

EVALUACION DEL CRECIMIENTO DE CRISTALES DE AZUCAR Y DETERMINACION DEL FACTOR DE FORMA DE AREA SUPERFICIAL

EVALUATION OF SUGAR CRYSTAL GROWTH AND DETERMINATION OF SURFACE AREA SHAPE FACTOR

P. A. Quintana-Hernández^{1*}, D. A. Moncada-Abaunza¹, E. Bolaños-Reynoso² y L. I. Salcedo-Estrada³

¹ *Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Tecnológico y A. García Cubas S/n, 38010 Celaya, Gto. México.*

² *Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba.*

³ *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.*

Recibido 4 Octubre 2004; Aceptado 7 Diciembre 2004

Resumen

La cristalización, como proceso de separación industrial, ha sido usada ampliamente en los últimos años debido a sus bajos requerimientos de energía. Se ha observado que los perfiles de enfriamiento, la velocidad de agitación y el tiempo de proceso son variables importantes que determinan las características del producto cristalino. En este trabajo se calculan las áreas superficiales de cristales de azúcar formados a través del tiempo a partir de resultados experimentales para tres perfiles de enfriamiento (natural, lineal y cúbico) y cinco trayectorias de agitación (escalón, exponencial negativo, constante, cúbico y lineal). Además, se determina el factor de forma para los cristales de azúcar a partir de mediciones en imágenes obtenidas con un microscopio.

Palabras clave: azúcar de caña, cristalización por lotes, factor de forma, perfiles de agitación, perfiles de enfriamiento.

Abstract

Crystallization, as industrial separation process, has been used widely in recent years because its low energy requirements. It has been observed that cooling profiles, agitation rates and process time are important variables to determine the characteristics of the crystalline product. In this work sugar cane crystal surface areas are calculated, as function of time, from experimental results using three different cooling profiles (natural, lineal and cubic) and five agitation paths (step, exponential negative, constant, cubic and lineal). A shape factor is also determined from measurements on images obtained with a microscope.

Keywords: sugar cane, batch crystallization, shape factor, agitation profiles, cooling profiles.

1. Introducción

En la actualidad, la cristalización es un importante proceso de separación en la producción industrial de varios materiales, dado que permite obtener productos de alta pureza y los requerimientos energéticos son menores en comparación con otros procesos de separación. La cristalización es utilizada para obtener productos en las áreas de la fotografía, fertilizantes, fármacos, pinturas, alimentos y electrónica. En los procesos de cristalización generalmente se requiere que el sistema de producción permita controlar y

obtener características específicas del producto cristalino tales como: diámetro promedio, desviación estándar, pureza y morfología. Con respecto a esta última, es difícil predecir la forma que un cristal asumirá, pues ésta es determinada por las condiciones del entorno de los cristales y condicionada por factores físicos y químicos. La única característica invariante es el ángulo formado entre dos caras contiguas. Las caras individuales pueden alcanzar velocidades de crecimiento que las diferencia unas de otras, pero la velocidad de crecimiento total

* Autor para la correspondencia. E-mail: pedro@iqcelaya.itc.mx
Tel. (46) 16117802

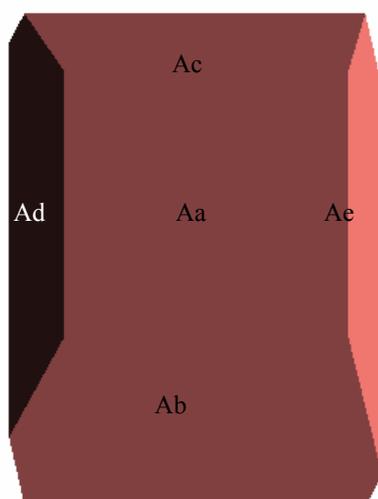
representa el índice de crecimiento neto de la suma de todas las caras (Kelly, 1975). En el laboratorio de cristalización del Instituto Tecnológico de Celaya se han desarrollado investigaciones con soluciones de azúcar-agua en las que se ha logrado el control y optimización de las condiciones de operación del proceso de cristalización por enfriamiento en sistemas por lotes (Quintana y col., 2004), incluyendo como variable de control la distribución de tamaños de cristal. En este trabajo se analizan los resultados experimentales reportados por Bolaños (2000) referentes a la Distribución de Tamaño de Cristal (DTC) y la masa de cristales formados en función del tiempo. Los diferentes perfiles de enfriamiento fueron logrados manipulando el flujo de agua en la chaqueta de enfriamiento y los perfiles de agitación fueron programados manipulando, a través de un variador de velocidad, las revoluciones por minuto del motor de agitación. Las DTC fueron obtenidas por medio del equipo.

2. Metodología

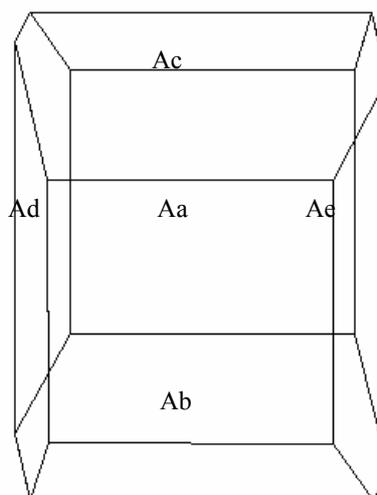
Se ha reportado que los cristales de azúcar presentan una forma monoclinica (Chen, 1997) tal y como se muestra en la Figura 1. Combs (2000) ha formado imágenes idealizadas de un cristal de azúcar a partir del cálculo de los índices de las fases con difracción de Rayos X. Para comprobar el grado de similitud de los cristales de azúcar obtenidos por Bolaños (2000) y los cristales idealizados, se compararon imágenes de diferentes orientaciones de ambos cristales



Fig. 1. Fotomicrografía de un cristal de azúcar.



(a)



(b)

Fig.2. Nomenclatura de las caras de un cristal ideal de azúcar. (a) Imagen sólida, (b) imagen transparente.

En la Fig. 2 se presenta un cristal de azúcar y la nomenclatura para los cinco pares de caras que lo forman. Así, se tienen dos caras de cada tipo: Aa , Ab , Ac , Ad y Ae . Para el cálculo del factor de forma de superficie se consideraron por separado las 10 caras del cristal, que están representadas por 5 pares formados por caras equivalentes. En la imagen (b) de la Fig. anterior, se observa como las caras opuestas de un cristal de azúcar son iguales. El área superficial total del cristal (A_c) está dada por la Ec. (1).

$$A_c = 2(Aa + Ab + Ac + Ad + Ae) \quad (1)$$

Para aproximar la longitud de las aristas orientadas hacia adentro de la imagen se determinaron los ángulos entre caras contiguas. En la Fig. 3 se presentan las definiciones de los ángulos θ_1 y θ_2 , formados entre una línea perpendicular a las caras Aa y las aristas inclinadas de las caras Ab y Ac , y los ángulos θ_3 y θ_4 , formados entre una línea perpendicular a las caras Aa y las aristas inclinadas de las caras Ad y Ae . Para ilustrar

la manera de cómo calcular la longitud de las aristas orientadas hacia adentro, se considera el ángulo θ_1 de la imagen (a) en la Fig. 3; este ángulo es utilizado para calcular la longitud de la arista que forma el ángulo θ_3 en la imagen (b) de la misma Fig., pues al girar el cristal representado por (a) hacia la derecha 90° , el cristal se vería como en la imagen (b). La longitud aproximada de la arista que forma el ángulo θ_3 está dada por la Ec. (2).

$$l_3 = \frac{l}{\cos \theta_1} \quad (2)$$

donde l es la longitud de proyección de esta arista en el plano y θ_1 es el ángulo de penetración de la arista. Así l_3 es utilizado para calcular el área de la cara Ad . Siguiendo la misma metodología para calcular la longitud de las demás aristas se puede calcular el área de cada cara y así lograr estimar el área superficial total de la partícula.

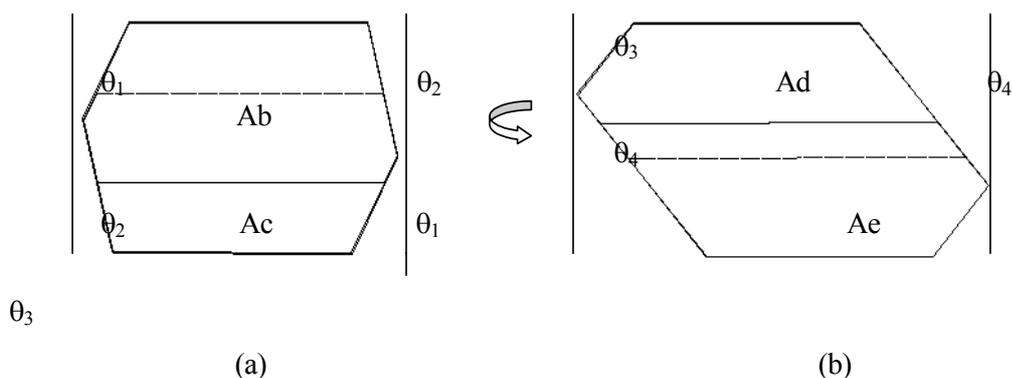


Fig. 3. Imágenes laterales de un cristal de azúcar. (a) vista frontal a las caras Ab y Ac , (b) vista frontal de las caras Ad y Ae .

Por otra parte, el volumen del cristal se calculó fraccionándolo en cinco partes: un paralelepípedo y dos pares de bordes iguales (Moncada, 2003). Para fines de una mejor apreciación, en la Fig. 4, solo se muestran dos

bordes, el volumen del borde inferior, que no aparece en la Fig., es equivalente al volumen del borde superior, y el volumen del borde derecho, que no aparece en la Fig., es equivalente al volumen del borde izquierdo.

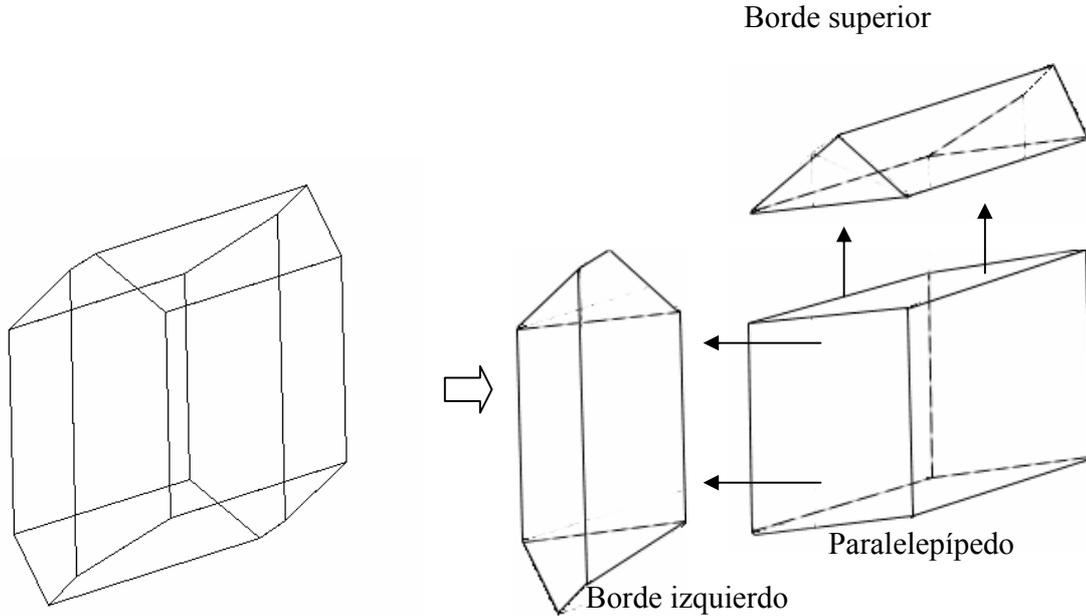


Fig. 4. Cristal de azúcar seccionado para estimar el volumen de una partícula

El volumen del cristal está dado por la suma de los volúmenes de las fracciones, y queda determinado por la Ec. (3).

$$V_c = V_p + 2V_I + 2V_S \quad (3)$$

donde V_c es el volumen del cristal, V_p es el volumen del paralelepípedo, V_I es el volumen del borde izquierdo y V_S es el volumen del borde superior. En la determinación de la DTC experimental, el analizador de tamaño de partícula MasterSizer S considera que las partículas son de forma esférica y que tienen un volumen equivalente al cristal real. El diámetro de una esfera de volumen equivalente al volumen de un cristal de azúcar puede ser determinado por la Ec. (4).

$$D_{eq} = \sqrt[3]{6V_c/\pi} \quad (4)$$

donde D_{eq} es el diámetro de la esfera de volumen equivalente y V_c es el volumen del cristal calculado con la Ec. 3. El área de la esfera de volumen equivalente está dado por

la Ec (5) y el factor de forma de área decaedro/esfera (K_A) es determinado con la Ec. (6).

$$A_e = \pi D_{eq}^2 \quad (5)$$

$$K_A = \frac{A_c}{A_e} \quad (6)$$

A partir de las DTC (dadas en por ciento en volumen) se calcularon los diámetros derivados en función del área, la longitud y el número ($D[3,2]$, $D[2,1]$ y $D[1,0]$, respectivamente) mediante la Ec. (7)

$$D(m,n) = \left[\frac{\sum V_i d_i^{m-3}}{\sum V_i d_i^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (7)$$

donde V_i es el % volumen relativo de la clase i en la distribución y d_i es el diámetro promedio de la clase i . El diámetro promedio (d_i), se calcula con los límites superior ($d_{i,sup}$)

e inferior ($d_{1,inf}$) en cada intervalo de tamaños de la distribución utilizando la Ec. (8).

$$d_i = \sqrt{d_{i,sup} * d_{i,inf}} \quad (8)$$

El volumen que ocupan los cristales por cm^3 del licor está dado por la Ec. (9).

$$V = \frac{m}{\rho_c} \quad (9)$$

donde m es la masa de cristales formados (g/cm^3 de licor) y ρ_c es la densidad del cristal (g/cm^3). Con la Ec. (10) se obtiene el tercer momento, μ_3 ($\mu m^3/cm^3$ de licor), de la distribución a partir de V y K_v , que es el factor de forma volumen (para esferas es $\pi/6$) con la Ec. (10).

$$\mu_3 = \frac{V}{K_v} \quad (10)$$

Una vez obtenidos los diámetros promedio, se calculan los momentos de la distribución: área, longitud y número (μ_2 , μ_1 y μ_0 , respectivamente) por medio de la Ec. (11) (Beckman, 1994).

$$\mu_n = \frac{\mu_m}{D(m,n)} \quad (11)$$

El área superficial promedio de un cristal de azúcar ($\mu m^2/cristal$) se determina dividiendo el segundo momento, μ_2 , ($\mu m^2/cm^3$ de licor) entre el momento cero, μ_0 , # de cristales/ cm^3 de licor y aplicando el factor de forma de área, K_A , de acuerdo con la Ec. (12).

$$A_c = \frac{\mu_2}{\mu_0} * K_A \quad (12)$$

Para el cálculo del área superficial total se aplica la Ec. 13.

$$A_t = A_c * \mu_0 * V_{prom} = \mu_2 * K_A * V_{prom} \quad (13)$$

donde V_{prom} es el volumen promedio del licor.

3. Resultados

En la Fig. 1 se presenta una fotomicrografía donde se observa la forma de un cristal de azúcar comercial utilizada en los experimentos de cristalización que generaron los resultados experimentales utilizados en este trabajo. A partir de las mediciones a las proyecciones de las caras de un cristal de azúcar promedio, se obtuvieron los siguientes valores para las áreas A_a (42.25), A_b (14.44), A_c (44.19), A_d (29.37) y A_e (21.64). Usando la Ec. (1) se calculó el área total $A_c = 303.78$. Usando las mismas dimensiones de las aras del cristal y sus proyecciones se evaluó el volumen de los tres cuerpos en que se segmentó el cristal (ver Fig. 4), los valores obtenidos fueron: borde superior (32.37), paralelepípedo(277.44), borde izquierdo (15.41). El volumen total del cristal fue $V_c = 373$. Aplicando el concepto de volumen equivalente, a partir de la Ec. (4) se calculó el diámetro equivalente, $D_{eq} = 8.93$, con la Ec. (5) el área equivalente, $A_{eq} = 250.59$ y con la Ec. (6) el factor de forma de área K_A obteniéndose un valor de 1.212 (relación decaedro/esferas). Este valor muestra que al usar un modelo que considere cristales de azúcar que tengan forma esférica subpredice el valor del área en más de un 20%.

Con respecto al área de los cristales en su etapa de crecimiento, se encontró que el perfil de enfriamiento natural produce la mayor velocidad de crecimiento (ver Figs. 5, 6 y 7), esto en concordancia con la mayor sobresaturación producida por el cambio más veloz en la temperatura en el cristizador. El área superficial total para el caso de enfriamiento natural cayó en el intervalo de $1.5 * 10^{12}$ a $3.5 * 10^{12}$ micras². En contraste el perfil de enfriamiento cúbico produjo las menores áreas superficiales totales ($1.2 * 10^{11}$ a $1 * 10^{12}$ micras²) y la menor velocidad de

crecimiento para los mismos tiempos de muestreo. Dentro del perfil natural (Fig. 5), las trayectorias de agitación que favorecieron el crecimiento de cristales (área superficial) fueron la cúbica y la constante a 600 rpm., ya que las resistencias a la transferencia de masa se redujeron con el mejor mezclado. Las condiciones que menos favorecieron el crecimiento de cristales fueron las obtenidas con los perfiles exponencial negativa y escalón (baja velocidad de agitación). Con el perfil de enfriamiento lineal se obtuvieron áreas superficiales en el intervalo de $1 \cdot 10^{12}$ a $1.7 \cdot 10^{12}$ micras². Las trayectorias de agitación que favorecieron en mayor medida al área superficial en este perfil de enfriamiento fueron, al igual que en el enfriamiento natural, la cúbica y la constante

a 600 rpm. La trayectoria de agitación que menor área superficial generó en este perfil de enfriamiento fue la escalón, seguida por la exponencial negativa, como se puede apreciar en la Fig. 6. Para el enfriamiento cúbico se obtuvieron áreas superficiales dentro del intervalo de $1.2 \cdot 10^{11}$ a $4.8 \cdot 10^{11}$ micras². En términos generales, las áreas superficiales en el perfil de enfriamiento cúbico son un orden de magnitud menor que las obtenidas en el enfriamiento natural y lineal para los mismos tiempos de proceso. En el perfil de enfriamiento cúbico se presenta un retardo importante en la generación de la sobresaturación, por lo que al final del proceso aún existe gran cantidad del soluto en solución.

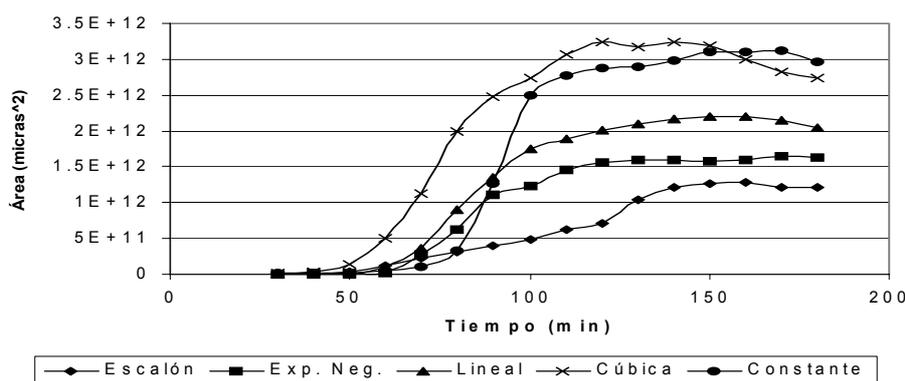


Fig. 5. Área superficial total para enfriamiento natural y diferentes perfiles de agitación.

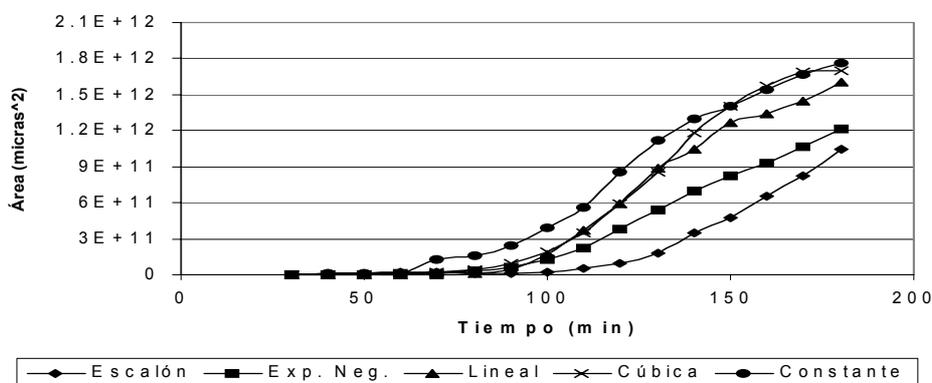


Fig. 6. Área superficial total para enfriamiento lineal y diferentes perfiles de agitación.

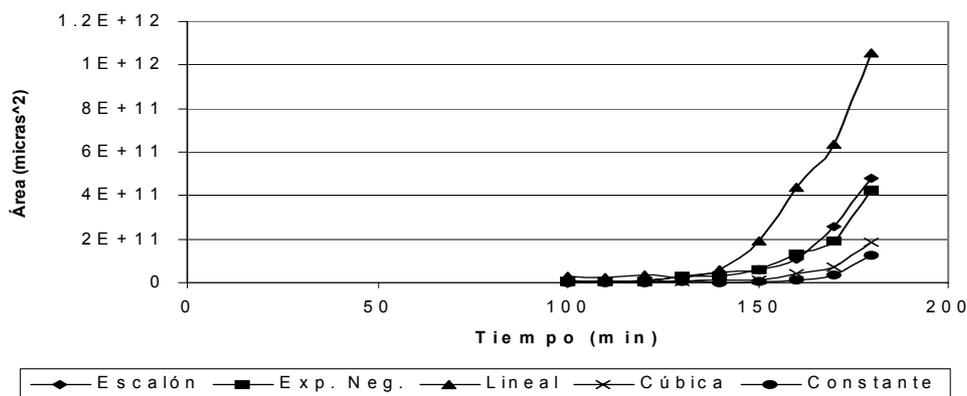


Fig. 7. Área superficial total para enfriamiento cúbico y diferentes perfiles de agitación.

Esto también se refleja en el inicio del crecimiento de cristales, pues mientras que para los perfiles de enfriamiento natural y lineal el crecimiento de los cristales inicia alrededor del minuto 50 y 60, en el perfil de enfriamiento cúbico el crecimiento observado ocurre alrededor del minuto 100, como se presenta en la Fig. 7.

Conclusiones

El valor del área de cristales de azúcar es 1.212 veces el área calculada cuando se usan modelos que consideran formas esféricas para los mismos. El área total de cristales está fuertemente influenciada por los perfiles de enfriamiento y de agitación, alcanzando el mayor valor de crecimiento cuando se usan perfiles de enfriamiento natural y perfiles de agitación que favorecen la transferencia de masa.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica (COSNET), Instituto Tecnológico de Celaya, Instituto Tecnológico de Orizaba y de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Referencias

- Beckman, J.R. (1994), *Manual de Cálculos en Ingeniería Química* (2ª. ed). Ed. McGraw-Hill, México.
- Bolaños, E. R. (2000). Control y optimización de las condiciones de operación de un cristizador batch por Enfriamiento. Tesis Doctoral. Instituto Tecnológico de Celaya, Guanajuato, México.
- Combs, S., (2000). *Morphology of a Crystal Sugar*, Indiana University Molecular Structure Center, Estados Unidos.
- Chen, J.C. (1997). *Manual del Azúcar de Caña* (11ª ed.). Ed. Limusa, México, D.F.
- Kelly, F. y Keng, M.F. (1975). *The Sucrose Crystal*, Singapore University Press.
- Moncada-Abauza, D. A. (2003). *Análisis de cristales en la etapa de crecimiento en cristalización batch por enfriamiento*. Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Celaya, Guanajuato, México.
- Quintana-Hernández, P., Bolaños-Reynoso, E., Salcedo-Estrada, L., Miranda, Castro, B., (2004). Mathematical Modeling and Kinetic Parameter Estimation in Batch Crystallization. *AIChE Journal* 50, 1407-1417.