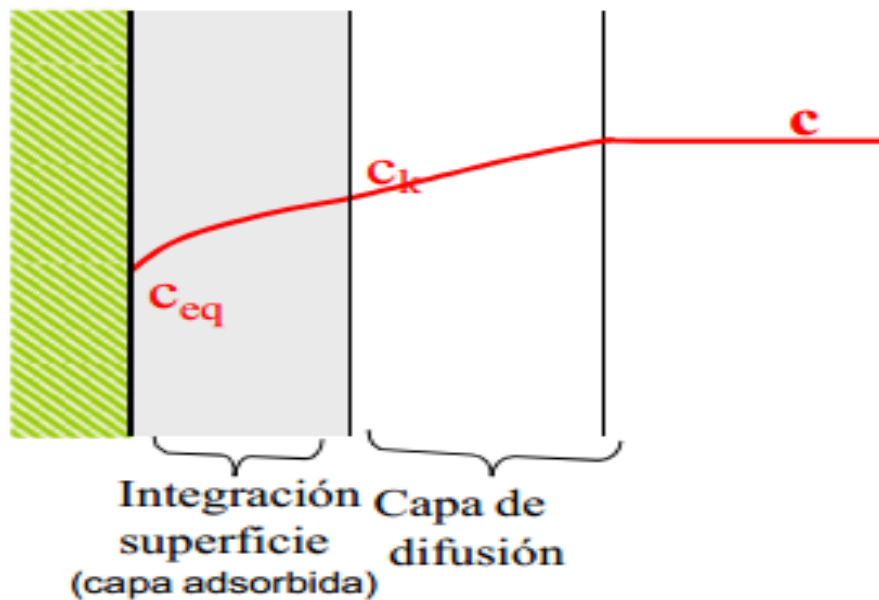
Nota. La figura muestra la clasificación de la nucleación. Tomado de: *Aspectos teóricos y aplicaciones de la operación unitaria de cristalización.* Revista de la Universidad de Costa Rica.

c. **Crecimiento del cristal.** Donde se solidifica los átomos del líquido se unen al sólido formando grandes estructuras cristalinas, “el crecimiento solo puede ocurrir en la superficie del cristal y las resistencias involucradas en el crecimiento son la difusión del soluto hasta la

superficie del cristal (*teoría de difusión*) y la integración del soluto a la superficie del cristal (*teoría de adsorción*), dado que las resistencias actúan en serie”, lo anteriormente mencionado se ilustra en la *figura 6* [17]. Se pueden encontrar seis tipos de formación de cristales, que son: cúbica, hexagonal, tetragonal, trigonal, ortorrómbico, monoclinico y triclínico.

Figura 6.

Teoría difusión-reacción.



Nota. La figura representa la teoría de difusión-reacción. Tomado de: *Aspectos teóricos y aplicaciones de la operación unitaria de cristalización.* Revista de la Universidad de Costa Rica.

1.3.7. Modelación del proceso

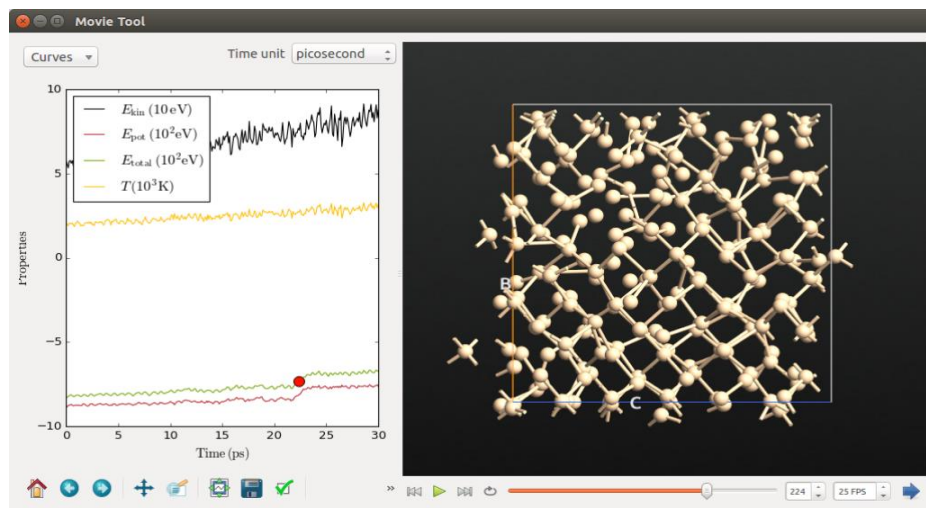
Uno de los mayores avances en la tecnología de cristalización en la última década ha sido el desarrollo de plataformas de cristalización. Las empresas se han planteado la meta de desarrollo de cinéticas importantes y necesarias en simulaciones de cristalización para su uso en la evaluación del diseño de cristalizadores y estrategias de control [21]. Por lo que se espera que en unos años se esté implementado un software de simulación de procesos complejos, que permita predecir la formación de núcleos de cualquier molécula en las empresas dedicadas a procesos de separación y purificación por cristalización.

Los métodos y sondas de microscopía en línea se utilizan actualmente para el control de la cristalización. Aunque, están limitadas en el tipo de información que pueden proporcionar, no

existen monitores en línea capaces de medir la distribución del tamaño de partículas, la forma de las partículas y el grado de sobresaturación, la fuerza impulsora de la cristalización [9].

Es posible simular el proceso de cristalización mediante software especializados como el paquete de simulación de software libre LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), el cual permite realizar diferentes tipos de simulaciones y acceso a archivos de topología para describir las propiedades geométricas de las moléculas y establecer las distintas interacciones entre las partículas del sistema [22]. LAMMPS es un código de dinámica molecular de fácil modificación que debe ser ejecutado en procesadores individuales o en paralelo, complicando su uso por lo que aún se necesita un mayor desarrollo. Sin embargo, este tipo de software representa un progreso en la tecnología industrial. Se muestra un ejemplo en la *figura 7*.

Figura 7.
Sistema construido y analizado con VNL.



Nota. Junto con la herramienta Movie Tool y el visor 3D para la visualización del resultado de LAMMPS, el MD Analyzer integrado en VNL está diseñado para analizar los resultados de MD de forma interactiva. Tomado de la página oficial de *LAMMPS*.

Han habido varios intentos de desarrollar programas que permitan hacer estas simulaciones, uno de estos se realizó en lenguaje Fortran (FORMula TRANslator) para aplicarlo al proceso de cristalización del cloruro de sodio partiendo de datos experimentales. Este programa puede operar con cualquier material en un cristalizador de suspensión mezclada y separación de

productos mezclados. Esto a partir de la -ejecución de un programa principal y secundario [23].

Por lo que es posible hacer programas para la modelación de procesos de cristalización, sin embargo, es necesario datos de propiedades físico-químicas a partir de prácticas experimentales, es decir, una mayor data en el banco central sobre el proceso de cristalización.

1.3.8. *Tamaño del cristal y pureza*

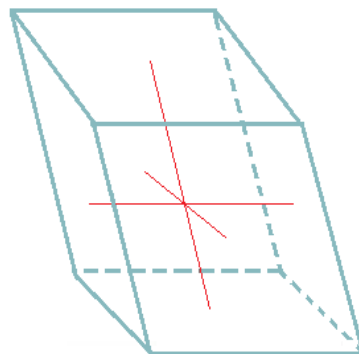
Es de gran importancia en el proceso de cristalización, debido a que en ocasiones se requiere que el cristal tenga un tamaño uniforme, a su vez esto facilita el lavado y su comportamiento sea uniforme. “La única generalización segura es que los cristales de la más alta pureza son obtenidos a expensas de un crecimiento lento partiendo de una solución la cual es agitada lentamente” [17].

En cristalografía, el sulfato de cobre pentahidratado es un sistema cristalográfico triclinico, descrito por tres vectores base. En la *figura 8* se puede observar el sistema triclinico, el cristal está descrito por vectores de longitud desigual, tal como en el sistema ortorrómbico.

Figura 8.

Sistema triclinico.

$$\begin{array}{l} a \neq b \neq c \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \end{array}$$



Nota. Tomado de *Cinética de cristalización de sulfato de cobre a partir de chatarra en un reactor batch*. Universidad nacional del centro del Perú.

1.3.9. Recristalización

Para tener una cristalización adecuada, en ocasiones es necesario una *recristalización*, que tiene como objetivo obtener el adecuado grado de pureza para determinar el punto de fusión de la sustancia, es de gran importancia ya que confirma el grado de pureza de la muestra [7].

1.3.10. Control del proceso

Existen nuevas tecnologías que funcionan como estrategia de control para los procesos de cristalización en solución, una de estas es EasyViewer, una herramienta desarrollada por Mettler Toledo que sirve para obtener imágenes y que está basada en sondas, captura imágenes en alta resolución de cristales y partículas *in situ*, para conocer en profundidad del proceso en sistemas químicos complejos. Permite el control de los cambios que se producen por medio de algoritmos adaptados al proceso a través de iC Vision, un software que permite recopilar, analizar las imágenes y obtener datos experimentales [24]

Sin embargo, las tecnologías en desarrollo para el control se basa en las diferentes variables que afectan el proceso, como la temperatura, concentración del solvente, agitación y tiempo de enfriamiento, sin embargo, para un sistema con evaporación o en los sistemas combinados de enfriamiento adiabático con evaporación, el diseñador puede controlar la presión para fijar la temperatura, siendo la presión una posible variable de control. [25]

1.4. Procedimiento experimental

El proceso de cristalización es un proceso de estudio a nivel laboratorio y a escala industrial. Por medio de la experimentación a nivel laboratorio es posible determinar los parámetros de la cristalización para un posible escalamiento. Estos métodos serán descritos a continuación.

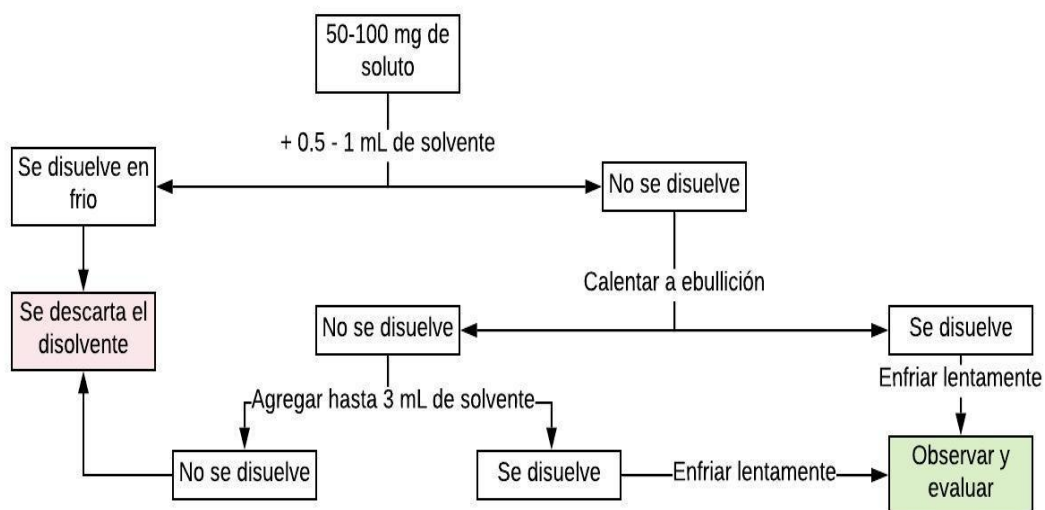
El primer paso en una cristalización involucra disolver el sólido en un disolvente apropiado a una alta temperatura, con el fin de conseguir una disolución saturada. Una solución la cual está en equilibrio con la fase sólida se dice que está saturada con respecto al sólido. Cuando una solución contiene más sólido disuelto que el representado por la condición de saturación se dice que la solución está sobresaturada. Los datos sobre la solubilidad del soluto a cristalizar deben obtenerse en el disolvente de partida en función de la temperatura. Estos datos de solubilidad son el límite superior de la concentración del soluto al comienzo de la cristalización.

1.4.1. Proceso para determinar el disolvente experimentalmente

Lograr la cristalización se condiciona a la elección del disolvente adecuado. Escoger el solvente adecuado es el punto crítico y requiere ensayos preliminares con pequeñas cantidades del material en una amplia variedad de solventes o pares de solventes. Existe un método experimental para determinar el disolvente adecuado: En un tubo se introduce el sólido pulverizado. Se agrega 1 mL del solvente a estudiar, agitando constantemente. Si el soluto se disuelve a temperatura ambiente se descarta debido a que el soluto tiene un coeficiente de solubilidad muy alto en el solvente de prueba. Si el soluto no se disuelve a temperatura ambiente, se calienta a baño maría a ebullición. En caso de que permanezca sin disolverse, se agrega hasta 3 mL del solvente y se continúa calentando. El solvente elegido sería aquel que disuelva en caliente al soluto, luego de agregar el mayor volumen [24]. Siguiendo el esquema que se muestra en la *figura 9*.

Figura 9.

Diagrama de bloques del proceso experimental para la determinación del disolvente.



Nota. Tomado de: *Laboratorio de Química Orgánica.* Instituto Politécnico Universidad Nacional de Rosario.

1.4.2. *Proceso para determinar la temperatura de fusión*

Cerrar una de las puntas de los tubos capilares a la llama, la cabeza debe quedar redondeada. Colocar la muestra y utilizar la varilla de vidrio hueca para compactar la muestra. Adosar el tubo capilar al termómetro de modo que la muestra quede a la altura del bulbo. Sumergir en el baño y observar detenidamente a qué temperatura comienza a fundir [24].

Otra forma es por medio de la placa de Fisher-Johns, donde la muestra se coloca entre dos cubreobjetos y estos a su vez sobre el bloque que se calienta gradualmente controlado por un transformador variable. La fuente de luz y la lupa facilitan la lectura del termómetro. En el “Melt-Temp” y sus variaciones, la muestra se coloca dentro de un capilar de vidrio cerrado, el cual a su vez va colocado dentro de un sistema que controla el calentamiento [26].

1.4.3. *Proceso para determinar el tiempo de enfriamiento*

El tiempo de enfriamiento se determina a las mismas condiciones iniciales como solvente, concentración, temperatura y agitación. Se enfría a temperatura ambiente y se realiza un estudio del producto para determinar el tiempo en el que alcanza el tamaño máximo del cristal.

En muchos casos los sólidos son más solubles a temperaturas altas. Al preparar una disolución concentrada en altas temperaturas y posteriormente enfriarlas, se logra que se cristalice el compuesto principal. Para que se pueda emplear este método debe haber una dependencia importante de la solubilidad de la temperatura que no siempre es el caso [27].

1.5. Marco Metodológico

1.5.1. *Selección del disolvente*

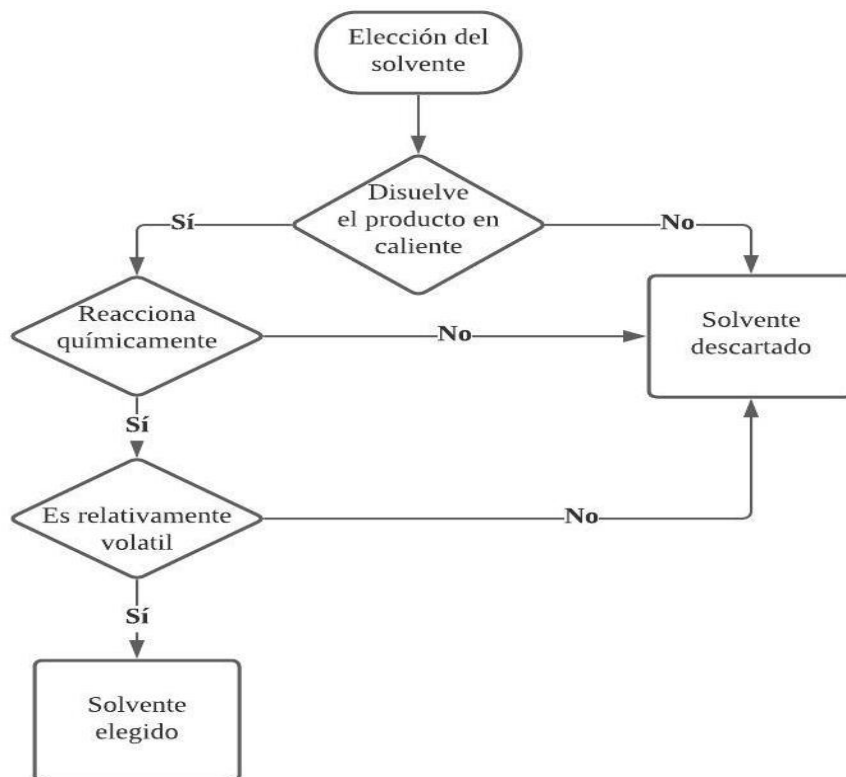
Se determinan los posibles solventes, ya sea puro o mezcla, a partir de referencias bibliográficas en las que se haya cristalizado el sulfato de cobre pentahidratado.

Para llevar a cabo una correcta elección se realiza un análisis teórico para determinar un disolvente cumpla con los siguientes requisitos, se muestra en la *figura 10* se muestra la hoja de ruta que se debe seguir para escoger adecuadamente el solvente de manera teórica.

- Disolver el sólido a purificar en caliente (una alta capacidad de disolución de la sustancia a purificar en caliente y una comparativamente baja capacidad en frío). Un disolvente que disuelva el sólido en frío no es válido para cristalizar.
- Disolver muy mal o muy bien a las impurezas para que puedan eliminarse al filtrar en caliente o quedar disueltas en las aguas madres, respectivamente.
- No reaccionar químicamente con el compuesto a cristalizar.
- Ser relativamente volátil con el fin de que los cristales obtenidos puedan secarse con facilidad (Debe poseer un punto de ebullición relativamente bajo para poder ser fácilmente eliminado)
- No ser tóxico, baja inflamabilidad y costo (Si aparecen dos o más solventes posibles, la elección final dependerá de la facilidad de manipulación, toxicidad, inflamabilidad y costo) [25].

Figura 10.

Pasos para la elección del solvente.



Nota. En caso de que haya más de un posible solvente elegido, se puede tomar la decisión basado en la miscibilidad con las impurezas o en el costo del solvente.

Se prefiere elegir un solvente que posea un punto de ebullición menor que el punto de fusión de la sustancia a cristalizar, de lo contrario la sustancia puede fundir antes de evaporarse el solvente. En este caso podría llegar a formarse un aceite que no es soluble en el disolvente y durante el enfriamiento no cristalizaría sino que se formarían cristales amorfos que contengan impurezas.

1.5.2. Proceso para determinar la temperatura adecuada para la cristalización

Se hace una revisión bibliográfica en la que se pueda plantear las posibles condiciones de temperatura y concentración del solvente seleccionado previamente (en caso de ser un solvente en estado puro, solamente se evalúa la temperatura). A partir de estos valores, se hace una comparación de la solubilidad del cobre, el porcentaje de recuperación del producto y concentración del solvente si no es puro.

Se necesita un porcentaje de recuperación mayor a 90% y una alta solubilidad, la concentración del solvente deseado podrá cambiar dependiendo de precio, toxicidad o volatilidad. En caso de que el solvente sea costoso o tóxico, se requeriría una menor concentración, así mismo, si es altamente volátil se necesitará una menor concentración debido a que para este producto se trabajan temperaturas que pueden llegar a 110°C (Punto de fusión del sulfato de cobre pentahidratado).

1.5.3. Proceso para determinar el tiempo de cristalización (enfriamiento)

Se hace un estudio bibliográfico, en donde se pueda determinar el tiempo de cristalización (enfriamiento), puesto que esta es una variable que define el crecimiento de los cristales, y este crecimiento se va a realizar en un proceso capa por capa. Por otro lado, para los niveles de sobresaturación por debajo del punto crítico, se requerirán tiempos significativos para alcanzar el equilibrio, y se dice que el sistema se encuentra en estado metaestable [3].

2. RESULTADO Y ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de la revisión bibliográfica para el solvente, temperatura de cristalización y tiempo de enfriamiento. Una vez se determina el solvente a trabajar y se realiza la especificación de dicha concentración, se procede a realizar el análisis para las variables que influyen sobre este (temperatura de cristalización y tiempo de enfriamiento), en donde mediante revisión bibliográfica se analiza los diferentes rangos de temperatura y cuál es la influencia del tiempo de enfriamiento sobre el proceso de cristalización, para finalmente dar paso al desarrollo del último objetivo.

2.1. Solvente

En la *tabla 5* se puede evidenciar los solventes usados en diferentes procesos de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado, encontrando que ácido sulfúrico es el solvente más usado para este proceso, en menor medida agua pura y mezclas de ácido sulfúrico con sulfato de cinc o agua de mar.

Tabla 5.

Solventes utilizados en diferentes referencias bibliográficas.

Título	Solvente
Proyecto Anico	Ácido sulfúrico
Diseño de una planta de cristalización para producir sulfato de cobre pentahidratado como alternativa para la pequeña y mediana minería de la región sur-Perú	Ácido sulfúrico
Obtención de sulfato de cobre pentahidratado a nivel laboratorio	Ácido sulfúrico
Cinética de cristalización de sulfato de cobre a partir de chatarra en un reactor batch	Agua

Tabla 5. Continuación.

Una contribución al estudio de la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso	Ácido sulfúrico
	Sulfato de cinc
The effect of seawater on the thermodynamics and crystallization of copper sulfate pentahydrate	Mezcla ácido sulfúrico/Agua de mar
Crystallization of anhydrous copper sulfate from sulfuric acid-ammonium sulfate mixtures	Mezcla ácido sulfúrico/sulfato de amonio

Nota. En la tabla se encuentran varios artículos y tesis en las que se planteó o realizó el proceso de cristalización del sulfato de cobre.

En un estudio realizado en el 2014, que buscaba disminuir el uso de agua purificada en la cristalización del sulfato de cobre pentahidratado usando agua de mar para equilibrar la concentración del ácido sulfúrico, encontraron que la solubilidad del sulfato de cobre pentahidratado en agua de mar es menor que la solubilidad en agua debido a la presencia de sales en el agua de mar, lo que contribuyen a disminuir la solubilidad del sulfato de cobre [28]. En efecto, se han hecho estudios con agua de mar sin embargo las condiciones de este posible solvente cambia dependiendo de la zona, región y clima, entre otros. El agua de mar, además, está formada principalmente por agua y en menor cantidades sales compuestas por cloro, sodio, magnesio, calcio, potasio, bromo, estroncio, boro y flúor, posee otros elementos disueltos en bajas cantidades complicando la determinación de la composición exacta del agua de mar y por lo tanto su estudio y afinidad por el sulfato de cobre.

La observación experimental de décadas es que la disociación en agua o en otros disolventes próticos, es decir, que tiene un átomo de hidrógeno unido a un oxígeno, nitrógeno o fluoruro, está considerablemente influenciada por la concentración de protones (valor de pH). Naturalmente, este valor influye tanto en la cantidad como en la pureza isomérica de la sal cristalizada, es decir, la eficacia del proceso [29]. Por lo que el agua pura no es una opción viable debido a que tiene un valor de pH neutro de aproximadamente 6,5 a 8,5.

En algunos estudios con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y Zn^{2+} , en los que se adiciono por medio del sulfato de zinc, en encontró que en comparación al ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, cuando se le adiciona el sulfato de zinc hay una disminución en la solubilidad. Además de que las concentraciones de Zn^{2+} son manejadas en pequeñas cantidades (0,0 - 97,6 g/L) en comparación con el ácido sulfúrico (0,0 - 292,0 g/L) [30].

En un estudio realizado en 2014, se estudiaron diferentes sistemas en donde se evaluó $CuSO_4 + H_2SO_4 + (2\text{-propanol} + H_2O)$, $CuSO_4 + H_2SO_4 + (FeSO_4 + H_2O)$ y $CuSO_4 + CuCl_2 + (H_2SO_4 + H_2O)$, se evidencio que los sistemas en presencia de 2-propanol o hierro sulfato, se observó la formación de tres fases sólidas: sulfato de cobre pentahidratado, sulfato de cobre trihidratado y sulfato de cobre monohidrato. “Estos sistemas no presentan la formación de sales dobles. Los valores experimentales de solubilidad del sulfato de cobre de los sistemas en estudio se correlacionan adecuadamente en función de la masa fracción de H_2SO_4 ” [31]

Se procede hacer la comparación de los solventes analizados, con el fin de determinar el más adecuado, teniendo en cuenta parámetros como: toxicidad, costo, temperatura de ebullición, que reaccione químicamente con el soluto y que a su vez el sólido a purificar se disuelve en caliente, como se muestra en la *tabla 6*.

Tabla 6.

Cumplimiento de criterios de selección de solvente para cristalización.

Solvente	Ácido sulfúrico	Agua	Sulfato de cinc	Agua de mar
Disolver el sólido a purificar en caliente	Si	No	Si	No
Reaccionar químicamente con el compuesto a cristalizar	No	No	No	No
Temperatura de ebullición	Si	Si	Si	Si
Toxicidad	Si	No	No	No
Costo	Si	Si	No	Si

Nota. Comparación del ácido sulfúrico, agua, sulfato de zinc y agua de mar frente a los criterios de selección del solvente.

En la anterior tabla se puede observar que el ácido sulfúrico es el solvente que cumple con los criterios de selección, exceptuando por la toxicidad, sin embargo, al no ser usado como

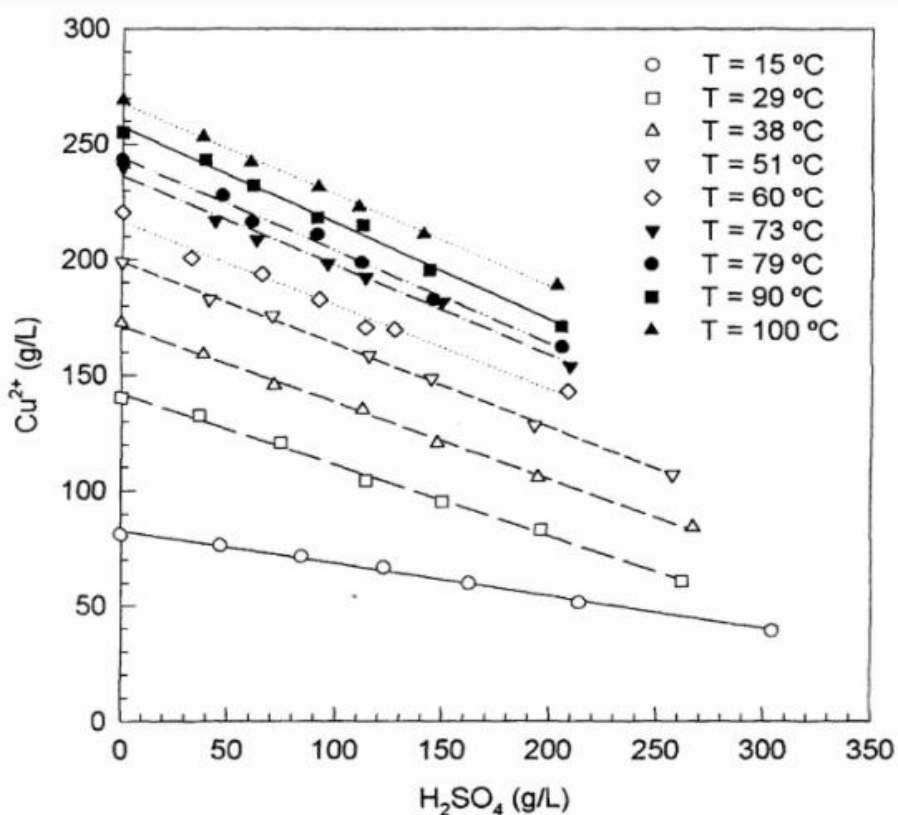
solvente puro si no a diferentes concentraciones a partir de su mezcla con agua cumpliría con el criterio de toxicidad.

2.2. Temperatura de cristalización

La elección de temperatura de cristalización se basa en la solubilidad del sulfato de cobre en el solvente a diferentes temperaturas y en el caso de ácido sulfúrico como solvente, a diferentes concentraciones. Es importante saber que la solubilidad, es la cantidad máxima a disolver de un soluto en una cantidad determinada de solvente a temperatura específica.

Figura 11.

Solubilidad del cobre en función de la temperatura y de la acidez sulfúrica en soluciones acuosas de sulfato de cobre pentahidratado y ácido sulfúrico.



Nota. Tomado de: “Una contribución al estudio de la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso”

Como se puede observar en la *figura 11* entre mayor sea la temperatura, mayor será la solubilidad. Además se puede observar que al tener pendientes lineales, sin curvaturas

significa que no hay presencias intermedias entre la relación de ácido sulfúrico y cobre. Teniendo una temperatura máxima de 100°C, además, que al incrementar la temperatura de 95°C hasta alcanzar los 110°C, la concentración de cobre y a su vez el volumen disminuye por pérdida de solvente [3].

Para comenzar el análisis de la temperatura se escogió los siguientes artículos que se muestran en la *tabla 7*, los cuales van hacer la base para dicho análisis.

Tabla 7.

Temperaturas y concentraciones de ácido sulfúrico para la cristalización del sulfato de cobre pentahidratado.

Título	Temperatura	Concentraciones ácido sulfúrico
Diseño de una planta de cristalización para producir sulfato de cobre pentahidratado como alternativa para la pequeña y mediana minería de la región sur-Perú.	20°C – 80°C	180 g/L
Influencia de la velocidad de agitación, concentración de ácido sulfúrico y temperatura sobre la extracción de cobre, por lixiviación de cemento de cobre; para la obtención de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO ₄ .5H ₂ O)	25°C – 70°C	155 - 330 g/L
Obtención de sulfato de cobre pentahidratado a nivel de laboratorio	95°C – 105°C	NA

Nota. NA implica que la solubilidad fue estudiada en función de otra variable.

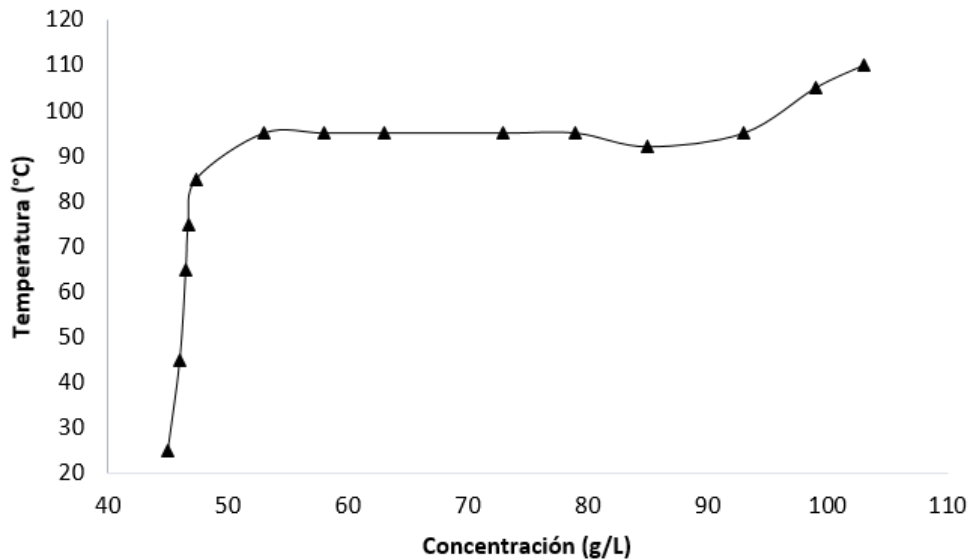
En un estudio realizado en el 2015, el cual se centra en la solubilidad del sulfato de cobre pentahidratado, teniendo en cuenta la cantidad de solvente (ácido sulfúrico) y la influencia de la temperatura que va de 20°C a 80°C. Se evidencio que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la solubilidad del cobre, por otro lado, dicha solubilidad es inversamente proporcional al aumentar la concentración del ácido sulfúrico [32].

En otro estudio realizado un año después, 2016, se observó que la temperatura tiene un efecto significativo en la cristalización del sulfato de cobre, bajo la influencia del ácido sulfúrico

como disolvente, para este estudio en particular se mostró que la temperatura adecuada es de 70°C generando una recuperación del 94%, pero solo si se tiene una concentración de 330 g/L del ácido sulfúrico [33].

Figura 12.

Temperatura en función de la concentración de cobre.



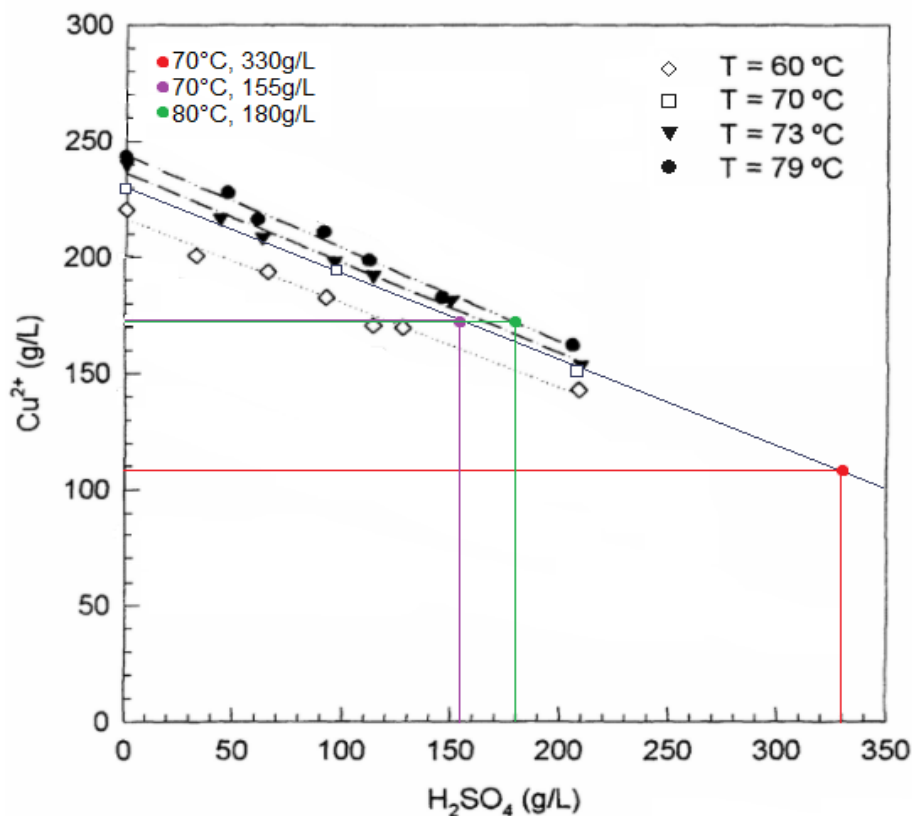
Nota. Comportamiento de la temperatura frente a la concentración del cobre.

En un estudio realizado en el 2018, a una concentración de ácido sulfúrico de 180 g/L se observa que no hay un incremento considerable en la concentración de cobre hasta que la solución alcanza la temperatura de 368 K (95 °C) como se puede observar en la *figura 12*, manteniéndose constante a este valor durante casi toda la evaporación. Llegando a la conclusión de que la temperatura es esencial para la cristalización por evaporación, y se logró concentraciones de cobre adecuadas entre 93 a 99 g/l a temperaturas de 368 a 378 K (95 a 105 °C) [3].

En base a los estudios mencionados anteriormente, se tomó como base la figura de la solubilidad del sulfato de cobre pentahidratado y se ubicó los valores.

Figura 13.

Solubilidad del cobre a partir de referencias bibliográficas.



Nota. Modificado de: “Una contribución al estudio de la solubilidad del CuSO₄*5H₂O en medio acuoso”

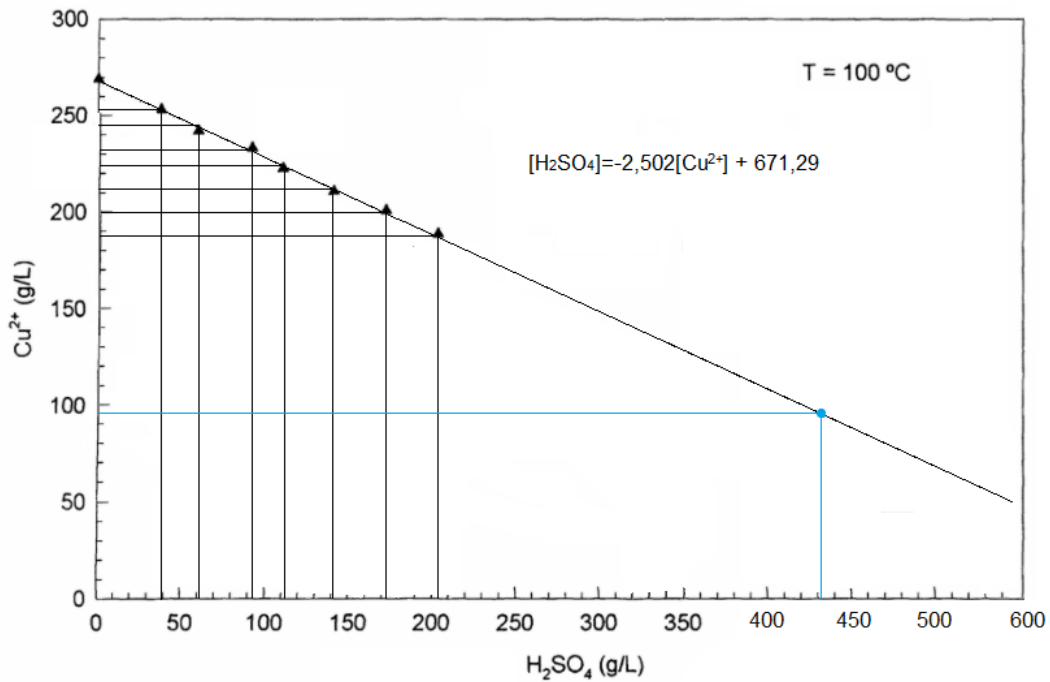
En la *figura 13* se encuentran ubicadas las solubilidades del cobre a 70°C, 155 y 330 g/L de ácido sulfúrico, debido a que no se encuentra la solubilidad a esa temperatura, se hizo una interpolación para poder graficar el comportamiento a 70°C y ubicar estas solubilidades.

Donde se encontró que a 70°C y 330 g/L (rojo) se obtiene una solubilidad de 108 g/L, y a una concentración de ácido sulfúrico de 155g/L se obtiene una solubilidad de 171 g/L (morado) cercano a la solubilidad de 180g/L a 80°C (verde) de aproximadamente 171 g/L de cobre.

Debido a que en el último estudio mencionado se llegó a una concentración de cobre de 93-99 g/L y una temperatura de 95-105 °C, se promediaron estos valores, obteniendo 96 g/L a 100°C logrando una recuperación de 93,46%. Se realiza la regresión lineal para determinar la concentración de ácido sulfúrico necesaria para llegar a esa solubilidad a 100°C.

Figura 14.

Solubilidad del cobre en solución acuosa de ácido sulfúrico a 100 °C.



Nota. Grafica de solubilidad a 100°C para una concentración de cobre de 96g/L.

Al hacer la regresión lineal obtenemos la *ecuación 5*.

Ecuación 5.

Datos obtenidos de la regresión.

$$[H_2SO_4] = -2,502[Cu^{2+}] + 671,29$$

$$[H_2SO_4] = -2,502 * 96 \frac{g}{L} + 671,29$$

$$431,098 \frac{g}{L} = -2,502 * 96 \frac{g}{L} + 671,29$$

En los estudios realizados a 70°C y 330 g/L de ácido sulfúrico y a 100°C y 96 g/L de cobre se obtienen una recuperación cercana al 94%, sin embargo, para estas últimas condiciones se requiere de mayor temperatura y concentración de ácido sulfúrico, aumentando el gasto energético, gasto en solvente y toxicidad del proceso. Sin embargo, en el estudio realizado a 70°C se obtuvo una extracción de cobre del 98,05% a 155 g/L para un volumen de 100 ml de solución en cada prueba.

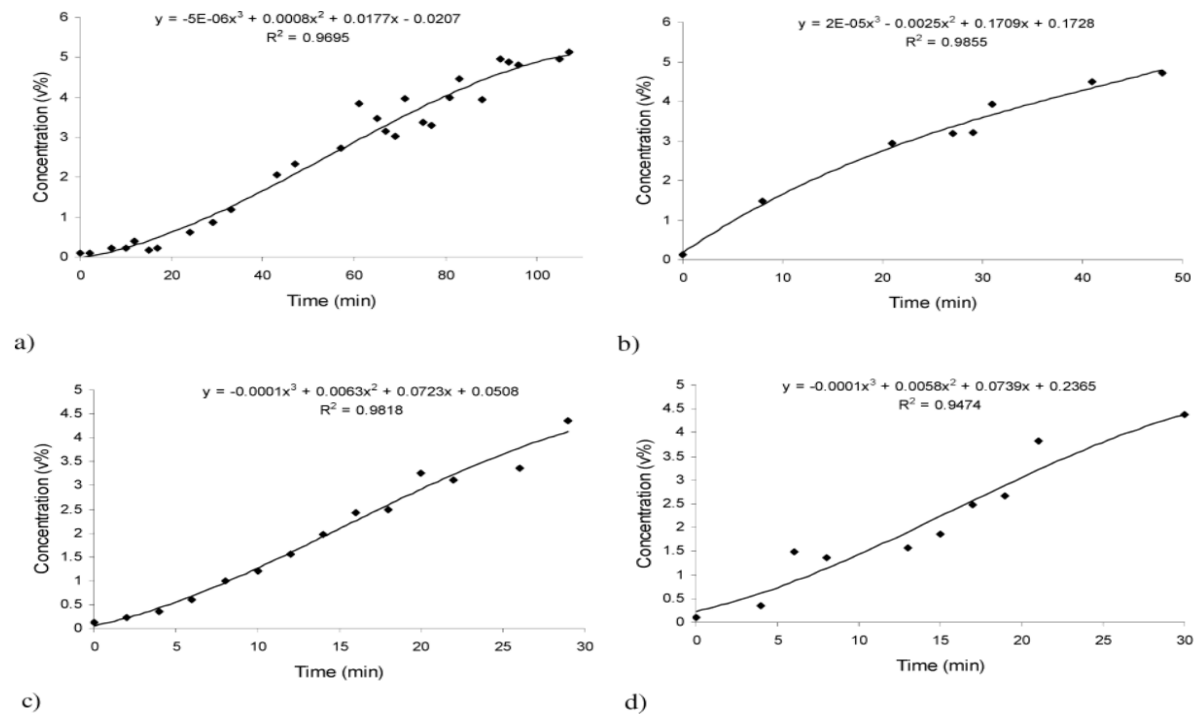
Lo que demuestra que la solubilidad es dependiente de la temperatura y la concentración. Siendo la temperatura la que muestra mayor efecto sobre la extracción de cobre. Por lo que la temperatura y concentración en las que se alcanza una mayor solubilidad es a 70°C y 155 g/L. Siendo estas, las condiciones a seleccionar.

2.3. Tiempo de Enfriamiento

A partir de la temperatura de cristalización 70°C, se pasa a enfriar la solución. A partir de un estudio (*figura 15*) en el que se midió la velocidad de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado a partir de una temperatura de evaporación de 70°C, se hace el análisis.

Figura 15.

Evolución de la concentración de sólidos durante la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado.



Nota. Evolución de la concentración de sólidos durante la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado de una solución acuosa al 24,6% en peso a velocidades de enfriamiento (a) 0,2, (b) 0,3, (c) 0,4 y (d) 0,55 °C / min [34].

En la *figura 15* podemos observar que a 0,2 °C/min requiere casi el doble de tiempo que a 0,4 y 0,55°C para llegar a una concentración de 5%, a 0,3 se requiere menor tiempo que a 0,2°C/min, en cambio, mayor tiempo al de las dos mayores tasas de enfriamiento con una diferencia de 20 min.

Tabla 8.

Velocidades de crecimiento lineal a una tasa de enfriamiento de 0,2°C/min.

0,2 °C/min			
Tiempo (min)	Ga (m/min)	Tiempo (min)	Ga (m/min)
0	0,0000078	65	0,0000015
2	0,000009	67	0,0000013
7	0,0000054	69	0,0000013
10	0,0000066	71	0,0000014
12	0,0000036	75	0,0000012
15	0,000011	77	0,00000072
17	0,000009	81	0,0000013
24	0,0000046	83	0,00000066
29	0,0000036	88	0,00000054
33	0,0000032	92	0,00000078
43	0,0000019	94	0,00000072
47	0,0000021	96	0,00000036
57	0,0000016	105	0,0000003
61	0,0000019		

Nota. En la tabla se muestra las velocidades de crecimiento para una tasa de enfriamiento de 0,2°C/min.

Tabla 9.

Velocidades de crecimiento lineal a una tasa de enfriamiento de 0,3; 0,4 y 0,55°C/min.

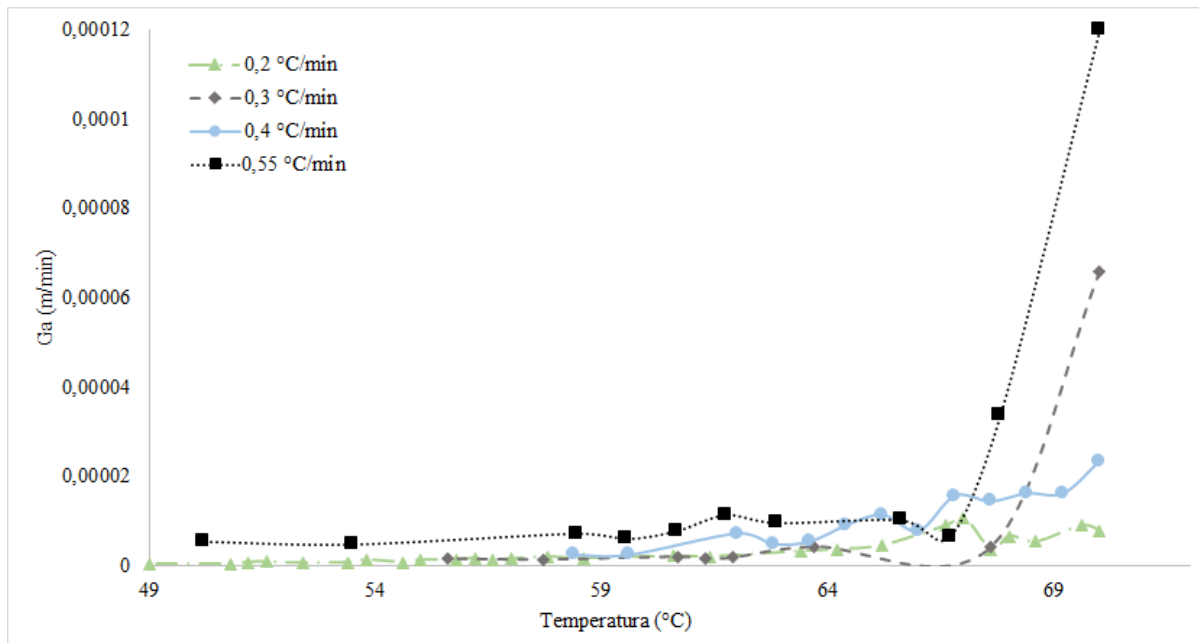
0,3 °C/min		0,4 °C/min		0,55 °C/min	
Tiempo (min)	Ga (m/min)	Tiempo (min)	Ga (m/min)	Tiempo (min)	Ga (m/min)
0	0,000066	0	0,0000234	0	0,00012
8	0,0000042	2	0,0000162	4	0,0000336
21	0,0000043	4	0,0000162	6	0,0000066
27	0,0000018	6	0,0000144	8	0,0000102
29	0,0000015	8	0,0000156	13	0,0000096
31	0,0000019	10	0,0000078	15	0,0000114
41	0,0000014	12	0,0000114	17	0,0000078
48	0,0000016	14	0,000009	19	0,000006
		16	0,0000054	21	0,0000072
		18	0,0000048	30	0,0000048
		20	0,0000072	36	0,0000054
		26	0,0000024		
		29	0,0000024		

Nota. En la tabla se muestra el crecimiento lineal para una tasa de enfriamiento de 0,3; 0,4 y 0,55°C/min.

Sin embargo, a partir de los datos del Ga en las *tablas 8 y 9* se puede inferir que la máxima velocidad de crecimiento a una tasa de enfriamiento de $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ es a los 15 minutos, es decir, a 67°C . Mientras que a $0,3$; $0,4$ y $0,55^{\circ}\text{C}/\text{min}$ es a 70°C . Por lo que la máxima velocidad se da a inicio del enfriamiento.

Figura 16.

Velocidad de crecimiento lineal para cada tasa de enfriamiento.

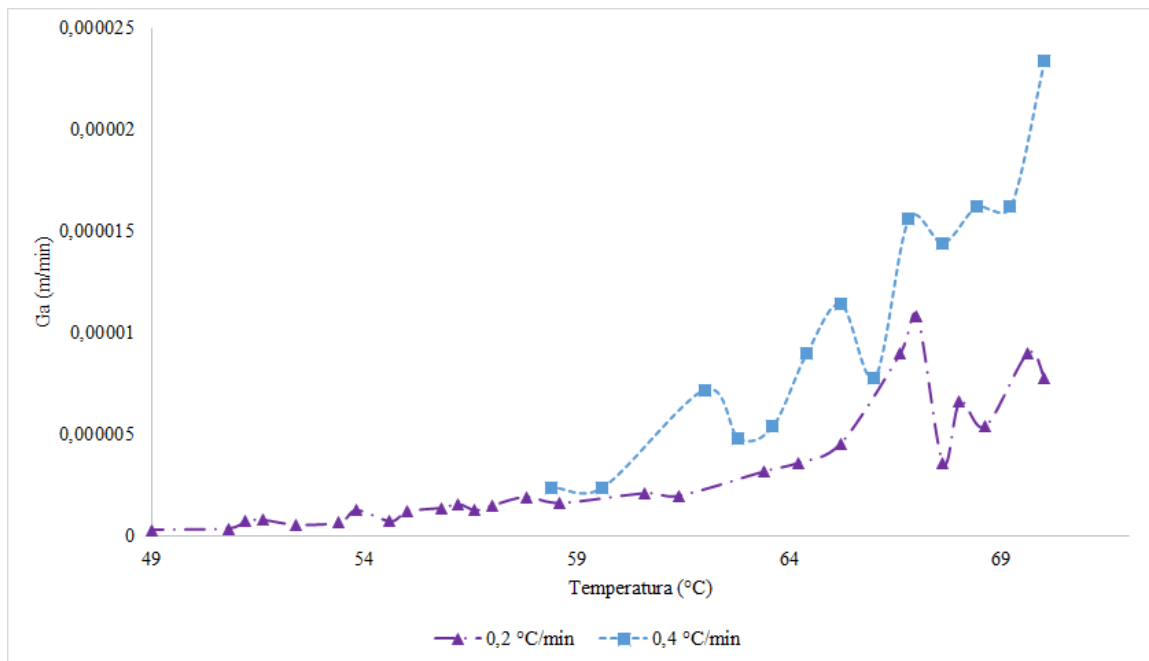


Nota. Velocidad de crecimiento lineal para una tasa de enfriamiento de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $0,55^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Como se puede observar en la *figura 16*, la máxima velocidad se da a temperaturas cercanas a 70°C , alcanzando las mayores velocidades a una tasa de enfriamiento de $0,3$ y $0,55^{\circ}\text{C}/\text{min}$, así mismo a la mayor tasa se da la mayor velocidad promedio de $2,02 \times 10^{-5}$ m/min. Se pueden tomar mayores tasas de enfriamiento, sin embargo, podría haber formación de una cantidad excesiva de núcleos. Por la falta de agitación, hay sólo una circulación lenta dentro del sistema causada por diferencias de densidad y los niveles de sobresaturación se elevan normalmente a valores muy altos [32]. Estas altas sobresaturaciones intervienen en la formación del cristal, pudiendo causar mayor cantidad de zonas de nucleación y crecimientos amorfos del producto.

Figura 17.

Velocidad de crecimiento lineal a $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



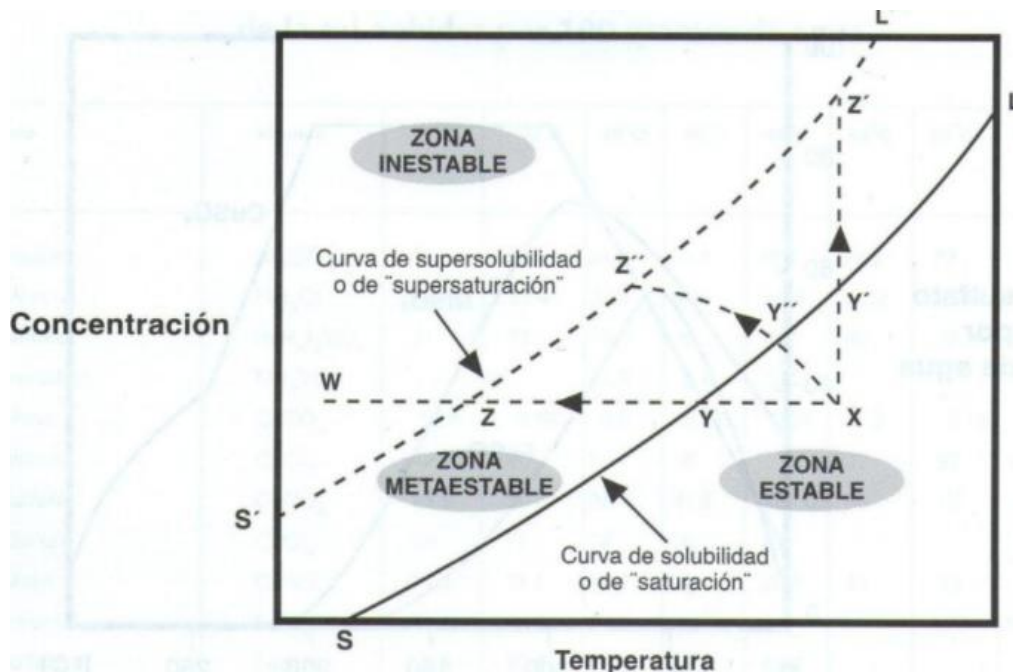
Nota. Velocidad de crecimiento para las tasas de seleccionadas ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Debido a la velocidad de enfriamiento, hay cambios en el ancho de la zona metaestable del gráfico de la *figura 17*. Cuando se está en la región metaestable, se puede dar una nucleación secundaria, lo que implica el rompimiento de los cristales ya formados. Nuestro proceso al ser homogéneo, esto es, sin cristales inicialmente presentes, se tiene que el ancho de esta zona es de unos $4,5^{\circ}\text{C}$ a una tasa de enfriamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ ($0,033^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y de $10,7^{\circ}\text{C}$ a una tasa de enfriamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ ($0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [6].

Como se evidencia en la *figura 18* para mantenerse en la región metaestable y evitar la formación de nucleación secundaria es necesario mantener una velocidad de crecimiento constante. A partir de las anteriores gráficas, se puede observar que las tasas que mantienen este crecimiento constante son $0,2$ y $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Lo cual implica un ancho de la zona de $8,38$ y $13,02^{\circ}\text{C}$ respectivamente, sin embargo, en las gráficas se muestra que para que un enfriamiento de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ alcance su mayores concentraciones requiere de una pérdida de 21°C , el cual excede el ancho de la zona metaestable a esta tasa de enfriamiento. En cambio, para una velocidad de enfriamiento de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, requiere una pérdida de $11,6^{\circ}\text{C}$, el cual se ubica dentro de la región metaestable para esta tasa.

Figura 18.

Diagrama de solubilidad y súper solubilidad, o de saturación y supersaturación.



Nota. Obtenido de *Proyecto Anico*. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile, 2012.

Por lo que una velocidad de enfriamiento de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ evitaría una gran cantidad de zonas de nucleación y al mantener una velocidad constante de cristalización, evitará la formación de nucleaciones secundarias. No obstante, podría darse alguno de estos factores al salir de la zona metaestable al seguir enfriando hasta llegar a temperatura ambiente, sin embargo, al llegar a temperaturas más bajas de las del límite del ancho de la zona metaestable la velocidad de nucleación es baja y constante, por lo que la formación de núcleos secundarios y de zonas de nucleación son pocas o ninguna.

Obteniendo como resultado temperatura de evaporación de 70°C , temperatura de mayor velocidad de cristalización de aproximadamente $69,2^{\circ}\text{C}$, temperatura de zona metaestable de $70\text{-}56,98^{\circ}\text{C}$, temperatura final de 20°C (temperatura ambiente), tasa de enfriamiento de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, tiempo de enfriamiento de 125 minutos (hasta alcanzar una temperatura ambiente de 20°C).

Tabla 10.

Condiciones de cristalización elegidas, referentes a la temperatura.

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura de evaporación	70	°C
Temperatura de mayor velocidad de cristalización	69,2	°C
Temperatura de zona metaestable	70-56,98	°C
Temperatura final	20	°C
Taza de enfriamiento	0,4	°C/min
Tiempo de enfriamiento	2,083	h

Nota. En la tabla se muestra el resumen de las temperaturas involucradas en el proceso de cristalización.

Debido a que la temperatura influye en la formación y crecimiento de los cristales, y lo descrito anteriormente esta variable afecta en gran medida al proceso de cristalización, por lo tanto es necesario tener un adecuado manejo de dichas temperaturas *tabla 10*, para ello se busca un sistema con el fin de mantener. Los cristalizadores generalmente usan un sistema de control en cascada donde el circuito maestro es la temperatura del cristizador y el circuito secundario es la temperatura del refrigerante en la entrada de la bobina o camisa. Se debe evitar que la temperatura de entrada del serpentín se enfríe demasiado para evitar la formación y la rápida acumulación de pequeños cristales en las superficies del serpentín. El glaseado de la superficie de la bobina degrada el coeficiente de transferencia de calor y el tamaño y crecimiento adecuados del cristal. Se debe establecer y hacer cumplir un límite de punto de ajuste de temperatura baja. El método de proceso de autorregulación Lambda se utiliza para proporcionar una respuesta rápida pero suave a los cambios de punto de ajuste y alteraciones de la carga en el sistema de refrigeración. El tiempo de ejecución entre la descongelación para el funcionamiento continuo y el tiempo del ciclo para el funcionamiento por lotes depende de la calidad del control de temperatura del serpentín de entrada [35].

3. ANÁLISIS DE COSTOS DE LA CRISTALIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Para el desarrollo del presente capítulo, se realizó un diagrama de bloques que refleje los componentes de entrada y salida de cada equipo, esto con el fin de realizar un costeo básico que incluye la materia prima, los equipos utilizados, consumo energético y finalmente el costo total.

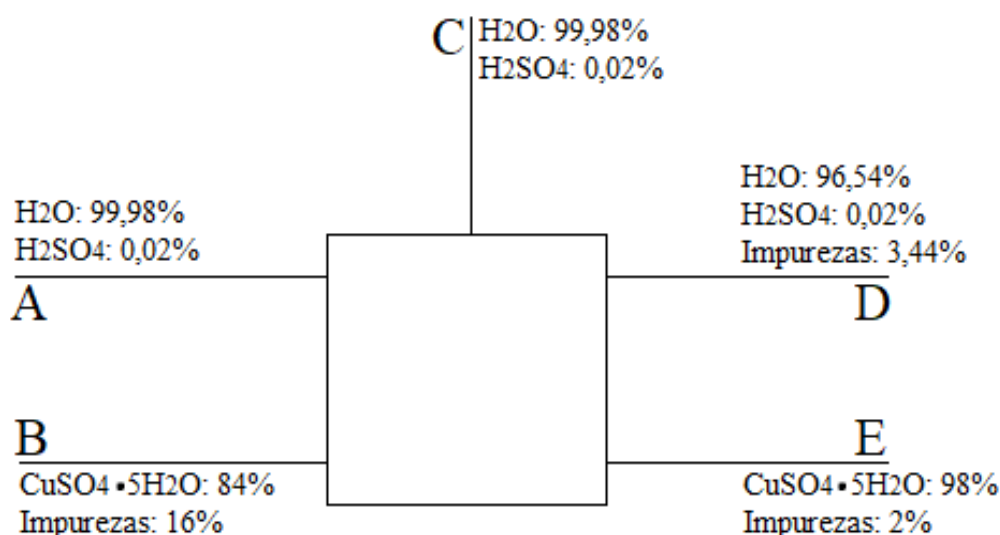
3.1. Costo Materias Primas

3.1.1. Balance de materia

A partir de la información teórica, se obteniendo el siguiente diagrama global del proceso:

Figura 19.

Diagrama global del proceso de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado usando una solución acuosa de ácido sulfúrico.



Nota. Diagrama global del proceso de cristalización de sulfato de cobre pentahidratado.

Como se muestra en la *figura 19*, se realizó el balance de masa global para el sistema, el cual consiste en el proceso de cristalización, filtración y secado, a partir de los datos obtenidos en el anterior capítulo de solubilidad, siendo la corriente C la salida por evaporación durante la

cristalización y secado. Suponiendo una pureza inicial y final de 84% y 98% respectivamente, porcentaje de evaporación total del 3%.

Se desea hacer un análisis de costo para una escala piloto de una producción de 50 L/h del sulfato de cobre pentahidratado, con el fin de saber la viabilidad del proceso. A partir de la densidad del producto de $2,3 \text{ g/cm}^3$ se obtiene que se desea una producción de 115000 g/h equivalente a una producción de 50 L/h, los valores iniciales de agua y ácido sulfúrico fueron obtenidos a partir de la solubilidad del cobre en el ácido, suponiendo que la concentración del cobre es equivalente a la del sulfato de cobre, estos cálculos se pueden observar mejor en los anexos. Los resultados de los cálculos se ven reflejados en la *tabla 11*, presentada a continuación.

Tabla 11.

Balance de materia global del proceso.

		A	B	C	D	E
H2O	% Másico	0,999	0	0,9998	0,965	0
	F(g/h)	564841,377	0	16945,241	547896,136	0
H2SO4	% Másico	0,0002	0	0,0002	0,0002	0
	F(g/h)	104,451	0	3,134	101,317	0
CuSO4	% Másico	0	0,840	0	0	0,980
	F(g/h)	0	115000	0	0	115000
Impurezas	% Másico	0	0,160	0	0,0345	0,020
	F(g/h)	0	21904,762	0	19558	2346,939
Flujo T	F(g/h)	564946	136905	16948,375	567555,276	117347

Nota. En la tabla se muestra el balance global del proceso de cristalización.

Al tener el balance de masa, se buscó el costo de cada materia prima, es decir, el sulfato de cobre pentahidratado, ácido sulfúrico y agua. Se calculó a partir de estos datos, el precio de la materia prima, como se muestra en la *tabla 12*.

Tabla 12.

Precio materia prima para una producción de aproximadamente 36020 g/h de sulfato de cobre pentahidratado.

Materia prima	Cantidad (Ton)	Costo (USD/Ton)	Precio (USD)
Agua	0,623	0,770	0,479
Ácido sulfúrico	0,000115	200,000	0,023
Sulfato de cobre pentahidratado	0,127	1.700,000	215,492
Total			215,994

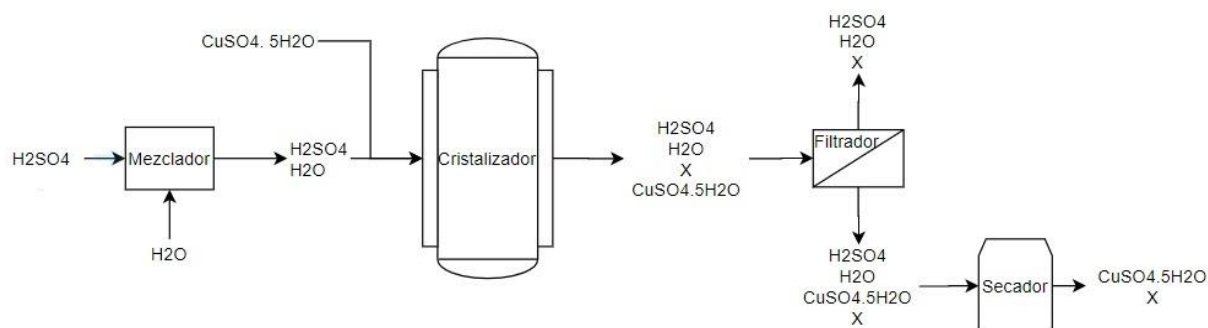
Nota. En la tabla se muestra el precio por materia prima en dólar americano.

3.2. Costo de Equipos

El costo por equipo se hace a partir de la *figura 20*, en donde se puede observar que se tienen tres procesos, dos de ellos después de llevar a cabo la cristalización para poder obtener los cristales finales, por medio de un filtrado en el que se desea descartar el líquido madre obtenido del proceso de cristalización, el cual es rico en agua y ácido sulfúrico y con pequeñas trazas de las impurezas de la alimentación inicial del sulfato de cobre. Luego se pasa a un secado, en el que se obtiene el cristal sin muestras del líquido madre, obteniendo un producto listo para el empaquetado y distribución.

Figura 20.

Diagrama de procesos general.



Nota. Proceso de obtención del cristal de sulfato de cobre pentahidratado a partir de la cristalización.

3.2.1. *Cristalizador*

Los cristalizadores por lotes se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica para producir bioquímicos como antibióticos, siendo el último paso en la producción de algunos de sus componentes, en el caso de la producción de sulfato de cobre pentahidratado por lixiviación es, en efecto, la cristalización. Los cristalizadores discontinuos tienen la ventaja de ser flexibles para operar y requieren menos inversión de capital que los cristalizadores continuos. Una técnica ampliamente utilizada para lograr la sobresaturación en cristalizadores discontinuos es el método de dilución, también llamado método de “salado” si el diluyente contiene una sal. La adición de un diluyente reduce la solubilidad del soluto que se desea cristalizar. Otra forma de generar sobresaturación en cristalizadores discontinuos es mediante una reacción química para formar un producto menos soluble; la reacción puede variar desde la adición o eliminación de un protón hasta el acoplamiento de dos moléculas [36].

Tabla 13.

Catálogo de diferentes modelos de cristalizadores semibatch.

Modelo	Capacidad (L)	Energía (kWh)	Costo (USD)
GSH-0-500L	10-500	0,245-4	4000-20000
DFG300	300	27	30000
Sanwei 300L	300	2,2	2650
FK500	500	2,2	1300-5000
GSH-10-20000L	10-20000	3-45	2000-200000

Nota. En la tabla se evidencia los modelos de catalizadores semibatch, con sus respectivas características.

En la *tabla 13* se registra la energía de operación de diferentes modelos de reactores semibatch encamisados, igualmente la capacidad de estos. La capacidad debe ser de 300L o más, debido a que el proceso de cristalización dura aproximadamente 6 horas con un volumen de producción total de aproximadamente 50 L/h, necesitando un reactor que opere 300L durante estas 6 horas. Como se puede observar en la tabla 13, el reactor que mejor cumple con esta especificación y requiere un menor gasto energético es el modelo GSH-0-500L.

Tabla 14.

Características del equipo usado para la cristalización.

Equipo	Características	Valor
	Volumen (L)	0-500
	Velocidad de agitación (rpm)	0-500
	Potencia de calentamiento (kW)	0,8-36
	Presión (MPa)	0,1-20
	Certificación	CE ISO
	Temperatura (°C)	-196 -400
	Grado automático	Automático
	Modelo	GSH 0-500L
	Lugar de origen	Shandong, China
	Material	Acero inoxidable 304

Nota. En la tabla se evidencia catalizadores semibatch escogido, con sus respectivas características.

3.2.2. Filtro

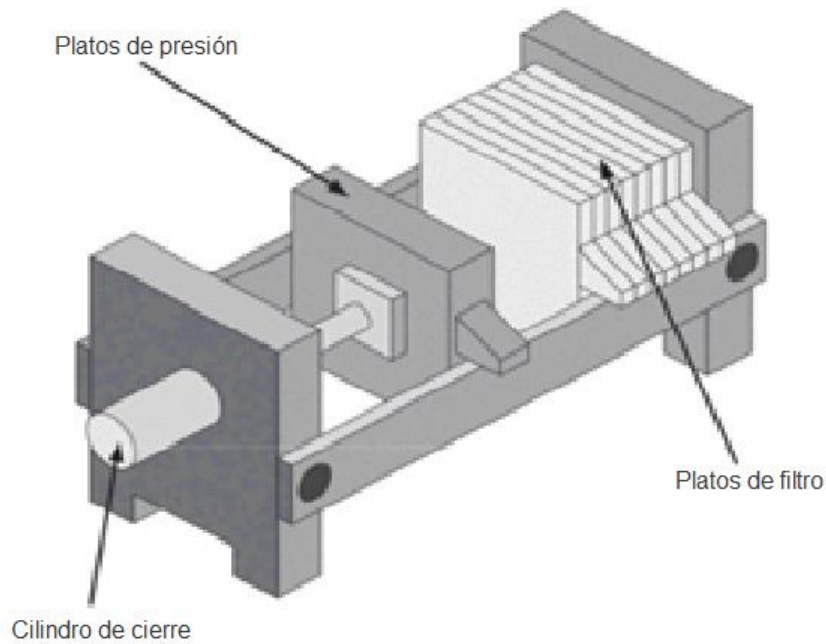
El filtro prensa es una tecnología de uso general que se puede utilizar en una gran cantidad de aplicaciones, esto se refleja en la variedad de diseños, opciones y tamaños disponibles.

Los filtros prensa incluyen tres elementos principales:

1. Un marco, que resiste la presión y mantiene la integridad estructural de la máquina cuando está bajo presión. Debe tenerse en cuenta que las fuerzas pueden ser enormes y, debido a la presión se puede ir deteriorando el equipo causando que las tensiones de fatiga lleguen a ser de importancia crítica.
2. Un paquete de placas de filtro, cada una cubierta con tela y proporcionando canales para la lechada y el filtrado.
3. Mecanismos de apertura y cierre del paquete de placas, descarga de la torta, limpieza, etc.

Figura 21.

Prensa de filtro: variación de la barra lateral.



Nota. Tomado de Filters and Filtration Handbook (6th Edition) - 4.7.1 Filter Press. Elsevier. 2016.

Tabla 15.

Catálogo de diferentes modelos de filtros de prensa.

Modelo	Área del filtro (m ²)	Capacidad (T/h)	Poder (kW)	Costo (USD)
G50-80	50	0,80-1,60	15	10000
G80-80	80	1,32-2,60	15	
G100-100	100	1,70-4,00	24	
G150-125	150	2,50-5,00	27,5	
G200-125	200	3,00-7,00	35,5	
G250-125	250	4,00-8,00	44,5	
G300-125	300	5,00-7,00	52,5	
G400-150	400	6,00-10,00	62,5	
G500-150	500	8,00-12,00	82,5	

Nota. En la tabla se evidencian los modelos de los diferentes filtros prensa, con sus respectivas características.

En la *tabla 15* se puede observar las características de un equipo de filtrado por presión para diferentes modelos. A partir del balance de masa se puede observar que el flujo a filtrar es de 265540,65g/h, lo que es equivalente a 0,265540 T/h. Por lo que se requiere de un modelo con la menor área.

Tabla 16.


Catálogo de diferentes modelos de filtros de prensa de menor área de filtración.

Modelo	Área de filtración (m ²)	Capacidad teórica (T/h)	Energía (kWh)	Costo (USD)
JYMFP	0,5	0,0818	2,2	100-2000
Kuosi	1	0,0896	2,2	1200-45000
XAMY4/450-30U	4	0,1364	2,2-7,5	200-20000
XAMY6/450-30U	6	0,1676		
XAMY8/450-30U	8	0,1987		
XAMY10/450-30U	10	0,2299		
XAMY12/450-30U	12	0,2611		
XAMY15/450-30U	15	0,3079		
XAMY16/450-30U	16	0,3235		
XAMY15/630-30U	15	0,3079		
XAMY20/630-30U	20	0,3858		
XAMY30/630-30U	30	0,5418		
XAMY40/630-30U	40	0,6977		
XAMY30/800-30U	30	0,5418		
XAMY40/800-30U	40	0,6977		
XAMY50/800-30U	50	0,8		
XAMY60/800-30U	60	1,0096		
XAMY70/800-30U	70	1,1655		
XAMY80/800-30U	80	1,32		

Nota. En la tabla se evidencia los modelos de filtros prensa con menor área de filtrado, además de sus respectivas características.

Teniendo en cuenta los valores de capacidad se hizo un cálculo de las capacidades para las anteriores áreas. Encontrando que el flujo se encuentra cercano al área de 12m², sin embargo, al ser un valor muy cercano al calculado a través del balance de masa, se elige el modelo del área de 10m².

Tabla 17.*Características del equipo usado para la filtración.*

Equipo	Características	Valor
	Energía (kW)	2,7
	Zona de filtrado (m2)	10
	Presión (MPa)	0,6-2
	Peso (T)	1,993
	Costo (USD)	5000
	Certificación	CE ISO
	Lugar de origen	Henan, China
	Grado automática	Semiautomática
	Modelo	XAMY10/450-30U
	Material del marco	Acero inoxidable 304
	Material de placa	Acero inoxidable 304
	Función	Separación de líquidos y sólidos

Nota. En la tabla se evidencia el filtro prensa escogido, con sus respectivas características.

3.2.3. Secador

Un cilindro de metal giratorio ligeramente inclinado (hasta 5°) está equipado internamente con paletas para hacer que los productos caigan en cascada a través de una corriente de aire caliente en paralelo o en contracorriente a medida que se mueve a través del secador [37]. Un diseño típico de secadores rotativos horizontales para procesamiento por lotes consiste en una cubierta cilíndrica de camisa estacionaria dentro de la cual se proporciona un juego de cuchillas para agitar el producto que se está secando. Se puede utilizar vapor condensado o aceite calentado como medio de calentamiento a través de una chaqueta alrededor de la carcasa [38]. La gran superficie de los alimentos expuestos al aire produce altas velocidades de secado y un producto secado uniformemente [37].

Tabla 18.*Catálogo de diferentes modelos de secador giratorio.*

Modelo	Capacidad (T/h)	Energía (kWh)	Costo (USD)
TG600	0,04-0,07	1,1	13000
TDCW50	0,05	0,75-14	800
TDCW630	0,1-0,2	2,2	1787
HJ-4	0,3-0,4	4	1000-3860

Tabla 18. Continuación.


GT650	0,6-0,8	5,5	4860-6860
ZY-800	0,5-15	75	10000
YLHG3	3	8	1000-40000
XWD-5	6-8	5,5	8000

Nota. En la tabla se evidencia los modelos de secador giratorio, con sus respectivas características.

En la *tabla 18* se puede observar las características de diferentes modelos de secadores de tambor rotatorio. Según el balance de masa se va a procesar 36,756 kg/h del producto final, lo que equivale a 0,036756 T/h. El modelo TG600 opera con valores cercanos, por lo que es el equipo elegido para el proceso de secado.

Tabla 19.

Características del equipo usado para el secado.

Equipo	Características	Valor
	Energía (kW)	1,1
	Capacidad (T/h)	0,04
	Área de calentamiento (m ²)	1,12
	Peso (T)	0,85
	Fuente de calefacción	Vapor
	Certificación	CE ISO
	Modelo	TG600
	Costo(USD)	13000
	Grado automática	Automática
	Lugar de origen	Jiangsu, China
	Material	Acero inoxidable 304
	Función	Reducir la humedad del material

Nota. En la tabla se evidencia el secador giratorio escogido, con sus respectivas características.

Finalmente se obtiene un costo total de equipos de 23000 USD, el cual se puede ver en la *tabla 20*.

Tabla 20.

Inversión en equipos para el proceso del sulfato de cobre pentahidratado.

Proceso	Equipo	Precio (USD)
Cristalización	GSH 0-500L	5000
Filtración	XAMY10/450-30U	5000
Secado	TG600	13000
Total		23000

Nota. En la tabla se evidencia la inversión para cada equipo del proceso de cristalización para el sulfato de cobre.

3.3. Costo energético

El costo energético se mide a partir de la energía que consume cada equipo, ya sea para su funcionamiento, o en el caso del cristalizador semibatch para el calentamiento, evaporación y enfriamiento. El costo energético fue conseguido a partir de la página oficial de Condesa-Enel, para el mes de noviembre, para el sector no residencial industrial sin contribución, nivel 1 propiedad del cliente, horario diurno.

3.3.1. Cristalizador

Para el proceso de cristalización se escogió un reactor semibatch encamisado modelo GSH0-500L, el cual consume 2,7 kWh. Sin embargo, el cristalizador tiene que pasar por tres procesos, uno de calentamiento en el que pasa de temperatura ambiente a temperatura de 70°C, luego la evaporación en el que tiene que mantener esta temperatura por 3,5 h, y finalmente el enfriamiento, durante este proceso se baja la temperatura desde 70°C a una tasa de 0,4°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para calcular el gasto energético durante estos procesos, se realizó una simulación en el que se pudo obtener estos valores.

3.3.2. Filtro

El proceso de filtrado se lleva a cabo con un filtro de prensa modelo XAMY10/450-30U, necesitando 2,7 kWh para su operación. A partir de los datos obtenidos en Enel se encontró que el valor es de 500,7956 COP/kWh, equivalente a 0,14 USD/kWh. Por lo que el costo operacional del filtro es de 0,378 USD.

3.3.3. Secado

Para el secado se optó por un secador de tambor rotatorio, modelo TG600 consumiendo aproximadamente 1,1 kWh para su operación, equivalente en costos a 0,154 USD.

3.4. Costos Variable

Los costos variables son aquellos que pueden sufrir cambios a lo largo del proceso, para el proceso de cristalización planteado los costos pueden cambiar a partir de la producción, debido a que define las materias primas y el gasto energético requerido durante los procesos de cristalización.

3.5. Requerimientos Cristalizador

Se procede hallar el calor que necesita liberar el cristalizador, que posteriormente absorberá el refrigerante, para ello se asume que el cristalizador funciona como un intercambiador de calor. Teniendo en cuenta que el calor liberado va hacer igual a la masa por el Cp de la mezcla ácido sulfúrico y agua, y posteriormente multiplicado por el delta de temperatura.

Se hace uso de un simulador (Anexo 5) con el fin de mirar cuánto calor requiere para calentar y absorber el intercambiador, para esto se considera que dicha mezcla entra a 20°C y llega hasta una temperatura de 70°C donde alcanza su sobresaturación, posteriormente se procede su enfriamiento con el fin de propiciar la formación de los cristales desde una temperatura de 70°C hasta alcanzar una temperatura de 4°C, enfriando a una razón de 0,2°C/min, llegando a obtener los siguientes requerimientos. En la *tabla 21* se muestran los datos del calor requerido para el calentamiento y los datos de calor liberado para el enfriamiento.

Para realizar dicha simulación se escoge el modelo termodinámico de Antoine, puesto que este tendrá en cuenta la variación del calor latente de evaporación respecto a la temperatura, además que para nuestro proceso de cristalización se trabaja con una presión constante, lo que conlleva a que sea el más apto para la simulación del cristalizador, con este modelo termodinámico se logra obtener los parámetros para los componentes agua (H₂O) y ácido sulfúrico (H₂SO₄), además se obtienen los coeficientes A, B,C y D de la ecuación de Antoine.

Tabla 21.*Requerimientos del cristalizador.*

REQUERIMIENTOS			
Proceso	Tin (°C)	Tout (°C)	Q ()
Calentamiento	20	70	6,713E+03 kJ/h
Enfriamiento	70	4	8,691E+03 kJ/h

Nota. En la tabla se muestra los requerimientos de calor para el proceso de cristalización, datos recolectados del simulador.

3.6. Resumen de Costos

Una vez determinado el costo de cada equipo (cristalizador, filtro y secado), se procedió hallar el consumo energético que se pueda llegar a obtener por cada equipo, por otro lado se tuvo en cuenta los costos variables (materia prima) requeridas para el proceso de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado y finalmente haciendo uso de herramientas informáticas (simulador) se procedió hallar el calor que se requiere y que se cede en el cristalizador, esto con el fin de hallar el precio que tendría para cada requerimiento de dicho equipo, en la tabla 22 se muestra un resumen de lo que se realizó a lo largo de este capítulo, con el fin de mirar el costo total del proceso de obtención del sulfato de cobre pentahidratado.

Tabla 22.*Costos totales para la producción de sulfato de cobre pentahidratado a partir de la cristalización.*

Costo variables	Cantidad (Ton)	Precio (USD)
Agua	0,623	0,479
Ácido Sulfúrico	0,000115	0,023
Sulfato de cobre pentahidratado	0,127	215,492
Total costo variables		215,994
Costos operación	Cantidad (kWh)	Precio (USD)
Cristalizador	2,7	0,378
Filtro	2,7	0,378
Secador	2,2	0,308
Total costos operación		1,064
Costos cristalización	Cantidad (kWh)	Precio (USD)
Calentamiento	1,865	0,261
Enfriamiento	2,414	0,338
Total costos cristalización		0,599
TOTAL		217,657

Nota. En la tabla se muestra el resumen de los análisis de costo generados para el proceso de cristalización.

Al tener el costo total de producción, podemos determinar la ganancia generada por tonelada de sulfato de cobre pentahidratado.

Tabla 23.

Ganancia por producción.

Costo de producción por tonelada (USD)	Venta producto por tonelada (USD)	Ganancia por tonelada (USD)
1717,08	2000	282,92

Nota. Datos sacados a partir de la media del mercado de la venta del producto por tonelada de diferentes referencias.

A partir de la *tabla 23* podemos encontrar que para producir una tonelada de sulfato de cobre pentahidratado se requiere una inversión de aproximadamente 1717,08 USD, el producto se vende a aproximadamente 2000 USD, lo que generaría una ganancia de 282,92 USD, por lo que es un proceso poco rentable debido a que requiere aproximadamente 8 horas para alcanzar una producción de una tonelada a una velocidad de producción de 50 L/h (115000 g/h) de sulfato de cobre pentahidratado. Sería necesario aumentar la producción para alcanzar una mayor ganancia, resultando en que es un proceso poco rentable en escala piloto.

La industria EMU S.A. exporta alrededor de 335422 USD anuales en sulfato de cobre, a un precio de 2,384 USD/kg equivale a 140,697 Ton, a las condiciones propuestas en este trabajo daría una ganancia de 39676 USD anuales solo en exportación. Sin embargo, las condiciones y suposiciones realizadas en este trabajo son completamente teóricas, por lo que requiere de experimentación que permita determinar la exactitud de los análisis y resultados propuestos en el mismo y la factibilidad de complementarlo a una mayor escala.

4. CONCLUSIONES

Se definió el estado actual de los procesos de separación más competentes frente a la cristalización, se pudo detallar las ventajas y desventajas, problemas y oportunidades al trabajar con la cristalización; además de conceptualizar las variables que afectan el proceso, sus diferentes métodos de operación y los mecanismos de producción.

Se comparó diferentes posibles solventes para la cristalización del sulfato de cobre pentahidratado a partir de diferentes criterios de selección como volatilidad, pH, solubilidad, afinidad por el producto, entre otros factores que son de suma importancia para la adecuada selección del solvente, se eligió el ácido sulfúrico como solvente adecuado para la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado, teniendo en cuenta los criterios antes mencionados.

Se realizó un análisis del efecto de la concentración, encontrando que una mayor concentración del ácido sulfúrico es inversamente proporcional a la solubilidad, además de analizar el efecto de la temperatura en la cristalización, encontrando el punto adecuado para la evaporación y llegando a que la solubilidad (principal criterio de selección de la variable) es proporcional al logaritmo de la temperatura, finalmente se analizó como última variable el tiempo de enfriamiento, encontrando que este se ve afectado por la tasa de enfriamiento y que a su vez esta tiene un efecto directo en la calidad del cristal.

Se realizó un estudio de costos en donde se tuvieron en cuenta precio de los equipos a partir de una selección previa, costos de las variables (materias primas) a partir del balance de masa, costo de operación de los equipos a partir de los modelos de los equipos y costos energéticos de la cristalización a partir de simulación, para finalmente obtener el costo total para la implementación del proceso de cristalización del sulfato de cobre pentahidratado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. K. Nagy and R. D. Braatz, "Advances and New Directions in Crystallization Control," *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 3, pp. 55-75, 2012.
- [2] L. G. Nolasco León and J. C. Rojas Baltazar, *Cinética de cristalización de sulfato de cobre a partir de chatarra en un reactor batch*, Huancayo, Perú: Universidad Nacional del centro del Perú, 2013.
- [3] B. H. Ramirez Llano, J. C. Mamani Colque, J. d. D. Uchasara Sihuayro, L. A. Quispe Cosi, J. Usecca Candro and D. E. Soto Zevallos, *Cristalización de Sulfato de Cobre*, Tacna, Perú: Escuela Académico Profesional Ingeniería Metalúrgica, 2018.
- [4] M. J. Cutipa Calcino, *Obtención de sulfato de cobre pentahidratado a nivel de laboratorio*, Tacna, Perú: Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann– Tacna, 2018.
- [5] "Veritrade," Sulfato de Cobre, 2015. [Online]. Available: <https://www.veritradecorp.com/es/colombia/>.
- [6] C. D. Valdes, *Sulfato de Cobre Pentahidratado*, Compañía Minera San Geronimo.
- [7] F. I. Tabilo C, *Proecto Anico*, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2012.
- [8] M. López Sánchez, J. Triana Méndez, F. J. Pérez Galván and M. E. Torres Padrón, *Métodos físicos de separación y purificación de sustancias orgánicas*, España: Universidad de Las Palmas de Gran Canaria , 2005.
- [9] Anonimo, "Metodos de Separación," Decantación, 29 Enero 19. [Online]. Available: <https://metodosdeseparaciondemezclas.win/decantacion/>.
- [10] S. Adler, E. Beaver, P. Bryan, S. Robinson and J. Watson, *Vision 2020: 2000 Separations Roadmap*, New York: American Institute of Chemical Engineers, 2000.
- [11] Anonimo, "Metodos de separación de mezclas," Extracción, 29 enero 2018. [Online]. Available: <https://metodosdeseparaciondemezclas.win/extraccion/>.
- [12] C. F. Silva Leon, *Diseño conceptual de un proceso de producción de Molibdato de Cobre*, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2008.

- [13] F. Grases Freixedas, A. Costa Bauzá and O. Sohnel, *Cristalización en Disolución: Conceptos Básicos*, Barcelona, España: Editorial Reverte S.A., 2000.
- [14] Y. Castillo, *Cristalización*, Universidad de Los Andes, 2012.
- [15] Y. Jimenez B, *Cristalización Avanzada*, Maestría en procesamiento recursos evaporíticos, 2018.
- [16] J. Wiley and S. Retrivied, *Mineral Ions and Natural Groundwater Contaminants*, Materials, 2017.
- [17] F. A. Cuellar Lopez, B. Oncoy Cantu and K. Yauri Callañaupa, *Cristalización*, Lima, Peru: Universidad NAcional de Ingenieria , 2018.
- [18] A. S. Myerson, D. Erdermir and A. Y. Lee, *Handbook of Industrial Crystallization*, United Kingdom: Cambrigde University Press, 2019.
- [19] H. Tung, E. Paul, M. Middler and J. McCauley, *Cristalización de compuestos orgánicos: una perspectiva industrial*, Hoboken, Nueva Jersey: John Willey e hijos. Inc, 2009, pp. 1-277.
- [20] N. Yazdanpanah and Z. K. Nagy, *The Handbook of Continuous Crystallization*, USA: The Royal Society of Chemistry, 2020.
- [21] Z. K. Nagy and R. D. Braatz, "Advances and New Directions in Crystallization Control," *The Annual Review of Chemical and Biomolecular*, vol. 3, pp. 55-75, 2012.
- [22] S. Sanmartín S, *Modelización de los Procesos de Cristalización en poliolefinas*, Madrid, España: Universidad politécnica de Madrid, 2013.
- [23] J. Renedo Omaechevarría, C. Sacristán Pérez and J. Fernández Ferreras, "Simulacion de un proceso industrial de cristalización de Cloruro de Sodio (NaCl) y aplicaciones," *Revista de Innovación educativa*, pp. 65-74, 2014.
- [24] Anonimo, "Visualización y medición de partículas in situ y en tiempo real," Mettler Toledo, [Online]. Available: https://www.mt.com/mx/es/home/products/L1_AutochemProducts/FBRM-PVM-Particle-System-Characterization/easyviewer.html .
- [25] S. Huerta Ochoa, "Cristalización," Universidad Autonoma Metropolitana , Iztapalapa, Mexico.
- [26] A. Ávila, Laboratorio de Química Orgánica, Argentina: Institto Politécnico

Universidad Nacional de Rosario , 2013.

- [27] L. A. Lozano Urbina, A. R. Romero Bohorquez and J. M. Urbina Gonzalez, *Manual de Practicas de Laboratorio I de Química Organica*, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [28] Y. A. Peña Núñez, *Estudio experimental y modelación de procesos de cristalización de molibdatos*, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2007.
- [29] L. d. Q. Farmaceutica, *Cristalización*.
- [30] F. J. Justel, D. M. Camacho, M. E. Taboada and K. J. Roberts, "Crystallisation of copper sulphate pentahydrate from aqueous solution in absence and presence of sodium chloride," *Journal of Crystal Growth*, vol. 525, 2019.
- [31] I. Leubner, *Precision crystallization: theory and practice of controlling crystal size*, CRC Press, 2009.
- [32] D. De Juan , V. F. Meseguer and L. J. Lozano, "Una contribucion al estudio de la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso," *Revista de Metalurgia (Madrid)*, vol. 35, no. 1, pp. 47-52, 1999.
- [33] M. E. Taboada, M. Claros, E. K. Flores, T. A. Graber and S. Bolado, "The effect of 2-propanol, ferrous sulfate and copper chloride on the solubility and physicochemical properties of acidic copper sulfate solutions at 298.15K," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 391, pp. 78-84, 2015.
- [34] F. A. Morales R, *Diseño de una Planta de Cristalización para Producir Sulfato de Cobre Pentahidratado como Alternativa para la Pequeña y Mediana Minería de la Región Sur-Perú*, Arequipa, Perú: Universidad Nacional de San Agustín, 2015.
- [35] D. G. Amaya Trujillo and J. M. Saucedo Llique, *Influencia de la velocidad de agitación, concentración de ácido sulfúrico y temperatura sobre la extracción de cobre, por lixiviación de cemento de cobre; para la obtención de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)*, Trujillo, Perú: Universidad Nacional de Trujillo, 2016.
- [36] E. Lyall, P. Mougín and D. Wilkinson, "In Situ Ultrasonic Spectroscopy Study of the Nucleation and Growth of Copper Sulfate Pentahydrate Batch Crystallized from Supersaturated Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem*, vol. 43, no. 16, pp. 4947-4956, 2004.

- [37] G. McMillan and D. Considine, "Manual de instrumentos y controles de procesos / industriales," *McGraw Hill*, vol. 7, 1999.
- [38] R. G. Harrison, P. W. Todd, S. R. Rudge and D. P. Petrides, *Bioseparations Science and Engineering*, Oxford, New York: Oxford University Press, 2015.
- [39] P. J. Becarios , *Tecnología do Processamento de Alimentos-: Princípios e Prática*, Artmed Editora, 2018.
- [40] S. Wilasinee, A. Imran and N. Athapol, *Optimización de la cadena de suministro de arroz en Tailandia: un estudio de caso de dos molinos de arroz*, Springer, Dordrecht: En Sostenibilidad en alimentos y agua, 2010.
- [41] S. Tututi Avila, *Control del proceso de cristalización continuo no-isotérmico empleando lógica difusa*, Celaya : Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, 2010.
- [42] D. Megaw, J. Moolman, P. Muzadi and T. Marcus, "Copper sulphate crystallization plants at remote locations," *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 117, no. 8, 2017.
- [43] F. J. Justel , M. E. Taboada and Y. P. Jimenez, "Thermodynamic study of the Cu-Na-H-SO₄-Cl-HSO₄-H₂O system for the solubility of copper sulfate in acid seawater at different temperatures," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 249, pp. 702-709, 2018.
- [44] F. J. Justel , M. E. Taboada and Y. P. Jiménez, "Solid–Liquid Equilibrium and Copper Sulfate Crystallization Process Design from a Sulfuric-Acid–Seawater System in the Temperature Range from 293.15 to 333.15 K," *Ind. Eng. Chem*, vol. 56, no. 15, pp. 4477-4487, 2017.
- [45] F. J. Justel, M. Claros and M. E. Taboada, "Solubilities and physical properties of saturated solutions in the copper sulfate + sulfuric acid + seawater system at different temperatures," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 3, 2015.
- [46] F. J. Justel Retamal, *The effect of seawater on the thermodynamics and crystallization of copper sulfate pentahydrate*, Antofagasta, Chile: Universidad de Antofagasta , 2017.
- [47] F. N. d. D. T. y. Productivo, *Innovación tecnológica para el uso de escorias de cobre para la obtención de sulfato de cobre*, Fontec-Corfo, 2001.

- [48] U. I. d. Santander, "Manual de prácticas del laboratorio I de química orgánica: determinación del punto de fusión," [Online]. Available: http://ciencias.uis.edu.co/~jurbina/docencia/LQO1/pdf/L1QO_AO_Pract04.pdf.
- [49] M. Giuliatti, M. M. Seckler, S. Derenzo and J. V. Valarelli, "Changes in copper sulfate crystal habit during cooling crystallization," *Journal of Crystal Growth*, vol. 166, no. 1-4, pp. 1089-1093, 1996.
- [50] H. Stern, D. Sadoway and J. Tester, "Copper sulfate reference electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 659, no. 2, pp. 143-150, 2011.
- [51] J. E. Tropea, S. Cherry, S. Nallamsetty, C. Bignon and D. S. Waugh, "A Generic Method for the Production of Recombinant Proteins in Escherichia coli Using a Dual Hexahistidine-Maltose-Binding Protein Affinity Tag," *Macromolecular Crystallography Protocols*, vol. 363, pp. 1-19, 2007.
- [52] J. F. S. Carrizo, Obtención de productos derivados de Cobre a partir de soluciones de drenajes ácidos de botadero y soluciones ferrosas desde Superintendencia de Planta de Productos Comerciales., Valparaíso, Chile: Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2012.
- [53] L. F. Díaz and C. M. Pina M, Estudio integrado de la cristalización de soluciones sólidas no ideales: $(Ca, M)CO_3$ (M=Ba, Sr, Mn), Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- [54] M. Toledo, *Guide to Effective Process Development Crystallization and Precipitation*, 2014.
- [55] M. S. Rasshchupkyna, A. M. Ovrutsky and A. S. Prokhoda, *Computational Materials Science: Surfaces, Interfaces, Crystallization*, Massachusetts, 2014.
- [56] N. Aguilar Rivera and C. Román Gamboa, "Aspectos teóricos y aplicaciones de la operación unitaria de cristalización," *Ingeniería*, vol. 16, no. 1, pp. 123-133, 2006.
- [57] P. C. Hernández, H. R. Galleguillos, T. A. Graber, E. K. Floresy and M. E. Taboada, "Effect of Seawater on the Solubility and Physicochemical Properties of Acidic Copper Sulfate Solutions," *J. Chem. Eng.*, vol. 57, no. 9, pp. 2430-2436, 2012.
- [58] P. A. Quintana Hernández, D. A. Moncada Abaunza, E. Bolaños Reynoso and L. I. Salcedo-Estrada, "Evaluación del crecimiento de cristales de azúcar y

- determinación del factor de forma de área superficial," *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 4, no. 1, pp. 123-129, 2005.
- [59] P. M. Gruzensky, "Crystallization of Anhydrous Copper Sulfate From Sulfuric Acid—Ammonium Sulfate Mixtures," *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, vol. 68, no. 3, p. 313, 1964.
- [60] R. Markovic, J. Stevanović, A. Ljiljana, D. Nedeljković, B. Jugović, J. Stajic Trosic and G. Milica, "Copper-Sulfate Pentahydrate as a Product of the Waste Sulfuric Acid Solution Treatment," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 43, no. 6, 2012.
- [61] TecnoEdu, "Unidad cristalizadora Armfield - UOP14-A," [Online]. Available: <https://tecnoedu.com/Armfield/UOP14A.php> .
- [62] T. Mendoca, J. Santos, L. Sarmiento, D. Silva, O. Cysneiros and A. Silva, "Síntesis de ZSM-5 con alto contenido de sílice con semillas en presencia de etanol y amina," *Cerâmica*, vol. 65, no. 375, 2019.
- [63] V. L. Manomenova, M. N. Stepnova, V. V. Grebenev, E. B. Rudneva and A. E. Voloshin, "Growth of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals and Study of Some of Their Properties," *Crystallography Reports*, vol. 58, no. 3, pp. 513-516, 2013.
- [64] Y. Mastai, *Advances in Crystallization processes*, Rijeka, Croatia, 2012.
- [65] A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann : British Library Cataloguing-in-Publication Data , 2002.
- [66] D. H. Klipstein and S. Robinson, *Hoja de ruta de la ingeniería de reacción*, Washington DC, Estados Unidos: Visión 2020, 2001.

ANEXOS

Anexo 1.

Calculo balance de masa global.

A partir de una solubilidad de 171g/L de Cu a 70°C y 155g/L de ácido sulfúrico, y suponiendo que la concentración de cobre es equivalente a la concentración del sulfato de cobre pentahidratado:

$$V_{H_2SO_4} = 155 \frac{g}{L_{tot}} * \frac{1cm^3 H_2SO_4}{1,84g H_2SO_4} * \frac{1L H_2SO_4}{1000cm H_2SO_4} = 0,08424 \frac{L H_2SO_4}{L_{tot}}$$

$$V_{CuSO_4} = 171 \frac{g}{L_{tot}} * \frac{1cm^3 CuSO_4}{2,3g CuSO_4} * \frac{1L CuSO_4}{1000cm CuSO_4} = 0,07435 \frac{L CuSO_4}{L_{tot}}$$

$$V_{H_2O} = 1L_{tot} - 0,08424L H_2SO_4 - 0,07435L CuSO_4 = 0,84141L H_2O$$

Se requiere 0,08424 LH₂SO₄ y 0,84141 LH₂O para producir 0,07435 LCuSO₄. Con un tiempo de evaporación de 3,5h y de enfriamiento de 2,083h, demora aproximadamente 5,583h en llevarse a cabo la cristalización, produciendo aproximadamente:

$$V_{CuSO_4} = \frac{0,07435L CuSO_4}{5,583h} = 0,0133 \frac{L CuSO_4}{h}$$

$$V_{H_2O} = \frac{0,84141L H_2O}{5,583h} = 0,1507 \frac{L H_2O}{h}$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{0,08424L H_2SO_4}{5,583h} = 0,0151 \frac{L H_2SO_4}{h}$$

Se desea una producción de 50L/h del sulfato de cobre pentahidratado, por lo que se requiere aumentar el flujo en:

$$0,0133 \frac{LCuSO_4}{h} * x = 50 \frac{LCuSO_4}{h}$$

$$x = \frac{50 \frac{LCuSO_4}{h}}{0,0133 \frac{LCuSO_4}{h}} = 3759,399$$

Por lo que se requiere una entrada de solvente de:

$$VH_2SO_4 = 0,0151 \frac{LH_2SO_4}{h} * 3759,399 = 56,767 \frac{LH_2SO_4}{h}$$

$$VH_2O = 0,1507 \frac{LH_2O}{h} * 3759,399 = 566,541 \frac{LH_2O}{h}$$

Lo que equivaldría a un flujo másico de:

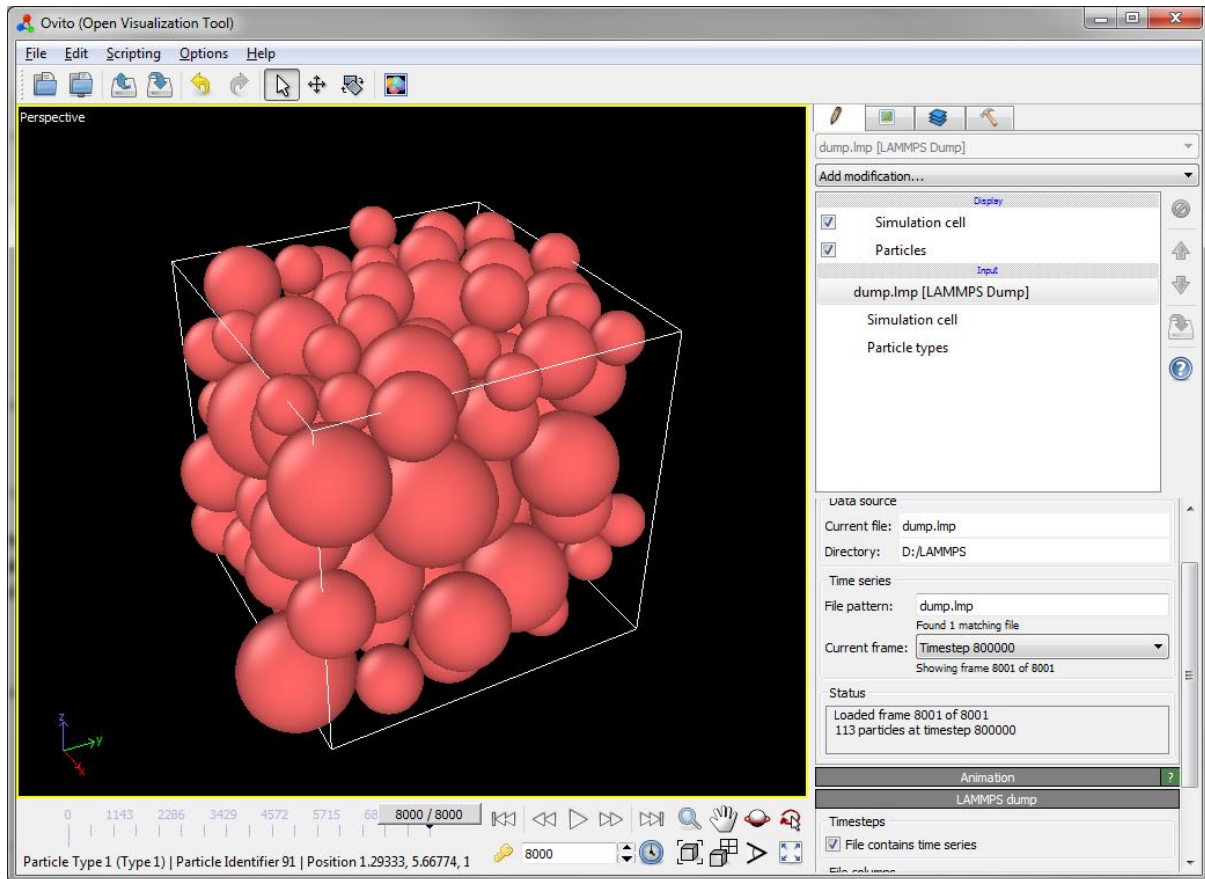
$$f_{CuSO_4} = 50 \frac{L}{h} * 2,3 \frac{g}{cm} * 1000 \frac{cm}{L} = 115000 \frac{gCuSO_4}{h}$$

$$f_{H_2SO_4} = 56,767 \frac{L}{h} * 1,84 \frac{g}{L} = 104,451 \frac{gH_2SO_4}{h}$$

$$f_{H_2O} = 566,541 \frac{L}{h} * 997 \frac{kg}{m} * 1000 \frac{g}{kg} * \frac{m}{1000L} = 564841,377 \frac{gH_2O}{h}$$

Anexo 2.

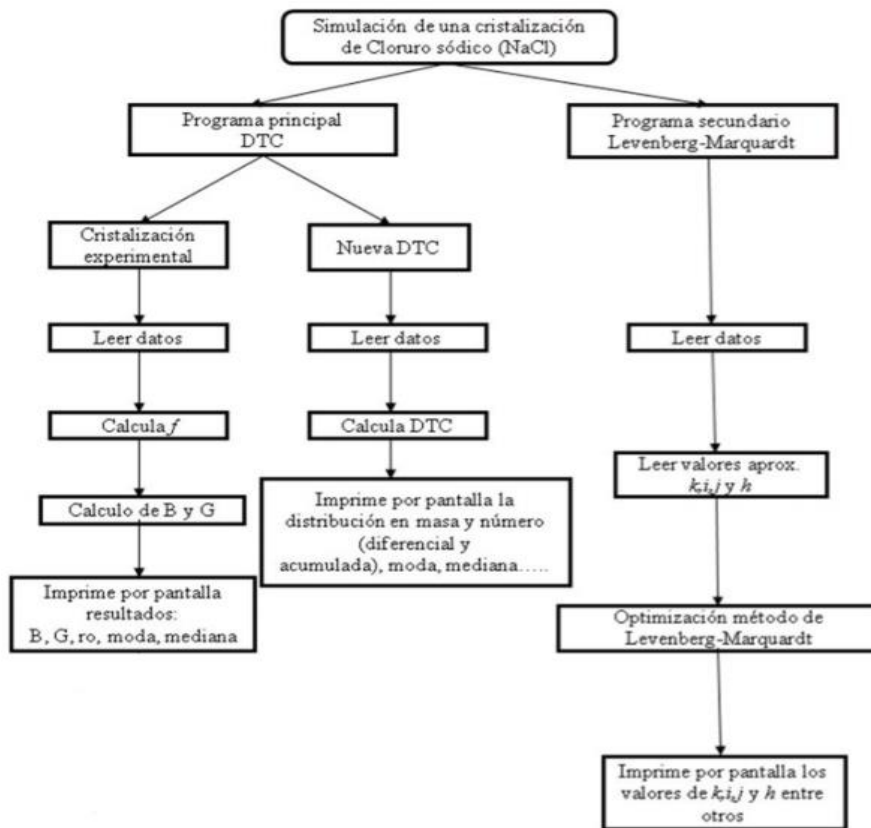
Diagrama 3D Simulación Lammmps.



<https://lammmps.sandia.gov/threads/msg61685.html>

Anexo 3.

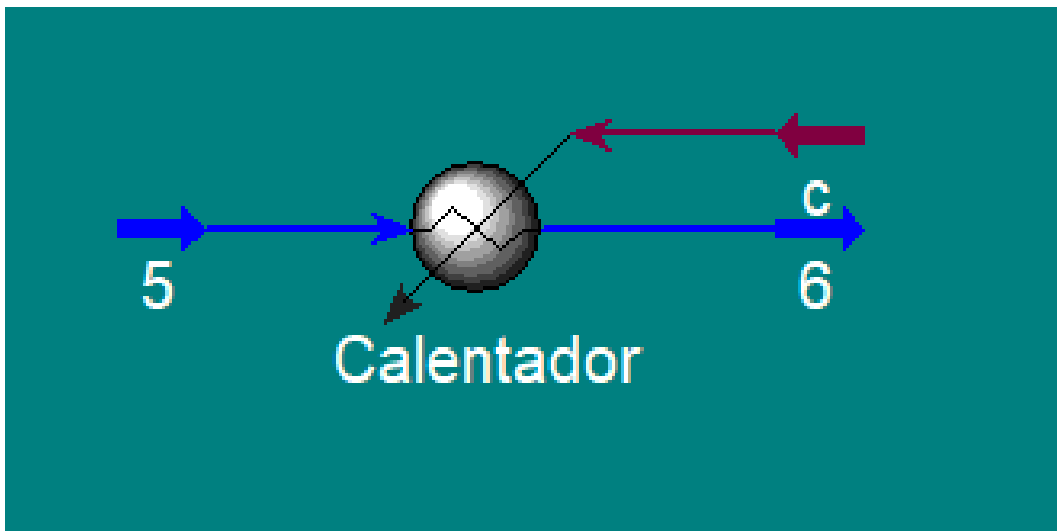
Esquema programa principal y programa secundario.



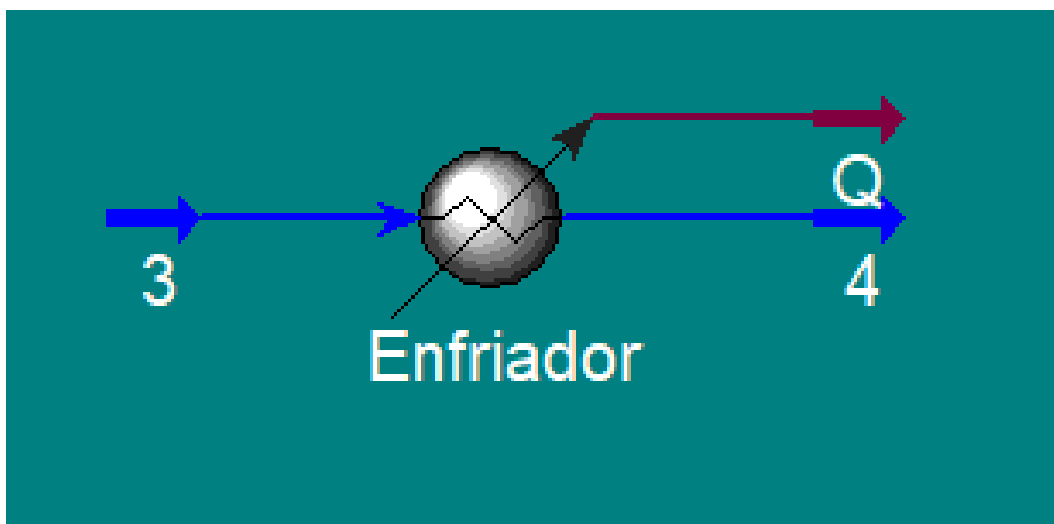
Tomado de *Simulación de un proceso industrial de cristalización de Cloruro de Sodio (NaCl) y aplicaciones*. Revista d'innovació educativa

Anexo 4.

Requerimientos para el cristalizador



Esquema de un intercambiador de calor en el proceso de calentamiento para el cristalizador.



Esquema de un intercambiador de calor en el proceso de enfriamiento para el cristalizador.