



**BUAP**

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado**

**Proyecto de Tesis de Maestría:**

**“ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE EFICIENCIA EN EL PROCESO DE  
CRISTALIZACIÓN POR ENFRIAMIENTO DE LA SACAROSA”**

Presenta:

**I.Q. MARCO ANTONIO BELLO ISIDORO**

Asesora:

**DRA. MAYRA RUÍZ REYES**

Coasesor de Tesis:

**DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA**

Puebla, Pue., Marzo 2016

---

*Para mi madre, abuelita, hermanos y amigos...*

---

## Agradecimientos

---

La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) me ha dado tanto. Hay demasiadas personas a las cuales agradecer por su apoyo y estar siempre a mi lado de forma incondicional. Siempre encontrare buenos recuerdos, de hecho ya extraño seguir siendo alumno. Definitivamente no hay palabras para agradecer a mi directora de tesis, la Dra. Mayra Ruiz. Ella me ha enseñado el verdadero significado de la paciencia mientras esperaba mis visitas para ver resultados, también el verdadero significado de poder crear lo que imaginaba y conquistar los problemas. Su habilidad para entender y resolver problemas, además de resumir de forma concisa la solución para ellos es increíble. Tengo la suerte de haber tenido la experiencia de trabajar con ella y haberle aprendido tanto como pude.

Me gustaría agradecer también a los Doctores María Auxilio Osorio y Álvaro Sampieri por estar siempre interesados en nuestras necesidades como estudiantes, por sus consejos y sus siempre atinadas respuestas ante nuestras solicitudes, por el incondicional apoyo para mi intercambio a Canadá, que ha sido la experiencia más grande de mi vida. Agradecimientos extendidos para el Dr. Francisco Pacheco, persona que hizo fuertes críticas, pero muy acertados comentarios que sirvieron para hacer un mejoramiento notable a este trabajo. Sin lugar a duda otro pilar importante fue la Ph.D. Norma Gonzalez quien me abrió las puertas de McGill, una de las mejores universidades del mundo, aun no lo puedo creer; gracias por tu incondicional apoyo, el tiempo compartido, por todos esos momentos que creaste al sentarte y platicar conmigo, a tu esposo Charlie por los tours que nos daba, porque gracias a ustedes, la vida fue más fácil en Canadá. Gracias por todas esas personas magnificas que conocí en Montreal, porque

## Agradecimientos

---

sin tu apoyo para mi estancia, no las hubiera conocido y hoy no estarían en mi vida. Norma: gracias por ver en mí el talento que tengo y que no quería ver por mí mismo.

Otra de las personas que mostraron un apoyo extraordinario fue Manuel Zárate, te estaré eternamente agradecido “Manueluco” por tus sabios consejos, por retarme siempre intelectualmente, por tu compañía, por tu sincera amistad, pero sobre todo por enseñarme a tener fe en dios, que está siempre protegiéndome y me da fuerzas para superar cada uno de los obstáculos presentes y me anima a seguir luchando en la vida.

A Champi, por su amor incondicional, por estar a mi lado siempre con paciencia y sabios consejos, por permitirme ser yo mismo al estar a su lado, por llenarme de esperanza cada vez que me ve a los ojos, por ser mi inspiración para superarme, por motivarme en todo momento. Gracias por ser y estar. *Mahal na mahal kita.*

A mis hermanos, gracias por permitirme estar en su vida, por considerarme un libro abierto del cual puedan aprender. Migue, gracias por hacerme reír cada vez que lo necesitaba, gracias por la paciencia hacia mi carácter voluble. Gracias por ser mi hermano.

A mi mama, mi luchadora inalcanzable, porque gracias a ti hoy soy quien soy, gracias por ponerme en la tierra y por ser mi más grande ejemplo en la vida. Te amo.

Gracias CONACYT y McGill por las becas otorgadas para estudiar mi maestría y el desarrollo de este proyecto. ¡Ha sido toda una experiencia!

*Marco*

---

---

## Tabla de Contenido

---

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tablas.....	vi
Nomenclatura.....	viii
Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	4
1.1. Planteamiento del problema.....	5
1.2. Justificación.....	7
1.3. Objetivos de Investigación.....	8
1.4. Hipótesis.....	9
Capítulo 2. Teoría de Cristalización.....	10
2.1. La Cristalización y su importancia en la industria.....	10
2.2. Principios de Cristalización.....	12
2.2.1. Solubilidad y Sobresaturación.....	12
2.2.2. Estructuras y sistemas cristalinos.....	16
2.2.3. Nucleación.....	17
2.2.3.1. Nucleación primaria.....	18
2.2.3.2. Nucleación secundaria.....	18
2.2.4. Crecimiento cristalino.....	19
2.2.5. Técnicas de Cristalización.....	21
2.3. Cristalización por enfriamiento.....	22
2.4. Caracterización de los cristales.....	24
2.4.1. Tamaño de cristal.....	26
2.4.1.1. Distribución del tamaño de cristal.....	28
2.4.1.2. Ancho de la distribución.....	31
2.4.2. Análisis de la forma del cristal.....	32
2.5. Reología de fluidos.....	33
2.5.1. Concepto de viscosidad.....	34
Capítulo 3. Teoría de Agitación.....	37
3.1. Efecto de las condiciones geométricas de tanques agitados.....	39

## Tabla de Contenido

---

3.2. Operaciones del proceso agitación .....	40
3.3. Equipo de Agitación .....	41
3.3.1. Tipos de agitadores y características de operación.....	43
3.4. Consumo de Potencia.....	45
Capítulo 4. Metodología.....	49
4.1. Equipo de agitación utilizado.....	49
4.2. Sistema de adquisición de datos e imágenes .....	51
4.3. Obtención de la curva de viscosidad .....	53
4.4. Condiciones operacionales del proceso .....	55
4.4.1. Temperatura de enfriamiento .....	56
4.4.2. Velocidad de agitación.....	58
4.5. Determinaciones analíticas .....	61
4.5.1. Turbidimetría.....	61
4.5.2. Gravimetría .....	62
4.6. Medición de la distribución de tamaño de cristal .....	64
Capítulo 5. Resultados.....	67
5.1. Resultados experimentales.....	67
5.1.1. Análisis de las cinéticas de cristalización.....	70
5.1.2. Análisis de la distribución del tamaño de cristal .....	75
5.1.3. Caracterización geométrica del cristal .....	88
5.2. Caracterización reológica y análisis del consumo de potencia del tanque cristizador .....	92
5.3. Propuesta de un modelo matemático para la evaluación del aumento de la concentración de los cristales.....	106
Capítulo 6. Conclusiones .....	110
Referencias bibliográficas .....	113

---

## Lista de Figuras

---

Figura 2.1. Cristalizador por enfriamiento en operación por lotes (Chung, 2000).....	10
Figura 2.2. Curva típica de solubilidad a partir de datos del ICUMSA.....	13
Figura 2.3. Correlación de solubilidad de azúcar diluida en agua a partir de datos del ICUMSA.....	15
Figura 2.4. Celda elemental de un cristal ideal (Sharpe, 1996).....	16
Figura 2.5. Mecanismos de nucleación (Randolph y Larson, 1988).....	17
Figura 2.6. Perfiles de enfriamiento comunes empleados en cristalizadores por enfriamiento.....	23
Figura 2.7. Ilustración del volumen equivalente de una esfera y su comparación con una partícula irregular.....	26
Figura 2.8. Distribución simétrica.....	27
Figura 2.9. Distribución no simétrica.....	30
Figura 2.10. Representación gráfica de la distribución normal con desviación estándar..	30
Figura 2.11. Proyección de una partícula para análisis de forma.....	32
Figura 2.12. Curva de fluidez para fluidos pseudoplásticos.....	35
Figura 3.1. Patrones de flujo en tanques agitados a) Axial y b) Radial (Zlokarnik, 2001)..	39
Figura 3.2. Esquema y dimensiones de a) Tanque agitado y b) Deflectores en el tanque (Zlokarnik, 2001).....	40
Figura 3.3. Tipos de serpentines: a) en espiral b) helicoidales. (Zlokarnik, 2001).....	42
Figura 3.4. Tipos de agitadores a) Hélice b) Paletas c) Turbina (Zlokarnik, 2001).....	43
Figura 3.5. Regímenes existentes durante la agitación de un fluido.....	47
Figura 4.1. Condiciones de diseño en el Tanque HT34-Armfield.....	49
Figura 4.2. Ajuste del diseño experimental del proceso de cristalización.....	51

## Lista de Figuras

---

Figura 4.3. Cristalizador por enfriamiento después de la adaptación de instrumentos....	52
Figura 4.4. Perfiles de enfriamiento utilizados en la parte experimental.....	56
Figura 4.5. Condiciones operacionales para la fase experimental final.....	58
Figura 4.6. Diagrama del procedimiento experimental.....	60
Figura 4.7. Variación de la absorbancia en función del tiempo (Ramírez, 2012).....	61
Figura 4.8. Correlación de la concentración de sólidos como función de la absorbancia (Ramírez, 2012).....	62
Figura 4.9. Cinéticas de cristalización de los experimentos iniciales (Ramírez, 2012).....	63
Figura 4.10. Graduación de la cámara de <i>Neubauer</i> utilizada para el análisis de los cristales.....	64
Figura 4.11. Técnica de conteo de partículas en la cámara de <i>Neubauer</i> .....	65
Figura 5.1. Variación de la absorbancia en función del tiempo.....	67
Figura 5.2. Cinéticas de cristalización de los dos experimentos.....	67
Figura 5.3. Respuesta de los diferentes perfiles de temperatura llevados a cabo.....	70
Figura 5.4. Variación de la absorbancia en función del tiempo para los 4 experimentos propuestos.....	71
Figura 5.5. Cinéticas de cristalización para el arreglo experimental propuesto.....	72
Figura 5.6. Secuencia de fotografías en el análisis de las dimensiones y forma de los cristales.....	74
Figura 5.7. Comparación de los cristales presentes en el proceso de cristalización.....	75
Figura 5.8. Histogramas y curva ajustada de la distribución de tamaño de cristal para los cuatro experimentos.....	81
Figura 5.9. Función de densidad de Kernel ajustada a los resultados de DTC para el análisis de dispersión de los cuatro diferentes conjuntos.....	85
Figura 5.10 Ajuste estadístico de los resultados obtenidos mediante el tratamiento de imagen para los arreglos propuestos.....	86
Figura 5.11. Representación forma monoclinica característica del cristal del azúcar.....	87
Figura 5.12. Fases tetragonales diferentes a partir de una fase cúbica.....	88

## Lista de Figuras

---

Figura 5.13. Esquemas representativos de las diferentes morfologías analizadas en las muestras experimentales: a)Enfriamiento escalón con agitación constante, b) Enfriamiento rampa con agitación constante y variable y c)Enfriamiento escalón con agitación variable.....	90
Figura 5.14. Evolución de la viscosidad en función del aumento de concentración de cristales.....	93
Figura 5.15. Cambio de la viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación para los experimentos con agitación variable.....	94
Figura 5.16. Número de potencia calculado en función de la viscosidad de cada una de las muestras experimentales.....	96
Figura 5.17. Número de potencia en función de incremento de la concentración de sólidos en los experimentos con agitación constante.....	97
Figura 5.18. Número de potencia en función de incremento de la concentración de sólidos en los experimentos con agitación variable.....	98
Figura 5.19. Número de potencia en función del número de Reynolds de algunos agitadores industriales. [Bates, Fondy y Corpstein, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 2(4) 311 (1963)].....	99
Figura 5.20. Características del número de potencia frente al Reynolds.....	101
Figura 5.21. Perfil de cambio del torque en función de la velocidad de agitación para los experimentos con agitación variable.....	102
Figura 5.22. Perfil de cambio del torque y concentración de cristales en función de la viscosidad de la solución para los cuatro arreglos experimentales.....	103
Figura 5.23. Cinéticas de crecimiento de cristales en función del torque.....	105
Figura 5.24. Ajustes obtenidos mediante el modelo de la función de Gompertz.....	108

---

## Lista de Tablas

---

Tabla 2.1. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de $C_s(T)$ .....	14
Tabla 2.2. Datos de saturación de azúcar diluida en agua (ICUMSA).....	15
Tabla 3.1. Configuración de las condiciones de diseño para tanques con una relación H/D=1.....	40
Tabla 4.1. Descripción del equipo de agitación.....	49
Tabla 4.2. Valor de los parámetros de diseño en el Tanque HT34-Armfield.....	50
Tabla 4.3. Dispositivos electrónicos para sistema de adquisición de datos e imágenes....	50
Tabla 4.4. Características reológicas a diferentes temperaturas.....	53
Tabla 4.5. Condiciones experimentales iniciales (Ramírez, 2012).....	55
Tabla 4.6. Experimentos que completan las posibles combinaciones dadas las condiciones de operación del proceso de cristalización.....	55
Tabla 4.7. Voltaje correspondiente a cada temperatura para variar la velocidad de agitación en el proceso de cristalización .....	59
Tabla 4.8. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de $C_{cm}$ (Ramírez, 2012)....	62
Tabla 5.1. Velocidades de cristalización máxima en los experimentos 7 y 8.....	68
Tabla 5.2. Velocidades de cristalización máxima en los experimentos (Ramírez, 2012)...	68
Tabla 5.3. Condiciones de operación iniciales para la segunda parte experimental.....	69
Tabla 5.4. Velocidad de cristalización máxima en las cinéticas.....	73
Tabla 5.5. Análisis de DTC para el perfil de enfriamiento escalonado con agitación constante.....	76
Tabla 5.6. Análisis de DTC para perfil de enfriamiento rampa con agitación constante....	77
Tabla 5.7. Análisis de DTC para perfil de enfriamiento escalon con agitación variable....	78
Tabla 5.8. Análisis de DTC para perfil de enfriamiento rampa con agitación variable.....	79

## Lista de Tablas

---

Tabla 5.9. Datos estadísticos de las distribuciones de tamaños de las poblaciones de cristales.....	82
Tabla 5.10. Dimensiones de cristales y porcentaje de tamaño sobre el eje x.....	89
Tabla 5.11. Parámetros ajustados para el cálculo de la viscosidad aparente.....	93
Tabla 5.12. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de la concentración de cristales por medio de la función de Boltzmann.....	106
Tabla 5.13. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de la concentración de cristales por medio de la función de Gompertz.....	107

## Nomenclatura

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
$A$	Área de superficie	$m^2$
$A_1$	Factor de frecuencia en ecuación de Arrhenius para el cálculo de $K_1$	$\frac{\text{No.de sólido.}}{cm^3 \cdot \text{min} \cdot \left(\frac{g}{cm^3}\right) \cdot rpm^{\gamma_1}}$
$A_2$	Factor de frecuencia en ecuación de Arrhenius para el cálculo de $K_2$	$\frac{cm}{\text{min} \cdot rpm^{\gamma_2}}$
$A_{i,j}$	Parámetro de correlación donde el subíndice $i$ es el número de parámetro y $j$ es el número de correlación.	-
$B^\circ$	Velocidad de nucleación	$\frac{\text{No.de sólido.}}{\text{min} \cdot cm^3}$
$Bx(T)$	Grados Brix de la solución	$^\circ Bx$
$C_0$	Concentración inicial de azúcar en la solución	$\frac{g}{ml - agua}$
$C_c(T)$	Concentración de sólidos suspendidos	$\frac{g}{ml - agua}$
$C_{cm}(T)$	Concentración de sólidos suspendidos en la mezcla	$\frac{g}{ml - solución}$
$C_{pa}$	Capacidad calorífica del agua	$\frac{Kcal}{Kg \cdot K}$
$C_{pc}(T)$	Capacidad calorífica del azúcar	$\frac{Kcal}{Kg \cdot K}$
$C_{ps}(T)$	Capacidad calorífica de la solución	$\frac{Kcal}{Kg \cdot K}$
$C_{pt}(T)$	Capacidad calorífica de la mezcla	$\frac{Kcal}{Kg \cdot K}$
$C_s(T)$	Concentración de saturación de la solución	$\frac{g}{ml - agua}$

## Nomenclatura

$CV$	Coeficiente de variación	%
$D$	Diámetro externo del cristizador	$m$
$Ea_{1-2}$	Energía de activación 1 y 2 respectivamente	$\frac{J}{mol}$
$F$	Fuerza ejercida por unidad de área.	$N$
$Fr$	Número de Froude	-
$G$	Velocidad de crecimiento del cristal	$\frac{cm}{min}$
$H$	Altura del cristizador	$m$
$K_1$	Constante de velocidad de nucleación	$\frac{No.de \cdot sólido.}{cm^3 \cdot min \cdot \left(\frac{g}{cm^3}\right) \cdot rpm^{\gamma_1}}$
$K_2$	Constante de velocidad de crecimiento	$\frac{cm}{min \cdot rpm^{\gamma_2}}$
$K_3$	Constante del número de potencia	-
$K_4$	Constante para el cálculo de la viscosidad aparente	-
$M_a$	Masa de agua en la solución	$g$
$M_{ac}$	Masa de agua en la chaqueta	$Kg$
$M_c(T)$	Masa de sólidos suspendidos	$g$
$M_{cs}(T)$	Masa de sólidos disueltos	$g$
$M_s(T)$	Masa de la solución	$Kg$
$M_t(T)$	Masa total de la mezcla	$Kg$
$N$	Velocidad de agitación	$rpm$
$Np$	Número de potencia	-
$P$	Potencia	$W$
$R$	Constante de los gases ideales	$\frac{J}{mol \cdot K}$

## Nomenclatura

$Re$	Número de Reynolds para el agitador	-
$T$	Temperatura de la mezcla	$K$
$T_0$	Temperatura ambiente	$K$
$T_c$	Temperatura de la chaqueta	$K$
$T_q$	Torque	$Nm$
$V$	Volumen de operación de la unidad de cristalización	$m^3$
$V_a$	Volumen de agua en la solución	$ml$
$V_{sol}(T)$	Volumen de la solución	$ml$
$V_{max}$	Velocidad máxima de cristalización	$\frac{g}{min}$
$X_a(T)$	Fracción masa de agua en solución	-
$X_c(T)$	Fracción masa de sólidos suspendidos	-
$X_{cs}(T)$	Fracción masa de sólidos disueltos	-
$X_s(T)$	Fracción masa de la solución	-
$b$	Altura de las aspas del agitador	$m$
$d$	Diámetro del agitador	$m$
$g_c$	Constante de gravitación universal	$\frac{Kg}{m \cdot s^2}$
$n$	Tamaño del conjunto de datos	-
$t$	Tiempo	min
$x_i$	Conjunto de datos	-
$\bar{x}$	Media aritmética	$cm^3$
$x, y, z$	Ejes de coordenadas para mediciones del cristal	-
$\alpha, \beta, \gamma$	Ángulos de los ejes de un cristal	$^\circ$

## Nomenclatura

$\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \theta_i$	Parámetros a optimizar	-
$\rho_M(T)$	Densidad de la mezcla	$\frac{Kg}{m^3}$
$\rho_c$	Densidad del cristal	$\frac{Kg}{m^3}$
$\rho_S(T)$	Densidad de la solución	$\frac{Kg}{m^3}$
$\mu$	Viscosidad de fluido newtoniano	$\frac{Kg}{m \cdot s}$
$\mu_a$	Viscosidad aparente de la mezcla	$\frac{Kg}{m \cdot s}$
$\sigma$	Desviación estándar	$cm^3$
$\sigma^2$	Varianza	-
$\tau$	Tensión tangencial	$Pa$

---

## Resumen

---

Este trabajo de investigación presenta un análisis en las mediciones de la distribución del tamaño de cristal (DTC) con aproximaciones tridimensionales y la evaluación de parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de cristalización de la sacarosa en un tanque agitado en operación por lotes. El principal objetivo de este proyecto fue el de analizar la pérdida de eficiencia del proceso de cristalización por medio de la manipulación de variables operacionales, tales como la temperatura y la velocidad de agitación con el fin de conocer el efecto que estos parámetros tienen en la viscosidad del fluido y por lo tanto en las propiedades del producto final.

Para el registro de las variables del proceso y su manipulación, se instrumentó el cristizador y se implementó un sistema de adquisición de datos e imágenes. Se procedió a complementar una matriz experimental realizada por Ramírez, 2012; que sirvió para proponer 4 diseños experimentales a partir de las condiciones de operación del experimento que presentó mejor velocidad de cristalización. Las mediciones para el análisis en la DTC de sacarosa fueron realizadas utilizando el microscopio PCE-MM 200 y una cámara de Neubauer Hausser 3500 en un rango de tiempo que oscila de 5 a 10 minutos. Se llevaron a cabo dos perfiles de enfriamiento en función de diferentes trayectorias de agitación: escalón y rampa. Los primeros experimentos realizados en la fase experimental de este proyecto fueron aquellos llevados a cabo con agitación constante, y posteriormente aquellos en los que la velocidad de agitación fue variable. Los rangos de operación de cada uno de los parámetros manipulados han sido previamente evaluado por Ramírez, 2012.

Los perfiles de enfriamiento se obtuvieron manipulando el flujo de agua a través de la chaqueta en el cristizador y la velocidad de agitación mediante una fuente de poder, en la cual el voltaje requerido para mover el agitador es controlable. Datos de voltaje y amperaje fueron registrados para evaluar la potencia y el torque requerido en el tanque cristizador para analizar el cambio que estos parámetros sufren con el aumento de la concentración de los sólidos cristalinos y por lo tanto, también en la viscosidad de la solución.

A partir de los resultados obtenidos se pudo determinar que el perfil de enfriamiento escalonado con una velocidad de agitación variable permite la formación de cristales pequeños pero con una DTC baja y definida, así como un producto útil con un volumen de cristal en el rango de  $2.88 \times 10^{-8}$  a  $4.99 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ . En aquellos experimentos con velocidad de agitación constante, se produce una DTC con partículas de volumen mayor en el rango de  $2.88 \times 10^{-8}$  a  $1.561 \times 10^{-5}$  centímetros cúbicos, favoreciéndose el crecimiento de los cristales, pero aumentando la dispersión promedio con respecto a aquellos con agitación variable.

Los resultados muestran que una partícula de volumen superior, mostrará una velocidad de sedimentación más rápida y una alta distribución en el tamaño de los cristales en un fluido menos viscoso debido a altas velocidades de agitación. Por otro lado, una mayor concentración de cristales pequeños con una alta homogeneidad entre ellos se verá favorecida cuando los cristales se encuentren suspendidos en un líquido que tiende a ser más viscoso, tal es el caso de aquellos experimentos con bajas velocidades de agitación

Así mismo, los estudios experimentales detallados anteriormente, demostraron que una disminución en el tiempo debido al enfriamiento controlado denominado como escalón, tienen mayor tendencia a formar cristales uniformes, y su tamaño dependerá de

## Resumen

---

la velocidad de agitación proporcionada al proceso. Es de esperar entonces poder obtener un producto de características deseadas, uniformes y monodispersos, si el perfil de enfriamiento llevado a cabo es controlado, y la velocidad de agitación se mantiene lo más alta posible al principio del proceso, favoreciendo la nucleación de las partículas, con una disminución gradual de este parámetro para favorecer el crecimiento de los cristales en un fluido más viscoso, el cual ayudara a mantener suspendidos los cristales y favorecera la interacción entre sólido y líquido.

Adicional a este trabajo de investigación, se propuso un modelo a partir de la función de Gompertz, para el cálculo de la concentración de sólidos cristalinos por medio de datos de torque, el cual es el esfuerzo de corte que experimenta el agitador utilizado dentro de la solución. Después de varias iteraciones, el modelo permitió obtener la simulación correspondiente a las cuatro propuestas experimentales con datos bastante cercanos a los reales.

La separación de componentes químicos es una de las más importantes operaciones en los procesos industriales actuales. La tecnología de separación es de suma importancia para extraer y purificar valiosos productos desde una mezcla. También juega un papel muy importante en métodos analíticos, tratamiento de residuos y es una operación clave para los procesos de producción (Mersmann *et al.*, 2000). En la industria farmacéutica, Du Pont ha estimado que cerca del 70% de sus productos involucran la cristalización en sus procesos de producción (Larsen *et al.*, 2006). En general, los procesos de separación son grandes consumidores de energía, debido a que se debe aplicar altas temperaturas para iniciar el proceso y continuar con la separación de los componentes presentes. Después de la destilación, la cristalización es el segundo método más utilizado para la purificación y separación de productos químicos y farmacéuticos. En la producción de químicos finos y compuestos activos farmacéuticos, la separación por cristalización es considerada la etapa más importante, debido a su alto impacto en la eficiencia total del proceso (Isern, 2004). Teniendo esto en cuenta, es claro que el proceso de cristalización tiene un gran significado económico para todas las industrias que lo utilizan.

La cristalización es un proceso de separación térmico para la formación de sustancias en estado sólido puro a partir de soluciones sobresaturadas. Este proceso a nivel industrial tiene como objetivo obtener un producto que tenga una distribución de tamaño de cristal (DTC), tamaño y pureza específicos en lugar de un producto inestable y aleatorio. En la mayoría de las industrias que utilizan el proceso de cristalización, no se tiene un control satisfactorio sobre la DTC y esto se debe principalmente a la complejidad

de determinar las zonas de operación del proceso y a la falta de un control que permita asegurar las características deseadas del producto sin incrementar costos.

Una vez entendido el enorme alcance que el proceso de cristalización tiene, hay una gran demanda por operar de forma exacta y reproducible este proceso. Desafortunadamente, la cristalización a nivel industrial se conoce por su comportamiento inestable y por su sensibilidad a cambiar con los procedimientos operacionales. Por otro lado, pequeñas mejoras en la eficiencia del proceso podrían resultar en grandes beneficios económicos y ambientales.

Esta tesis contiene resultados de investigación con el objetivo de desarrollar métodos para la mejora en la reproducibilidad del proceso de cristalización mediante el análisis del producto cristalino. En este capítulo se provee la información necesaria para entender la cristalización y se explican los problemas relacionados al proceso durante su operación. La investigación realizada ha sido centrada en cristalización por enfriamiento en operación por lotes de sacarosa disuelta en agua.

### **1.1. Planteamiento del problema**

A pesar de las numerosas aplicaciones del proceso de cristalización en la industria, este es conocido por su comportamiento impredecible e irreproducible. Debido a este comportamiento se puede obtener un producto con grandes variaciones de calidad, lo cual no es deseado, y por lo tanto habrá un gran impacto en aspectos operacionales y económicos. El proceso de cristalización también involucra muchos fenómenos que son, desde el punto de vista matemático, pobremente entendidos (Birmingham, 2003). Los fenómenos actuando dentro del cristizador junto con su comportamiento no lineal, hacen del proceso de cristalización difícil de entender.

## Capítulo 1 - Introducción

---

Hoy en día, muchas industrias producen cristales que no cumplen con las especificaciones de calidad requeridas y consecuentemente incrementan el costo de las operaciones subsecuentes para el tratado de los sólidos formados y el líquido sobrante (Drioli, 2005). Las cinéticas de nucleación y crecimiento afectan la forma y el tamaño del cristal y deben ser estudiados en conjunto, ya que estos mecanismos están acoplados y su estudio de forma independiente se torna difícil. Además las cuestiones hidrodinámicas de un mezclado no ideal se vuelven importantes a gran escala en dicho proceso (Hatakka, 2010).

El proceso de cristalización podría ser más efectivo, económico y eficiente si estuvieran disponibles herramientas precisas de diseño y modelado. Actualmente las herramientas para modelar la cristalización están limitadas a la disponibilidad de métodos para predecir de forma fiable tan solo la solubilidad y zonas de sobresaturación en sistemas químicos de importancia industrial. Además, la mayoría de las investigaciones realizadas se han efectuado en función de una temperatura con una velocidad constante de agitación, es decir, los perfiles de enfriamiento se han determinado sin considerar los efectos que tiene la variación de la velocidad de agitación; del mismo modo que no se considera el impacto de algunas propiedades de la solución, tal como lo es la viscosidad. La generación, evaluación y optimización de alternativas para un mejor diseño del proceso, requiere de modelos que tengan una gran capacidad predictiva con respecto a las relaciones entre la calidad del producto, el diseño del cristizador, así como las variables operacionales. Es así que, el desarrollo de herramientas precisas y sensibles de modelado deberán permitir significantes avances en el monitoreo, control y optimización del proceso de cristalización (Liotta & Sabesan, 2004).

Actualmente, la industria azucarera en México no cuenta con el conocimiento suficiente sobre aquellas variables y condiciones operacionales que harán eficientes sus procesos y obtener un producto de características uniformes. Como consecuencia, en algunas industrias todavía se requiere que el personal evalúe de forma cualitativa y

empírica las características del producto (Velázquez, 2010), como resultado de esto se obtienen cristales de gran inestabilidad y también se producen pérdidas de material en forma de polvo y/o aglomeraciones. Aunado a esto, otro de los retos para la industria azucarera a nivel mundial es el agotamiento de la solución sobresaturada, que se ha vuelto una de las cuestiones más importantes relacionada con la recuperación total del producto, ya que la sacarosa que permanece en solución al final del proceso es una pérdida financiera.

Información sobre la DTC es de considerable importancia, ya que se puede determinar la calidad de los cristales en el producto final. La habilidad de estimar con precisión y poder controlar la DTC en forma reproducible, incrementará fuertemente la eficiencia de la etapa de cristalización y por lo tanto el proceso completo de obtención de los cristales de sacarosa. Finalmente, la subestimación de la importancia de estos aspectos en el proceso de cristalización, puede conducir a niveles reducidos de productividad, lo que resulta en grandes pérdidas financieras.

Controlar totalmente el número de variables involucradas en el proceso resulta difícil, aunado a la complejidad de los mecanismos de nucleación-crecimiento y a la dificultad para conocer con precisión los parámetros involucrados en los mismos, provocan que las diferencias entre el comportamiento estimado y el real en los cristalizadores industriales sean grandes en algunos casos.

### **1.2. Justificación**

Como mencionamos anteriormente, los mecanismos involucrados en el proceso de cristalización son extremadamente sensibles e influenciados por situaciones propias y ajenas del sistema, es por esto que el estudio del proceso de cristalización ha aumentado debido a la demanda de métodos y estrategias que garanticen un comportamiento predecible y exacto del proceso; y que pueda ser aplicado a nivel industrial para la obtención de un producto de mayor calidad y máxima recuperación de la sacarosa en

solución. El desarrollo de métodos que se ajusten a estas demandas es parte de la motivación para realizar esta investigación, ya que la pérdida de eficiencia en el proceso de cristalización ha tenido una tendencia a incrementarse en los últimos años debido a que se han observado aumentos en la distribución de las características del azúcar. La DTC juega un papel importante en la eficiencia del proceso y calidad del producto. Para cumplir con los objetivos de producción, todas las variables que afectan el proceso deben ser manipuladas dentro de un rango aceptable de operación que esta normado por la naturaleza química del producto. Si la DTC final no es aceptable, el proceso de cristalización tendrá que pasar por nuevas etapas de procesamiento, ocasionando un incremento en el costo del producto. Por esta razón, la cristalización es casi siempre diseñada para producir un producto de determinada distribución en su tamaño. Lo que nos lleva a querer cubrir una necesidad real y actual, generando una herramienta que permita proyectar el comportamiento del proceso de cristalización a partir de modelos que estén en función de las propiedades físicas del fluido y de variables fácilmente medibles.

### **1.3. Objetivos de Investigación**

#### Objetivo General

El principal objetivo de esta tesis de investigación fue el de analizar las condiciones de operación que mejoren el comportamiento en la maduración y características del estado final en el cristal. El seguimiento de la evolución de la distribución del tamaño de cristal y el perfil de concentración de la solución en función del tiempo dentro de un tanque agitado, fueron aspectos clave de este objetivo.

### Objetivos específicos

1. Identificar el efecto de la temperatura, viscosidad y velocidad de agitación en el proceso de cristalización.
2. Analizar los mecanismos inherentes al proceso, tales como la nucleación y el crecimiento cristalino.
3. Determinar las cinéticas de estos mecanismos de cristalización y aplicar expresiones apropiadas para describir su comportamiento como función de los parámetros clave de esta tesis.
4. Determinar la correlación existente entre los parámetros evaluados.

### **1.4. Hipótesis**

La eficiencia en la maduración de los cristales está afectada por los gradientes térmicos y la velocidad de agitación. Sin embargo la inclusión de la viscosidad en el análisis del proceso puede tener un mayor impacto en el entendimiento de la cristalización.

### 2.1. La Cristalización y su importancia en la industria

El proceso de cristalización es definido como el proceso natural o artificial durante el cual se forma material sólido desde una solución (Myerson, 2002). La cristalización es utilizada como un procedimiento de separación y purificación en muchos campos de la industria química. Como técnica de separación sólido-líquido, este proceso es utilizado para transferir el soluto de una solución hacia una fase cristalina pura. Una característica clave del proceso de cristalización, es la presencia de al menos dos fases termodinámicas, conocidas como la fase líquida y la fase sólida. En la cristalización la fase líquida contiene al menos al soluto y al solvente. Por otra parte, se pueden adicionar agentes para estabilizar el compuesto, es decir, reactantes e impurezas pueden también estar presentes. La fase sólida consiste de la población de partículas cristalinas.

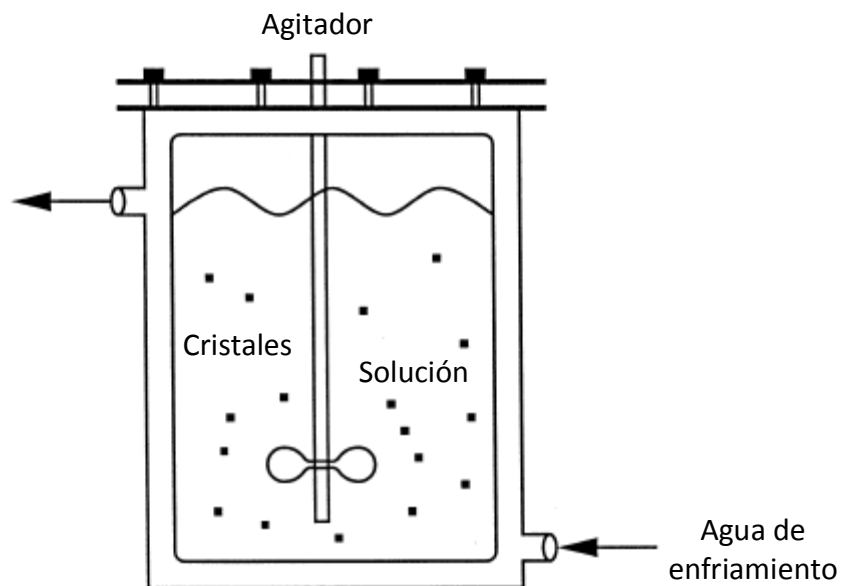


Figura 2.1. Cristalizador por enfriamiento en operación por lotes (Chung, 2000).

En ingeniería, la cristalización se lleva a cabo en un cristalizador, una representación esquemática de dicho proceso se muestra en la Figura 2.1. Como podemos observar en esta Figura, la solución contenida dentro del cristalizador se encuentra bajo condiciones de agitación, de tal forma que la distribución de la temperatura y la composición interna de la solución se mantendrá lo más uniforme posible. También podemos apreciar una chaqueta alrededor del cristalizador, en donde al regular la temperatura del agua que fluye en ella, la temperatura de la solución dentro del equipo se verá afectada.

La cristalización en operación por lotes es frecuentemente utilizada en las industrias cuando la producción se realiza en pequeños volúmenes, la velocidad de producción es lenta y el mismo equipo puede ser utilizado múltiples veces. Las ventajas del proceso de cristalización por lotes radican en el hecho de que el operar el proceso se torna más fácil y el equipo requerido es, relativamente, simple (Kadam, 2012); además ofrece flexibilidad y un procesamiento simple en plantas con continuos cambios en sus líneas de producción y requiere de menor energía para efectuar la separación de los componentes con respecto a otros procesos de separación (Myers, 2002). La mayor desventaja de este proceso está relacionada a la dificultad de mantenerlo consistente y lograr un producto con parámetros de calidad deseada. El proceso de cristalización en operación por lotes juega un rol significativo en la industria química, ya que cuando el contenido del cristalizador es bien agitado y el calor es retirado uniformemente con respecto al espacio, existirá una distribución de tamaño específica de cristal óptima en el cristalizador (Bolaños, 2000). El último paso en la producción de muchas sustancias químicas es la purificación llevada a cabo por medio de la cristalización (Mesbah, 2010). Más del 80% de las sustancias utilizadas en productos farmacéuticos, productos químicos finos, productos agroquímicos, alimentos y cosméticos son formuladas por cristalización.

## **2.2. Principios de Cristalización**

Durante el proceso de cristalización, se llevan a cabo diferentes fenómenos dentro del recipiente. La generación y crecimiento de los cristales están asociados con la creación de un grado de inestabilidad en el sistema para conseguir que las moléculas del soluto se difundan a través de la misma y se coloquen sobre los cristales ya formados o se generen nuevos cristales (Grases *et al.*, 2000). La inestabilidad que se requiere para que se formen nuevos cristales se consigue manipulando la solubilidad del soluto en el sistema, específicamente, mediante la sobresaturación.

Para lograr las características deseadas en los cristales, es necesario controlar un conjunto de factores. Algunos autores como Chen y Chou (1999) consideran que el proceso de cristalización depende de factores como la sobresaturación, la viscosidad, la temperatura, la velocidad de agitación, la velocidad de enfriamiento, el tamaño y contenido de cristales así como por el tiempo de retención. Por lo tanto los parámetros de calidad de la solución, como sus propiedades físico-químicas son dependientes de las variables anteriores y como consecuencia cambian en función de éstas. Para el desarrollo de este trabajo de investigación se eligieron a la velocidad de agitación, la temperatura y la viscosidad como las variables predominantes en el proceso.

### **2.2.1. Solubilidad y Sobresaturación**

Cuando un sistema tiene un soluto en cantidad mayor a la que puede disolver se dice que el sistema está sobresaturado. Por arriba de ciertos valores de sobresaturación se crea la precipitación de forma repentina. El rango entre la concentración de saturación y la concentración a partir de la cual se produce la precipitación repentina se denomina zona metaestable o lábil (Geankoplis, 1998). En esta zona, el sistema se ubica en una situación inestable desde el punto de vista termodinámico, es decir, en condiciones en las que el sistema tarde o temprano cristalizará con la finalidad de llegar al estado de equilibrio. Por lo tanto, la sobresaturación provee la fuerza impulsora para que se lleve a cabo la cristalización, causando el transporte de las moléculas de soluto hacia la superficie

del cristal (Rawlings *et al.*, 1993; Mandel, 1996), aunque por sí sola no es suficiente para el desarrollo de los cristales que una vez formados se separan de la solución, obteniéndose un soluto con un alto grado de pureza.

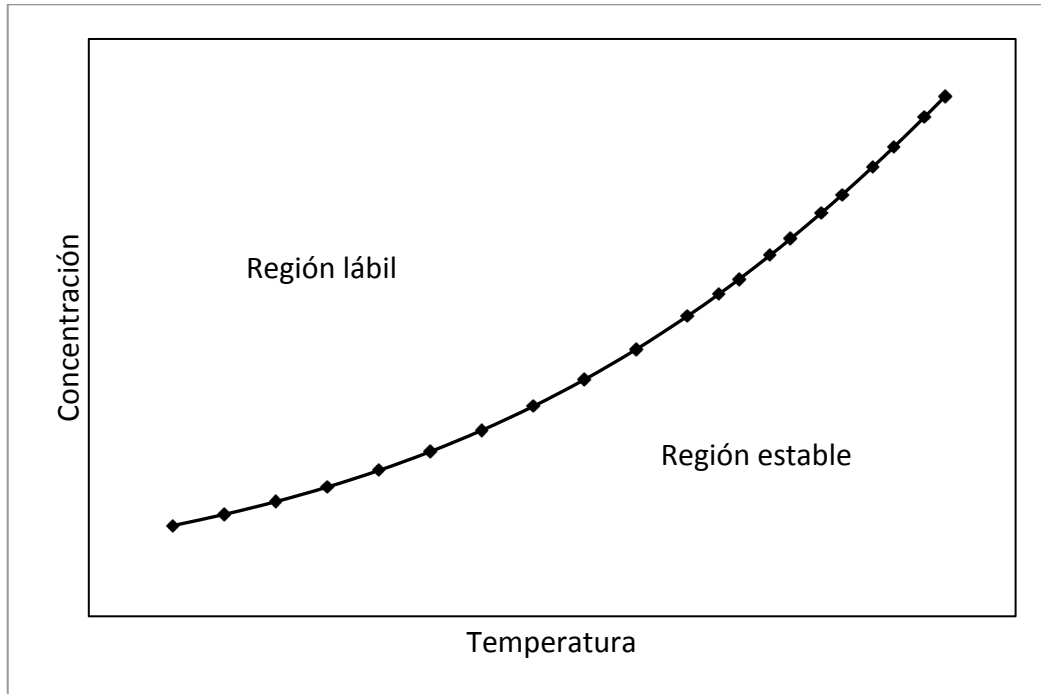


Figura 2.2. Curva típica de solubilidad a partir de datos del ICUMSA.

La Figura 2.2 muestra una curva típica de solubilidad de la sacarosa a partir de datos del ICUMSA (*International Comission for Uniform Methods of Sugar Analysis*). A la derecha de la curva de solubilidad, el sistema se conoce como no saturado o región estable, donde la concentración del soluto en solución es menor que la curva de solubilidad en el solvente a una temperatura dada. Por encima de la curva de solubilidad la solución se encuentra en una región sobresaturada o lábil, donde la concentración de soluto excede su solubilidad correspondiente. Una solución saturada contiene la máxima cantidad de soluto que el solvente puede disolver bajo ciertas condiciones dadas, como la temperatura. Termodinámicamente hablando, esto significa que el potencial químico del soluto en solución está en equilibrio con el potencial químico de las especies en fase sólida (Myerson, 2002).

La solubilidad de la sacarosa en agua como función de la temperatura, fue evaluada en esta tesis de investigación, utilizando una ecuación previamente determinada por Ramírez (2012), la cual nos proporciona los datos de solubilidad en términos de g de azúcar/mL de agua desionizada expresada de la siguiente manera:

$$C_s(T) = A_{2,2} + \frac{A_{1,2} - A_{2,2}}{1 + e^{\frac{T - A_{3,2}}{A_{4,2}}}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

El valor numérico de los parámetros de la Ec. 2.1 se indican en la Tabla 2.1. Donde  $C_s(T)$  es la concentración de saturación de la solución y  $T$  es la temperatura de la solución medida en Kelvin.

Tabla 2.1. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de  $C_s(T)$

$A_{1,2}=1.59244$	$A_{2,2}=10.26601$
$A_{3,2}=391.35595$	$A_{4,2}=33.43835$

La expresión fue evaluada por Ramírez (2012) mediante el software *Origin Pro 8* y utilizando la función de Boltzmann. La expresión de solubilidad de Ramírez (2012), a partir de los datos del ICUMSA está representada en la Figura 2.3; los resultados se muestran en la Tabla 2.2.

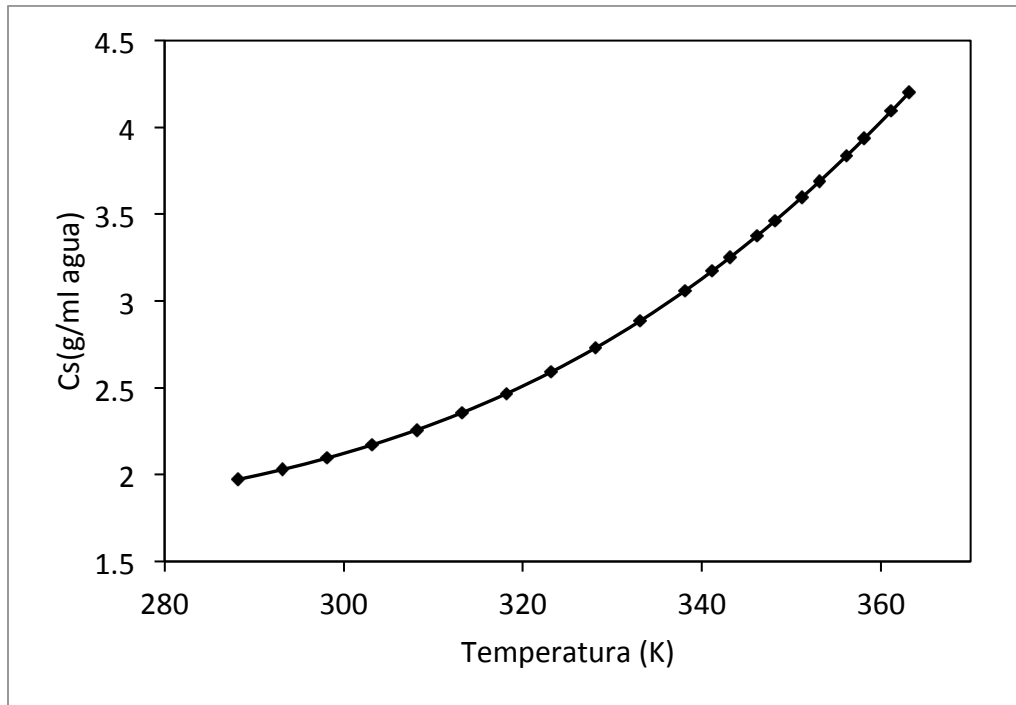


Figura 2.3. Correlación de solubilidad de azúcar diluida en agua a partir de datos del ICUMSA.

Tabla 2.2. Datos de saturación de azúcar diluida en agua (ICUMSA).

T (°C)	T (K)	Cs(T) (g/ml agua)
65	338.15	3.06
70	343.15	3.25
75	348.15	3.46
80	353.15	3.69
85	358.15	3.94
90	363.15	4.20

El mecanismo de formación de un cristal no se puede explicar solo desde el punto de vista termodinámico, debiendo recurrir además al ámbito de la cinética. De esta manera, la teoría actual sobre la formación de cristales admite que estos se forman a través de dos etapas claramente diferenciadas y definidas: la nucleación y el crecimiento (Grases *et al.*, 2000). Como ya se mencionó anteriormente, la fuerza impulsora para que la nucleación y el crecimiento del cristal se lleven a cabo, es la sobresaturación; por lo que

no habrá lugar para estos fenómenos en una solución saturada o insaturada (Jones, 2002).

### 2.2.2. Estructuras y sistemas cristalinos

Los cristales son sólidos con arreglos tridimensionales de unidades en un enrejado espacial. Los cristales se caracterizan por su perfecta estructura organizada, resultado de variadas fuerzas de enlace. El cristal ideal esta hecho de celdas elementales cuyas esquinas, superficies lisas y centros espaciales tienen componentes ordenados sobre ellos para formar estructuras completamente regulares en su forma. Las celdas elementales determinan un sistema coordinado con ejes  $x, y, z$  y ángulos  $\alpha, \beta, \gamma$ . Los cristales de diferentes sustancias varían en sus longitudes elementales ( $a, b$  y  $c$ ), así como, en el tamaño de sus ángulos, tal como viene representado en la Figura 2.4. Una distinción se hace entre siete sistemas cristalinos diferentes, dependiendo del arreglo periódico espacial de los componentes. Se ha reportado que los cristales de sacarosa son prismas monoclinicos y por interés de este proyecto de investigación, solo se presta atención a este sistema, que se caracteriza por presentar tres ejes en el espacio, pero solo dos en ángulo recto.

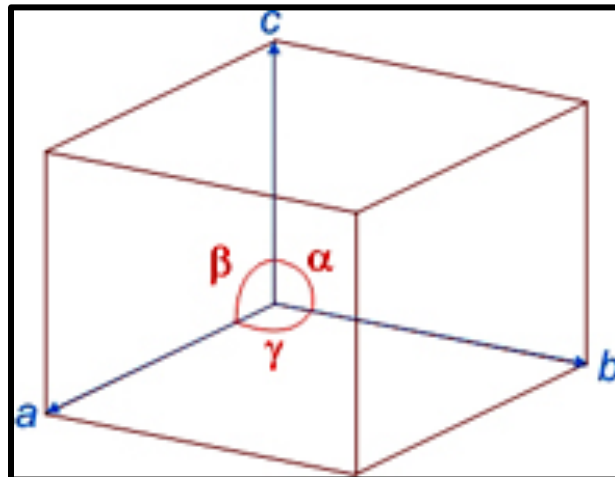


Figura 2.4. Celda elemental de un cristal ideal (Sharpe, 1996)

### 2.2.3. Nucleación

El proceso de formación de la nueva fase sólida desde la solución sobresaturada es llamado nucleación. La nucleación implica el desarrollo de partículas sólidas estables denominadas núcleos capaces de seguir creciendo y que con el tiempo alcanzaran una dimensión macroscópica (Garside *et al.*, 2002; Dutta, 2007).

La nucleación puede ser dividida en dos distintos mecanismos, denominados nucleación primaria y secundaria, como se muestra en la Figura 2.4. La nucleación primaria ocurre en sistemas sobresaturados homogéneos donde hay ausencia de material cristalino. Cuando hay presencia de cristales en la solución, los nuevos cristales se generan en sus alrededores o cerca de ellos, este fenómeno es comúnmente denominado nucleación secundaria (Mullin, 2001; Garside *et al.*, 2002).

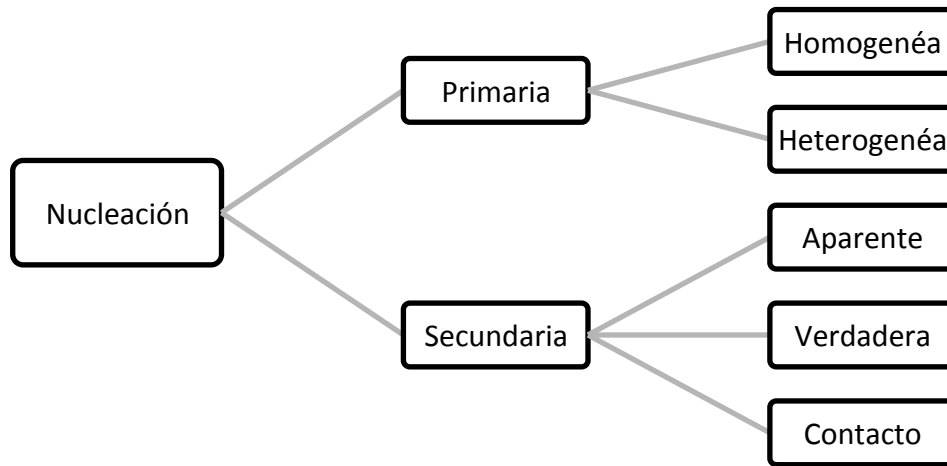


Figura 2.5. Mecanismos de nucleación (Randolph y Larson, 1988)

La velocidad de nucleación generalmente se expresa por medio de la siguiente correlación constitutiva:

$$B^{\circ} = K_1 C_s^{\alpha_1} M c^{\theta_1} N^{\gamma_1} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde  $B^\circ$  es la velocidad de nucleación expresada en número de sólidos sobre minuto por centímetro cúbico,  $K_1$  es la constante de velocidad de nucleación,  $M_c(T)$  es la masa de los sólidos suspendidos y  $N$  es la velocidad de agitación.

### **2.2.3.1. Nucleación primaria**

A su vez puede ser subdividida en nucleación primaria homogénea y heterogénea, como se muestra en la Figura 2.5. La nucleación homogénea ocurre en soluciones sobresaturadas en ausencia de cristales. En este mecanismo la nucleación ocurre espontáneamente, aunque requiere de altos niveles de sobresaturación. La nucleación heterogénea ocurre en soluciones en donde partículas extrañas están presentes en la solución sobresaturada y facilitan la formación de núcleos y/o crecimiento de los mismos.

### **2.2.3.2. Nucleación secundaria**

La nucleación secundaria ocurre debido a la presencia de cristales en la solución sobresaturada (Tavare, 1995; Myerson, 2002; Mullin, 2001), esta siembra de cristales sirve como catalizador para la nucleación y crecimiento de cristales. Esto da como resultado que la nucleación ocurra incluso a más bajas sobresaturaciones que aquellas en las que sucede la nucleación espontánea. En la nucleación secundaria, los núcleos de tamaño crítico se generan por la acción de una fuerza mecánica sobre los cristales que existen en la solución sobresaturada (Grases *et al.*, 2000). Esta fuerza mecánica se puede interpretar como las colisiones que existen entre los mismos cristales y los cristales con la pared del recipiente o del agitador. Este tipo de nucleación se puede controlar debido a que la velocidad de agitación del recipiente se puede manipular. Algunos autores (Botsaris, 1976 y Estrin, 1979), han enfatizado que la nucleación secundaria puede originarse de un número de fuentes diferentes y han dividido el fenómeno en tres categorías: nucleación secundaria aparente, verdadera y de contacto.

Recientes evidencias sugieren que el mecanismo de nucleación por contacto es el más significativo y ampliamente estudiado, ya que el contacto entre un cristal creciente y

las paredes del cristalizador, el agitador u otros cristales, conducen a la formación de un núcleo de contacto. Además los mecanismos que contribuyen a la velocidad de nucleación por contacto están llegando a ser más entendibles.

Esta primera etapa en la formación de los núcleos cristalinos para fines de éste estudio se divide en: presencia de interfase sólida y con ausencia de ella.

#### 2.2.4. Crecimiento cristalino

El crecimiento cristalino supone la incorporación gradual de cada una de las capas que constituirán el futuro cristal (Elwell y Scheel, 1975). Tan pronto como un núcleo estable, o sea partículas que han alcanzado un tamaño en el cual no se rompan ni diluyan nuevamente, empiezan a crecer en forma de cristales de tamaño visible. En esta etapa del crecimiento del cristal, la velocidad de crecimiento se define por  $G$ , y se puede ver expresada en la correlación constitutiva de la Ec. 2.3.

$$G = K_2 C_s^{\alpha 2} N^{\gamma 2} \quad \text{Ec. 2.3}$$

- $K_2$  Constante de velocidad de crecimiento
- $C_s(T)$  Concentración de saturación de la solución
- $N$  Velocidad de agitación

El proceso de crecimiento cristalino tiene lugar como resultado de la interacción entre dos fases: la solución y el sólido. En la interfase hay un cambio repentino de las propiedades del medio, lo que provoca que su estudio sea difícil (Isern, 2004). En el crecimiento de los cristales coinciden tres procesos cinéticos, que son (Grases *et al.*, 2000):

1. Transporte de materia desde el volumen de la solución sobresaturada hacia el cristal por difusión y/o convección.

2. Incorporación de dichas unidades al cristal, proceso denominado reacción superficial.
3. Evacuación del calor de cristalización desde el cristal hasta el seno de la solución.

La diferencia de concentración entre el seno de la solución y la superficie del cristal representa la fuerza impulsora del transporte de materia. La diferencia entre la concentración en la superficie del cristal y la concentración de equilibrio representa la fuerza impulsora de la reacción superficial. Desde el punto de vista cinético, el transporte de materia y la reacción superficial son reacciones consecutivas. Por este motivo, la velocidad global de crecimiento está determinada por el proceso que tenga una velocidad menor, es decir, por el más lento de los dos (Isern, 2004):

- Crecimiento dirigido por procesos de transporte: se da cuando el transporte de materia hacia el cristal es más lento que la reacción superficial, es decir, la cantidad de materia que llega al cristal por transporte desde la solución es menor que la materia que se podría incorporar al cristal; así, la concentración en la superficie del cristal baja casi hasta la concentración en equilibrio (saturación).
- Crecimiento dirigido por reacción superficial: es la situación contraria al crecimiento anterior, cuando el transporte de materia es más rápido que la reacción superficial. La concentración en la superficie del cristal es prácticamente igual que en la disolución.

El aumento es independiente del tamaño inicial de los cristales originales, siempre y cuando todos ellos estén sujetos a las mismas condiciones del medio circundante (Geankoplis, 1998).

La velocidad de crecimiento de cristal se puede expresar cuantitativamente como la velocidad de desplazamiento de una cara dada en dirección perpendicular a la misma

con relación a un punto fijo en el cristal. El crecimiento de cristales es un proceso de superposición de capas, y puesto que sólo se puede verificar en la superficie exterior de la cara cristalina, el soluto debe transportarse desde la solución hasta la superficie. Las moléculas de soluto llegan a la superficie por difusión a través de la fase líquida (Geankoplis, 1998).

Tanto la velocidad de nucleación como la de crecimiento, se relacionan entre sí de acuerdo a la siguiente relación constitutiva de la Ec. 2.4

$$[\beta_1 \cdot B^\circ] + [\beta_2 \cdot G] \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde  $\beta_i$  representa el valor de un parámetro a optimizar en el modelado.

### **2.2.5. Técnicas de Cristalización**

La sobresaturación puede ser inducida en la solución utilizando las siguientes técnicas:

- Enfriamiento de una solución sobresaturada por debajo de su temperatura de solubilidad, esta técnica es comúnmente conocida como cristalización por enfriamiento (Dutta, 2007).
- Cristalización por evaporación, donde la solución se concentra por eliminación térmica del disolvente.
- Adición de un tercer componente miscible, el cual altera la solubilidad del soluto en el solvente. Esta técnica es conocida como cristalización anti-disolvente.
- Una combinación de cristalización por enfriamiento, evaporación y anti-disolvente.

- Reacción de dos o más reactivos solubles resultando de una solución de muy baja solubilidad. Este proceso de reacción se llama generalmente precipitación (Randolph y Larson, 1988).
- Variaciones extremas de presión pueden afectar significativamente la solubilidad de la solución, proporcionando una gran fuerza impulsora para la cristalización (Tavare, 1995).
- Cristalización por fusión, que implica el enfriamiento de un sólido fundido sin ningún disolvente (Dutta, 2007).
- Por osmosis inversa, en donde una especie iónica es selectivamente transportada a través de una membrana para generar sobresaturación (Tavare, 1995).

### **2.3. Cristalización por enfriamiento**

La cristalización por enfriamiento se lleva a cabo cuando la temperatura disminuye de tal manera que la solubilidad de la sacarosa se reduce. En este proceso, la condición de sobresaturación para la cristalización del azúcar aumenta o se mantiene constante mediante la disminución de la temperatura producida por la transferencia de calor a los alrededores (enfriamiento natural) o por la transferencia de calor hacia superficies específicamente diseñadas en el tanque (enfriamiento controlado). La caída de temperatura es controlada por el flujo y la temperatura del agua de enfriamiento.

La velocidad de enfriamiento depende de las características de flujo de la solución, la naturaleza y concentración de las impurezas, así como el diseño y resistencia mecánica del cristizador. La agitación es importante en cristalización por enfriamiento, ya que mejora la transferencia de calor y reduce las zonas muertas (Rein, 2007).

La generación de la sobresaturación depende de la velocidad de enfriamiento en el cristizador. Se han observado significativas mejoras en la DTC cuando se ha utilizado una velocidad de enfriamiento controlada en comparación con una velocidad natural

(Mersmann, 2000). La Figura 2.6 ilustra los perfiles de enfriamiento para un cristalizador en operación por lotes, considerando una velocidad de agitación constante en el sistema.

La cristalización por enfriamiento es la técnica central de los trabajos realizados en este proyecto de investigación, la cual fue llevada a cabo en operación por lotes en un tanque agitado. Los regímenes de enfriamiento utilizados en esta tesis, pueden ser categorizados como sigue a continuación:

- Enfriamiento natural, es en donde el cristalizador es enfriado por medio de la temperatura ambiente, causando una caída exponencial de la temperatura dentro del cristalizador en función del tiempo. Este perfil de enfriamiento induce altas tasas de enfriamiento, las cuales disminuyen con el tiempo, como se muestra en la Figura 2.6. Este régimen resulta de altos niveles de sobresaturación durante las primeras etapas de enfriamiento, resultando un producto de cristales muy pequeños (Tavare, 1995).
- Enfriamiento controlado, es en donde el cristalizador es operado bajo niveles controlados de sobresaturación, a fin de producir cristales de buena calidad con una buena distribución del tamaño de cristal, dicho perfil de enfriamiento puede verse reflejado en la Figura 2.6.

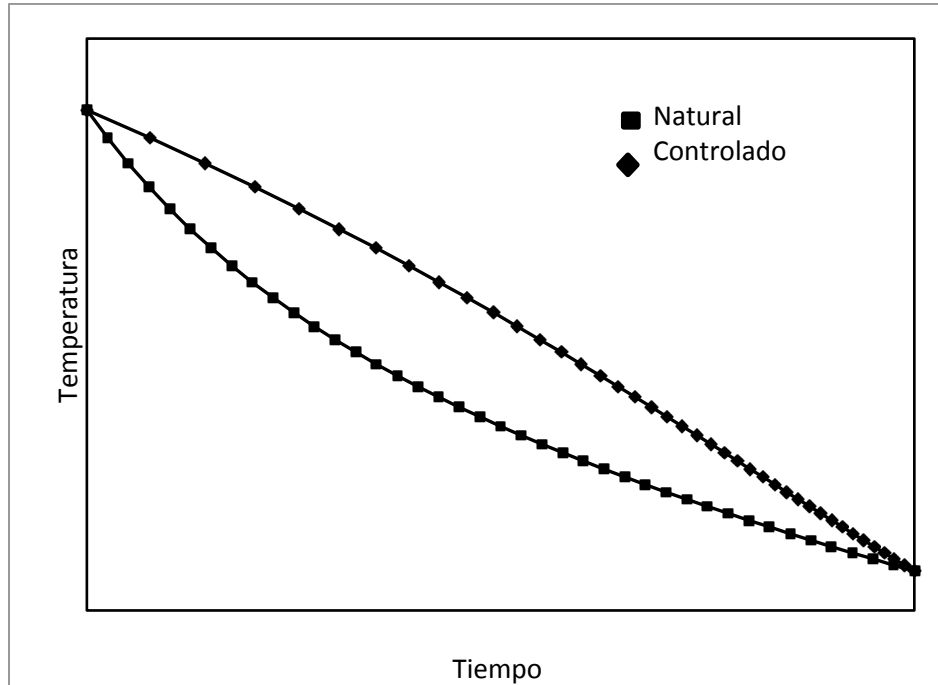


Figura 2.6. Perfiles de enfriamiento comunes empleados en cristalizadores por enfriamiento

#### 2.4. Caracterización de los cristales

El control de la DTC es uno de los principales retos en la fabricación de materiales particulados como medicinas y alimentos. La distribución del tamaño y forma del cristal son indicadores importantes de la calidad del producto cristalino, y por lo tanto tienen un efecto significativo en los procesos subsecuentes, tales como el filtrado y tamizado. Los cristales con un tamaño grande pueden ser separados fácil y rápidamente a comparación de las partículas finas; además son menos propensos a la formación de polvos, mientras que los cristales más pequeños se disuelven rápidamente (Aamir *at al.*, 2009). En algunas industrias donde utilizan la cristalización, este objetivo trata de ser alcanzado mejorando el diseño de los cristalizadores, así como también manipulando algunas variables del proceso, tales como la temperatura, la presión, la velocidad de flujo, etc. Tales intentos,

por lo general no son adecuados y frecuentemente provocan perturbaciones en el sistema, los cuales se traducen en desviaciones de las especificaciones del producto.

Las partículas sólidas tienen determinada forma que puede afectar su apariencia, la calidad del producto y el comportamiento del proceso. Por lo tanto, además de la composición química, los cristales tienen que ser caracterizados por su tamaño y forma. Una característica común del proceso de cristalización es la formación de poblaciones de cristales con una amplia gama de características, sin embargo, rara vez son similares entre sí, y como partículas cristalinas irregulares tienen muchas dimensiones individuales (Gerstlauer *et al.*, 2002).

Hay dos principales razones del por qué algunas industrias emplean la caracterización de partículas cristalinas en su proceso:

1. Mejor control de la calidad del producto.

En una economía mundial que es cada vez más competitiva, un mejor control en la calidad del producto da beneficios económicos tales como:

- La posibilidad de cobrar un precio más alto.
- Reducción de tasas de rechazo de clientes.
- Demostrar cumplimiento de calidad en mercados regulados.

2. Mejor entendimiento del producto y por lo tanto del proceso.

Además de poder tener un control en la calidad del producto, un mejor entendimiento de cómo las propiedades del producto pueden afectar el proceso, permitirá:

- Incrementar el rendimiento del producto.

- Solucionar problemas de fabricación y suministro.
- Optimizar la eficiencia del proceso.
- Aumentar la producción.

#### **2.4.1. Tamaño de cristal**

La más importante propiedad física de los cristales es su tamaño. La medida del tamaño de los cristales puede ser utilizada en una amplia gama de industrias y es un parámetro crítico en la manufactura de productos químicos finos y farmacéuticos. El tamaño del cristal tiene una influencia directa en las propiedades del material que lo contiene tales como: la viscosidad, apariencia, capacidad de flujo y textura, además es un indicador fundamental de calidad y rendimiento (Aamir *et al.*, 2009).

La evaluación del tamaño del cristal y su entendimiento en cómo afecta al proceso y el producto final, puede ser crítico para el éxito de las empresas que utilizan el proceso de cristalización.

Los cristales son partículas tridimensionales, y no pueden ser descritas por una dimensión tal como el radio o el diámetro. El concepto de esfera funciona bien para partículas regulares en forma. Sin embargo, no es apropiado para partículas irregulares tales como los cristales, donde el tamaño en al menos una dimensión puede diferir significativamente de las otras (Figura 2.7).

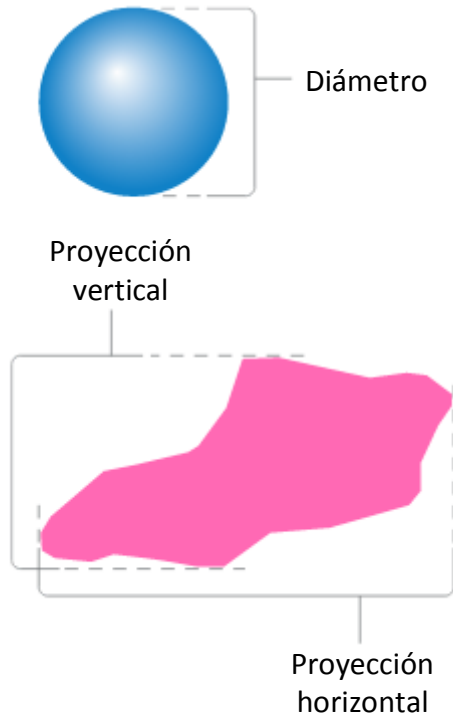


Figura 2.7. Ilustración del volumen equivalente de una esfera y su comparación con una partícula irregular.

Una partícula esférica puede ser descrita utilizando un simple número, el diámetro, porque cada dimensión es idéntica. Como podemos observar en la Figura 2.7, las partículas que no son esféricas pueden ser descritas utilizando múltiples mediciones de largo y ancho. Estas mediciones proveen una mayor exactitud, pero también gran complejidad. Es por eso, que la mayoría de las técnicas existentes al día de hoy hacen la útil y conveniente consideración acerca de que los cristales son esferas. El valor reportado comúnmente es un diámetro esférico equivalente.

Las únicas técnicas que pueden describir el tamaño de una partícula utilizando múltiples valores son la microscopía o el análisis de imagen. Un sistema de análisis de imagen podría describir la no esfericidad de un cristal como podemos ver en la Figura 2.7 utilizando las dimensiones más largas y más cortas, perímetros o áreas proyectadas.

### 2.4.1.1. Distribución del tamaño de cristal

El realizar un análisis del tamaño de cristal es la mejor manera para obtener datos del tamaño de las partículas presentes en cada muestra. Una vez realizado el análisis se cuenta con una variedad de métodos para presentar los resultados. Algunos científicos prefieren una simple respuesta acerca del promedio del tamaño en los cristales, sin embargo otros creen que un simple número no puede describir la distribución del tamaño de una muestra. Por otro lado, un buen método es reportar un punto central de la distribución a lo largo de uno o más valores para describir el ancho de la distribución (Figura 2.8).

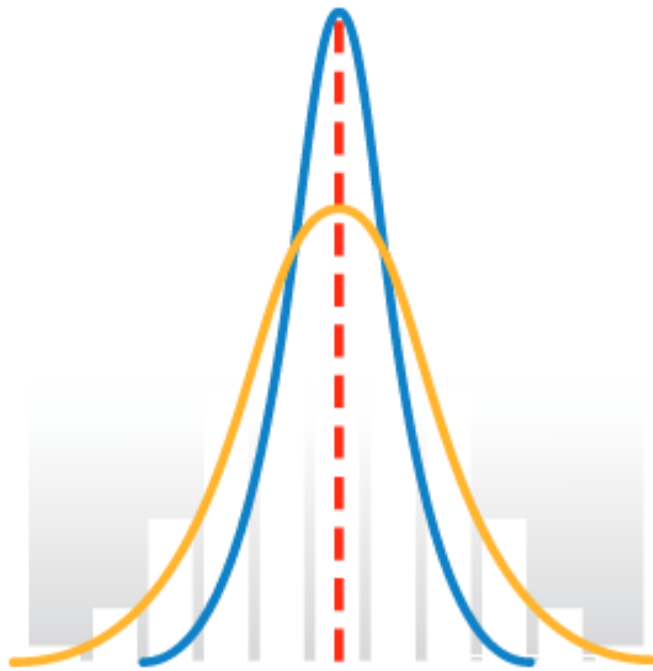


Figura 2.8. Distribución simétrica.

En la Figura 2.8, se ilustra la frecuencia con la que aparece un dato, es decir, el porcentaje o la proporción de veces que aparece una muestra en una población.

La función de densidad para el cálculo de los datos que se ajustan a la curva de distribución normal está dada por la Ec. 2.5, que se encuentra en la base de datos de MATLAB 7.8.0 (R2009a), *software* utilizado para llevar a cabo el análisis de la DTC.

$$y = f(x|\bar{x}, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde  $x$  representa el valor de cada uno de los datos a evaluar,  $\bar{x}$  es la media, y  $\sigma$ , es la desviación estándar de la población.

Para utilizar los parámetros estadísticos, tales como la media y la desviación estándar de forma fiable, es necesario tener un buen estimador para ellos; MATLAB proporciona tal estimador en su base de datos. Las ecuaciones de estos dos parámetros estadísticos se pueden ver representadas en las ecuaciones 5.2 y 5.3 pertenecientes al capítulo 5, en la sección de resultados.

Con el fin de simplificar la interpretación de los datos en la distribución del tamaño de cristal, una gama de parámetros estadísticos pueden ser calculados y reportados. La elección del parámetro estadístico más apropiado para cualquier muestra dependerá de cómo se utilicen los datos y con qué son comparados (Hosseini *et al.*, 2010).

Para distribuciones simétricas, como las que se muestran en la Figura 2.8, todos los valores centrales son equivalentes: media, mediana, moda. Es importante definir estos tres términos ya que frecuentemente son mal utilizados tanto estadísticamente como en el análisis del tamaño de cristales.

- MEDIA

La media,  $\bar{x}$ , es un valor similar al del promedio. Existen múltiples definiciones para el concepto de media, ya que su valor está asociado al cálculo de la distribución. Los

resultados en este proyecto son reportados en base al volumen de los cristales presentes en cada muestra experimental, de tal forma que el volumen medio puede ser utilizado para definir el punto central. El volumen medio es relevante ya que refleja el tamaño de aquellas partículas que constituyen la masa de la muestra. La mejor manera de representar los resultados es por medio de un histograma que muestre los límites altos y bajos de una muestra de tamaño  $N$  con un porcentaje correspondiente dentro de la muestra.

- MEDIANA

El valor de la mediana es definido como aquel donde la mitad de la población reside sobre este valor y la otra mitad reside por debajo de él. La mediana es uno de los valores estadísticos más fáciles de entender y también uno de los más significativos para el análisis de la distribución de tamaños.

- MODA

La moda es el pico de la distribución de frecuencia. Representa el tamaño de cristal que más se repite en la distribución. La moda no es utilizada comúnmente, sin embargo puede ser un valor descriptivo del proceso; en particular si hay más de un pico en la distribución, entonces la moda se vuelve significativa para describir el punto medio de los diferentes picos.

Para distribuciones no simétricas; la media, la mediana y la moda serán de diferente valor como podemos apreciar en la Figura 2.9.

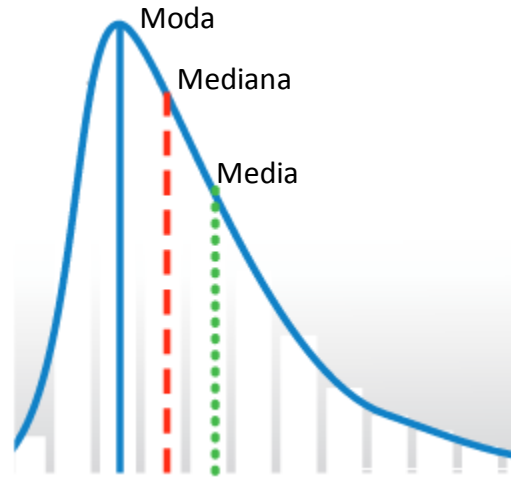


Figura 2.9. Distribución no simétrica.

### 2.4.1.2. Ancho de la distribución

El campo de la estadística provee de varias técnicas para describir el ancho de la distribución, y estos cálculos a veces son utilizados en el campo de la caracterización de cristales y partículas. La técnica más utilizada es el de la desviación estándar y varianza (Figura 2.10).

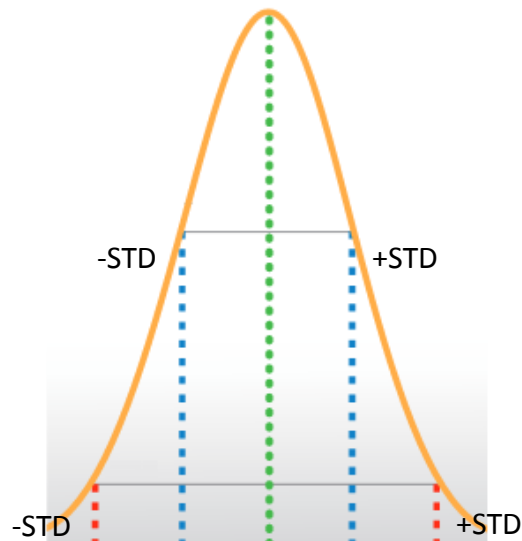


Figura 2.10. Representación gráfica de la distribución normal con desviación estándar.

Las implicaciones de una baja distribución en el tamaño del cristal podrían resultar en las siguientes mejoras:

- Reducir significativamente el tiempo del proceso y mejorar la eficiencia en procesos subsecuentes al de cristalización.
- La producción de cristales que pueden separarse fácilmente de la solución y ser utilizados directamente como producto final, puede evitar operaciones unitarias adicionales, tales como filtrado y tamizado, que pueden reducir significativamente el rendimiento global del proceso.

#### **2.4.2. Análisis de la forma del cristal**

Así como el tamaño del cristal, la forma de los cristales puede tener también un impacto significativo en el rendimiento o en el procesado del material cristalino. Algunas industrias realizan mediciones sobre la forma de las partículas cristalinas adicionalmente a las mediciones del tamaño para tener un mejor entendimiento sobre las características de su producto y el proceso.

Hay una amplia gama de técnicas para la caracterización de partículas que pueden ser utilizados para evaluar muestras de material cristalino. Cada técnica tiene sus fortalezas y limitantes, y ninguna es universalmente aplicable para todas las muestras ni todas las situaciones.

El análisis de imagen es una técnica emergente, cuyo potencial en la evaluación del tamaño y forma de los cristales hace que pueda ser aplicada al proceso de cristalización (Figura 2.11).

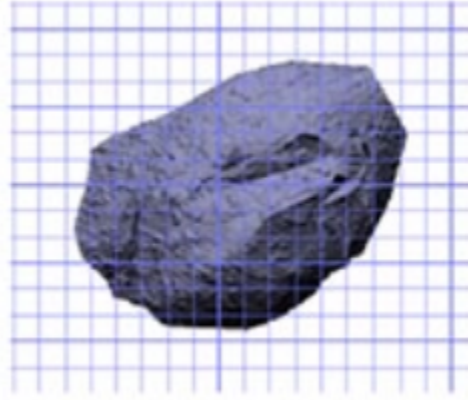


Figura 2.11. Proyección de una partícula para análisis de forma.

La forma total de los cristales puede ser caracterizada midiendo las dimensiones proyectadas de la muestra. Como se mencionó en la sección anterior, un radio o diámetro puede ser utilizado para distinguir entre partículas que tienen simetría regular, tales como esferas, y para partículas, tales como el cristal de azúcar, que tiene diferentes dimensiones se pueden hacer mediciones a través de los diferentes ejes.

Las propiedades físicas de los cristales pueden tener una gran influencia sobre el material que los contiene y en las macro propiedades del producto. Por ejemplo, el comportamiento reológico de la mezcla que contiene a los cristales está directamente relacionado a las propiedades de sus componentes, tales como tamaño y forma del cristal. Por lo tanto la evaluación de la reología de la solución dará información sobre las interacciones entre los diferentes constituyentes.

## **2.5. Reología de fluidos**

Dentro de las operaciones implicadas en el escalamiento del proceso, se deben conocer las propiedades físicas del líquido contenido en el tanque, particularmente la reología del material utilizado que determinará los requerimientos de energía necesarios para agitar el cristalizador, así como los fenómenos de transporte propios del sistema,

delimitados a su vez por la velocidad de agitación y cambio de temperatura del tanque (Doran, 1993; Kieran, 2000).

La reología es el estudio del flujo y deformación de los materiales bajo fuerzas aplicadas a ellos; su caracterización es mediante el uso de ecuaciones constitutivas que relacionan los esfuerzos aplicados y las deformaciones que el material sufre. Muchos materiales utilizados comúnmente exhiben propiedades reológicas complejas, cuya viscosidad puede variar dependiendo de las condiciones externas aplicadas, tales como el esfuerzo de corte, la tensión, la escala de tiempo y la temperatura. Esta caracterización se basa en la ley de Newton de la viscosidad, la cual establece la proporcionalidad existente entre el esfuerzo por unidad de área necesario para producir un gradiente de velocidades en un fluido.

### 2.5.1. Concepto de viscosidad

La ley formulada por Newton dice que, cuando las capas de un líquido se deslizan entre sí, la resistencia al movimiento depende del gradiente de velocidad y el área superficial. De este modo, se establece la proporcionalidad existente entre el esfuerzo por unidad de área necesario para producir un gradiente de velocidad en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad un factor que describe la capacidad de deslizamiento de un fluido conocida su viscosidad (Coulson *et al.*, 2003). Matemáticamente hablando, la relación queda representada por la Ec. 2.6.

$$\tau = \frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dx} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde  $\tau$  representa la tensión tangencial,  $F$  la fuerza ejercida por unidad de área,  $A$  es el área de superficie y la viscosidad esta representada por  $\mu$ .

Los fluidos que tienen un único valor de viscosidad a temperatura y presión constante para cualquier velocidad de deformación, se denominan fluidos Newtonianos. Existen fluidos que se pueden desviar del comportamiento Newtoniano modificando en cierto grado de complejidad la Ley de Newton, la viscosidad en estos casos suele representarse por  $\mu_a$  y en ocasiones se conoce como viscosidad aparente.

Los fluidos no-Newtonianos son aquellos que no cumplen con la ley de Newton de la viscosidad, por lo tanto, la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación deja de ser lineal. Estos fluidos se caracterizan porque su viscosidad varía con el esfuerzo cortante aplicado (Puig, 2004). Esto se debe a que la constitución física varía al someter el producto a los efectos de rozamiento a lo largo del tiempo. Dado que en este tipo de fluidos la viscosidad no permanece constante, se define a la viscosidad aparente como la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación correspondiente (Ec. 2.7). Estos fluidos se diferencian en dependientes e independientes del tiempo.

$$\mu_a = \frac{\text{Esfuerzo} \cdot \text{de} \cdot \text{corte}}{\text{Velocidad} \cdot \text{de} \cdot \text{deformación}} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Los fluidos independientes del tiempo, se clasifican de acuerdo al esfuerzo umbral, es decir, si necesitan un esfuerzo cortante mínimo para que el fluido se ponga en movimiento. Los fluidos sin esfuerzo umbral, como los fluidos pseudoplásticos se caracterizan por una disminución de su viscosidad al aplicársele un esfuerzo constante, y si la velocidad es lo suficientemente rápida, la viscosidad se estabiliza en un valor pequeño. De este modo, la viscosidad de un fluido depende de la intensidad del esfuerzo de corte.

Dentro de los diferentes tipos de fluidos pseudoplásticos que se conocen, se encuentra la solución concentrada de azúcar a partir de la caña utilizada en el desarrollo de la parte experimental de esta investigación. De acuerdo a la clasificación de fluidos no

Newtonianos a la que esta solución pertenece, el cambio de la viscosidad puede verse ilustrado en la Figura 2.12.

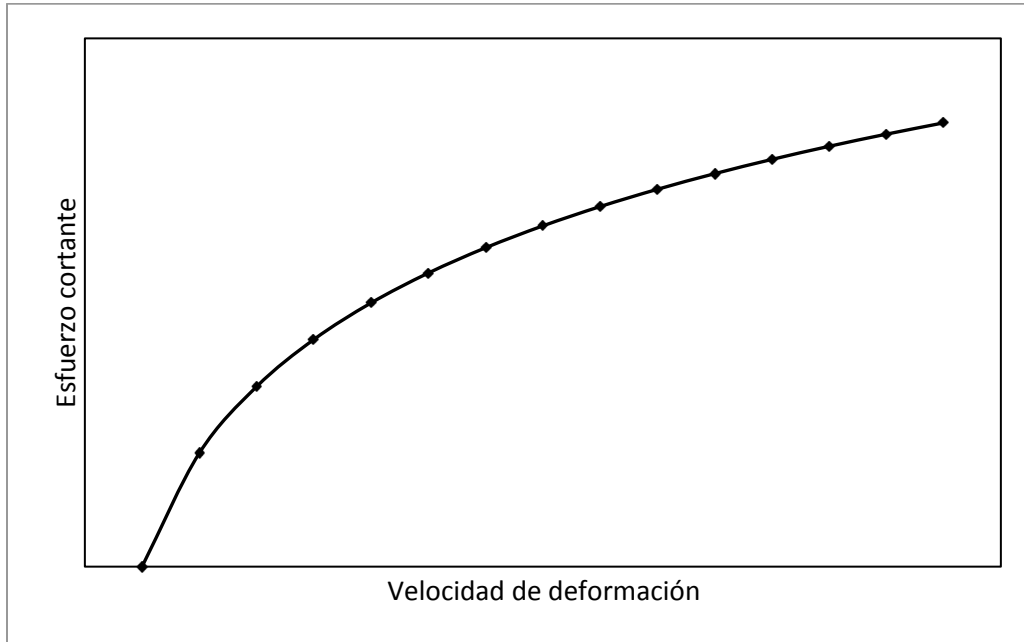


Figura 2.12. Curva de fluidez para fluidos pseudoplásticos.

La agitación de fluidos no Newtonianos es un asunto de suma importancia para la mejora en la calidad del producto y rendimiento del proceso de cristalización a nivel industrial. Hoy en día existe un gran conocimiento experimental acerca de la agitación para fluidos Newtonianos y no Newtonianos en recipientes agitados (Fradette *et al.*, 2007), esto se refiere a correlaciones de números adimensionales tales como el número de Reynolds y el número de potencia para una configuración de agitación dada bajo diferentes condiciones operacionales.

Como se mencionó anteriormente, los cristalizadores en operación intermitente son recipientes simples, equipados con un dispositivo de agitación mecánica para favorecer la transferencia de masa en la formación y crecimiento de los cristales. Estos recipientes tienen como objetivo reducir los gradientes de concentración, temperatura, así como mantener los cristales en suspensión. Los tanques agitados son la forma más común de los cristalizadores, pero debido a sus altos gradientes de disipación de energía, la dinámica de fluidos no es bien entendida y dependerá en gran medida de la geometría del recipiente (Folescu *et al.*, 2007). Diferentes tipos de agitadores y deflectores pueden también producir diferentes campos de flujo. Los deflectores son agregados para mejorar el mezclado y el intercambio de calor, y por lo tanto la estructura y tamaño de estos juegan un papel importante en la definición de las condiciones de flujo dentro de los cristalizadores. El agitador se monta normalmente en el centro del recipiente para mejorar la transferencia de calor, reducir las zonas muertas de agitación, suspender los cristales, y por lo general da lugar a un producto más uniforme y menor tiempo de procesado. Como ya se ha mencionado, es muy importante diseñar el equipo de cristalización de tal manera que fenómenos secundarios puedan ser minimizados. Cualquiera que sea el agitador empleado, es sumamente importante asegurar que los cristales se mantengan en suspensión, ya que los cristales tienden a depositarse en el fondo del tanque sin exponerse al intercambio de masa con la solución y como resultado de esto se obtienen aglomeraciones. Pero también mucho cuidado debe tenerse para evitar el rompimiento excesivo de los cristales, debido al choque con las paredes del recipiente o del agitador como consecuencia de una alta velocidad de agitación. El rompimiento de los cristales reduce el tamaño del producto y por lo tanto debe ser minimizado.

El proceso de agitación es uno de los más importantes dentro de las industrias farmacéuticas, petroquímicas, de biotecnología y polímeros porque el éxito de muchas operaciones industriales depende de una agitación eficiente (McCabe, 2001; Sharma, 2003). Si no se proporciona una agitación eficiente en los procesos de fabricación de dichas industrias, puede causar productos de muy baja calidad, tiempos largos de procesamiento, desperdicio de materias primas y pérdidas en el rendimiento del proceso. El impacto significativo de los problemas relacionados a la agitación en los costos operativos de cualquier proceso, así como los beneficios económicos derivados de la mejora en la tecnología de agitación, son una clara motivación para llevar a cabo investigación sobre esta principal unidad de operación.

La lógica de este estudio es proveer algunas ideas a macro escala desde una perspectiva de la dinámica de fluidos. Algunos de los aspectos que afectan la hidrodinámica de los tanques agitados son las propiedades reológicas de los fluidos, características geométricas del equipo utilizado, así como las condiciones operacionales del proceso. Para fluidos Newtonianos de baja viscosidad, existen un conjunto de estudios sobre la estructura de los flujos y los mecanismos de agitación, dadas diferentes condiciones operacionales. Sin embargo, una amplia gama de fluidos presentes en la industria son altamente viscosos o muestran una reología compleja, como lo es el flúid gracias a un esfuerzo, es decir, necesitan un esfuerzo cortante mínimo para que el fluido se ponga en movimiento. La agitación de estos tipos de fluidos puede exigir niveles específicos de velocidad o podrían generar condiciones no deseadas de agitación, tales como zonas muertas. Entonces, el diseño, optimización y escalado de sistemas agitados para fluidos con reología compleja requiere de una completa caracterización del flujo y propiedades del fluido en las zonas activas. En consecuencia, el presente estudio también está destinado a analizar la estructura del fluido generado en un tanque agitado equipado con un agitador ubicado en la parte superior media del tanque que se encuentra lleno de un fluido viscoso no newtoniano. La hidrodinámica fue investigada por medio de la

visualización del fluido, adquisición de datos, tales como el voltaje y amperaje, así como las dimensiones actuales del equipo agitado utilizado en la parte experimental de este proyecto.

### **3.1. Efecto de las condiciones geométricas de tanques agitados**

Un buen diseño y optimización de tanques agitados, requiere de un entendimiento fundamental de todas las variables que afectan el rendimiento de estas unidades. Algunas de estas variables incluyen propiedades geométricas del equipo agitado, tales como la forma del tanque, la geometría del agitador, deflectores, número de agitadores utilizados y la separación que existe entre el agitador y el fondo del tanque. La amplia gama existente de cada uno de estos parámetros descritos, provee demasiadas posibilidades para abordar cualquier necesidad respecto a la agitación.

Los agitadores son clasificados de acuerdo al patrón de flujo que ejercen, a su aplicación y a las geometrías que los caracterizan (Kasat, 2008). Generalmente hablando, existen dos principales patrones de flujo: axial y radial (Figura 3.1). Pero, algunos cambios en estos patrones pueden suceder bajo condiciones específicas de operación o debido a las características de agitadores diseñados especialmente. Los agitadores de flujo axial están caracterizados por generar un flujo paralelo al eje de rotación. Los niveles de corte generados por este tipo de agitador podrían variar de acuerdo a las características de las aspas. Por otro lado, los agitadores de flujo radial producen un flujo que evoluciona en un plano perpendicular al eje de rotación. La capacidad de bombeo de este tipo de agitador es más baja comparada a la que produce el agitador de flujo axial; pero ofrece altos niveles de corte y turbulencia. La selección del agitador más efectivo para alguna aplicación determinada, depende de los requerimientos del proceso y de las restricciones operacionales. Ejemplos de agitadores de flujo axial y radial están representados en la Figura 3.3.

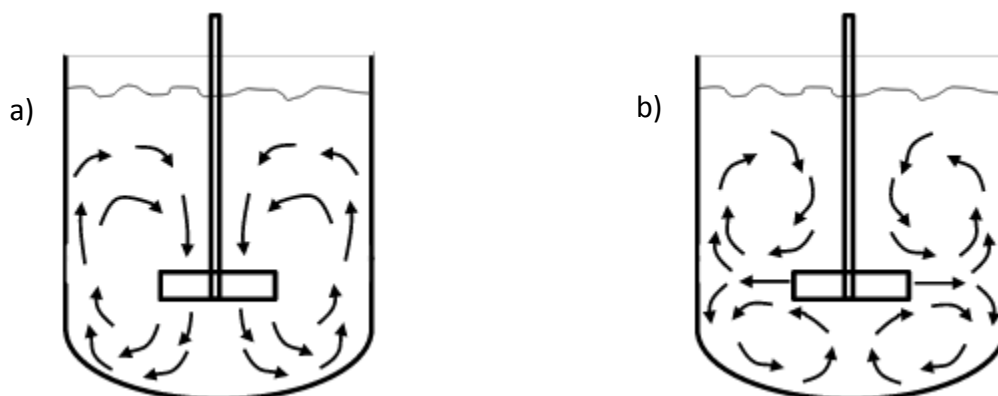


Figura 3.1. Patrones de flujo en tanques agitados a) Axial y b) Radial (Zlokarnik, 2001).

### 3.2. Operaciones del proceso agitación

Las principales aplicaciones de la agitación pueden ser clasificadas en términos de las siguientes cinco operaciones (Hosseini *et al.*, 2010):

- Homogeneización, tiene como objetivo equilibrar las diferencias de concentración y/o temperatura. Es la operación más importante y más utilizada en procesos de agitación.
- Intensificación de la transferencia de calor entre un líquido y una superficie. La agitación reduce el ancho de la capa límite del líquido, por lo tanto la resistencia térmica en la superficie de transferencia de energía y el movimiento convectivo del contenido del tanque asegura que los gradientes de temperatura dentro del tanque se reduzcan.
- Suspensión de un sólido en un líquido, en su mayoría acompañada de disolución parcial, para formar un lodo fluido, de concentración y temperatura homogéneas.
- Dispersión de un gas, bien sea hasta disolverlo o hasta conseguir burbujas estables del tamaño de una distribución deseada.
- Emulsificación, de dos líquidos inmiscibles, la suspensión de gotas del uno en el otro. También en este caso, se trata de conseguir gotas estables de tamaño de una distribución deseada.

### 3.3. Equipo de Agitación

El diseño de los tanques agitados está regido por las normas DIN 28 136, Sección VIII del Código ASME (Zlokarnik, 2001). Todo equipo de agitación generalmente tiene los siguientes componentes: tanque, agitador y deflectores. Conviene que la altura del líquido contenido en el tanque sea de dimensión similar a su diámetro. En la Figura 3.2 se pueden apreciar estos componentes para un tanque agitado por palas planas, como el que fue utilizado para llevar a cabo la parte experimental de este proyecto, y en la Tabla 3.1 las relaciones entre las condiciones de diseño del tanque.

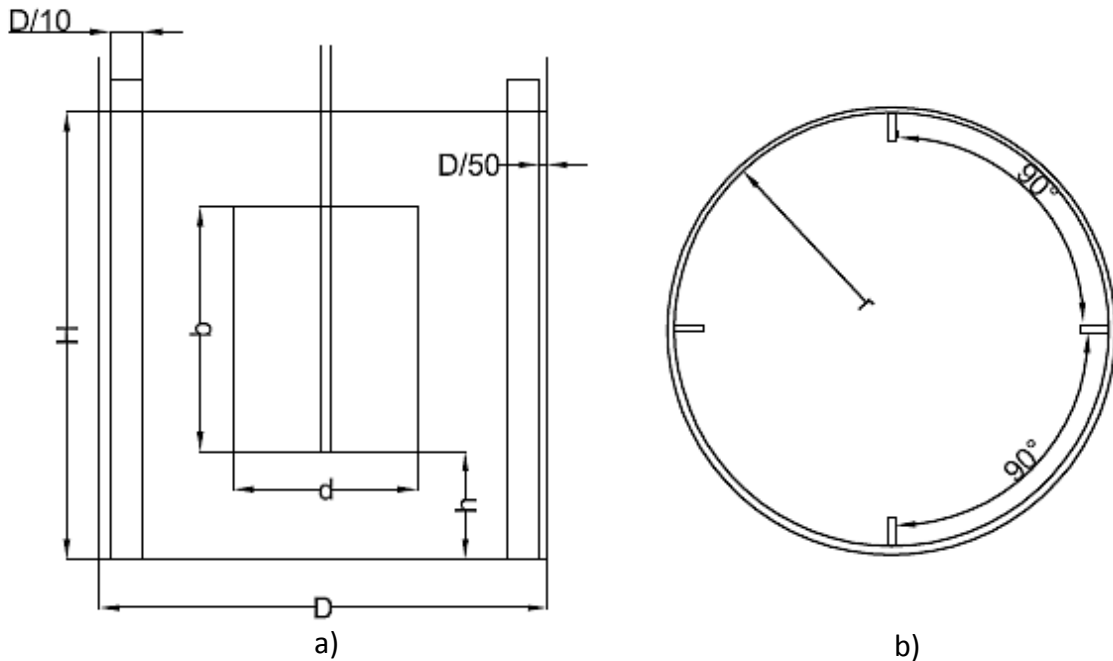


Figura 3.2. Esquema y dimensiones de a) Tanque agitado y b) Deflectores en el tanque (Zlokarnik, 2001).

Tabla 3.1. Configuración de las condiciones de diseño para tanques con una relación

$H/D=1$ .

$D/d$	$h/d$	$b/d$
2	0.40	1.00

Los tanques más utilizados son los de metal, de pared cilíndrica vertical y con cuatro deflectores. La parte inferior de estos tanques puede ser plana, esférica, cónica, elíptica o toriesférica. La parte superior puede ser abierta o cerrada.

El deflector es una lámina colocada en el perímetro del tanque en posición vertical, que se utiliza para impedir la formación del vórtice en el tanque (Figura 3.2-b). El vórtice aparece debido al movimiento giratorio del fluido y aunque parezca que favorece la agitación, en realidad la empeora, ya que se genera un efecto de centrifugación que disminuye el efecto de mezcla. Además este fenómeno también puede provocar que se incorporen al fluido fenómenos físicos como formación de espuma (Edward, 2004). Por lo tanto, la finalidad de los deflectores es modificar la dirección del fluido impidiendo la generación del vórtice y generando turbulencias, las cuales favorecen la agitación. Normalmente se utilizan cuatro deflectores distribuidos equitativamente a lo largo del perímetro del tanque (Oldshue *et al.*, 1990) con un ancho de  $D/10$  ( $D$ =diámetro interior del tanque) y colocados a un espacio de  $D/50$  desde la pared.

Para proveer o remover grandes cantidades de calor, los tanques agitados pueden ser equipados con serpentines. Un serpentín en espiral es solo efectivo con agitadores que generan un patrón de flujo axial para generar una buena circulación del líquido entre el serpentín y las paredes del tanque. En contraste, la circulación del líquido producida por agitadores de flujo radial, está fuertemente afectado por el serpentín en espiral, de modo que el flujo a través del espacio anular entre el serpentín y la pared del tanque es insuficiente (Figura 3.3).

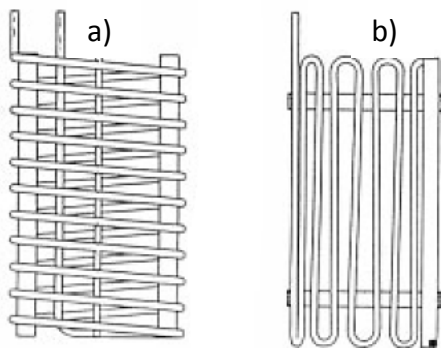


Figura 3.3. Tipos de serpentines: a) Espiral, b) helicoidales. (Zlokarnik, 2001)

### 3.3.1. Tipos de agitadores y características de operación

El tanque agitado está provisto de un agitador, especialmente diseñado para mezclar, dispersar, solubilizar o suspender; montado sobre un eje vertical que lo soporta desde arriba y que está conectado a un motor eléctrico. Como mencionamos anteriormente, los agitadores se dividen en dos clases: los que generan corrientes paralelas al eje del agitador y los que dan origen a corrientes en dirección tangencial o radial. Los primeros se llaman agitadores de flujo axial y los segundos agitadores de flujo radial.

Los tres tipos principales de agitadores utilizados en la industria son: de hélice, de paletas, y de turbina. Cada uno de estos tipos comprende muchas variaciones y subtipos que no consideraremos aquí. En algunos casos también son útiles agitadores especiales, pero con los tres tipos antes citados se resuelven, quizás, el 95% de los problemas de agitación de líquidos (Figura 3.4).

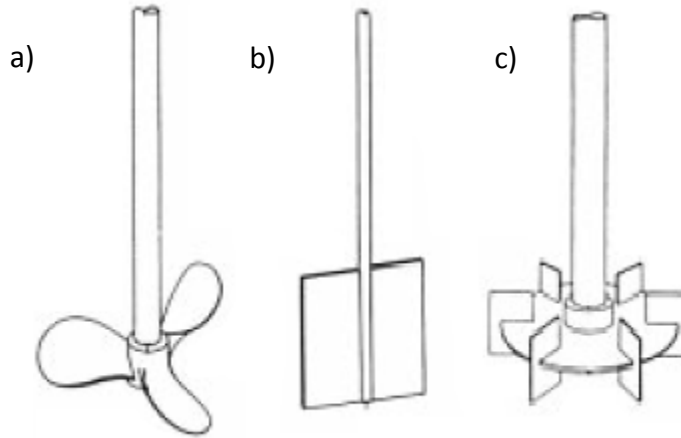


Figura 3.4. Diferentes agitadores a) Hélice, b) Paletas, c) Turbina (Zlokarnik, 2001)

### 3.3.1.1. Agitadores De Hélice

Un agitador de hélice, es un agitador de flujo axial, que opera con velocidad elevada y se emplea para líquidos pocos viscosos. Los agitadores de hélice más pequeños, giran a toda la velocidad del motor. Las corrientes de flujo que parten del agitador, se mueven a través del líquido en una dirección determinada hasta que son desviadas por el fondo o las paredes del tanque. La columna de remolinos de líquido de elevada turbulencia, que parte del agitador, arrastra en su movimiento al líquido estancado, generando un efecto considerablemente mayor que el que se obtendría mediante una columna equivalente creada por una boquilla estacionaria. Las palas de la hélice cortan o friccionan vigorosamente el líquido. Debido a la persistencia de las corrientes de flujo, los agitadores de hélice son eficaces para tanques de gran tamaño.

### 3.3.1.2. Agitadores De Paletas

Para problemas sencillos, un agitador eficaz está formado por una paleta plana, que gira sobre un eje vertical. Son comunes también los agitadores formados por dos y 3 paletas. Las paletas giran a velocidades bajas o moderadas en el centro del tanque, impulsando al líquido radialmente, sin que exista movimiento vertical respecto del agitador, a menos que las paletas estén inclinadas. Las corrientes de líquido que se originan se dirigen hacia la pared del tanque y después siguen hacia arriba o hacia abajo.

Las paletas también pueden adaptarse a la forma del fondo del tanque, de tal manera que en su movimiento rascan la superficie o pasan sobre ella con una holgura muy pequeña. Un agitador de este tipo se conoce como agitador de ancla. Estos agitadores son útiles cuando se desea evitar el depósito de sólidos sobre una superficie de transmisión de calor, como ocurre en un tanque enchaquetado, pero no son buenos mezcladores. Generalmente trabajan conjuntamente con un agitador de paletas de otro tipo, que se mueve con velocidad elevada y que gira normalmente en sentido opuesto.

### **3.3.1.3. Agitadores de Turbina**

La mayor parte de ellos se asemejan a agitadores de múltiples y cortas paletas, que giran con velocidades elevadas sobre un eje que va montado centralmente dentro del tanque. Las paletas pueden ser rectas o curvas, inclinadas o verticales. El difusor puede ser abierto, semicerrado o cerrado. Los agitadores de turbina son eficaces para un amplio intervalo de viscosidades; en líquidos poco viscosos, producen corrientes intensas, que se extienden por todo el tanque y destruyen las masas de líquido estancado.

## **3.4. Consumo de Potencia**

Los requisitos en la potencia de recipientes agitados son evaluados debido a su simplicidad y la importancia en la relación que tienen con el rendimiento de un proceso de agitación. Grandes consumos de potencia deben ser evitados debido a los altos costos económicos que sufriría el proceso; entonces, conseguir el óptimo nivel de agitación con un menor consumo de energía, se vuelve un factor importante en el diseño de un sistema de agitación (Berzosa, 2008). Numerosos factores afectan el consumo de potencia, tales como el tipo de fluido, la geometría del tanque y el tipo de agitador. Debido a que el tipo de fluido y la geometría del recipiente son fijados generalmente, es más común modificar el tipo de agitador requerido para el sistema en estudio. Para medir la potencia requerida en un recipiente agitado, el torque  $T_q$ , en el eje del agitador se evalúa y es convertido en potencia de acuerdo a la Ec. 3.1.

$$P = 2\pi NT_q \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde  $P$  es la potencia evaluada en Watts y  $N$  es la velocidad de agitación.

Es más común utilizar el número de potencia en lugar de solo la potencia, debido a que no contiene dimensiones y por lo tanto, se puede comparar entre diferentes geometrías de recipientes. Conocida la velocidad angular, la potencia para un recipiente agitado se muestra en la Ec. 3.2.

$$P = \frac{\rho_M N^3 d^5}{g_c} \left( \frac{N\alpha^2 \pi^2}{2} \right) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde  $\rho_M(T)$  es la densidad de la mezcla,  $g_c$  es la constante de gravitación universal y  $d$  es el diámetro del agitador. La Ec 3.2 puede ser escrita en forma adimensional de acuerdo a la Ec. 3.3:

$$\frac{Pg_c}{\rho_M N^3 d^5} = \left( \frac{N_q \alpha^2 \pi^2}{2} \right) = N_p \quad \text{Ec. 3.3}$$

Siendo  $N_p$  el número de potencia.

Existen trabajos que han sido llevados a cabo con el fin de estudiar el comportamiento del número de potencia con fluidos no Newtonianos, uno de los primeros trabajos llevado a cabo por Edwards *et al.*, 1976, considero un amplia gama de fluidos con diferente reología para detectar el efecto del tipo de agitador en los materiales. Un trabajo mucho más reciente y realizado por Ascanio (2004), muestra el tiempo periódico de agitación en un fluido viscoelástico para monitorear el consumo de

potencia, en esta técnica se apaga y enciende el motor periódicamente. En este trabajo se concluyó que el uso de la agitación intermitente ayudó a un menor consumo de energía en el agitador. Jomha *at al.*, 1990, realizaron también mediciones de la potencia en suspensiones sólido-líquido y encontraron que los valores obtenidos podían ser predichos de forma acertada con las ecuaciones desarrolladas hasta entonces.

Para estimar la potencia, es preciso disponer de una correlación empírica de la potencia o del número de potencia en función de otras variables del sistema. Tal correlación se establece por análisis adimensional en función de los parámetros geométricos del tanque y del agitador, además de parámetros como la viscosidad, la densidad del líquido y las revoluciones por minuto. El número de potencia es función del número de Reynolds ( $Re$ ) y del número de Froude ( $Fr$ ).

$$N_p = f(Re, Fr) \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde la presencia o ausencia de turbulencia en un recipiente agitado mediante un impulsor se puede correlacionar con un número de Reynolds del agitador, que se define de la siguiente manera:

$$Re = \frac{Nd^2\rho_M}{\mu} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Y la relación entre la fuerza de inercia de mezclado y la fuerza de gravedad, es definida como número de Froude.

$$Fr = \frac{N^2d}{g_c} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Al graficar el número de potencia en función del número de Reynolds se obtiene la curva característica de donde se puede obtener la potencia consumida para agitar la

solución según el régimen hidrodinámico en que se encuentre, tal como se muestra en la Figura 3.5.

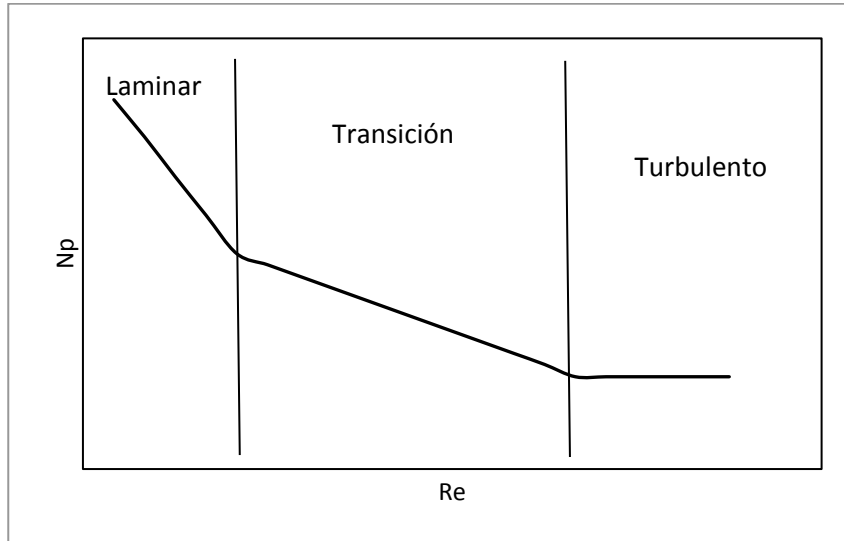


Figura 3.5. Regímenes existentes durante la agitación de un fluido.

Desafortunadamente, no se han obtenido formulas generales; de manera que los resultados se limitan a las configuraciones de los agitadores utilizados particularmente para su experimentación. Las pruebas para evaluar la potencia requerida han sido realizadas en términos de los números adimensionales antes mencionados, los cuales involucran todos los factores físicos que influyen el consumo de la potencia. Los resultados a estas pruebas han sido correlacionados en el modelo que representa la Ec. 3.7.



$$Np = K_3 Re^{\alpha_3} Fr^{\gamma_3} \quad \text{Ec. 3.7}$$

En esta sección se presenta la metodología para obtener los perfiles de enfriamiento en función también de diferentes trayectorias de agitación, condiciones que producen distribuciones de tamaño de cristal específicas, con una media de tamaño de cristal y varianza conocida. Por medio de la información experimental, se obtienen los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento del sistema. Para el desarrollo experimental, se utilizó un cristalizador en operación por lotes descrito en la siguiente sección de este capítulo, el tipo de cristalización llevada a cabo fue la de enfriamiento y como sustancia de trabajo azúcar comercial. Los datos experimentales son obtenidos manipulando variables del proceso tales como el flujo y temperatura del agua que circula por la chaqueta del cristalizador, así como la velocidad de agitación, ya que de acuerdo a la teoría, el conocimiento y optimización de las condiciones de operación conducen a obtener un producto de elevada calidad.

#### **4.1. Equipo de agitación utilizado**

El laboratorio de operaciones unitarias (LOU) perteneciente a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, cuenta con una planta piloto de un cristalizador intermitente de acero inoxidable con chaqueta y serpentín de calentamiento – enfriamiento, un sistema de adquisición de datos de absorbancia, motor de agitación variable que tiene conectado a su eje un agitador de dos palas planas, cuatro deflectores colocados en un soporte con una separación de 90° entre ellos, un baño de recirculación programable que proporciona el enfriamiento - calentamiento a través de la chaqueta y un sistema de adquisición de imágenes microscópicas. El equipo e instrumentación del cristalizador se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Descripción del equipo de agitación.

	1	Tanque de geometría cilíndrica de acero inoxidable, con capacidad de 2 litros.
	2	Motor genérico de velocidad variable
	3	Agitador de palas planas rectangulares de acero inoxidable.
	4	Chaqueta de vidrio que rodea las paredes del recipiente.
	5	Serpentín de acero inoxidable
	6	4 Deflectores con una separación de 90° entre ellos.
	7	Las conexiones para el transporte de fluidos son de material flexible y los conectores de las mismas están identificados por colores según el fluido al que pertenezcan; rojo para fluidos calientes y azules para fluidos fríos.

Las dimensiones a considerar del equipo se pueden apreciar en la Figura 4.1 y los valores correspondientes a dichos parámetros en la Tabla 4.2.

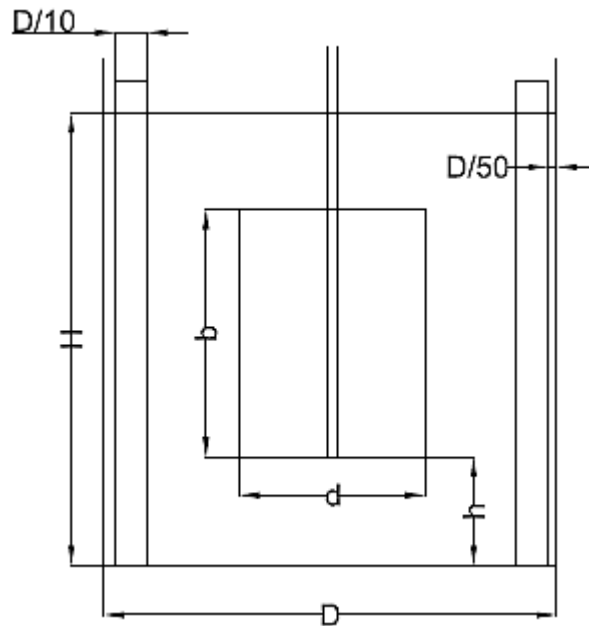


Figura 4.1. Condiciones de diseño en el Tanque HT34-Armfield.

Tabla 4.2. Valor de los parámetros de diseño en el Tanque HT34-Armfield.

D (cm)	H (cm)	d (cm)	b (cm)	h (cm)
14.65	12	6	8	3.5

#### 4.2. Sistema de adquisición de datos e imágenes

El equipo experimental está integrado por un sistema de adquisición de datos utilizado para registrar la absorbancia cada cinco segundos de cada muestra, por medio del *software* UOP12-304IFD de la unidad de filtración UOP12 en una computadora central. La temperatura del sistema se controla mediante un baño de recirculación programable. Para monitorear la DTC se implementó un sistema de adquisición de imágenes que consistió de la captura de imágenes a través de un microscopio digital USB PCE-MM 200; se realizó la toma de la imagen y se midieron las dimensiones de los cristales en cada una de las muestras. Para realizar la evaluación de las dimensiones de los cristales, se realizó una calibración a través del conteo directo usando una cámara o celda de Neubauer. Los datos de voltaje y amperaje fueron registrados utilizando el multímetro HHM-EX540. Las mediciones de la temperatura del interior del cristalizador, entrada y salida de la chaqueta de enfriamiento se realizaron por medio de un termómetro.

Las características de los dispositivos electrónicos usados en la parte experimental de este proyecto se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de datos e imágenes.

Dispositivo	Descripción
Sensor de absorbancia	La presencia de sólidos en la solución se monitorea mediante un sensor óptico, el cual mide la cantidad de luz absorbida por la muestra, tomando como principio que la variación de la absorbancia es directamente proporcional al aumento de concentración de sólidos. Las lecturas de absorbancia se registran utilizando el

	software didáctico UOP12-304IFD que es compatible con Windows 98, 2000, y XP.
Multímetro	La medición del amperaje (A) y el voltaje (V) fueron registrados para el cálculo de la potencia requerida para mover el agitador.
Cámara de Neubauer	El número de cristales presentes en cada muestra, así como sus dimensiones se registraron por medio de una cámara de Neubauer con 0.10 mm de profundidad de Hausser Scientific.
Microscopio digital	Las fotografías de las muestras en el desarrollo de los experimentos, fueron tomadas por medio del Microscopio USB PCE-MM 200. Resolución: 640x480, ampliación: 25x-200x. El microscopio incluye su propio <i>software</i> de captura.

El diseño del ajuste experimental para la obtención y registro de datos del proceso de cristalización puede ser apreciado en la Figura 4.2.

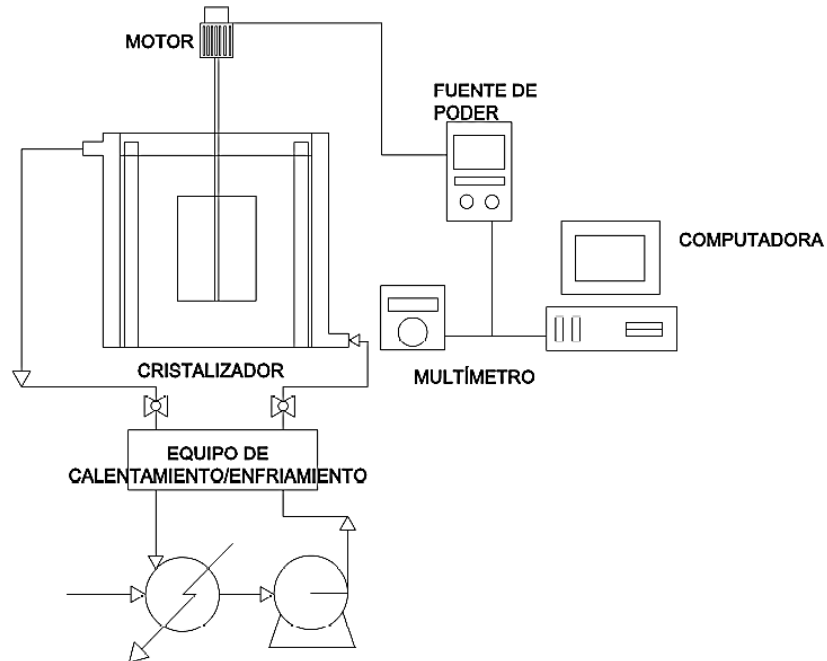


Figura 4.2. Ajuste del diseño experimental del proceso de cristalización.

Para el esquema de la Figura 4.2, el elemento final está representado por una fuente de poder, la cual recibe señales de voltaje y modifica el amperaje para mantenerlo en el set point ajustado. Esta acción permite tener una manipulación sobre la agitación proporcionada al proceso de cristalización.

Finalmente, en la Figura 4.3 se representa la fotografía del cristalizador intermitente por enfriamiento, el cual fue adecuado para obtener los datos necesarios sobre las condiciones de operación mediante la manipulación de los perfiles de enfriamiento en función de diferentes trayectorias de agitación.

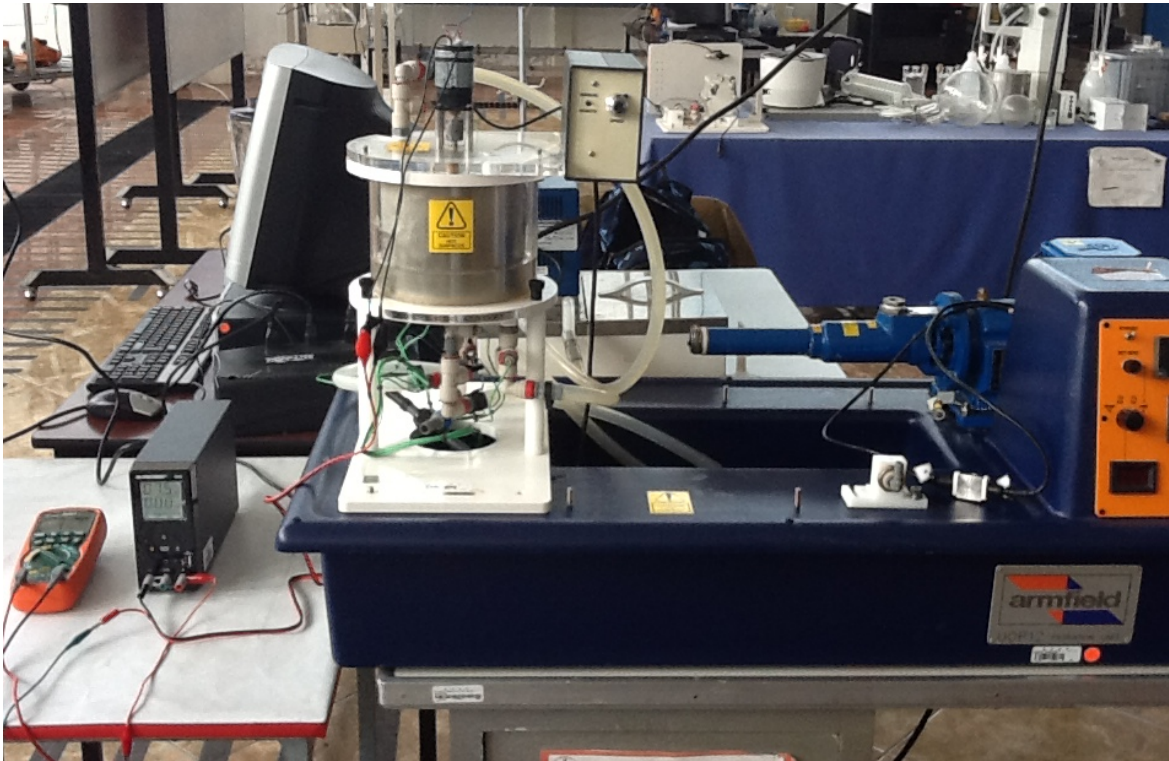


Figura 4.3. Cristalizador por enfriamiento después de la adaptación de instrumentos.

### 4.3. Obtención de la curva de viscosidad

El equipo disponible en el LOU para determinar la viscosidad de fluidos en función del esfuerzo de corte es un viscosímetro RV marca Brookfield. Los viscosímetros Brookfield son utilizados para realizar mediciones de viscosidad de una variedad de

materiales con comportamiento newtoniano y no newtoniano. Todos los viscosímetros Brookfield utilizan el conocido principio de la viscosimetría rotacional; la aguja que se sumerge en el fluido de estudio esta acoplada a un resorte calibrado a un motor de velocidad variable. Cuando esta aguja gira, la deformación del resorte es proporcional al esfuerzo de torsión necesario para vencer la fuerza de resistencia viscosa, indicándose en la pantalla el valor de deformación que es proporcional a la viscosidad del fluido (Shames, 1999).

Para el cálculo de la viscosidad en cada uno de los experimentos se consideró el modelo mostrado en la Ec. 3.6.

Linealizando la Ec 3.6 se obtiene la Ec. 4.1.

$$\ln(Np) = \ln(K_3) + \alpha_3 \ln(Re) + \gamma_3 \ln(Fr) \quad \text{Ec. 4.1}$$

Debido a la dificultad para medir la viscosidad de manera directa en el cristizador, se realizó una curva de calibración mediante el uso del viscosímetro Brookfield a diferentes temperaturas y velocidades de agitación, los cuales debían cubrir el rango de datos de experimentación utilizados en este proyecto. Los resultados pueden apreciarse en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Características reológicas a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Voltaje agitador	eje	Lectura del viscosímetro	Viscosidad cP
351.15	4.1	2	5	40
348.15	5.1	2	5.5	44
340.15	6.5	2	15	120
333.15	7.5	2	17.5	140
323.15	8.5	2	22	176
313.15	9.5	2	29.5	236
303.15	10.5	2	52	416
298.15	11.5	2	65	520
295.15	12.9	2	69	552

Mediante una regresión múltiple (Apéndice E), y utilizando los datos de viscosidad de la Tabla 4.4, se obtienen los parámetros desconocidos de la Ec. 4.1. Luego se puede desarrollar cada número adimensional obteniendo la Ec. 4.2.

$$\frac{P}{\rho_M N^3 d^5} = K_3 \left( \frac{\rho_M N d^2}{\mu_a} \right)^{\alpha_4} \left( \frac{dN^2}{g_c} \right)^{\gamma_4} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Como podemos notar en la Ec. 4.2 aparece el término de viscosidad aparente, parámetro que se despeja para obtener la Ec. 4.3 y que es el modelo utilizado para obtener el valor de la viscosidad en el proceso de cristalización.

$$\mu_a = K_4 P^{\alpha_4} \rho_M^{\theta_3} N^{\gamma_4} \quad \text{Ec. 4.3}$$

#### 4.4. Condiciones operacionales del proceso

Se prepararon 2,300 g de solución de azúcar de caña saturada a 80°C de acuerdo a los datos de saturación de azúcar diluida en agua a partir de los datos del ICUMSA, que consiste de 1,800 g de azúcar comercial y 500 g de agua desionizada; datos correspondientes a una concentración de 3.6 g/ml.

A partir de los resultados que se presentan a continuación en la Tabla 4.5 (Ramírez, 2012) se procedió a completar la matriz de experimentos dadas las condiciones operacionales consideradas. Los experimentos faltantes se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.5. Condiciones experimentales iniciales (Ramírez, 2012).

Experimento	Agitación (rpm)	Temperatura promedio de enfriamiento °C	Tipo de enfriamiento	Concentración inicial de sólidos
1	118	7	Forzado	Sin semilla
2	118	22	Natural	Sin semilla
3	118	7	Forzado	Con semilla
4	41	7	Forzado	Sin semilla
5	41	22	Natural	Sin semilla
6	41	7	Forzado	Con semilla

Tabla 4.6. Experimentos que completan las posibles combinaciones dadas las condiciones de operación del proceso de cristalización.

Experimento	Agitación (rpm)	Temperatura promedio de enfriamiento °C	Tipo de enfriamiento	Concentración inicial de sólidos
7	118	22	Natural	Con semilla
8	41	22	Natural	Con semilla

Una vez obtenidos los resultados de los 8 experimentos, se compararon entre ellos y se realizó un análisis para determinar que experimento presentó un mejor comportamiento en cuanto a la velocidad de cristalización y así elegir las condiciones operacionales de dicho experimento para llevar a cabo una nueva propuesta experimental.

#### 4.4.1. Temperatura de enfriamiento

Para llevar a cabo la cristalización del azúcar a partir de un perfil de enfriamiento, la solución debe estar saturada en el interior del tanque y a su temperatura de saturación. De la misma manera, la temperatura del agua en la chaqueta de enfriamiento debe tener el mismo valor de la temperatura de saturación.

El rango de la temperatura de enfriamiento fue de 80 a 25°C y su cambio en función del tiempo varía según el tratamiento térmico utilizado. El objetivo de cada uno de los tratamientos térmicos que se describen a continuación fue el de analizar el cambio de viscosidad dentro del tanque agitado y el efecto que tiene dicho cambio en los mecanismos inherentes al proceso de cristalización. Los perfiles de temperatura utilizados se pueden ver representados en la Figura 4.4.

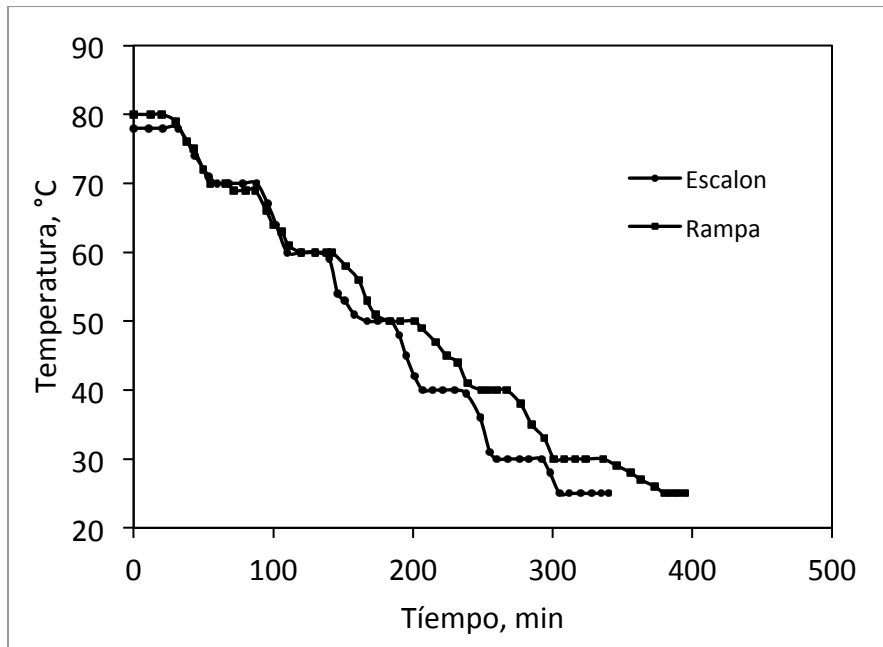


Figura 4.4. Perfiles de enfriamiento utilizados en la parte experimental.

- a. Perfil de enfriamiento escalón. Es proporcionado a la unidad de cristalización mediante un sistema de enfriamiento que hace circular agua a través de la chaqueta del cristizador, cuya temperatura mínima debe ser 25°C. El cambio de temperatura se hizo en escalones de 10°C con una duración aproximada de una hora cada uno.
- b. Enfriamiento rampa. También se lleva a cabo por la transferencia de calor del sistema de cristalización (tanque agitado) hacia los alrededores (chaqueta de enfriamiento). El enfriamiento se realiza manteniendo constante durante 45

minutos la temperatura para después realizar una rampa de 10°C y nuevamente mantenerla constante mediante la chaqueta de enfriamiento.

El tiempo de desarrollo del proceso para los dos perfiles de temperatura es de aproximadamente ocho horas, ya que el tiempo del proceso depende de la velocidad con la que se agota la sobresaturación del sistema.

#### **4.4.2. Velocidad de agitación**

En el interior del cristalizador, la velocidad de agitación se mantuvo a dos niveles; donde el nivel bajo de operación se determinó por limitación del equipo, representando este valor la velocidad mínima de agitación alcanzada por la unidad. El nivel alto de operación corresponde a la velocidad máxima de agitación en la que el proceso de cristalización se puede llevar a cabo sin rompimiento o disolución de cristales de forma significativa.

Para cada uno de los tratamientos térmicos corresponde un diseño en el análisis de la velocidad de agitación. Uno es mantener la velocidad de agitación constante de acuerdo a las condiciones del experimento 2 (Tabla 4.4) y el segundo es variar la velocidad de agitación dentro del rango permitido (41-118 rpm). El diseño de la nueva propuesta experimental, queda resumida en la Figura 4.5.

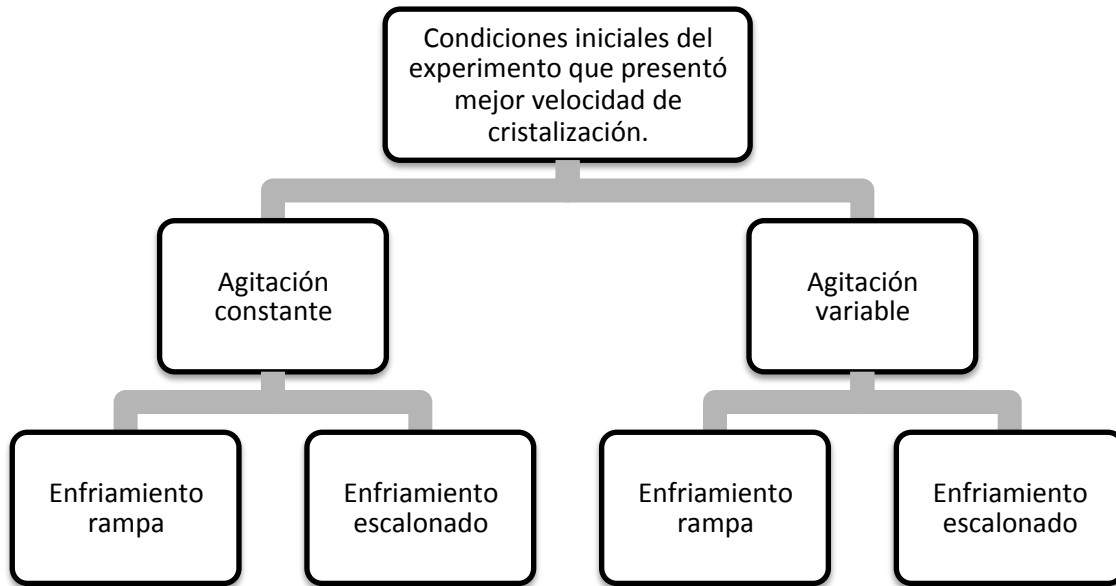


Figura 4.5. Condiciones operacionales para la fase experimental final.

La velocidad de agitación es controlada por medio del voltaje que suministra una fuente de energía, en donde 4.5 V corresponde a la velocidad mínima de agitación equivalente a 41 rpm y 12.9 V suministra la velocidad máxima correspondiente a 118 rpm. En esta parte del trabajo, se incorporó un sistema para la medición del amperaje requerido para mantener la velocidad de agitación en el valor ajustado, este dato nos sirvió para el cálculo del torque y la potencia necesaria para mover el agitador.

Dada la duración estimada del proceso de cristalización y el rango de voltaje que nos permite manipular la velocidad de agitación, para un cambio de 10°C en el proceso, corresponden 3 cambios en la velocidad de agitación. En la Tabla 4.7, podemos notar que a la temperatura de 40°C le corresponden 4 cambios en la velocidad de agitación, esto debido a que, es a esta temperatura cuando el proceso de cristalización tarda más en disminuir la temperatura.

Tabla 4.7. Voltaje correspondiente a cada temperatura para variar la velocidad de agitación en el proceso de cristalización.

V	N (RPM)	T (°C)
4.5	41	
4.9	45	80
5.3	48	
5.7	52	
6.1	56	70
6.5	59	
6.9	63	
7.3	67	60
7.7	70	
8.1	74	
8.5	77	50
8.9	81	
9.3	85	
9.7	88	40
10.1	92	
10.5	96	
10.9	99	
11.3	103	30
11.7	107	
12.1	110	
12.5	114	20
12.9	118	

La duración aproximada de cada uno de los experimentos utilizando los diferentes tratamientos térmicos fue de 8 horas, tomando muestras que oscilan entre 5 y 10 minutos. Para evitar perturbaciones en el régimen de mezclado, la toma de muestras se realizó evitando variación significativa del volumen de operación en el sistema. Además para reducir el error experimental, cada experimento se realizó con su correspondiente replica. El desarrollo general de cada uno de los experimentos se describe en el diagrama de la Figura 4.6.

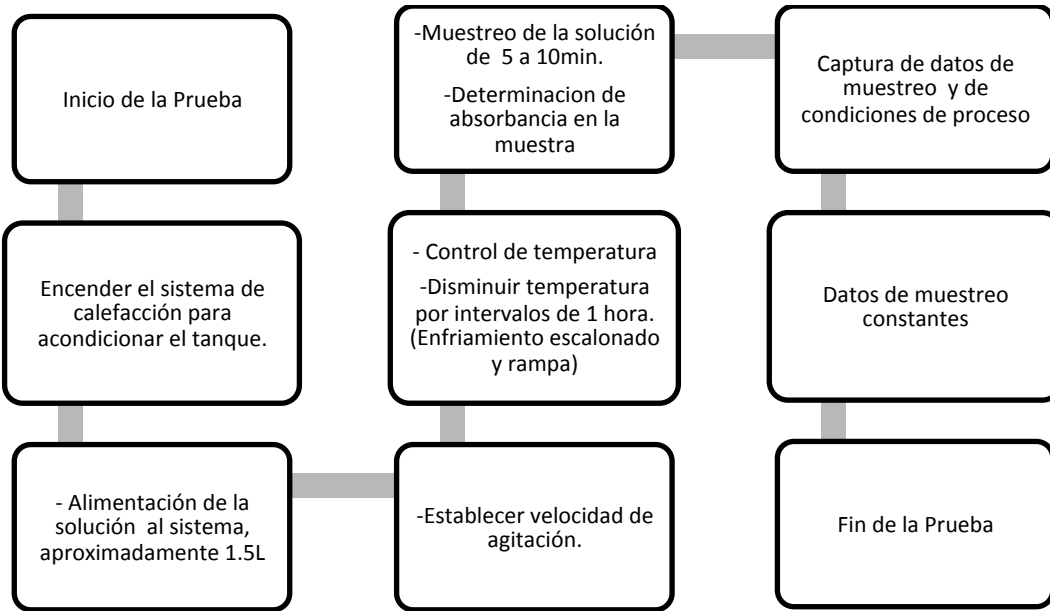


Figura 4.6. Diagrama del procedimiento experimental

Por medio del diseño experimental mostrado en la Figura 4.6, los gradientes de enfriamiento con una velocidad específica de agitación nos permitirán observar las DTC en las cuales el crecimiento de los cristales es significativo a partir de los núcleos formados y su competencia entre dichos fenómenos.

## 4.5. Determinaciones analíticas

### 4.5.1. Turbidimetría

La técnica de turbidimetría se utilizó como herramienta para apreciar la variación de la absorbancia en el sistema durante el proceso, y de tal modo identificar la formación de sólidos suspendidos a partir del principio de la ley de *Beer-Lambert*. Los resultados de la Figura 4.7 corresponden a los primeros seis experimentos de la Tabla 4.4 (Ramírez, 2012).

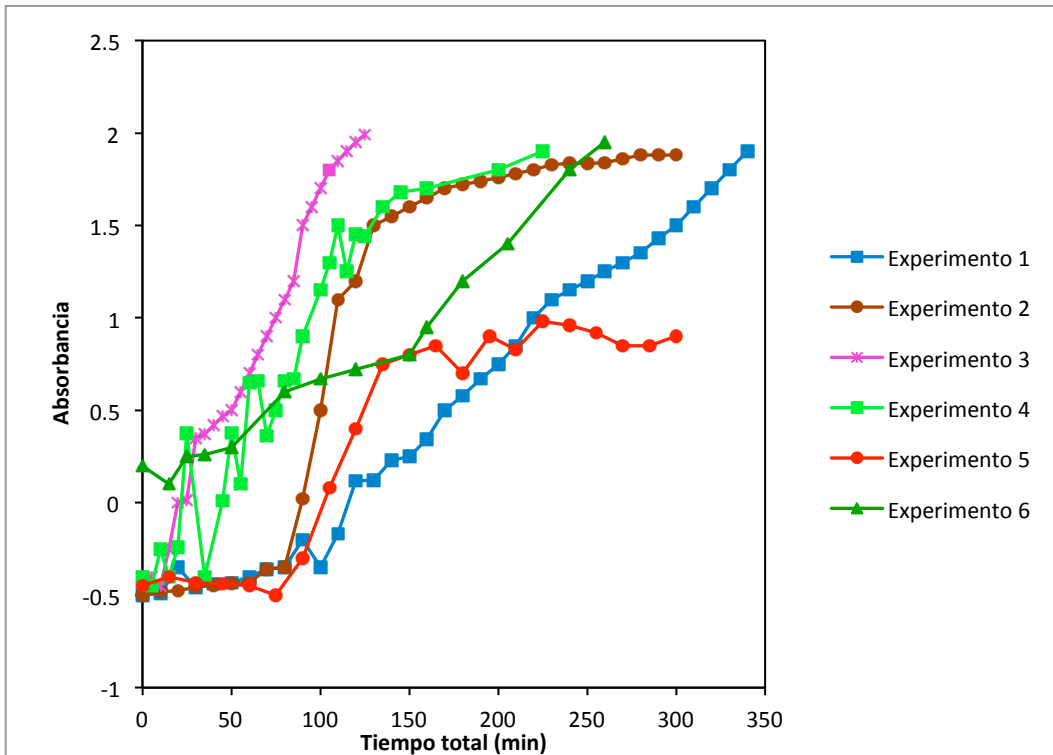


Figura 4.7. Variación de la absorbancia en función del tiempo (Ramírez, 2012).

#### 4.5.2. Gravimetría

Este análisis tuvo como principal objetivo determinar la masa de sólidos presentes en la muestra en relación a los datos de absorbancia para cada experimento. Mediante el uso de una ecuación desarrollada por Ramírez (2012) utilizando el software de *Origin Pro 8*, y a partir de los datos experimentales se obtuvo una correlación matemática utilizando la función de Boltzmann, mostrada en la Ec. 4.4, la cual permite determinar la cantidad de sólidos formados en función de la absorbancia de la muestra. En la Figura 4.8 se aprecia gráficamente la correlación matemática resultante y en la Tabla 4.8 se muestran los valores numéricos para cada uno de los parámetros obtenidos para la Ec. 4.4.

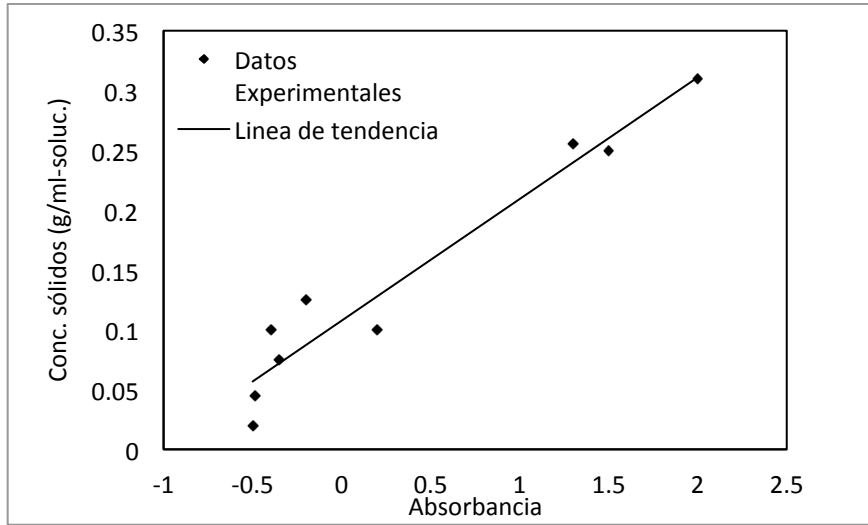


Figura 4.8. Correlación de la concentración de sólidos como función de la absorbancia (Ramírez, 2012).

$$C_{Cm} = A_{1,3} + \frac{A_{2,3} - A_{1,3}}{1 + 10^{((A_{3,3}-X)*A_{4,3})}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Tabla 4.8. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de  $C_{Cm}$ , que representa la concentración de sólidos suspendidos en la mezcla (Ramírez, 2012).

$A_{1,3} = -14.4791$	$A_{2,3} = 1.1330$
$A_{3,3} = -24.9830$	$A_{4,3} = 0.0461$
X=Absorbancia	

Los resultados de los seis primeros experimentos, utilizando la Ec 4.4., pueden ser apreciados en la Figura 4.9.

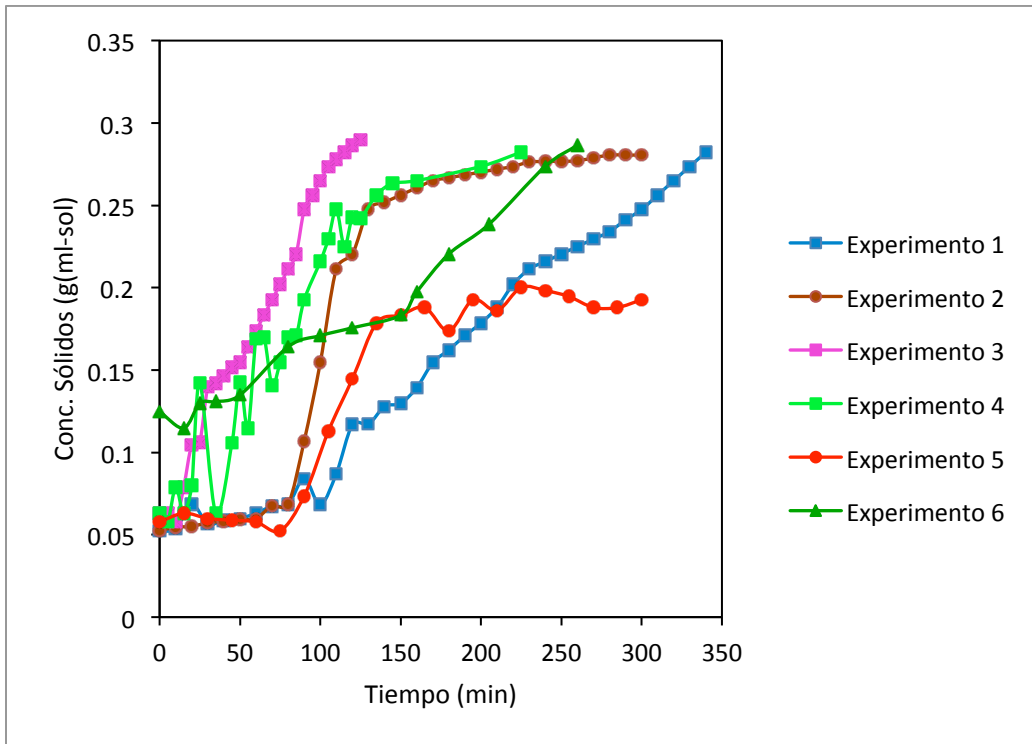


Figura 4.9. Cinéticas de cristalización de los seis experimentos iniciales (Ramírez, 2012).

#### 4.6. Medición de la distribución de tamaño de cristal

Una vez que la curva de concentración de sólidos ha alcanzado el estado estacionario, se procedió a medir las dimensiones de los cristales producto desde la computadora mediante la técnica de análisis de imagen.

Parte fundamental en la toma de muestras de cada uno de los experimentos fue utilizar una cámara de *Neubauer*, el cual es un aparato de vidrio óptico especial para contar células u otras partículas en suspensiones bajo el microscopio. Dicha cámara se utilizó para llevar a cabo el conteo de cristales por mililitro de solución y la evaluación de sus dimensiones. La graduación de la cámara de *Neubauer* está representada en la Figura 4.10.

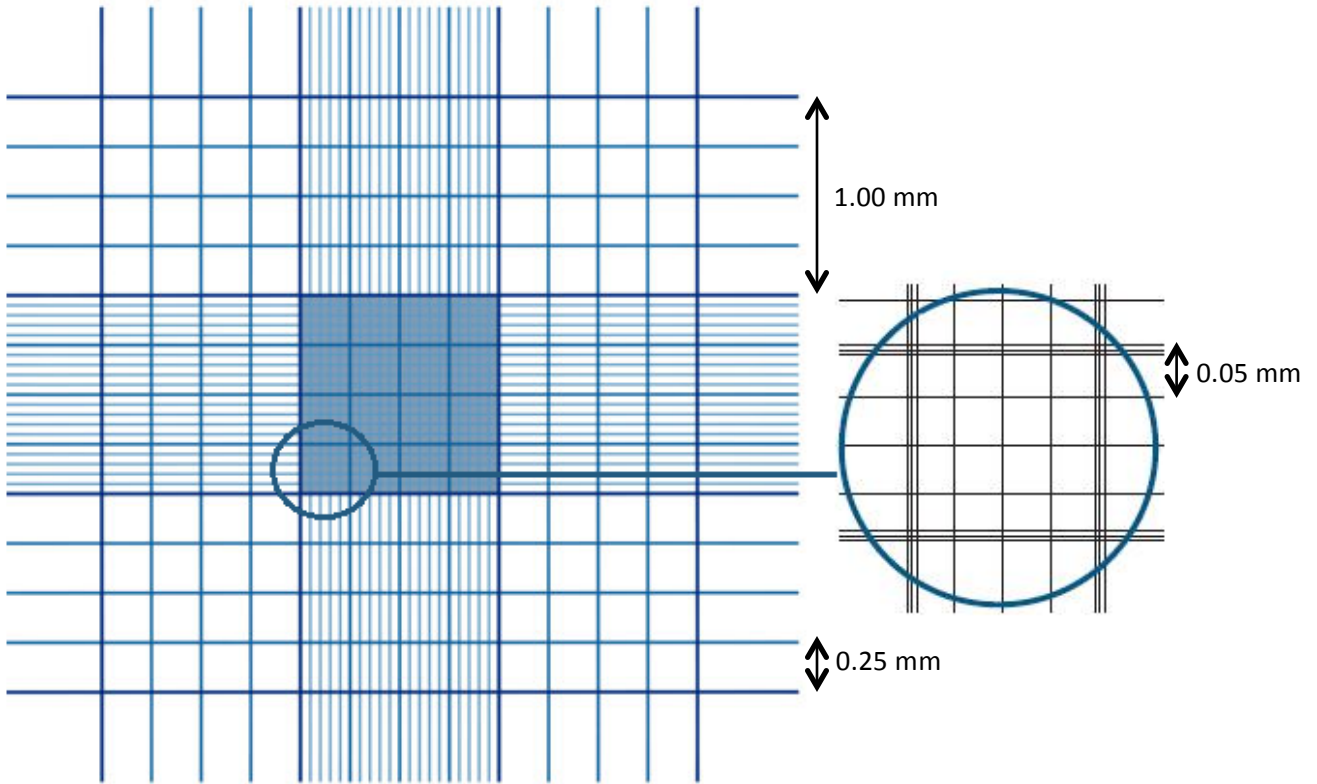


Figura 4.10. Graduación de la cámara de *Neubauer* utilizada para el análisis de los cristales.

Muchos de los laboratorios que utilizan la cámara de *Neubauer* como herramienta de conteo, tienen diferentes técnicas para llevar a cabo este procedimiento, sin embargo, en caso de alta concentración de partículas (como es el caso de la cristalización) sería muy fácil perderse en el recuento de los cristales. Es por este motivo que se utilizó una técnica de recuento en zig-zag, tal como se puede apreciar en la Figura 4.11. El número de cristales será la suma de todos los cristales contados en los cuadros en donde se realizó el conteo.

Como el volumen de un cuadro grande equivale a 0.0001 ml, entonces la fórmula que se utiliza para saber el número de cristales por mililitro de solución está representada por la Ec. 4.5:

$$\frac{\text{Cristales}}{\text{ml} - \text{sol.}} = \frac{\text{No.Cristales} \times 10000}{\text{No.Cuadros}}$$

Ec. 4.5

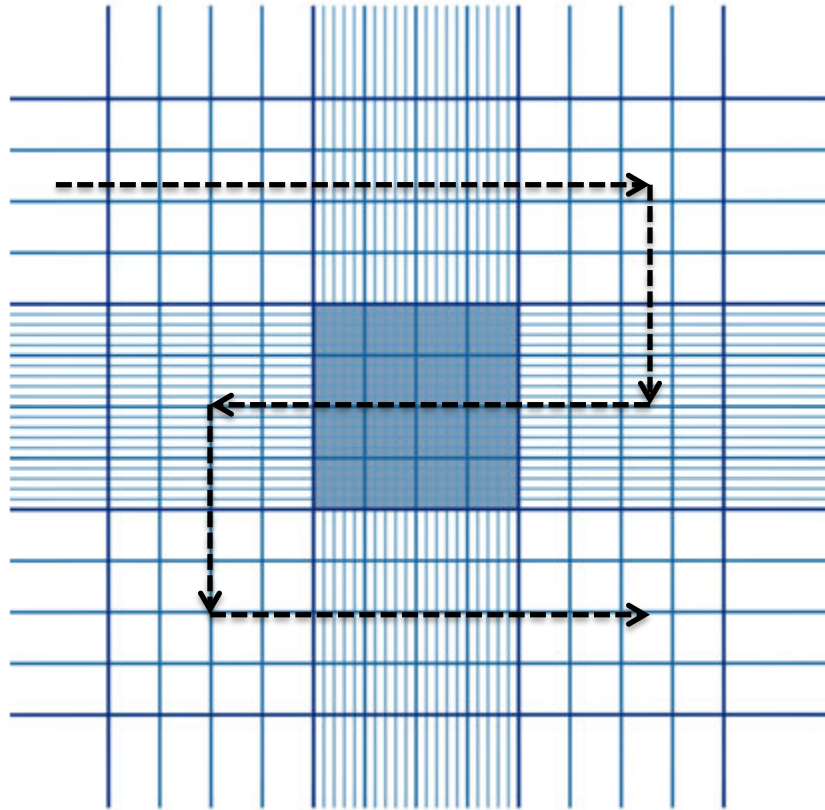


Figura 4.11. Técnica de conteo de partículas en la cámara de *Neubauer*.

El programa *Adobe Illustrator CS6* permitió realizar el análisis de las dimensiones en los cristales contenidos en cada una de las imágenes por medio de la herramienta *Measure Tool* que sirve para medir las dimensiones entre los elementos presentes en la imagen. Para configurar la escala en *Adobe Illustrator CS6*, ha sido necesario disponer de una imagen en la que se muestre correctamente la escala de calibración. Para conseguir esta imagen, bastó, en realidad, con capturar la imagen digital correspondiente a la graduación de la cámara de *Neubauer*.

En este capítulo se detalla la parte experimental del proceso de cristalización que se llevó a cabo con el objetivo de desarrollar nuevos métodos para monitorear y estimar variables importantes en la cristalización a nivel industrial. Diferentes métodos y análisis matemáticos fueron aplicados para determinar la evolución de parámetros relacionados al contenido de cristales en la solución; datos que sirvieron para el estudio de las cinéticas de nucleación y crecimiento. Además, en este estudio fueron capturadas y procesadas imágenes con el propósito de estimar el tamaño medio del cristal en la última etapa del proceso de cristalización, esto, como un análisis del producto cristalino producido por los diferentes perfiles de enfriamiento y agitación llevados a cabo en los arreglos experimentales.

### **5.1. Resultados experimentales**

La técnica de turbidimetría fue la herramienta utilizada para apreciar la variación de la absorbancia en función del tiempo durante el proceso, y de tal forma poder identificar la formación de sólidos suspendidos. La Figura 5.1 ilustra los resultados de dicha variación para los experimentos realizados por Ramírez (2012) y los dos experimentos requeridos para completar la matriz experimental. En dicha figura podemos notar que cada curva presenta un comportamiento de absorción de luz diferente, lo cual nos hace suponer que a cada condición de operación en el sistema se le atribuye una cinética de cristalización que la caracteriza. Utilizando la Ec.4.4 obtenida por medio del método de gravimetría (Ramírez, 2012) podemos ver los datos de la concentración de sólidos presentes en la solución de los experimentos restantes reflejados en la Figura 5.2.

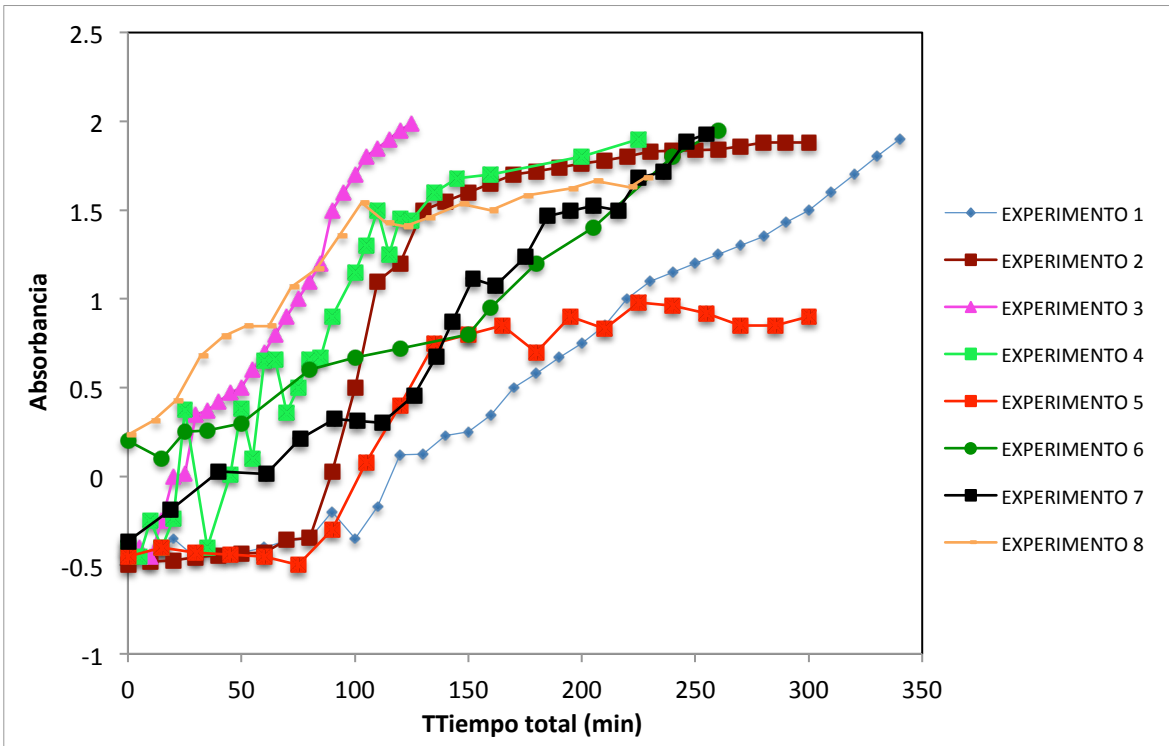


Figura 5.1. Variación de la absorbancia en función del tiempo.

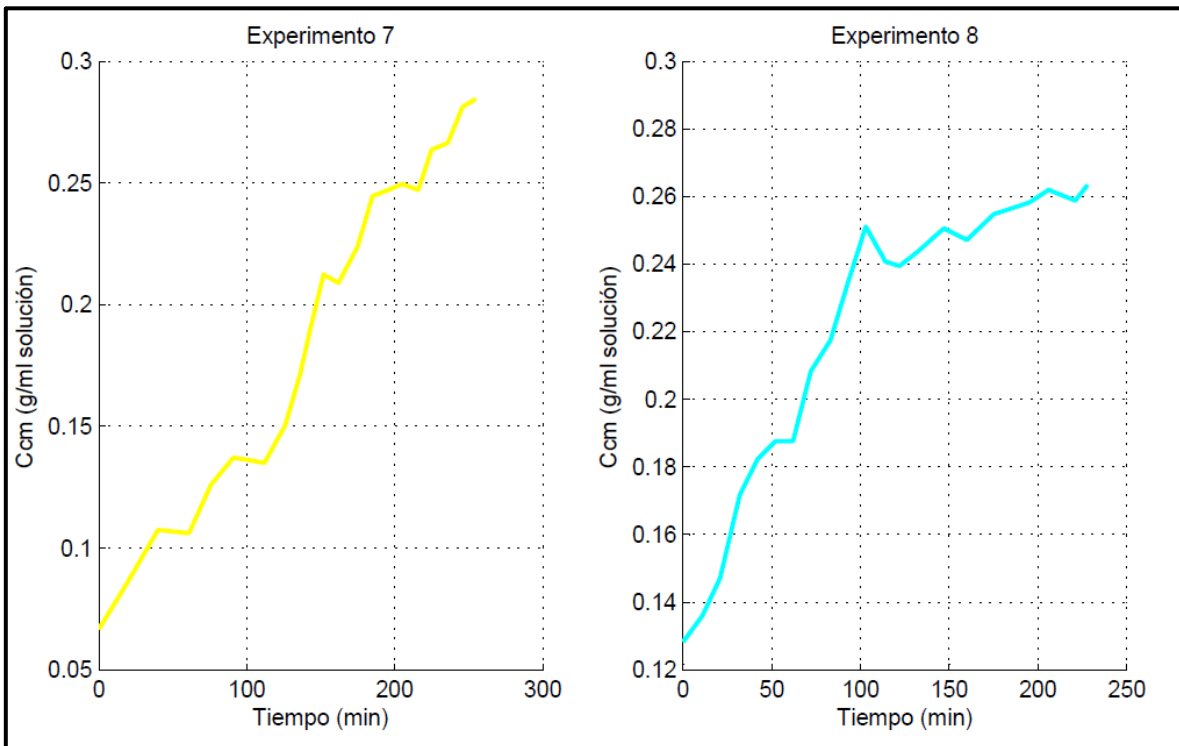


Figura 5.2. Cinéticas de cristalización de los dos experimentos.

Siguiendo el mismo método que Ramírez (2012); se trazó una línea recta en la parte correspondiente a la etapa de crecimiento y se calculó la pendiente; este dato nos da una velocidad máxima de cristalización, de tal forma que pudimos elegir entonces las condiciones operacionales de aquel experimento que presentó el mayor valor ante esta velocidad. Los resultados se pueden ver reflejados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Velocidades de cristalización máxima en los experimentos 7 y 8.

<b>Exp. No.</b>	<b>Velocidad de cristalización máxima en las cinéticas (g/min)</b>
7	9.03E-04
8	4.30E-04

Los valores obtenidos para las cinéticas de los experimentos realizados por Ramírez (2012), están representados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Velocidades de cristalización máxima en los experimentos (Ramírez, 2012)

<b>Exp. No.</b>	<b>Velocidad de cristalización máxima en las cinéticas (g/min)</b>
1	8.48E-04
2	4.29E-03
3	2.58E-03
4	2.86E-03
5	2.35E-03
6	8.07E-04

Con el fin de distinguir la cinética de cristalización experimental cuya velocidad de cristalización es mayor, se realizó una comparación de las cinéticas de los ocho experimentos totales realizados, considerando las variables de operación: velocidad de agitación y temperatura de enfriamiento. De las Tablas 5.1 y 5.2 podemos deducir que las

condiciones que favorecen la velocidad de cristalización, corresponden a las del experimento 2 en comparación con los otros experimentos realizados.

Las condiciones de operación del experimento 2 quedan resumidas en la Tabla 5.3, las cuales fueron utilizadas como condiciones iniciales para el nuevo arreglo propuesto en la Figura 4.4.

Tabla 5.3. Condiciones de operación iniciales para la segunda parte experimental

Exp. No.	Agitación (rpm)	Temperatura promedio de enfriamiento °C	Tipo de enfriamiento	Concentración inicial de sólidos
2	118	22	Natural	Sin semilla

A partir de estas condiciones iniciales, se llevó a cabo la parte correspondiente a los distintos tratamientos térmicos propuestos: enfriamiento rampa y escalonado con agitación constante y variable.

### 5.1.1. Análisis de las cinéticas de cristalización

El objetivo del análisis en los diferentes perfiles de enfriamiento y agitación para la cristalización en operación por lotes fue el de analizar si hay una mejora en la calidad del producto final (DTC), es decir, incrementar el tamaño de los cristales con un nivel reducido de partículas pequeñas o finos. De acuerdo a la Tabla 5.3 las siguientes condiciones iniciales y finales fueron elegidas  $C_0 = 3.6g/ml$  (solubilidad correspondiente a los 80°C),  $T_0 = 80°C$ ,  $T_{final} \approx 25°C$  y  $t_{total} \approx 8h$ .

La Figura 5.3 muestra los diferentes perfiles de temperatura para la solución contenida en el tanque como respuesta del intercambio de calor que ocurre con el agua contenida en la chaqueta del cristizador y el medio circundante. Es importante comentar que a pesar de que las imágenes podrían ser similares entre sí, para aquellos tratamientos

que incluían el perfil escalonado, el enfriamiento se realizó de forma repentina, es decir, con una disminución de 10°C en el agua que circulaba en la chaqueta; por otro lado, en aquellos tratamientos que incluían el enfriamiento rampa, para realizar el cambio de 10°C en la temperatura, se retiró el agua que circulaba en las paredes de la chaqueta, proporcionando entonces un intercambio de energía con la temperatura del medio ambiente; lo que produjo un aumento en el tiempo para llevar a cabo estos perfiles de enfriamiento.

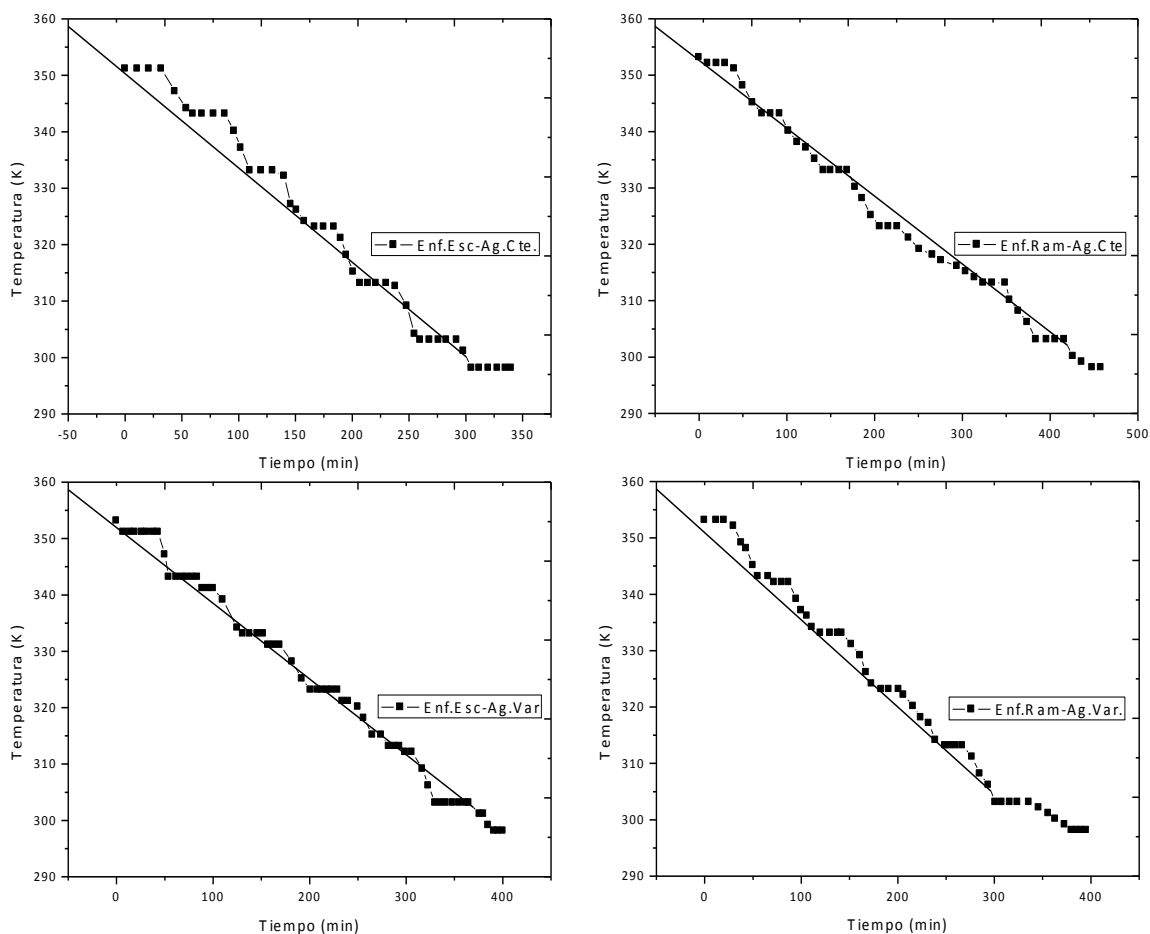


Figura 5.3. Respuesta de los diferentes perfiles de temperatura llevados a cabo.

Los resultados obtenidos de acuerdo al análisis de turbidimetría, se ven representados en la Figura 5.4. Como se mencionó anteriormente, este tratamiento fue llevado a cabo por medio del sensor de absorbancia perteneciente a la unidad de filtración

UOP12-304 para detectar el inicio de la nucleación y el aumento en la concentración de las partículas presentes. La unidad de filtración UOP12-304 ofrece un *software* de análisis, llamado UOP12-304IFD para el tratamiento de datos experimentales. Con el *software* se pueden trazar las tendencias de la absorbancia en el transcurso de una muestra. Una clave importante en el tratamiento de estos datos experimentales involucra la elección de aquellos datos no tan dispersos y que más se repitan, debido a que el *software* registra cada 5 segundos el valor de la muestra para disminuir el ruido experimental.

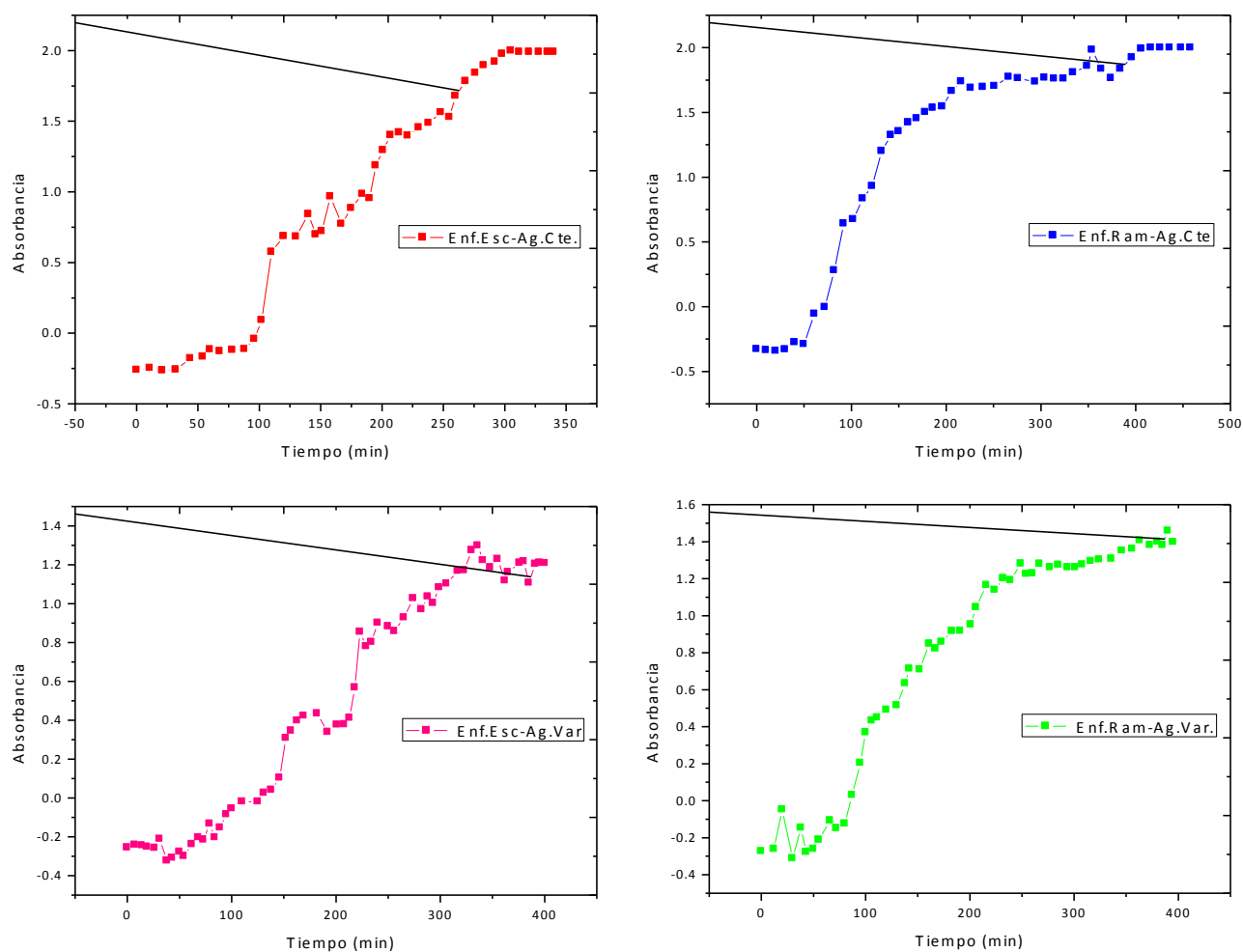


Figura 5.4. Variación de la absorbancia en función del tiempo para los 4 experimentos propuestos

Dado que el comportamiento de las gráficas en la Figura 5.4 presentan el comportamiento típico, característico de las cinéticas de cristalización, mismo que describe una curva sigmoidea; mediante la Ec. 4.5, obtenida por el método de gravimetría (Ramírez, 2012), podemos determinar la cantidad de sólidos formados en función de los datos de absorbancia registrados. La Figura 5.5 muestra las cinéticas de cristalización de azúcar por enfriamiento para los cuatro experimentos propuestos.

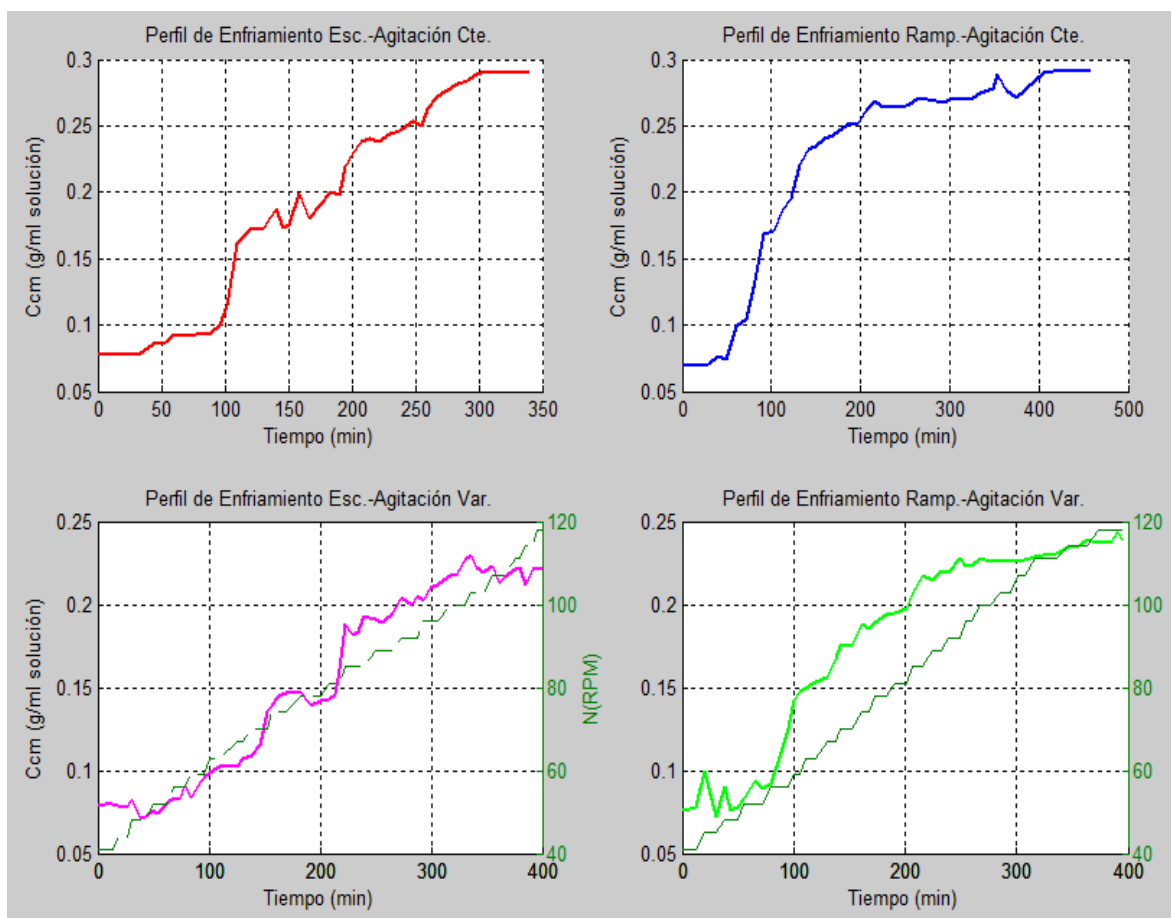


Figura 5.5. Cinéticas de cristalización para el arreglo experimental propuesto.

De la Figura 5.5 podemos notar claramente que cada uno de los arreglos experimentales llevados a cabo presento una curva característica para la velocidad de cristalización. En esta figura también es de apreciarse que aquellos arreglos en los que se presenta velocidad de agitación variable (en su gráfico se encuentra una línea verde que

representa el aumento escalonado de la velocidad de agitación), denotan una fase de nucleación prolongada y poco definida a comparación de aquellos en los que la velocidad de agitación fue constante y elevada. Además en cuanto al tipo de enfriamiento llevado a cabo, podemos notar que aquellos que se hicieron mediante rampas de enfriamiento alcanzan la maduración del cristal en menos tiempo que los que se llevaron a cabo mediante el enfriamiento escalonado.

De la misma manera que en el arreglo anterior de experimentos, a través de las cinéticas de cristalización representadas en la Figura 5.5, se encontró la velocidad de cristalización máxima alcanzada por las cinéticas experimentales, tal cálculo se realizó trazando una línea recta en la gráfica de cada experimento en la sección correspondiente a la etapa de crecimiento. De esta forma y calculando la pendiente de la línea trazada obtuvimos los valores para las velocidades máximas de cristalización, que se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Velocidad de cristalización máxima en las cinéticas.

<b>Experimento</b>	<b>Velocidad de cristalización máxima en las cinéticas (g/min)</b>
Enf.Esc.-Ag.Cte	8.00E-04
Enf.Ram.-Ag.Cte	5.00E-04
Enf.Esc.-Ag.Var	4.30E-03
Enf.Ram.-Ag.Var	6.00E-04

Para distinguir la cinética de cristalización experimental cuya velocidad de cristalización es mayor, se realizó una comparación entre los valores de los cuatro experimentos propuestos, deduciendo que, dadas las características con las que fue llevado a cabo el perfil de enfriamiento escalonado con velocidad de agitación variable, este diseño es el que favorece la velocidad de cristalización. Sin embargo hasta este momento, esto no quiere decir que su producto haya sido el que mejor características presentó. Es por eso que el análisis en la distribución del tamaño y forma de cristal se lleva a cabo en las secciones siguientes.

---

### 5.1.2. Análisis de la distribución del tamaño de cristal

Muestras desde el interior del cristizador fueron tomadas para que las imágenes fueran capturadas y posteriormente analizadas utilizando un *software* profesional para el tratamiento de las imágenes. Como las imágenes fueron tomadas directamente del proceso y debido a la calidad y limitantes del equipo utilizado, los resultados podrían verse afectados significativamente de un equipo a otro.

Para evaluar la dispersión en el tamaño de los cristales, se desarrolló un procedimiento que utiliza análisis de imagen y estadística. El análisis de imagen tiene como objetivo realizar mediciones geométricas de las partículas cristalinas en una imagen digital, este análisis permite estimar la longitud de los ejes que mejor describen la forma y las secuencias fotográficas de cada uno de los experimentos pueden apreciarse en el Apéndice A de esta tesis.

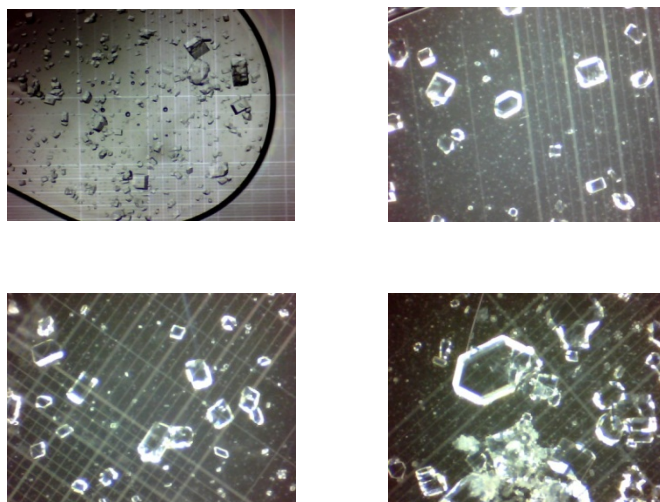


Figura 5.6. Secuencia de fotografías en el análisis de las dimensiones y forma de los cristales.

En algunos casos, los cristales estuvieron tan juntos que parecían aglomerados y no se podían distinguir como cristales individuales, y por otro lado el fenómeno de

nucleación siempre estuvo presente. Para mejorar el tratamiento de las imágenes, los cristales se categorizaron en función de su tamaño, aquellos con dimensiones por debajo de 30  $\mu\text{m}$  se consideraron como ruido o cristales parcialmente ocluidos, y se descartaron del análisis posterior. Tal como se muestra en la Figura 5.7, los cristales de mayor tamaño requirieron de un análisis más detallado, puesto que a partir de estos se obtuvo el valor aproximado de la tercera dimensión del cristal.

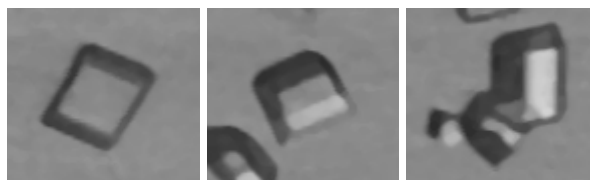


Figura 5.7. Comparación de los cristales presentes en el proceso de cristalización.

El análisis de los cristales en esta fase involucro el uso de filtros desde *Adobe Illustrator CS6*, y así medir la variación en el tamaño de los cristales producidos mediante la identificación de los diferentes tipos de partículas presentes. En este punto, un problema tuvo que ser resuelto para aquellos cristales que fueron medidos: la silueta incompleta de la mayoría de los cristales, ya que estos se presentaban en dos dimensiones. Así que para aquellos cristales en los que se podía apreciar una tercera dimensión, este valor fue tomado y aproximado para aquellos que presentaban características similares en sus dimensiones. Este problema está asociado con las condiciones limitadas en el proceso de adquisición de imágenes debido al equipo disponible. El método de análisis de imagen fue aplicado para los cuatro experimentos llevados a cabo bajo condiciones diferentes de operación. Los resultados se muestran en la Figura 5.8.

La composición granulométrica de los cristales en el producto de las cuatro propuestas experimentales se resume en las Tablas 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8.

Tabla 5.5. Análisis de DTC para el perfil de enfriamiento escalonado con agitación constante.

Cristal característico	Tamaño cristal ( $\mu\text{m}$ )			Volumen Cristal ( $\text{cm}^3$ )	No. Cristales	Cristales por ml-solución	%
	x	y	z				
C1	32	30	30	2.880E-08	23	46,000	2
C2	49	43	30	6.321E-08	37	74,000	3
C3	67	65	55	2.395E-07	27	45,000	3
C4	85	80	80	5.440E-07	35	87,500	3
C5	103	102	93	9.771E-07	87	174,000	8
C6	121	113	109	1.490E-06	96	240,000	9
C7	138	126	114	1.982E-06	110	366,667	10
C8	156	145	133	3.008E-06	81	202,500	8
C9	174	157	148	4.043E-06	87	290,000	8
C10	192	173	169	5.614E-06	128	256,000	12
C11	210	189	181	7.184E-06	165	275,000	16
C12	228	202	198	9.119E-06	186	310,000	18

La Tabla 5.5 muestra la distribución del tamaño de los cristales que conforman la matriz de los cristales producto estudiados en el perfil de enfriamiento escalonado con agitación constante. Destacan en esta tabla los siguientes aspectos: (1) se observa que los tamaños de cristales finos no son predominantes en la matriz de dichas muestras; (2) los porcentajes del contenido cristalino con dimensiones mayores varían de bajos (C8 y C9) a moderados (C7, C10, C11 y C12), siendo que la acumulación de estos cristales rebasa el 70% de la población. Este resultado sugiere que se favorece el crecimiento por sobre la nucleación. El producto final presenta una DTC con dimensiones de cristal grandes y la cantidad de partículas finas es reducida. Además, como podemos ver en la Figura 5.5 y comparando con la Tabla 5.5 a mayores tiempos de agitación máxima constante se forman cristales de tamaño grande por un menor tiempo de proceso, sin embargo la nucleación ocurre demasiado lenta, lo que podría resultar en la formación de muchos núcleos y el crecimiento de pocas partículas, esto se sugiere por el tipo de pendiente en la sección de crecimiento, y por lo tanto, también el no agotamiento de la solución que contiene los cristales. Podríamos suponer entonces, que la transferencia de masa de la

solución al soluto se ve afectada debido a que se agota en menor proporción la sobresaturación del sistema en la formación de los núcleos.

Tabla 5.6. Análisis de DTC para el perfil de enfriamiento rampa con agitación constante.

Cristal característico	Dimensiones ( $\mu\text{m}$ )			Volumen Cristal ( $\text{cm}^3$ )	No. Cristales	Cristales por ml-solución	%
	x	y	z				
C1	32	30	30	2.880E-08	25	62,500	2
C2	49	43	30	6.321E-08	14	46,667	1
C3	67	65	55	2.395E-07	20	40,000	1
C4	85	80	80	5.440E-07	37	74,000	3
C5	103	102	93	9.771E-07	17	56,667	1
C6	121	113	109	1.490E-06	174	290,000	13
C7	138	126	114	1.982E-06	194	485,000	14
C8	156	145	133	3.008E-06	149	298,000	11
C9	174	157	148	4.043E-06	139	347,500	10
C10	192	173	169	5.614E-06	141	282,000	10
C11	210	189	181	7.184E-06	150	300,000	11
C12	228	202	198	9.119E-06	153	255,000	11
C13	250	218	212	1.155E-05	79	158,000	6
C14	274	246	233	1.571E-05	72	144,000	5

En la Tabla 5.6 se presenta el recuento y distribución de tamaño de los cristales para el arreglo con perfil de enfriamiento rampa y agitación constante, dos nuevas clases de cristales característicos tuvieron lugar en esta corrida. Lo más sobresaliente de esta tabla, en comparación con la anterior, es que, a pesar de que los cristales que tienen mayores dimensiones rebasan también el 70% de la población, residen en tamaños de menor magnitud; es decir, poco más del 50% de los cristales presentes contienen un tamaño menor de acuerdo a los resultados del experimento anterior donde también se utilizó la velocidad de agitación máxima y constante. De igual forma el porcentaje de cristales finos es muy bajo y los cristales de mayores dimensiones varían de bajos (C14 y C14) a moderados (C7, C8, C9, C10, C11 y C12). De la Figura 5.5 en el gráfico correspondiente a este experimento, se observa que con el mayor tiempo de agitación máximo constante existen cristales de tamaño más grande por un mayor tiempo de proceso, y es por eso que se considera que se favorece el crecimiento, debido a que en

esta figura podemos notar también que la nucleación sucede muy rápido, lo que provocaría la formación de pocos núcleos y el crecimiento de estas pocas partículas.

Tabla 5.7. Análisis de DTC para el perfil de enfriamiento escalonado con agitación variable.

Cristal característico	Dimensiones ( $\mu\text{m}$ )			Volumen Cristal ( $\text{cm}^3$ )	No. Cristales	Cristales por ml-solución	%
	x	y	z				
C1	32	30	30	2.880E-08	16	40,000	2
C2	49	47	43	9.903E-08	11	22,000	1
C3	67	65	61	2.657E-07	20	50,000	2
C4	85	83	80	5.644E-07	36	72,000	4
C5	103	102	98	1.030E-06	15	50,000	2
C6	121	119	113	1.627E-06	149	298,000	18
C7	138	135	131	2.441E-06	224	560,000	27
C8	156	151	148	3.486E-06	206	343,334	25
C9	174	171	168	4.999E-06	145	290,000	18

La tabla 5.7 nos resume los resultados del experimento llevado a cabo con el perfil de enfriamiento escalonado y agitación variable. Como podemos notar, claramente se observa una disminución en el tamaño de los cristales debido a la aparición de nuevos cristales surgidos por los diferentes mecanismos de la nucleación secundaria. Los cristales clase característicos de este experimento son de dimensiones menores a los que veníamos estudiando; ciertamente, la DTC se ve dramáticamente influenciada por el perfil de temperatura a la cual el cristalizador está siendo operado, sin embargo podemos deducir en base a los resultados presentes, que la velocidad de agitación es también un actuador efectivo en el control de la DTC y no solo ayuda a evitar las sobresaturaciones locales, sino que promueve un producto más uniforme. De acuerdo a las condiciones de operación con las que se llevó a cabo este experimento, se observa que el cambio en el aumento de la velocidad de agitación, el producto final presenta una DTC con dimensiones de cristal pequeños pero un bajo número de partículas finas en la solución, ya que como podemos notar el porcentaje de partículas pequeñas o finas es muy bajo (11%), y que a pesar de que los cristales con mayores dimensiones son más pequeños que los experimentos pasados, su contenido porcentual rebasa el 80% de la población presente, además, este

porcentaje se encuentra en tan solo cuatro cristales clase de este experimento. Además tomando en cuenta los resultados que se ilustran en la Figura 5.5 en el gráfico correspondiente a este experimento, podemos notar que la sección de nucleación no se encuentra muy bien definida, lo que nos hace deducir que, y en base a los resultados, que las partículas son pequeñas debido a las bajas velocidades de agitación, y por lo tanto los pocos núcleos formados crecieron en menor dimensión.

Tabla 5.8. Análisis de DTC para el perfil de enfriamiento rampa con agitación variable.

Cristal característico	Dimensiones ( $\mu\text{m}$ )			Volumen Cristal ( $\text{cm}^3$ )	No. Cristales	Cristales por ml-solución	%
	x	y	z				
C1	32	30	30	2.880E-08	28	46,667	2
C2	49	43	30	6.321E-08	13	43,334	1
C3	67	65	55	2.395E-07	66	165,000	4
C4	85	80	80	5.440E-07	83	207,500	6
C5	103	102	93	9.771E-07	145	290,000	10
C6	121	113	109	1.490E-06	126	210,000	9
C7	138	126	114	1.982E-06	196	392,000	13
C8	156	145	133	3.008E-06	138	230,000	9
C9	174	157	148	4.043E-06	179	298,334	12
C10	192	173	169	5.614E-06	213	355,000	14
C11	210	189	181	7.184E-06	294	490,000	20

En la Tabla 5.8 están registrados los datos obtenidos para el análisis realizado al experimento con perfil de enfriamiento rampa y agitación variable. Como podemos ver, nuevamente aparecen once cristales producto característicos en el sistema. A pesar de que en este tratamiento nuevamente hay un crecimiento de cristales, estos siguen siendo pequeños en comparación con los resultados de los dos primeros tratamientos presentados. La población de cristales que tienen mayor volumen equivale al 55%; de donde podemos deducir que a pesar de que no hay gran diferencia en la distribución del tamaño de acuerdo a las dimensiones de los cristales característicos, el producto cristalino tiene un alto contenido de cristales pequeños, lo cual es no deseable en el proceso.

A partir de los resultados de estos estudios realizados, podemos determinar que en la etapa inicial del proceso de cristalización se deberá considerar una velocidad de agitación máxima constante para favorecer la nucleación, pero esta deberá disminuir posteriormente para evitar la destrucción de cristales en formación y favorecer el crecimiento de los mismos. Por otro lado, notamos que el perfil de enfriamiento rampa, que contiene una combinación de enfriamiento controlado y natural, es el que presenta mayor variabilidad con respecto al perfil escalón, esto debido, seguramente, a su naturaleza no controlada y a factores de tipo ambientales. Por lo tanto para controlar la DTC y producir dimensiones de tamaño de cristal específicas, no solo es necesario considerar los perfiles de enfriamiento sino también las trayectorias de agitación en el proceso, para que de esta forma la DTC presente dimensiones de cristal más grandes y la cantidad de partículas pequeñas y finas se vean por de más reducidas.

Al finalizar el procedimiento de análisis de imagen y registro de datos, cada tabla presentada anteriormente generó un conjunto de datos de donde se identificó mediante análisis estadístico la DTC para cada experimento. Una actividad ligada habitualmente al análisis de imágenes, es el análisis de los datos numéricos que resultan de analizar dichas imágenes. La forma de representar gráficamente los datos cuantitativos de las muestras en esta parte experimental fue mediante histogramas. En ellos se ilustra el número de veces que un volumen determinado de cristal aparece en la muestra.

Para llevar a cabo el análisis estadístico de las muestras, fue necesario utilizar el *software MATLAB 7.8.0 (R2009a)*, el cual nos facilitó el cálculo de los datos registrados en la Tabla 5.9 y representados por la Figura 5.9, datos calculados por medio del conjunto de herramientas facilitadas en *Statistics Tools* (Apéndice B).

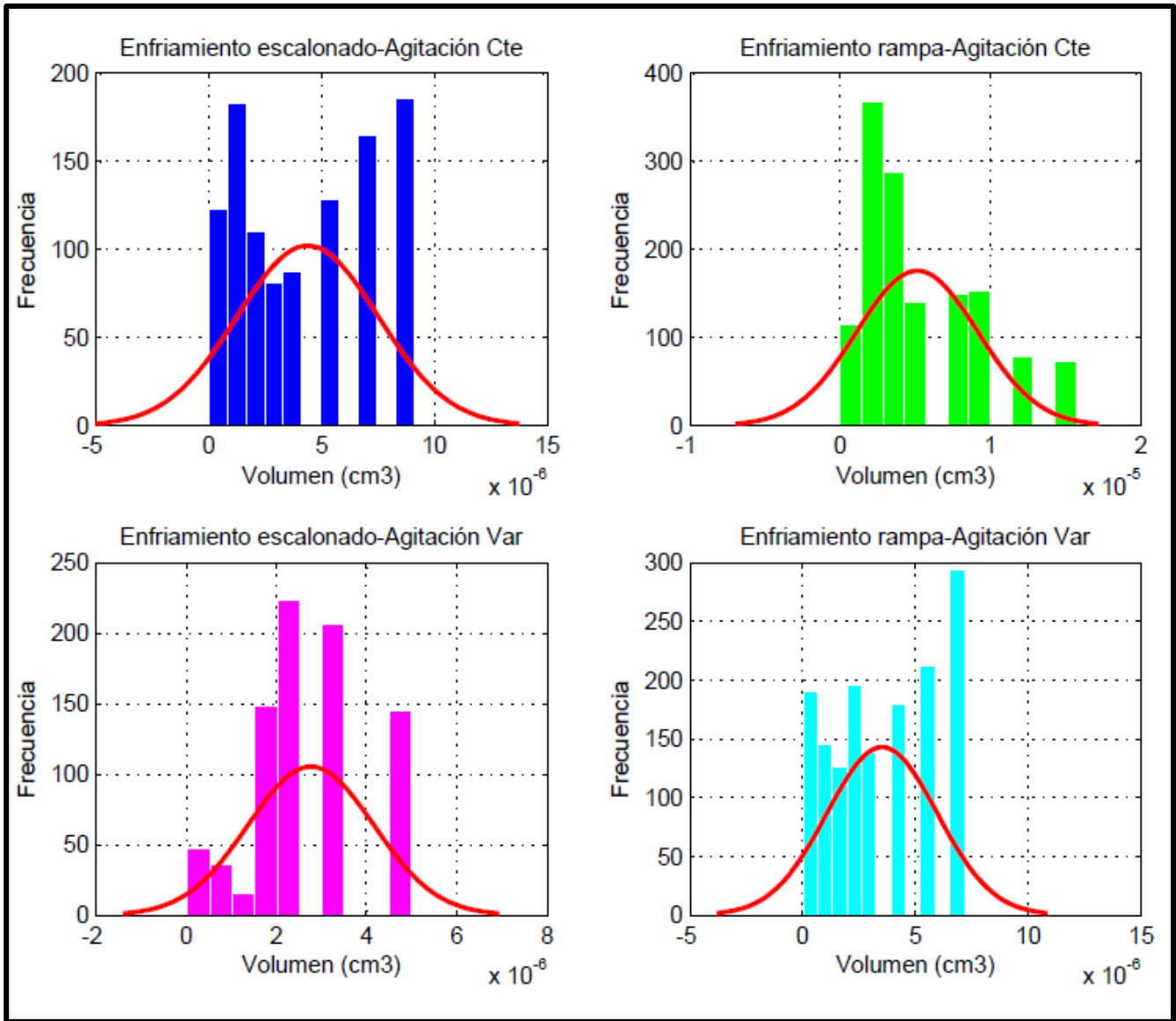


Figura 5.8. Histogramas y curva normal ajustada de la distribución de tamaño de cristal para los cuatro experimentos.

Además de la dispersión de los cristales, uno de los principales objetivos de este proyecto fue desarrollar un método para diferenciar el grado de dispersión producida por el tratamiento de las muestras en los diferentes modelos experimentales. Para lograr esto, utilizamos MATLAB para estimar la media y la desviación estándar, parámetros característicos en la distribución normal de cada una de las muestras.

**a. Cálculo de la Media**

Para el cálculo del valor medio del volumen presente en cada una de las cuatro muestras, la Ec. 5.2 fue utilizada.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Ec. 5.1}$$

**b. Desviación estándar y coeficiente de variación**

Para la desviación estándar, la técnica de medición viene representada por la Ec. 5.3.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Ec. 5.2}$$

La conversión de la desviación estándar a coeficiente de variación, procede de acuerdo a la Ec. 5.4.

$$CV = \frac{\sigma^2}{\bar{x}} 100\% \quad \text{Ec. 5.3}$$

Los resultados en el uso de las ecuaciones anteriores, quedan resumidos en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Datos estadísticos de las distribuciones de tamaños de las poblaciones de cristales

Muestra	Número de cristales	Media (cm3)	Desviación estándar	Varianza	Moda	Mediana	Coficiente de variación
EXP_1	1062	4.40E-06	3.13E-06	9.78E-12	9.12E-06	4.04E-06	71%
EXP_2	1364	5.13E-06	4.02E-06	1.62E-11	1.98E-06	4.04E-06	78%
EXP_3	822	2.77E-06	1.39E-06	1.94E-12	2.44E-06	2.44E-06	50%
EXP_4	1481	3.53E-06	2.44E-06	5.96E-12	7.18E-06	3.01E-06	69%

Como se puede apreciar en la Tabla 5.9, los experimentos 1 y 2 presentan características similares debido a que la diferencia entre el valor medio de su volumen es pequeña. Recordemos que estos dos experimentos se llevaron a cabo bajo mismas condiciones de agitación pero diferente perfil de enfriamiento. Al comparar estos dos primeros experimentos podemos deducir que el tipo de enfriamiento y por lo tanto la velocidad de enfriamiento tuvo un impacto en el tamaño de los cristales producto, ya que a pesar de que en el Experimento 2 la media del volumen representa un valor mayor que el primero, este se vio afectado por la alta dispersión en los cristales contenidos, deducción sugerida por el valor de su desviación estándar (apertura de la curva normal) y su alto valor en el coeficiente de variación. Sin embargo ambos experimentos presentan una muy alta variabilidad en el volumen de sus cristales.

De igual forma en los Experimentos 3 y 4, llevados a cabo bajo similares condiciones de agitación, se ve una diferencia no muy grande entre ellos. El valor medio del volumen de sus cristales es similar, y a pesar de que el experimento 4 contiene un valor en la media más elevado, el valor de su dispersión es más elevado también; esto debido seguramente a que a bajas velocidades de agitación los cristales tienden a precipitar y a acumularse en el fondo del tanque, evitando el contacto con otros cristales en formación y obstruyendo el proceso de transferencia de masa entre ellos y la solución para que sigan creciendo. En estos dos experimentos podemos observar la dependencia de la agitación sobre el fenómeno de nucleación debido al incremento gradual en la velocidad del impulsor; sin embargo la nucleación excesiva es indeseable y debe ser prevenida; ya que, de acuerdo a los resultados, cuando la nucleación se incrementa, el tamaño medio de los cristales disminuye y como ya se mencionó anteriormente, el tamaño es uno de los más importantes parámetros de calidad del producto, así que, controlar la nucleación resulta muy importante en el proceso de cristalización. Recordemos que el intervalo de velocidad de agitación cubierta por esta investigación es muy estrecho (41-118 rpm), y la velocidad mínima de agitación fue fijada por limitaciones

del equipo (Ramírez, 2012) y no por la necesidad de mantener en suspensión a todos los cristales.

A partir de lo analizado hasta ahora en esta investigación, se puede determinar que la velocidad de agitación representa una variable importante en el proceso de cristalización, debido a que forma parte de las variables manipuladas y tiene un gran efecto sobre la DTC. Además en combinación con el perfil de enfriamiento empleado, conduce a obtener una DTC específica, con una media de tamaño de cristal y una desviación estándar conocida. El perfil de enfriamiento escalonado con una velocidad de agitación variable permite obtener una DTC definida y un producto útil con un volumen de cristal en el rango de  $2.88 \times 10^{-8}$  a  $4.99 \times 10^{-6}$  centímetros cúbicos, favoreciéndose la formación de cristales pequeños. En aquellos experimentos con velocidad de agitación constante, se produce una DTC con partículas de volumen mayor en el rango de  $2.88 \times 10^{-8}$  a  $1.561 \times 10^{-5}$  centímetros cúbicos, favoreciéndose el crecimiento de los cristales, pero aumentando la dispersión promedio con respecto a aquellos con agitación variable, esto debido a la alta nucleación al principio de los procesos debido a la alta velocidad de agitación.

Los histogramas realizados para representar la dispersión en el volumen de los cristales (Figura 5.8), muestran claramente que los datos se ajustan a patrones de significativa distribución. Estos patrones revelan diferencias entre cada uno de los cuatro experimentos llevados a cabo bajo las diferentes condiciones operacionales. Además los resultados mostrados en la Tabla 5.9 sugieren que los datos podrían ser caracterizados utilizando una distribución estadística. Sin embargo, también podemos notar en la Figura 5.8 que los datos no pueden ser caracterizados por una curva de distribución normal, debido a que los histogramas no presentan un comportamiento simétrico. Por otro lado el conjunto de datos que se tiene pertenece a una población de variables continuas. Reduciendo nuestra investigación a ajustar los histogramas a una distribución asimétrica de variables continuas. Utilizando *Statistics Toolbox* de *MATLAB* se ajustaron los valores

de los volúmenes medidos de los cristales a una serie de distribuciones de probabilidad. Después de un proceso iterativo, encontramos que la distribución Kernel (Apéndice C) es la mejor opción para los resultados de la DTC de los cristales (Figura 5.9).

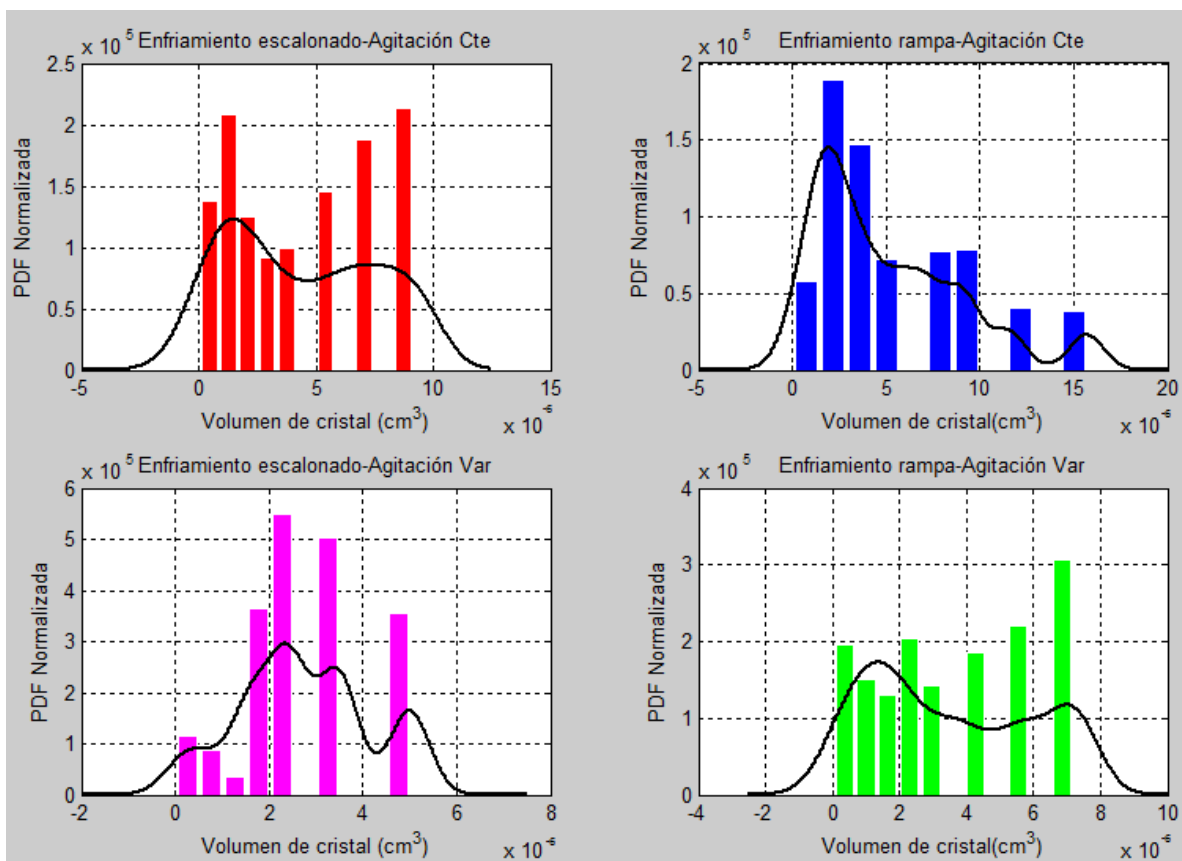


Figura 5.9. Función de densidad de Kernel ajustada a los resultados de DTC para el análisis de dispersión de los cuatro diferentes conjuntos.

Las curvas de ajuste estadístico de la Figura 5.9 muestran que los valores calculados para la media y la desviación estándar denotan claras diferencias en la magnitud de la dispersión del volumen de los cristales en los cuatro conjuntos de datos. Las distribuciones muestran que la velocidad de agitación y el tipo de enfriamiento llevado a cabo dieron lugar a un aumento adicional a la dispersión. Estas distribuciones reflejan lo que se observa cualitativamente en los cristales después del tratamiento de imagen. A partir de estos datos podemos deducir que los parámetros de media y desviación estándar

de la curva de ajuste de la distribución normal, calculados para medir la DTC, podrían utilizarse para cuantificar de manera fiable la dispersión de los volúmenes de los cristales de una muestra dada.

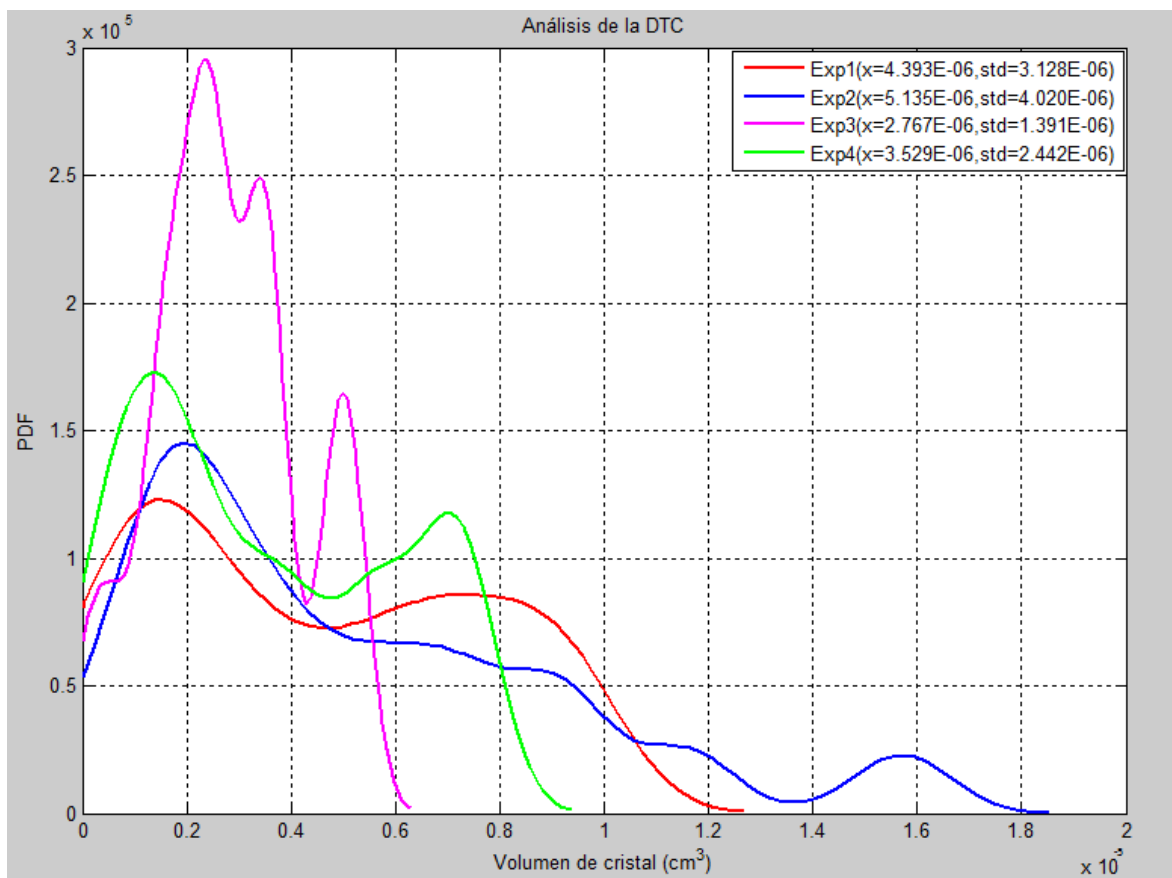


Figura 5.10. Ajuste estadístico de los resultados obtenidos mediante el tratamiento de imagen para los arreglos experimentales propuestos.

De la Figura 5.10 puede observarse un claro apuntamiento o curtosis positiva, además de un desplazamiento de los datos hacia el lado negativo de la gráfica que indica una alta asimetría positiva, lo que se traduciría en un alto contenido de partículas pequeñas para los cuatro experimentos realizados.

Claramente, la desviación estándar fue afectada por las diferentes trayectorias de agitación y los perfiles de enfriamiento. Aquí se comprobó que la dispersión o ancho de la

curva de distribución depende del tamaño de cristal promedio. Al incrementarse el tamaño del cristal, la dispersión de los mismos aumentó, obteniéndose un producto con una DTC amplia. El comportamiento de esta variable en función de los perfiles de enfriamiento con agitación constante es muy similar.

### 5.1.3. Caracterización geométrica del cristal

El cristal del azúcar, que de acuerdo a la cristalografía, presenta una forma monoclinica, caracterizada por presentar tres ejes en el espacio, pero solo dos en ángulo recto se ilustra en la Figura 5.11.

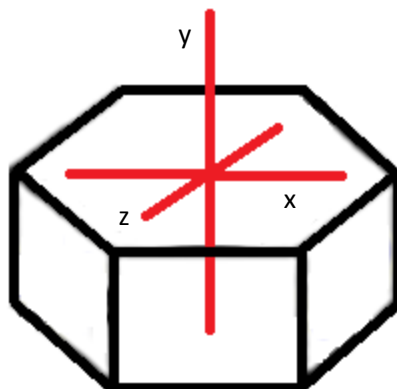


Figura 5.11. Representación de la forma monoclinica característica del cristal del azúcar.

La forma característica de las partículas para una aplicación en específico debe ser elegida de tal manera que sea la que mejor se relaciona a las propiedades de interés del producto cristalino o particulado. De acuerdo al eje en el que se presenta la Figura 5.11, es como se realizó el análisis de las dimensiones en el producto cristalino, y se obtuvieron los datos cuantitativos presentes en las Tablas 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8. De acuerdo a las dimensiones mostradas en estas tablas, diferentes cristales característicos resultaron de las condiciones operacionales que se utilizaron en cada muestra experimental. Con estos mismos datos utilizados para el análisis de la distribución del tamaño de cristal, se analizó la forma de los cristales producto.

El comportamiento en la forma de muchos materiales, se rige por sus estructuras microscópicas. La existencia de diferentes posibles estructuras para la formación de un cristal bajo ciertas condiciones de operación es lo que permite a uno elegir aquellas condiciones que mejor se relacionen a las propiedades del producto y a un mejor manejo de éste en procesos posteriores.

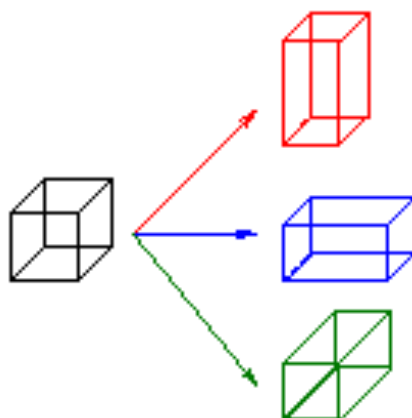


Figura 5.12. Fases tetragonales diferentes a partir de una fase cúbica.

Dependiendo de las diferentes condiciones operacionales, tales como la agitación y la temperatura, el cristal producto puede presentar variaciones en su forma (Figura 5.12). Contando con datos de tres dimensiones del cristal, su aspecto en este estudio se aproxima al de un cubo.

De acuerdo a la Tabla 5.9 que muestra en la sección de Moda el valor que más se repite en la población de cristales, a partir de las dimensiones de este cristal se realizó el análisis morfológico de las partículas características presentes en cada uno de los arreglos experimentales; también fueron considerados aquellos cristales que hayan contenido un porcentaje en la población del producto similar al porcentaje del cristal correspondiente al valor de la moda.

La Tabla 5.10, muestra las dimensiones de los cristales y la proporción de aumento de los ejes y sobre el eje x.

Tabla 5.10. Dimensiones de cristales característicos y porcentaje de tamaño sobre el eje x.

Muestra	Cristal producto	Dimensiones ( $\mu\text{m}$ )			Porcentaje en la población %	% del orden de magnitud del eje x sobre los otros ejes	
		x	y	z		y	z
Perfil Escalón con Agitación Constante	C10	192	173	169	12%	11%	14%
	C11	210	189	181	16%	11%	16%
	C12	228	202	198	18%	13%	15%
Perfil Rampa con Agitación Constante	C6	121	113	109	13%	7%	11%
	C7	138	126	114	14%	10%	21%
	C8	156	145	133	11%	8%	17%
	C11	210	189	181	11%	11%	16%
	C12	228	202	198	11%	13%	15%
Perfil Escalón con Agitación Variable	C6	121	119	113	14%	2%	7%
	C7	138	135	131	16%	2%	5%
	C8	156	151	148	18%	3%	5%
	C9	174	171	168	21%	2%	4%
Perfil Rampa con Agitación Variable	C7	138	126	114	13%	10%	21%
	C9	174	157	148	12%	11%	18%
	C10	192	173	169	14%	11%	14%
	C11	210	189	181	20%	11%	16%

De acuerdo a los resultados reflejados en la Tabla 5.10, podemos deducir que para cada uno de los experimentos realizados, los cristales que los caracterizan presentan características semejantes en cuanto a morfología, es decir, para el primer arreglo experimental podemos notar que el crecimiento predominó sobre el eje x, ya que fue la dimensión más larga en los tres cristales producto que lo caracterizan y las dimensiones en los ejes y y z, se mantienen prácticamente en la misma proporción para todos los cristales; haciendo notar que de la comparación en las dimensiones de estos dos últimos ejes son aproximadamente iguales. En el segundo arreglo experimental podemos notar que las dimensiones del cristal que representa la moda en la población distan de la mayoría de las dimensiones correspondientes al eje z. Las dimensiones correspondientes

al eje y se mantienen dentro de un rango bajo y aceptable de comparación. A pesar de que el valor de la dimensión sobre el eje x es mayor sobre los otros ejes, podemos hacer mención que el crecimiento se dio sobre los ejes x y y. En el tercer arreglo experimental las tres dimensiones de los cristales característicos son prácticamente uniformes, tendiendo a ser un cubo y el porcentaje de variación entre las aristas oscila de 2 a 4% en aquel cristal cuyo volumen representa la moda de la población. Por otro lado en el cuarto arreglo experimental, los resultados de las proporciones en las aristas de los cristales, muestran que son muy semejantes a las del arreglo dos, es decir, el crecimiento predomina sobre los ejes x y z.

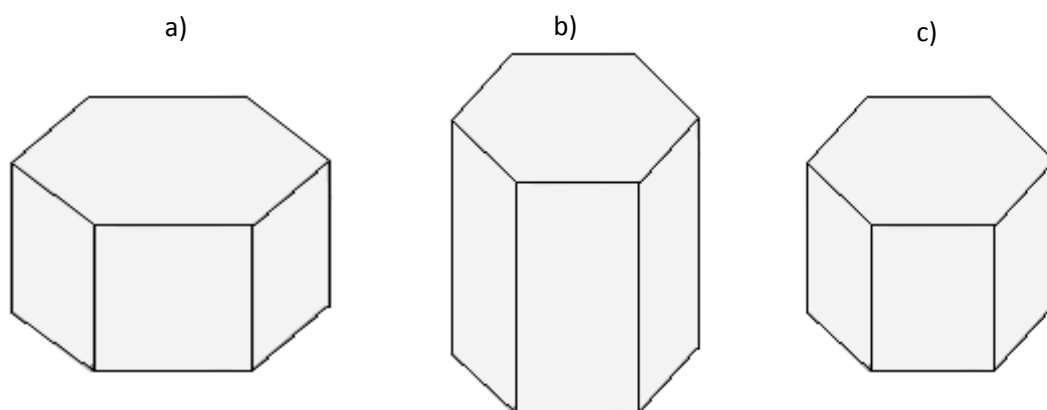


Figura 5.13. Esquemas representativos de las diferentes morfologías analizadas en las muestras experimentales: a) Enfriamiento escalón con agitación constante, b) Enfriamiento rampa con agitación constante y variable y c) Enfriamiento escalón con agitación variable.

En resumen, se obtuvo una alta uniformidad en los cristales característicos de cada uno de los experimentos realizados, sin embargo cada uno de ellos presentó dispersión en la morfología de los cristales al compararlos entre ellos. De esta forma podemos deducir que, la estructura del cristal, así como su forma y tamaño podrían ser controlados simplemente al ajustar los parámetros de velocidad de agitación y el perfil de temperatura. Basado en los resultados presentados, podemos concluir que los perfiles de temperatura tienen un efecto en la morfología del producto cristalino, y que el perfil

escalonado facilita el crecimiento de forma análoga en las tres dimensiones del cristal. En contraste, el perfil de enfriamiento rampa se tradujo en un crecimiento a través del eje  $y$ , mismo que le da una forma prismática a los cristales, lo que favorecería el rompimiento de los mismos y aumentaría la DTC, obteniéndose partículas más pequeñas debido al movimiento del agitador, a la vez que los procesos subsecuentes a la cristalización se verían afectados debido a la dificultad en la manipulación de este tipo de cristales (Figura 5.13).

Por otro lado, los estudios experimentales detallados anteriormente, demostraron que una disminución en el tiempo debido al enfriamiento controlado denominado como escalón tienen mayor tendencia a formar cristales uniformes, y su tamaño dependerá de la velocidad de agitación proporcionada al proceso. Es de esperar entonces poder obtener un producto de características deseadas, uniformes y monodispersos, si el perfil de enfriamiento llevado a cabo es controlado, y, como se había hecho mención anteriormente, la velocidad de agitación se mantenga lo más alta posible, de tal forma que al principio se favorezca la nucleación de los cristales, para posteriormente disminuirla y entonces, suceda el crecimiento de las partículas formadas.

## **5.2. Caracterización reológica y análisis del consumo de potencia del tanque cristalizador**

De acuerdo a la metodología presentada en la sección 4.4.2., para la determinación de la potencia se realizaron mediciones registrando voltaje y amperaje en el rango de velocidad de agitación de 41 a 118 rpm, logrando así determinar los números adimensionales que caracterizan el proceso y el cálculo de la viscosidad aparente mediante el modelo propuesto.

Para el cálculo de la viscosidad aparente utilizando el modelo desarrollado en la Ec. 4.3 a partir de la Ec. 3.7, se realizó una curva de calibración, de tal forma que una vez que

se tenía la solución sobresaturada en el tanque cristalizador, se procedió a agitar la solución en el intervalo de velocidades de 41 rpm a 118 rpm. Para cada velocidad se registró el voltaje y el amperaje utilizando la fuente de poder y multímetro descritos en la sección de metodología. Entre cada cambio de velocidad se esperó 45 minutos antes de registrar datos, con el fin de estabilizar el patrón de flujo, para así poder ser evaluada la viscosidad mediante el viscosímetro Brookfield descrito con anterioridad. Los resultados para el cálculo de la viscosidad aparente durante el proceso de cristalización están siendo representados en la Tabla 4.4. Mediante el uso de los datos registrados en esta tabla se procedió a calcular los números adimensionales correspondientes para el ajuste de las variables mediante una regresión múltiple de la Ec. 4.1.

Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron al modelo propuesto de la Ec. 4.1. Uno de los coeficientes resulto cero, tal es el caso del exponencial del número de Froude y por lo visto, este número solo se vuelve significativo cuando el agitador produce grandes turbulencias y formación de vórtices. Por debajo de un valor de 300 en el  $Re$ , el  $Fr$  parece tener poca o nula influencia en el proceso de agitación. En los resultados también se obtuvo un coeficiente de regresión múltiple alto ( $R^2=0.9346$ ) indicando que la correlación entre las variables independientes y la variable respuesta es muy buena. Y de acuerdo a los resultados de la regresión, la ecuación que sirve para evaluar el número de potencia para estos arreglos experimentales está representada por la Ec. 5.4.

$$Np = K_3 Re^{\alpha_3} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Los resultados de los parámetros exponenciales en el ajuste de acuerdo a la regresión múltiple para el cálculo de la viscosidad aparente por medio de la Ec. 4.3, están representados en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Parámetros ajustados para el cálculo de la viscosidad aparente.

Parámetro	Valor
$K_4$	13.2855
$\alpha_4$	1.0710
$\theta_3$	-0.0710
$\gamma_4$	-2.2130

Utilizando entonces el modelo desarrollado de la Ec. 4.3, se calculó la viscosidad aparente para las diferentes velocidades de agitación utilizadas en el desarrollo de cada uno de los experimentos y así poder obtener los números adimensionales propios de los sistemas en estudio.

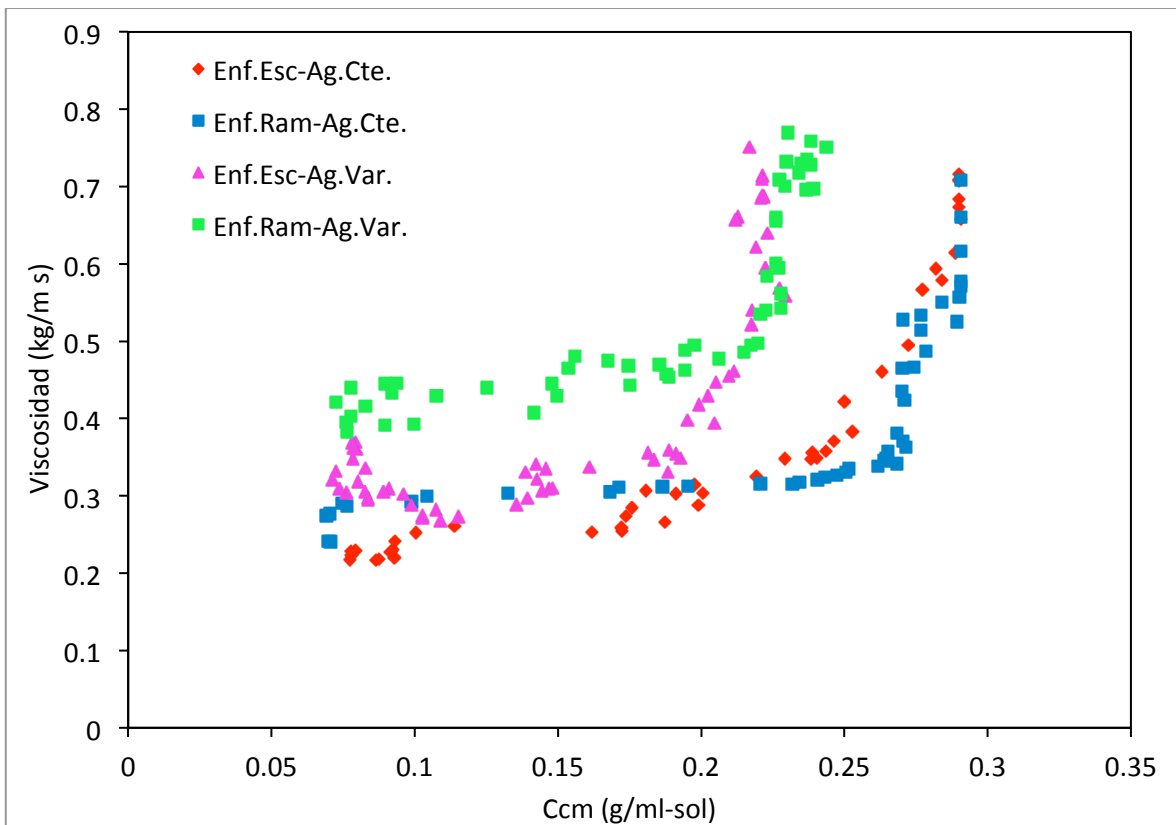


Figura 5.14. Evolución de la viscosidad en función del aumento de concentración de cristales.

En la Figura 5.14 se ilustra la evolución de la viscosidad en función de la concentración de cristales presentes, se observa que a pesar de que inicialmente el aumento es gradual en ambos parámetros y prácticamente constante, existe un fuerte incremento en la viscosidad para altas concentraciones de cristales. También podemos notar que, como era de esperarse, aquellos perfiles de enfriamiento que presentan velocidad de agitación variable, muestran una viscosidad más elevada al inicio del proceso en comparación con aquellos en donde la velocidad de agitación es constante y elevada, esto debido a la velocidad de agitación baja aplicada al inicio de estos dos experimentos; y que de acuerdo a la teoría, concuerda con que la velocidad de corte tiene un gran efecto sobre la viscosidad del fluido no Newtoniano.

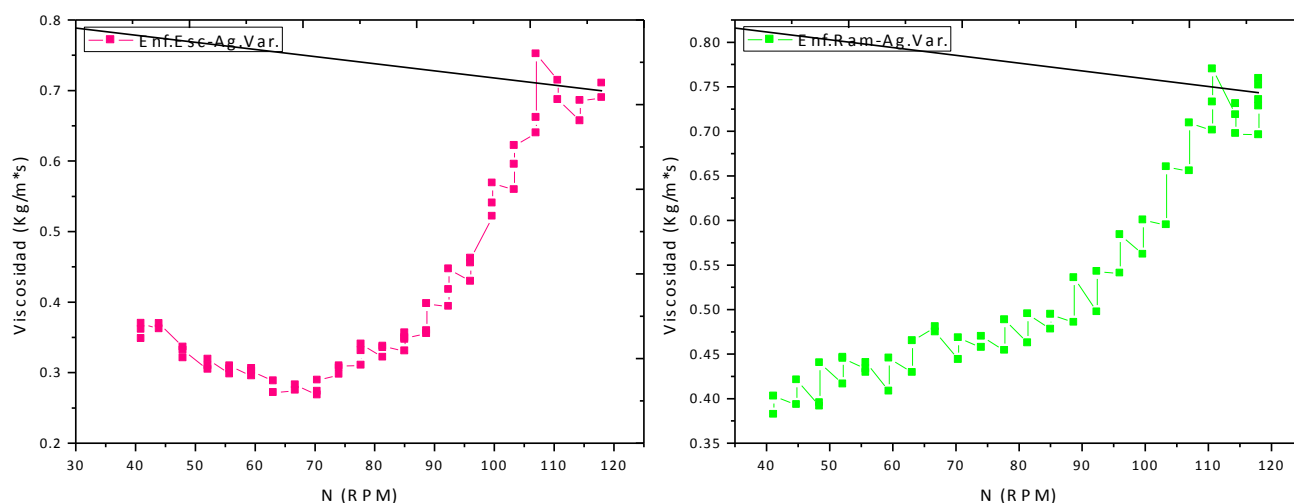


Figura 5.15. Cambio de la viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación para los experimentos con agitación variable.

Por otro lado, en el análisis sobre el efecto que la velocidad de agitación tiene sobre la viscosidad aparente en los experimentos en donde la agitación es variable (Figura 5.15); podemos observar que al inicio de los experimentos, la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la velocidad de agitación, presentando un comportamiento pseudoplástico, estos fluidos se caracterizan porque disminuyen su viscosidad y fluyen más fácilmente al aumentar la velocidad de agitación. Sin embargo, el efecto del

incremento en la concentración de los sólidos suspendidos en la solución hace que la resistencia a fluir aumente también con el aumento de la velocidad de corte, presentando entonces un comportamiento de fluido dilatante.

Como se hizo mención en el Capítulo 3, un importante factor en el diseño de un tanque agitado es la potencia que se requiere para mover el agitador y el impacto que tienen las características reológicas de la solución tratada sobre este parámetro. La Figura 5.16 representa el incremento del número de potencia respecto a la viscosidad de cada uno de los experimentos.

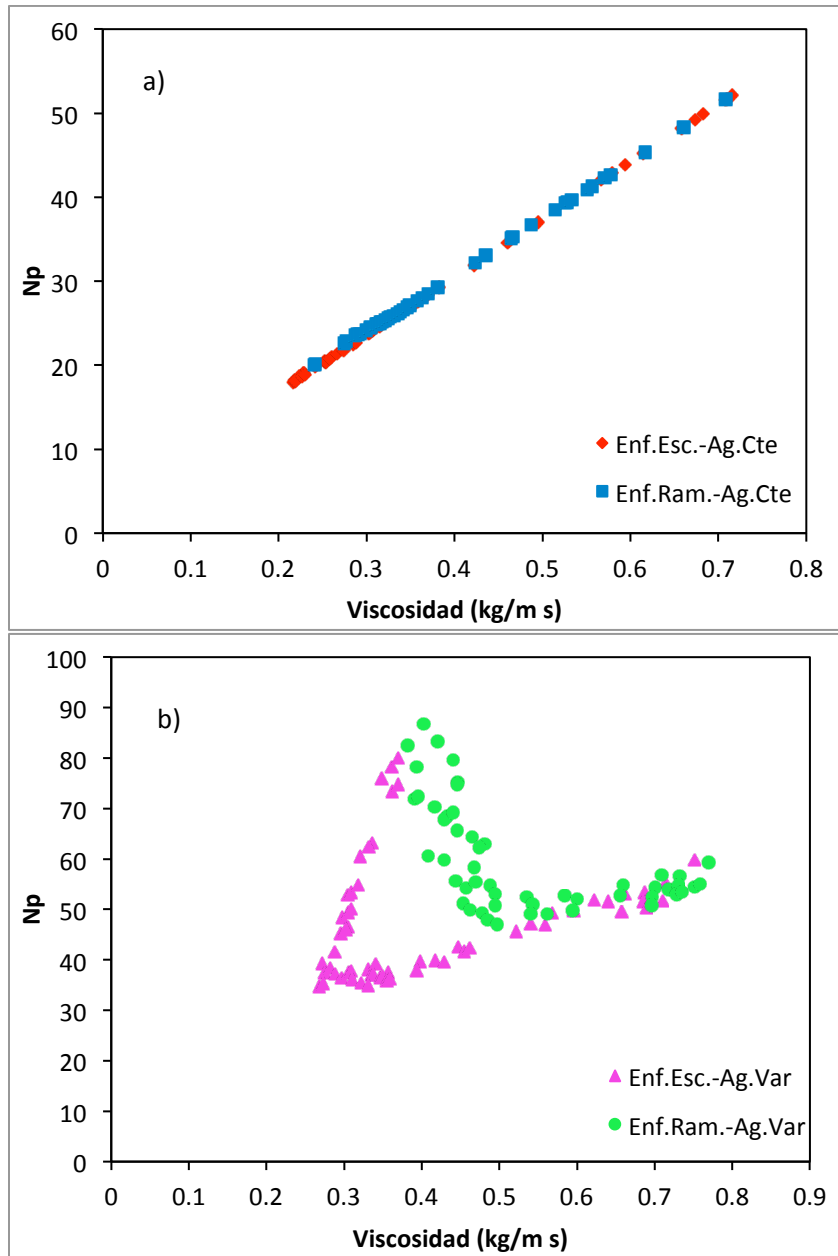


Figura 5.16. Número de potencia calculado en función de la viscosidad de cada una de las muestras experimentales.

El número de potencia calculado para los sistemas con interacción sólido-líquido en función de los valores de viscosidad calculados, se representan en la Figura 5.16. Como se observa en esta figura, existe una clara dependencia, el número de potencia incrementa con el aumento gradual de la viscosidad de la solución. En la Figura 5.16 a), los

experimentos realizados con velocidad de agitación constante presentan una relación proporcionalmente lineal entre las variables medidas, por otro lado en el grafico 5.16 b) podemos notar que debido a la velocidad de agitación variable y dadas las características reológicas de los sistemas evaluados, el número de potencia es elevado al principio, esto debido a la baja velocidad de agitación al inicio del proceso y el efecto que tiene esta variable sobre la viscosidad, notando que el valor del número de potencia disminuye hasta alcanzar un punto en el que vuelve a aumentar mostrando el mismo comportamiento lineal que los dos experimentos llevados a cabo con agitación constante.

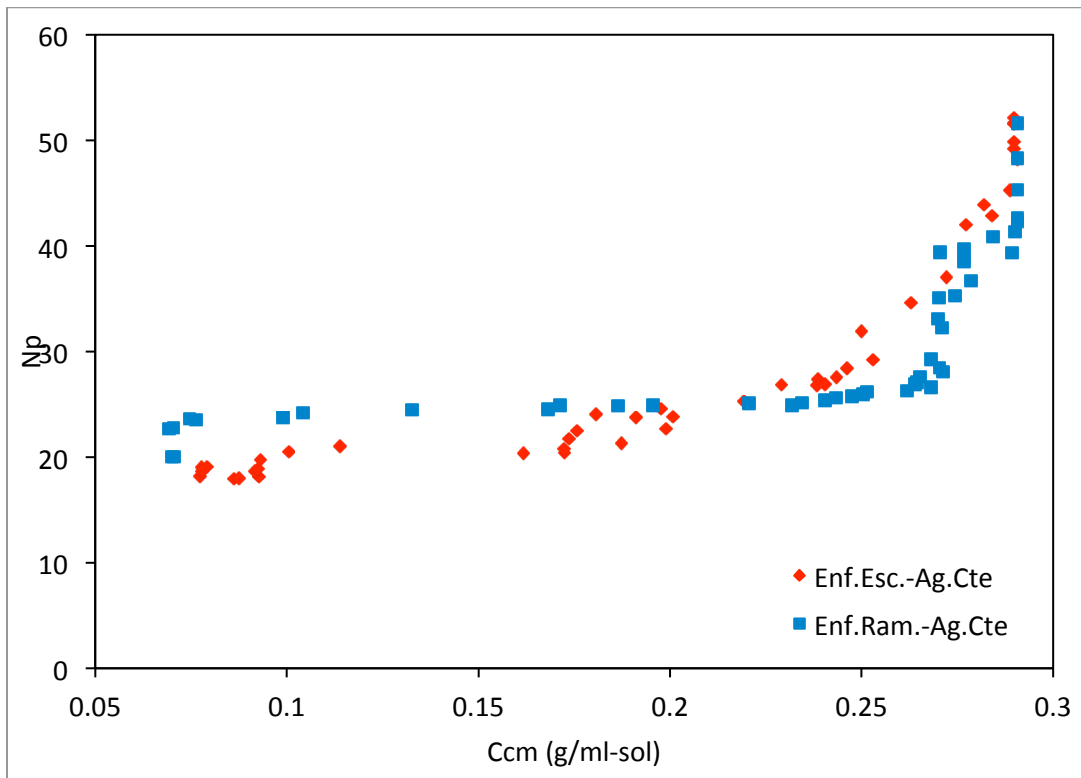


Figura 5.17. Número de potencia en función de incremento de la concentración de sólidos en los experimentos con agitación constante.

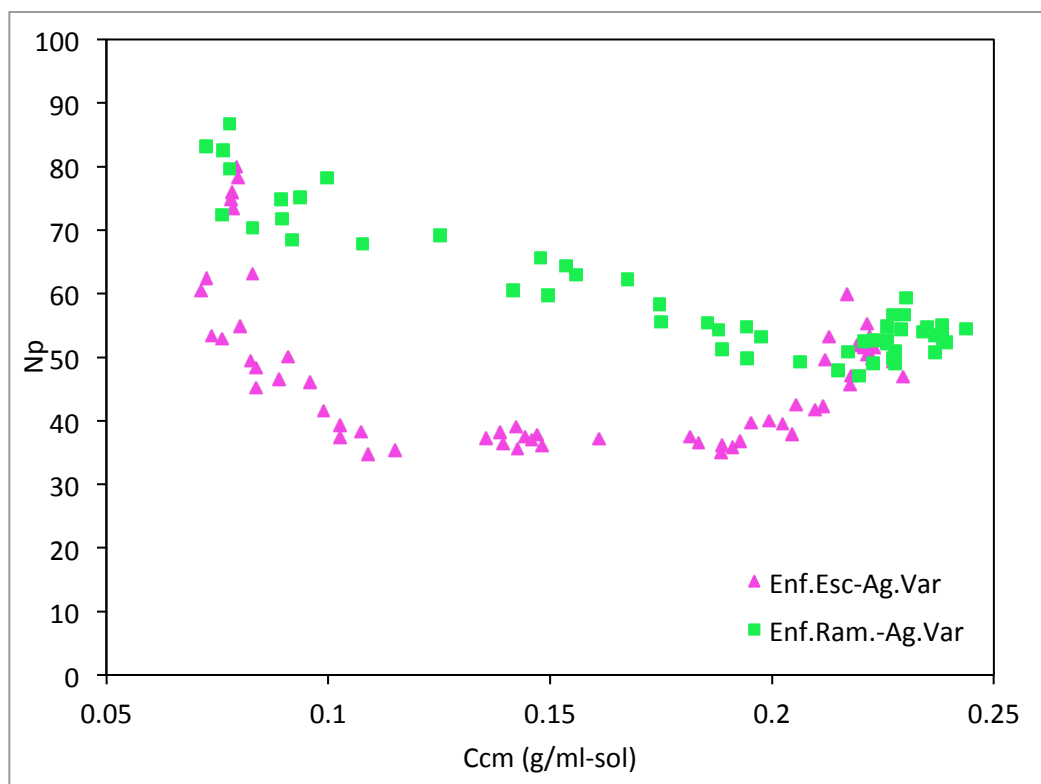


Figura 5.18. Número de potencia en función de incremento de la concentración de sólidos en los experimentos con agitación variable.

En la Figura 5.17, se observa que el número de potencia al principio incrementa con un aumento inicial en la concentración de sólidos, y después se mantiene constante aun cuando la concentración de sólidos continua incrementándose. Esto seguramente es debido a que, de acuerdo a los altos valores de viscosidad creados en el interior del tanque, se provoca una suspensión relativamente homogénea, lo que reduce la interacción entre los cristales y la solución. Por otro lado, también se observa que el número de potencia tiene una relación lineal con altas concentraciones de cristales; en este caso podríamos decir que la mayoría de la energía consumida por el agitador es utilizada para generar movimiento en la solución dentro del tanque y que la concentración de sólidos tiene un impacto despreciable en el número de potencia en esta parte del proceso. En la Figura 5.18 se muestra el mismo comportamiento que presentaron los ilustrados en la Figura 5.17 al inicio del proceso, recordando que estos últimos tratamientos experimentales presentaron más altos valores en la viscosidad, debido a la

baja velocidad de agitación con la que se llevaron a cabo en el transcurso de la cristalización, por lo tanto, y en base a los resultados, la interacción entre los cristales y la solución se vio reducida, obteniéndose un producto con cristales pequeños y grandes aglomeraciones al finalizar el proceso.

Para analizar los valores del número de potencia obtenidos, se realizó también una comparación con datos bibliográficos. Para esto, se han extraído las curvas de la bibliografía que más coinciden con los parámetros estudiados en este proyecto y se han comparado con los resultados obtenidos.

La representación característica del número de potencia frente al número de Reynolds se puede ver ilustrada en la Figura 5.19.

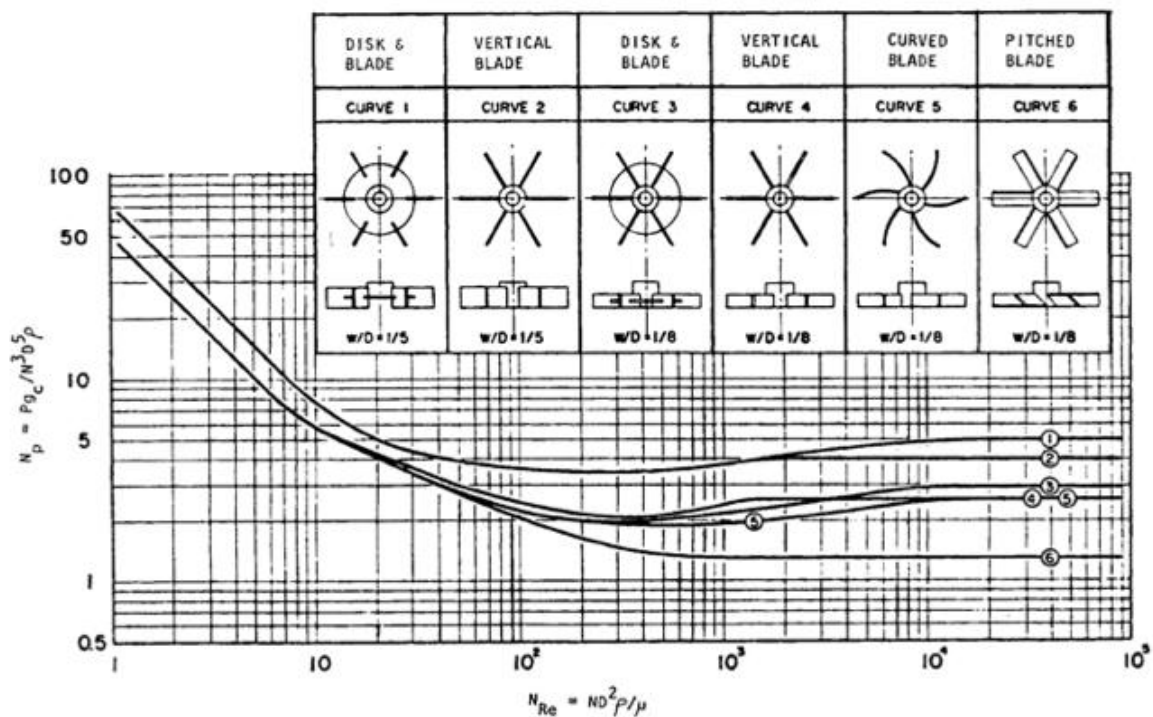


Figura 5.19. Número de potencia en función del número de Reynolds de algunos agitadores industriales. [Bates, Fondy y Corpstein, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 2(4) 311 (1963)].

De acuerdo a la Figura 5.19, la curva que más se asemeja a este estudio y de acuerdo a las características del agitador, es la 4. Además, en esta gráfica se pueden distinguir tres regímenes:

$Re < 10$ : Régimen laminar. En esta zona el flujo es lento. El esfuerzo es igual al producto de la viscosidad del fluido por el gradiente de velocidad o esfuerzo cortante. En condiciones de flujo laminar las fuerzas cortantes son mayores que las de inercia.

$10 < Re < 10,000$ : Régimen transitorio. En esta zona, al aumentar el número de Reynolds disminuye la influencia de las fuerzas viscosas, mientras que las de las fuerzas de inercia aumentan.

$Re > 10,000$ : Régimen turbulento. Cuando existe flujo turbulento, el esfuerzo cortante también se produce como consecuencia de la formación de turbulencias, aleatorias y transitorias. Con este tipo de flujo, las fuerzas de inercia son mayores que las de viscosidad.

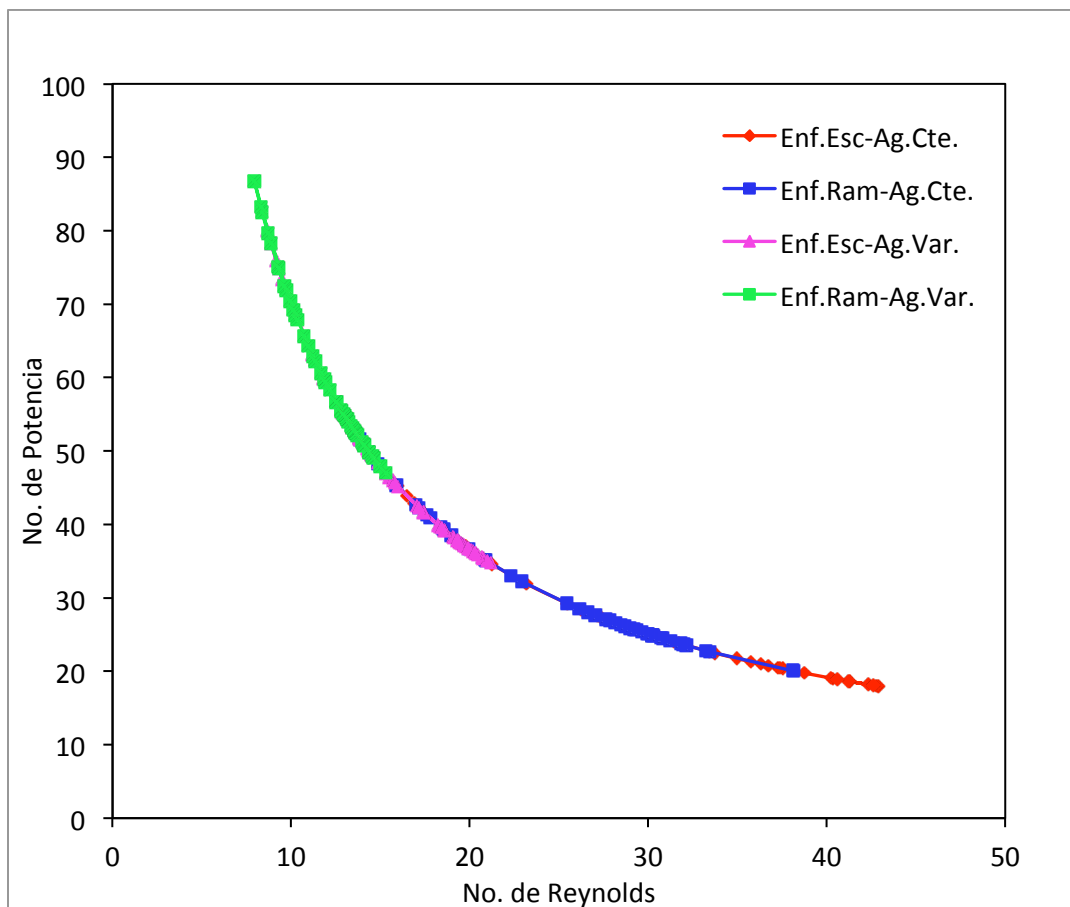


Figura 5.20. Características del número de potencia frente al Reynolds de este proyecto.

De acuerdo a las características del número de Reynolds para los diferentes regímenes, la curva de la Figura 5.20 representa una curva típica para encontrar el número de potencia utilizando un agitador de dos palas planas y que aplica para las relaciones presentadas en la configuración de diseño descritos en la metodología, para un fluido en régimen de flujo que va de laminar a transitorio para aquellos experimentos con agitación variable. Y para los experimentos con agitación constante con un régimen de flujo únicamente transitorio.

Como se ha visto hasta este momento, la viscosidad de la solución tratada tiende a incrementarse drásticamente con el incremento en el contenido de los sólidos cristalinos. Además, a viscosidades elevadas, surgen problemas relacionados a una mala agitación del

material, tal como el incremento de la potencia para mover el agitador, ya que los requerimientos de energía necesarios para operar el agitador a altas viscosidades pueden ser sustanciales y producir una mala distribución en el tamaño de partículas, lo que resulta en la reducción del rendimiento del proceso.

Como se ha hecho mención, en este trabajo se calculó el torque del agitador debido a que se llevaron dos procesos de agitación diferentes: en donde se mantuvo constante la velocidad de agitación y aquellos en los que se varió este parámetro. Según la teoría, el torque más alto en un agitador se obtiene a bajas velocidades de agitación, por el contrario, al aumentar la velocidad de agitación se reduce el torque en proporción inversa a la velocidad. Sin embargo los resultados que se muestran en la Figura 5.21, son aquellos experimentos en los cuales se varió la velocidad de agitación, haciendo notable que se tuvo un comportamiento inverso a lo reportado en la teoría; este aumento seguramente se debió al alto contenido de cristales y al esfuerzo que estos ejercen sobre el agitador.

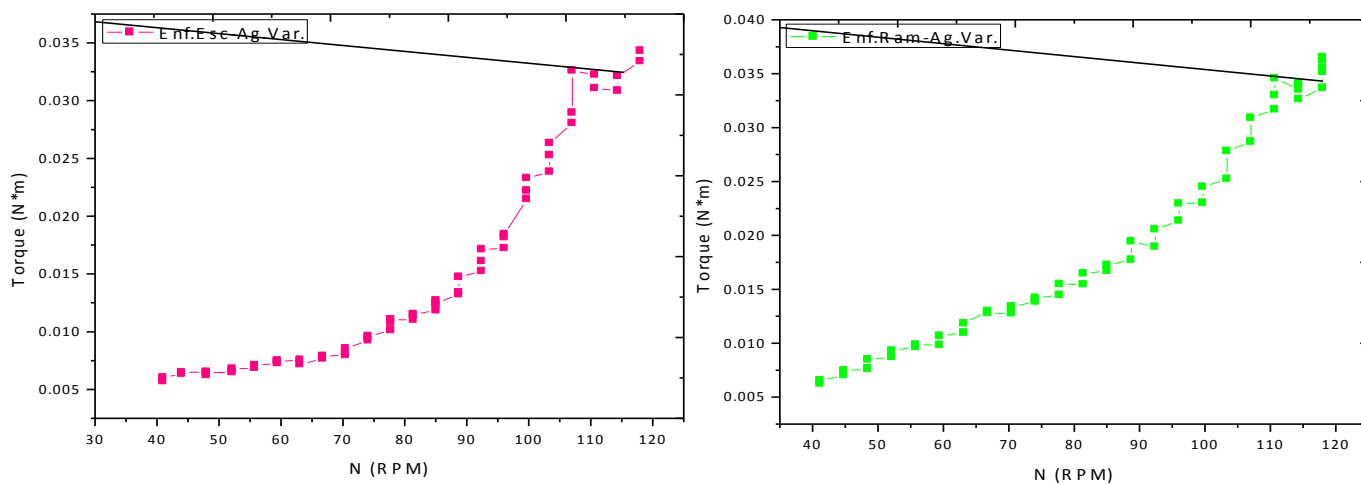


Figura 5.21. Perfil de cambio del torque en función de la velocidad de agitación para los experimentos con agitación variable.

Los resultados de los experimentos del proceso de cristalización a velocidad de agitación constante y variable muestran una relación lineal del torque con el aumento de la viscosidad como se observa en la Figura 5.22. Entre estos cuatro arreglos experimentales no se encuentran grandes diferencias reológicas entre el material, y de hecho podríamos deducir que la energía de entrada es independiente del contenido de cristales al inicio de los experimentos.

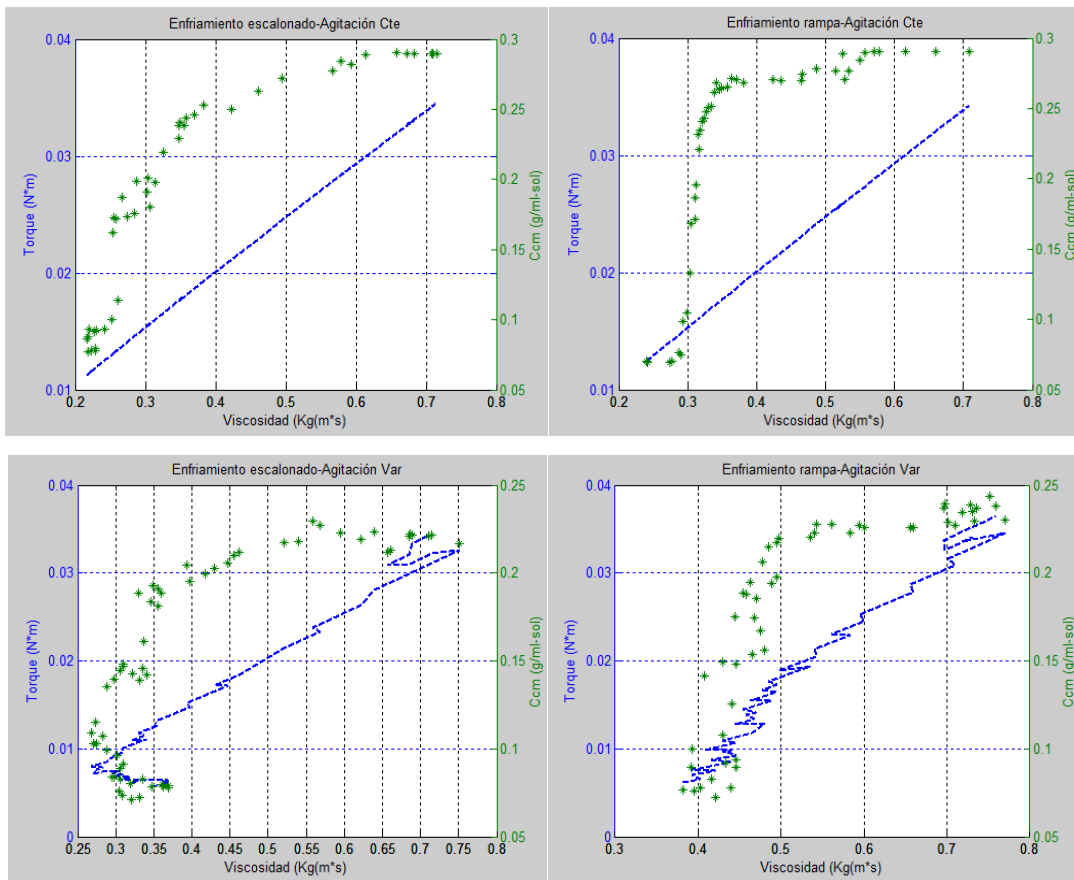


Figura 5.22. Perfil de cambio del torque y concentración de cristales en función de la viscosidad de la solución para los cuatro arreglos experimentales.

La Figura 5.22 también exhibe el efecto de la viscosidad en la concentración de los cristales. Estos resultados, y en base a lo analizado anteriormente con la DTC, confirman que una partícula de volumen superior, mostrará una velocidad de sedimentación más

rápida y una alta distribución en el tamaño de los cristales en un fluido menos viscoso debido a altas velocidades de agitación. Por otro lado, una mayor concentración de cristales pequeños con una alta homogeneidad entre ellos se verá favorecida cuando los cristales se encuentren suspendidos en un líquido que tiende a ser más viscoso, tal es el caso de aquellos experimentos con bajas velocidades de agitación. Lo que nos lleva a deducir que la DTC se verá favorecida por altas velocidades de agitación al principio del proceso, lo que ayudará a la formación de los núcleos; seguido de una disminución en la velocidad de agitación, pero lo suficientemente alta para mantener las partículas suspendidas para entonces mejorar el crecimiento de los cristales; esto a pesar del incremento en la viscosidad, propiedad que también favorecerá la suspensión de los cristales de un tamaño determinado y la interacción sólido-líquido para lograr el agotamiento de la solución.

Para aquellos experimentos que presentan velocidad de agitación variable, la Figura 5.9 muestra una distribución de tamaño de cristal relativamente más uniforme, comparada con aquellos en donde la velocidad de agitación fue constante. Estos resultados pueden también ser confirmados por el valor de la desviación estándar de las curvas ajustadas, que son de  $3.13\text{E-}06$  para el perfil de enfriamiento escalonado con agitación constante y  $4.02\text{E-}06$  para el enfriamiento rampa con agitación constante. Mientras que para los experimentos restantes que presentaron valores más altos en la viscosidad del fluido, la desviación estándar para el experimento con perfil de enfriamiento escalonado y agitación variable es de  $1.39\text{E-}06$  y de  $2.44\text{E-}06$  para el enfriamiento rampa con agitación variable, indicando que hay una mayor similitud y una distribución más homogénea en los cristales en un líquido más viscoso.

### 5.3. Propuesta de un modelo matemático para la evaluación del aumento de la concentración de los cristales

Dado que la viscosidad es una propiedad en función de las variables manipuladas en este proyecto (velocidad de agitación y perfil de enfriamiento); la Figura 5.23 de crecimiento que se ilustra para los diferentes arreglos experimentales muestra el comportamiento característico de una curva sigmoidea del crecimiento de los cristales en función del torque; ya que su estudio en función de la temperatura ha sido realizado anteriormente y en este proyecto se manipuló en un rango de diferentes velocidades de agitación; entonces, la elección de un modelo apropiado de crecimiento puede resumir la información proporcionada para los experimentos llevados a cabo.

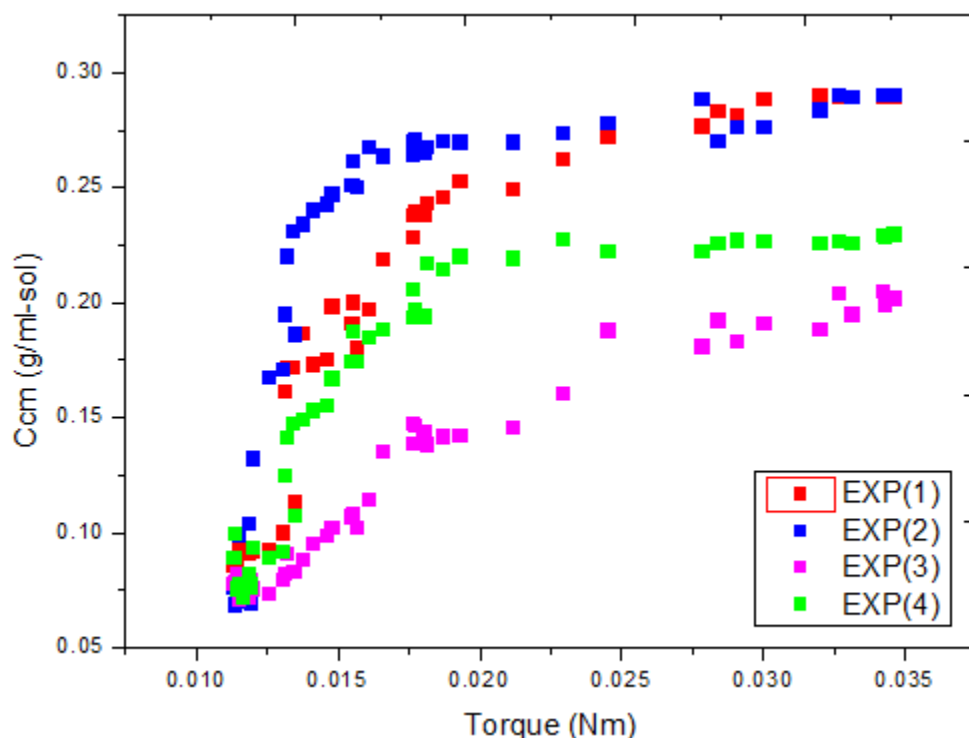


Figura 5.23. Cinéticas de crecimiento de cristales en función del torque.

El uso de las funciones de crecimiento es por lo general empírica, y la forma de la función se elige por su capacidad para ajustarse a los datos. En esta sección del proyecto

de investigación los datos experimentales de crecimiento para los cuatro arreglos llevados a cabo en la cristalización fueron comparados con las funciones de Gompertz y Boltzmann.

Los dos modelos mencionados anteriormente fueron ajustados a los datos experimentales por regresión no lineal utilizando el procedimiento NLFit del *software Origin Pro 8*. Varios valores iniciales posibles fueron especificados para cada parámetro, por lo que el procedimiento NLFit evaluó el modelo para cada combinación de valores iniciales en el arreglo, utilizando para la primera iteración del proceso de ajuste la más pequeña de la suma de cuadrados de los residuales. Los valores iniciales proporcionados fueron diferentes para cada conjunto de datos y la solución final alcanzada en cada caso se comprobó mediante la manipulación del valor de los parámetros de cada ecuación dentro de un rango razonable para cada conjunto de datos experimentales.

El modelo obtenido evaluado por medio de la función de Boltzmann para el crecimiento cristalino en función del torque, está dado por la Ec. 5.5.

$$C_{Cm-Boltzmann}(T_q) = A_{2,3} + \frac{A_{1,3} - A_{2,3}}{1 + e^{\frac{(T_q - A_{3,3})}{A_{4,3}}}} \quad \text{Ec. 5.5}$$

El valor numérico de los parámetros de la Ec. 5.5 se indican en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de  $C_{Cm-Boltzmann}(\mu_a)$

$A_{1,3} = -65.48104$	$A_{2,3} = 0.24903$
$A_{3,3} = -0.01313$	$A_{4,3} = 0.00413$

Los resultados obtenidos para ambos ajustes se presentan de forma detallada en el Apéndice D de este proyecto.

El modelo obtenido por medio de la función de Gompertz para el crecimiento cristalino en función del torque, está dado por la Ec. 5.6.

$$C_{Cm-Boltzmann}(T_q) = A_{1,4} * e^{(-e^{-A_{3,4}*(T_q-A_{2,4})})}$$

Ec. 5.6

El valor numérico de los parámetros de la Ec. 5.6 se indican en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Valor numérico de los parámetros para el cálculo de  $C_{cm-Gompertz}(\mu_a)$

$A_{1,4}=0.24566$
$A_{2,4}=0.01176$
$A_{3,4}=338.1024$

De acuerdo al coeficiente de correlación múltiple obtenido para los dos modelos evaluados, el modelo mediante la función de Gompertz ( $R^2=0.6788$ ) para el conjunto de datos experimentales, es el que tiene un valor más elevado de este parámetro por sobre el modelo de Boltzmann ( $R^2=0.6785$ ), ya que este último, presenta un error muy alto en la constante que representa el valor inicial y que debido a este, se obtienen valores negativos en la simulación. Por lo tanto, el mejor ajuste, tomando como modelo matemático la ecuación de Gompertz, describió la forma más adecuada a la cinética.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos a partir del modelo de Gompertz con los valores estimados que más se aproximaron al cálculo de cada una de las curvas experimentales. Los resultados correspondientes a cada una de las simulaciones, están siendo representados en la Figura 5.24.

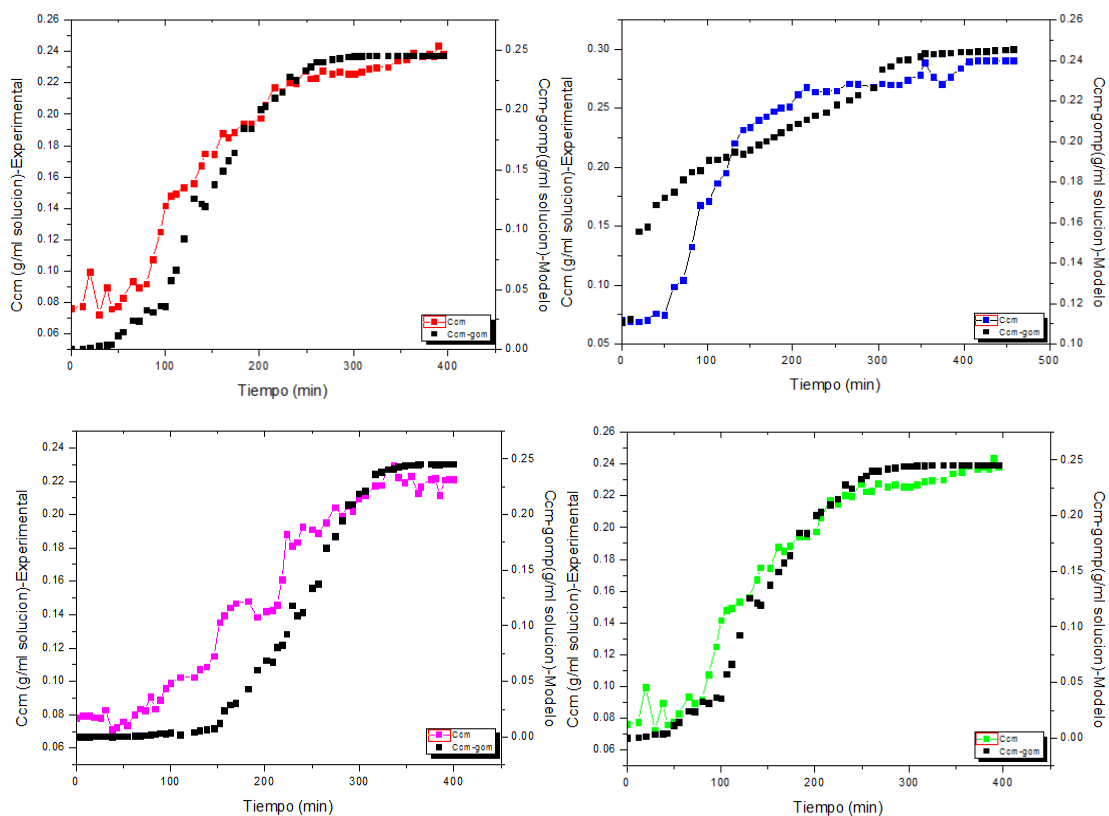


Figura 5.24. Ajustes gráficos obtenidos mediante el modelo de la función de Gompertz.

En la Figura 5.24 se observa un aceptable ajuste en relación con los datos experimentales, y después de algunas iteraciones, los parámetros estimados del modelo parecen encontrarse en un orden numérico que favorece el coeficiente de correlación y por lo tanto el ajuste con los datos obtenidos. Sin embargo, en el gráfico b) correspondiente al experimento con agitación constante y perfil de enfriamiento rampa de la Figura 5.24, se observa que la forma de la curva está desfasado del comportamiento experimental. Cabe mencionar que dentro del análisis de los resultados se comprobó la sensibilidad del modelo al dominio de valores iniciales en los parámetros ajustados.

El objetivo del proyecto presente fue analizar la eficiencia del proceso de cristalización, mediante la evaluación del producto cristalino obtenido a través de diferentes trayectorias de agitación con diferentes perfiles de enfriamiento. Además este desarrollo tuvo como objetivo adicional abrir nuevas perspectivas para una mejor comprensión sobre los fenómenos ocurridos durante el proceso de cristalización. Esto fue logrado combinando una técnica de análisis de imagen, basado en adquisición de imágenes en línea, junto con estadística, utilizando la distribución normal y la apertura de esta curva para analizar la dispersión del volumen en el producto cristalino.

Los resultados presentados en este trabajo demuestran el potencial en la aplicación de metodologías para el análisis de imagen, en este caso para monitorear y controlar el proceso de cristalización.

Una adecuada trayectoria en la velocidad de agitación representa una variable importante en el proceso de cristalización de acuerdo a los resultados presentados. Además, tiene un efecto directo sobre la viscosidad del fluido contenido en el tanque y a su vez en la DTC; y en combinación con un perfil de enfriamiento controlado, conduce a obtener DTC específicas, favoreciendo la media en el tamaño de cristal y disminuyendo la varianza en la distribución.

El perfil de enfriamiento escalón con una velocidad de agitación variable presentó una DTC y morfología definida, así como un producto útil con un volumen aproximado de cristal en el rango de  $2.88 \times 10^{-8}$  a  $4.99 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^3$ , favoreciéndose la formación de

cristales pequeños. En aquellos experimentos con velocidad de agitación constante, se produce una DTC con cristales de volumen mayor en el rango de  $2.88 \times 10^{-8}$  a  $1.561 \times 10^{-5}$  centímetros cúbicos, favoreciéndose el crecimiento de los cristales, pero aumentando la dispersión promedio con respecto a aquellos con agitación variable.

Aquellos perfiles de enfriamiento que presentan velocidad de agitación variable muestran una DTC relativamente más uniforme, comparada con aquellos en donde la velocidad de agitación fue constante. Estos resultados pueden ser confirmados por el valor en la desviación estándar de las curvas ajustadas. El valor de la desviación estándar para el perfil de enfriamiento escalón con agitación constante es de  $3.13 \times 10^{-6}$  y para el perfil de enfriamiento rampa con agitación constante fue de  $4.02 \times 10^{-6}$ . Mientras que para el perfil de enfriamiento escalón con agitación variable presento una desviación estándar con un valor de  $1.39 \times 10^{-6}$  y el enfriamiento rampa con agitación variable un valor de  $2.44 \times 10^{-6}$ , concluyendo que hay una mayor similitud y una DTC más homogénea en los cristales que se encuentran en un medio más viscoso.

El modelo para calcular la viscosidad aparente del fluido con comportamiento no Newtoniano fue ajustado para el cálculo del Reynolds y conocer el régimen en el que se encuentra el sistema. El número de potencia requerido para la agitación del sistema sólido-líquido en el cristizador indica que su valor se incrementa al inicio cuando la concentración de los sólidos cristalinos aumenta, sin embargo, después se mantiene prácticamente constante aun cuando la concentración de los cristales continúa incrementándose. Esto debido a que a altos valores de viscosidad, se provoca una suspensión relativamente homogénea, lo que reduce la interacción entre los cristales y la solución. Para muy altas concentraciones de cristales, el número de potencia tiene una relación lineal, concluyendo que en esta parte de la cristalización la mayoría de la energía consumida por el agitador es utilizada para generar movimiento dentro del tanque y que la concentración de sólidos tiene un impacto despreciable en el número de potencia.

Cristales más grandes resultan de aquellos sistemas menos viscosos en los que las partículas se sedimentan, tales como los experimentos que se llevaron a cabo con velocidad de agitación máxima y constante, sin embargo, presentan una menor distribución homogénea en los cristales. Por otro lado, el efecto negativo de obtener partículas más grandes y menor homogeneidad entre ellas, puede ser minimizado cuando los cristales se encuentren suspendidos en un líquido de mayor viscosidad.

Altas velocidades de agitación al inicio del proceso de cristalización favorecerá el fenómeno de nucleación en un medio poco viscoso y por lo tanto, poca sedimentación de núcleos habrá debido a la baja densidad de estas partículas; seguido de un descenso en la velocidad de agitación para favorecer entonces el crecimiento de los núcleos formados, evitar su rompimiento y mejorar las características de los cristales en un medio con viscosidad más elevada. Es de esperar entonces poder obtener un producto de características deseadas, uniformes y monodispersos a partir del conocimiento de las variables operacionales y características físicas de la solución.

El modelo matemático de estimación de la concentración de cristales a partir del torque requerido para mover la solución es sensible al cambio en los valores iniciales establecidos para cada parámetro que lo conforma, por lo tanto sería conveniente realizar análisis de sensibilidad al método de resolución.

Para trabajos futuros se recomienda ampliar el rango de cambio de temperatura en los perfiles de enfriamiento, ya que el cambio de  $-10^{\circ}\text{C}$ , provocó un grado de sobresaturación bajo, y por lo tanto la solución no se agotó en el tiempo de experimentación analizado. La determinación de la velocidad de agitación más baja permitida para que exista una suspensión de sólidos, será un objetivo importante en trabajos posteriores. Además un cambio en la configuración del agitador podría ser analizado para reducir la acumulación de partículas en la parte inferior, especialmente justo por debajo del agitador utilizado.

---

## Referencias bibliográficas

---

- AAMIR, E., NAGY, Z.K., RIELLY, C.D., KLEINERT, T. Y JUDAT, B. (2009). Combined quadrature method of moments and method of characteristics approach for efficient solution of population balance models for dynamic modeling and crystal size distribution control of crystallization processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 8575-8584p.
- AUMENANTE, P.M. Y NAGAMINE, E.U. (1999). Power consumption in stirred tanks provided with multiple pitched-blade turbines, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 2809-2816p.
- BAKAR, M.R.A., NAGY, Z.K., SALEEMI, A.N. Y RIELLY, C.D. (2009). The impact of direct nucleation control on crystal size distribution in pharmaceutical crystallization processes, *Crystal Growth & Design*. 9(3), 1378-1384p.
- BOTSARIS, G., (1997). Separation and purification by crystallization. American Chemical Society, ACS Symposium, 667, 150-312p.
- CHEN, J.C.P.; CHOU, C.C., (1999). Cane sugar handbook. A manual for manufactures and their chemists. Editorial Continental, 12a. Ed.
- COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F.; BACKHURST, J.R.; HARKER, J.H., (2003). Ingeniería Química: Operaciones Básicas. Tomo 2, Unidades del SI. Ed. Reverté, España, 3ª ED, 883-893p.
- DOMÍNGUEZ, F.J., (1997). Modelación y simulación del proceso de cristalización por enfriamiento. Tesis de maestría en análisis de procesos, Universidad de Matanzas.

- DOMÍNGUEZ, F.J., (2003). Agotamiento de mieles en la industria azucarera. Tesis de doctorado, Universidad de Matanzas.
- EGAN, T.J., RODGERS, A. L., (2004). Nucleation of calcium oxalate crystals on an imprinted polymer surface from pure aqueous solution and urine. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 9, 195-202p.
- FOGLER, H.S., (2008). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Pearson Educación, México, 4ª ED.
- FOLESCU, E., GALACTION, A.-I., & CASCAVAL, D. (2007). Optimization of mixing in stirred bioreactors. Comparative analysis of shear promoted by the radial impellers for anaerobic simulated broths. *Romanian Biotechnology Letters*, 12(4), 3339–3350p.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W., (2006). Principios de Operaciones Unitarias, Ed. CECSA, México 4ª ED.
- FRADETTE, L., TANGUY, P. A., BERTRAND, F., THIBAUT, F., RITZ, J. B., & GIRAUD, E. (2007). CFD phenomenological model of solid–liquid mixing in stirred vessels. *Computers and Chemical Engineering*, 31(4), 334–345p.
- GARSIDE, J., (1991). *Advances in Industrial crystallization*. Woburn: Butterworth-Heinemann, 226p.
- GEANKOPLIS, C.J. (1998), “Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias”, Ed. Continental, México, 3ª ED.
- GEIDER, S., (1996). Calcium carbonate crystals promote calcium oxalate crystallization by heterogeneous or epitaxial nucleation. 59, 33-37p.
- GERSTLAUER, A.; GAHN C.; ZHOU H.; RAULS M. Y SCHREIBER M., (2006). Application of population balances in the chemical industry current status and future needs. *Chemical Engineering Science*, 61, 205–217p.
- GRASES, F.F.; COSTA, B.A.; SÔHNEL, O., (2000). *Cristalización en Disolución, Conceptos Básicos*, Ed. Reverté, España.

- HOSSEINI, S., PATEL, D., EIN-MOZAFFARI, F., & MEHRVAR, M. (2010). Study of solid–liquid mixing in agitated tanks through computational fluid dynamics modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(9), 4426–4435p.
- ISERN, B., (2004). The role of glycoproteins in calcium oxalate crystal development. *BJU International* 94, 177-181p.
- JONES, A. G., (2002). *Crystallization process systems*, Butterworth-Heinemann.
- KASAT, G. R., KHOPKAR, A. R., RANADE, V. V., & PANDIT, A. B. (2008). CFD simulation of liquid-phase mixing in solid–liquid stirred reactor. *Chemical Engineering Science*, 63(15), 3877–3885p.
- KNIGHT, C.A., (1969). *Cristalización de Líquidos Sobre enfriados*, Ed. Reverté, México, 20-30p
- LEVENSPIEL, O., (2000). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Ed. Reverté, España, 2ª ED., 277-319p.
- MANDEL, N., (1996). Mechanism of stone formation. *Semin Nephron*, 16, 364-374p.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P., (1991). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, McGraw-Hill, España, 4ª ED, Capítulo 28.
- MERSMANN, A.; LOFFELMAN, M., (2000). Crystallization and precipitation: The optimal supersaturation. *Chemie Ingenieur Technik*, 72, 1240-1244p.
- MINAZ, (1995). *Manual de operaciones para la producción de azúcar de caña*. Dirección tecnológica del ministerio de azúcar. La Habana, Cuba.
- MULLIN, J.W., (1999). *Crystallization*, Butterworth – Heinemann, Gran Bretaña, 4ª ED, 181-189p.
- MYERS, K. J.; REEDER, M. F.; FASANO, J. B. (2002) Optimize mixing by using the proper baffles. *Chem. Eng. Prog.* 98 (2), 42-47p.
- OHARA, M.; REID, R. C. (1973). *Modeling crystal growth rates from solution*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W., (2003). *Manual del Ingeniero Químico*. Mc Graw Hill. Interamericana de México S.A. de C.V. 7ª. Ed.

- QUINTANA, H.P.A.; URIBE, M.B.; RICO, R.V.; BOLAÑOS R.E. (2008). Análisis Comparativo de Ecuaciones Cinéticas Tipo Ley de Potencia y Difusión-Integración en la Cristalización por Enfriamiento de Azúcar de Caña, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 7, 171-182p.
- RAMÍREZ, R. C., (2012). Obtención de una correlación semi-empírica entre las condiciones de operación en el proceso de cristalización (Tesis de licenciatura en Ingeniería Química), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- RAWLINGS, J.; MILLER, S. M.; WITOWSKI, W. R., (1993). Model Identification and Control of Solution Crystallization Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1275-1296p.
- ROUILLARD, E. E. A., (1980). Mathematical modeling of A, B and C crystallizer, *Proceeding XVII congress I.S.S.C.T. Vol. 3*, 2299-2327p.
- SHOEN, H. M., (1961). Theory crystallization is a two-step process. Nucleation and Growth, *Industrial and Engineering Chemistry*, 53(8), 607-611p.
- ULRICH, J., (2003). Solution Crystallization-Developments and New Trends, *Chemical Engineering Technology*. 7, 921-927p.
- VELÁZQUEZ, C.O.; ÁLVAREZ, R.J.J.; BOLAÑOS R.E., (2010). Análisis Comparativo de la Dinámica de un Cristalizador Continuo Tipo Tanque Agitado: Casos Isotérmico Y Por Enfriamiento, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8, 127-133p.
- W. KELLY, B. GIGAS. (2003). Using CFD to predict the behavior of power law fluids near axial-flow impellers operation gin the transitional flow regime, *Chemical Engineering Sciences*. 58, 2141–2152p.
- WALAS, S.M., (1990). *Chemical Process Equipment, Selection and Design*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, USA, 523-530p.
- YAMAZAKI, H., TOJO, K., & MIYANAMI, K. (1986). Concentration profiles of solids suspended in a stirred tank. *Powder Technology*, 48(3), 205–216p.
- ZEMPOALTECATL, S.E., (2006). Estudio para el control de la distribución del tamaño de partícula usando modelos predictivos (Tesis de maestría de Ingeniería Química), Instituto Tecnológico de Celaya, 7-16p.

- ZHANG, H., WANG, W., & FAN, S. D. (2005). Power consumption and mixing in a miniaturized bioreactor. *Progress in Nature Science*, 15(Suppl. 1), 117–123p.

---

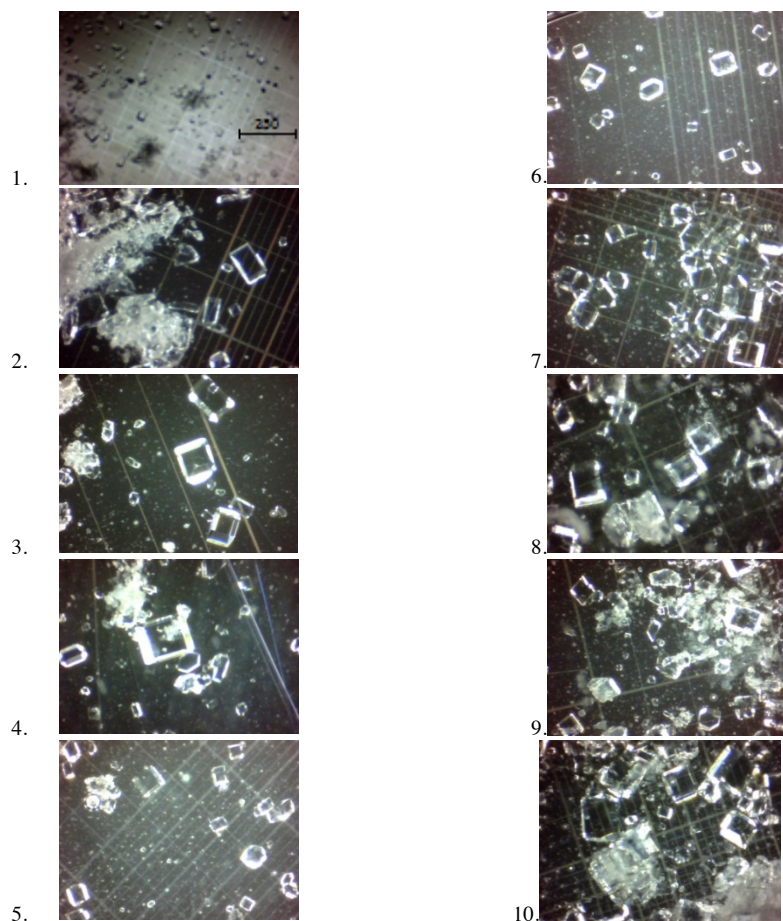
## Apéndice A

## Secuencia experimental fotográfica

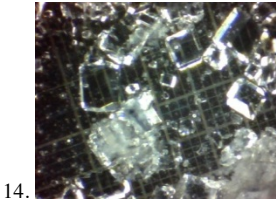
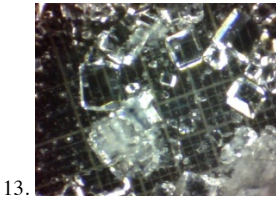
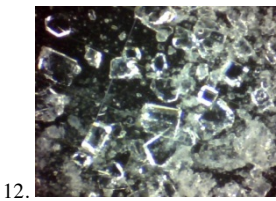
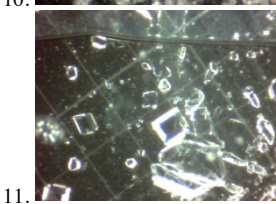
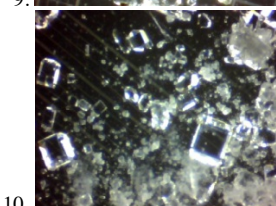
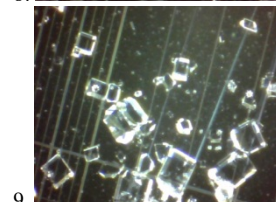
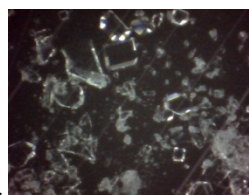
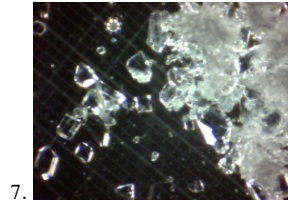
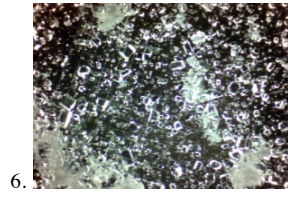
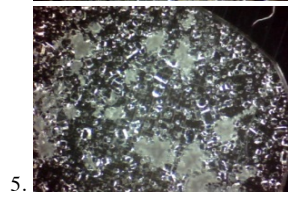
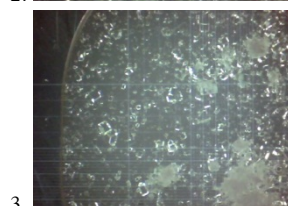
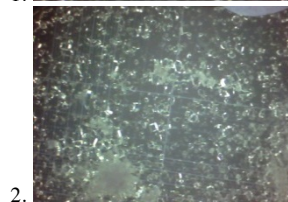
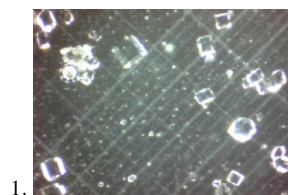
---

En este apéndice se muestran las secuencias fotográficas llevadas a cabo para el conteo de cristales en cada uno de los arreglos experimentales.

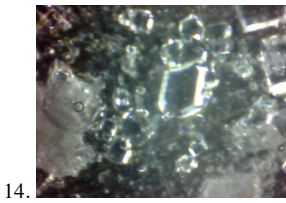
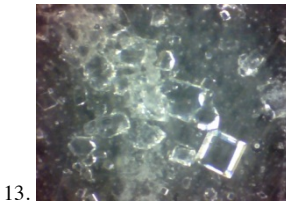
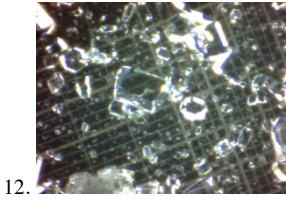
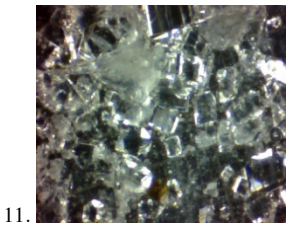
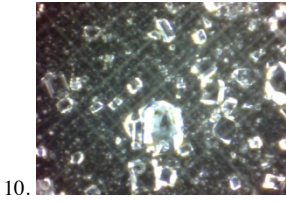
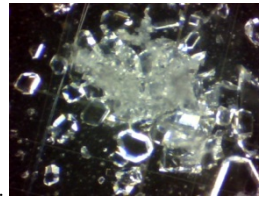
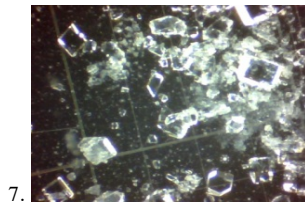
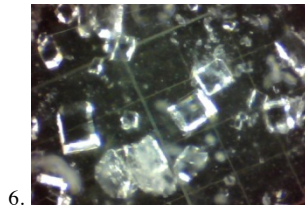
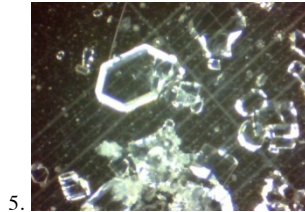
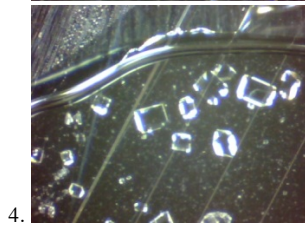
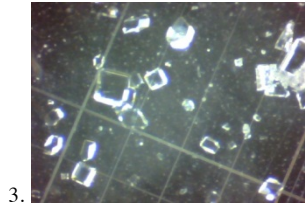
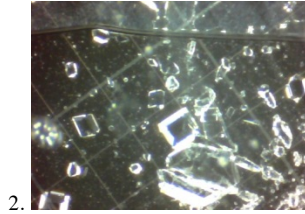
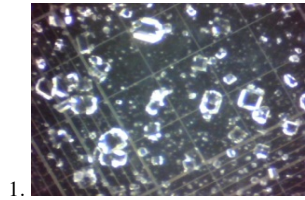
### a. Perfil de enfriamiento escalón con agitación constante



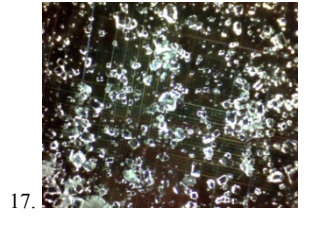
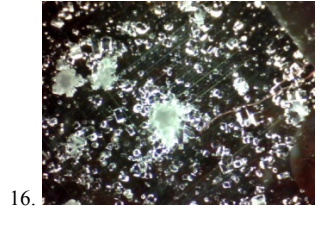
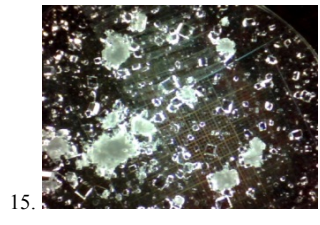
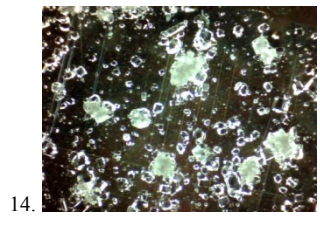
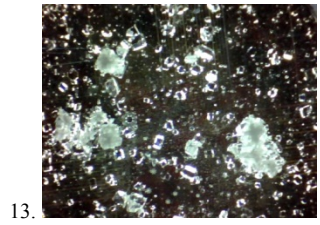
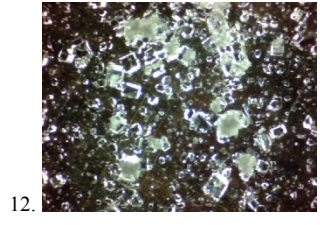
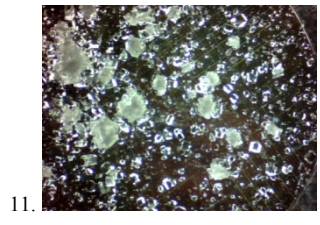
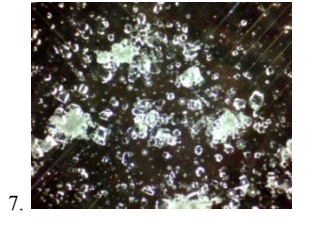
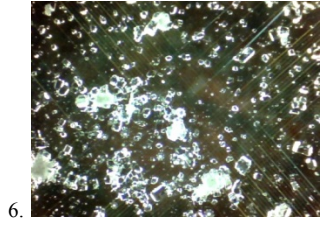
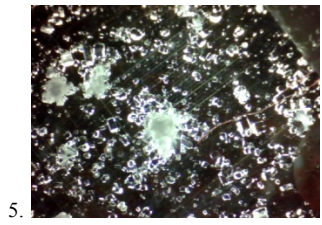
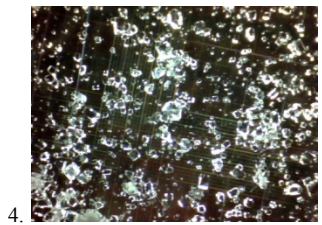
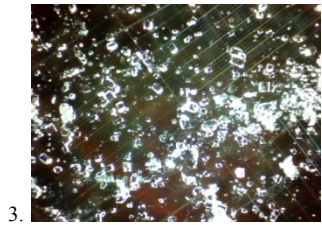
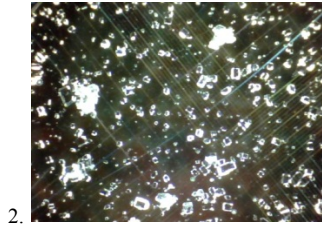
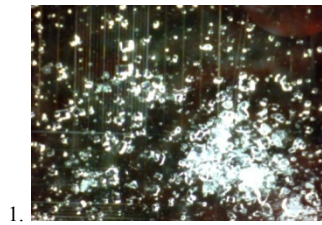
**b. Perfil de enfriamiento rampa con agitación constante**



c. Perfil de enfriamiento escalón con agitación variable

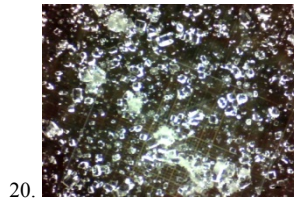
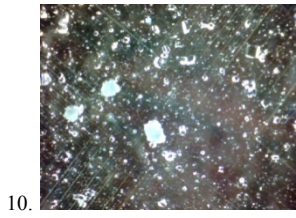
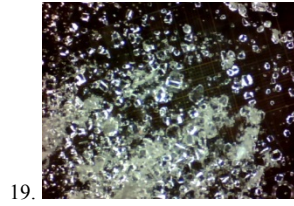
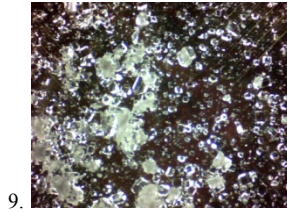
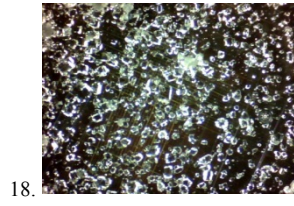
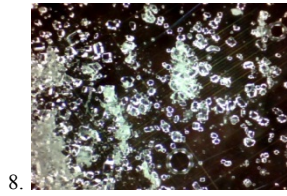


d. Perfil de enfriamiento rampa con agitación variable



Apéndice A

---



```
%Observaciones para lectura de matriz de resultados:
[IO JO ]=size(ObsO);
% renglon IO
% columna JO

for i=1:IO
Var(i) = ObsO(i,1);
Obs(i) = ObsO(i,2);
Temp(i)=ObsO(i,3);
Expi(i)=ObsO(i,4);
RPM(i)=ObsO(i,5);

end

figure (1)
subplot (2,2,1)
line(PVar,PObs, 'LineStyle','-','Color','r','LineWidth',2,...
      'MarkerEdgeColor','r',...
      'MarkerFaceColor','r',...
      'MarkerSize',5)
title('Perfil de Enfriamiento Esc.-Agitación Cte. ');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Ccm (g/ml solución)');
grid on

figure (1)
subplot (2,2,2)
line(PVar2,PObs2, 'LineStyle','-','Color','b','LineWidth',2,...
      'MarkerEdgeColor','b',...
      'MarkerFaceColor','b',...
      'MarkerSize',5)
title('Perfil de Enfriamiento Ramp.-Agitación Cte. ');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Ccm (g/ml solución)');
grid on

figure (1)
subplot (2,2,3);
[AX,H1,H2]=plotyy(PVar3,PObs3,PVar3,PRPM3);
set(get(AX(1), 'Ylabel'), 'String', 'Ccm (g/ml solución)')
set(get(AX(2), 'Ylabel'), 'String', 'N(RPM)')
set(H1, 'LineStyle', '-','Color', 'm', 'LineWidth', 2)
set(H2, 'LineStyle', '--')
title('Perfil de Enfriamiento Esc.-Agitación Var. ');
xlabel('Tiempo (min)');
grid on
```

## Apéndice B

```
figure (1)
subplot (2,2,4);
plotyy(PVar4,PObs4,PVar4,PRPM4);
set(get(AX(1),'Ylabel'),'String','Ccm (g/ml solución)')
set(get(AX(2),'Ylabel'),'String','N(RPM)')
set(H1,'LineStyle','-','Color','g','LineWidth',2)
set(H2,'LineStyle','--')
title('Perfil de Enfriamiento Ramp.-Agitación Var. ');
xlabel('Tiempo (min)');
grid on

%Histogramas de distribución
subplot(2,2,1);
histfit(EXP1,11);
xlabel('Volumen (cm3)');
ylabel('Frecuencia');
title('Enfriamiento escalonado-Agitación Cte','FontSize',10);
h3=findobj(gca,'Type','patch');
set(h3,'FaceColor','b','EdgeColor','w')

subplot(2,2,2);
histfit(EXP2,11);
xlabel('Volumen (cm3)');
ylabel('Frecuencia');
title('Enfriamiento rampa-Agitación Cte','FontSize',10);
h2=findobj(gca,'Type','patch');
set(h2,'FaceColor','g','EdgeColor','w')

subplot(2,2,3);
histfit(EXP3,10);
xlabel('Volumen (cm3)');
ylabel('Frecuencia');
title('Enfriamiento escalonado-Agitación Var','FontSize',10);
h1=findobj(gca,'Type','patch');
set(h1,'FaceColor','m','EdgeColor','w')

subplot(2,2,4);
histfit(EXP4,11);
xlabel('Volumen (cm3)');
ylabel('Frecuencia');
title('Enfriamiento rampa-Agitación Var','FontSize',10);
h=findobj(gca,'Type','patch');
set(h,'FaceColor','c','EdgeColor','w');

%Curvas Ajustadas de Distribución Normal
figure
DistEXP1=EXP1;
DistEXP2=EXP2;
DistEXP3=EXP3;
DistEXP4=EXP4;
pdEXP1=fitdist(DistEXP1,'Normal');
pdEXP2=fitdist(DistEXP2,'Normal');
pdEXP3=fitdist(DistEXP3,'Normal');
pdEXP4=fitdist(DistEXP4,'Normal');
```

## Apéndice B

```
x=-5E-06:1E-06:15E-06;  
pdf_EXP1=pdf(pdEXP1,x);  
pdf_EXP2=pdf(pdEXP2,x);  
pdf_EXP3=pdf(pdEXP3,x);  
pdf_EXP4=pdf(pdEXP4,x);  
line(x,pdf_EXP1,'LineStyle','-','Color','r','LineWidth',3);  
hold on;  
line(x,pdf_EXP2,'LineStyle','-','Color','g','LineWidth',3);  
line(x,pdf_EXP3,'LineStyle','-','Color','k','LineWidth',3);  
line(x,pdf_EXP4,'LineStyle','-','Color','b','LineWidth',3);  
l=legend('Exp1(\mu=4.393E-06,\sigma=3.128E-06)', 'Exp2(\mu=5.135E-  
06,\sigma=4.020E-06)', 'Exp3(\mu=2.767E-06,\sigma=1.391E-  
06)', 'Exp4(\mu=3.529E-06,\sigma=2.442E-06)');  
set(l,'Location','Best');  
title('Análisis de la DTC');  
xlabel('Volumen (cm^3)');  
hold off;  
grid on;
```

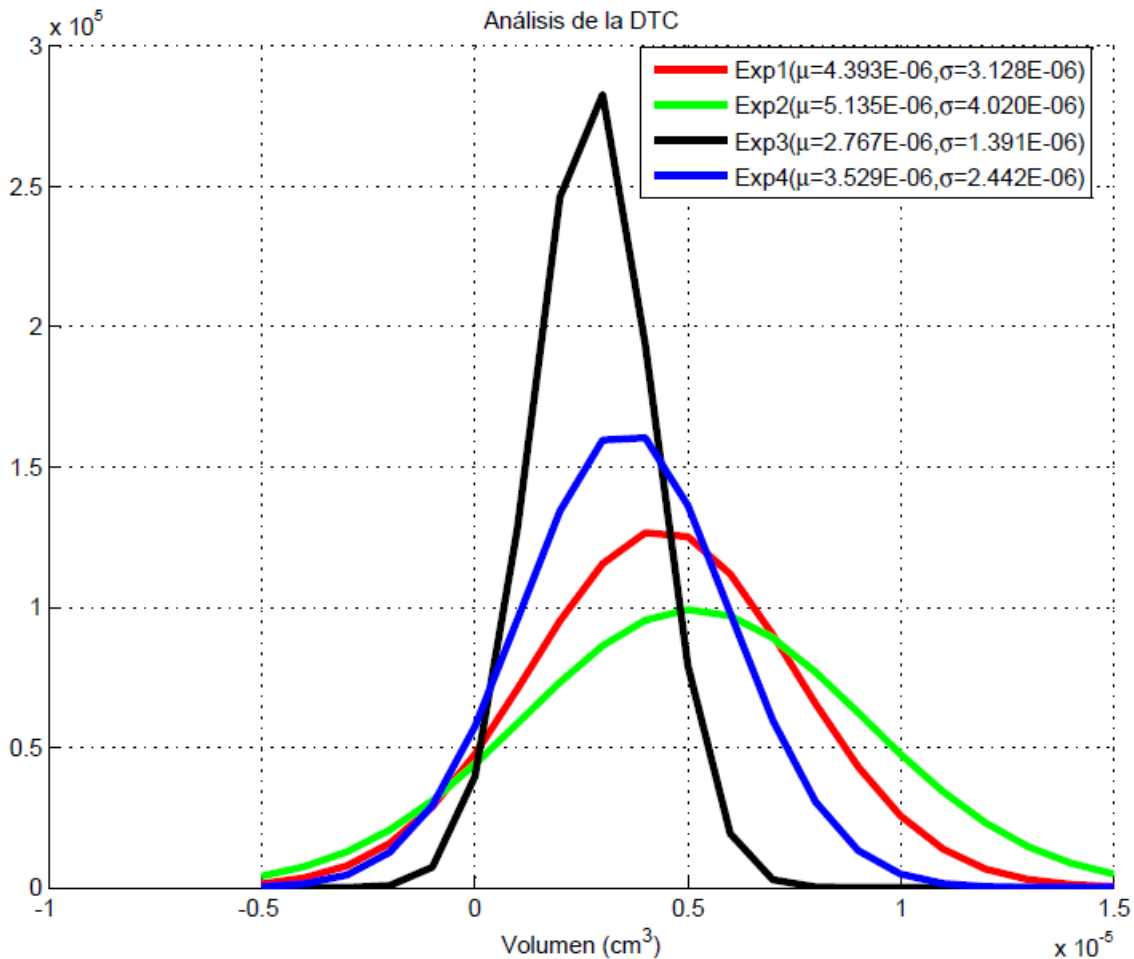


Figura B.1. Curvas de distribución normal ajustadas a los cuatro arreglos experimentales.

Para distribuciones continuas, Matlab calcula, ajusta o genera muestras desde distribuciones con valores reales. Entre las diferentes distribuciones continuas con las que cuenta este *software*, la distribución Kernel, fue la que mejor se ajustó a los datos obtenidos.

La distribución de Kernel es una representación no paramétrica de la función de densidad de probabilidad de una variable aleatoria. Puede utilizarse la distribución Kernel cuando una distribución paramétrica no puede describir correctamente los datos. Esta función se define por una función de suavizado y un valor equivalente al número de intervalos que controlan la suavidad de la curva de densidad resultante.

El estimador de densidad Kernel es la función de densidad de probabilidad estimada de la variable aleatoria y su fórmula está dada por la siguiente ecuación:

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - x_i}{h}\right); -\infty < x < \infty, \quad \text{Ec. C.1}$$

La función de suavizado Kernel, define la forma de la curva utilizada para generar la función de densidad de probabilidad. De forma similar a un histograma, la función de Kernel construye una función para representar la distribución de probabilidad utilizando los datos de la muestra. Pero a diferencia de un histograma, el cual coloca los valores en rangos discretos, la distribución Kernel suma las funciones de cada componente suavizado para cada uno de los valores y producir una curva continua y suavizada.

En esta sección se muestran los resultados finales de los diversos conjuntos de datos al ser ajustados a los dos modelos de estimación estudiados.

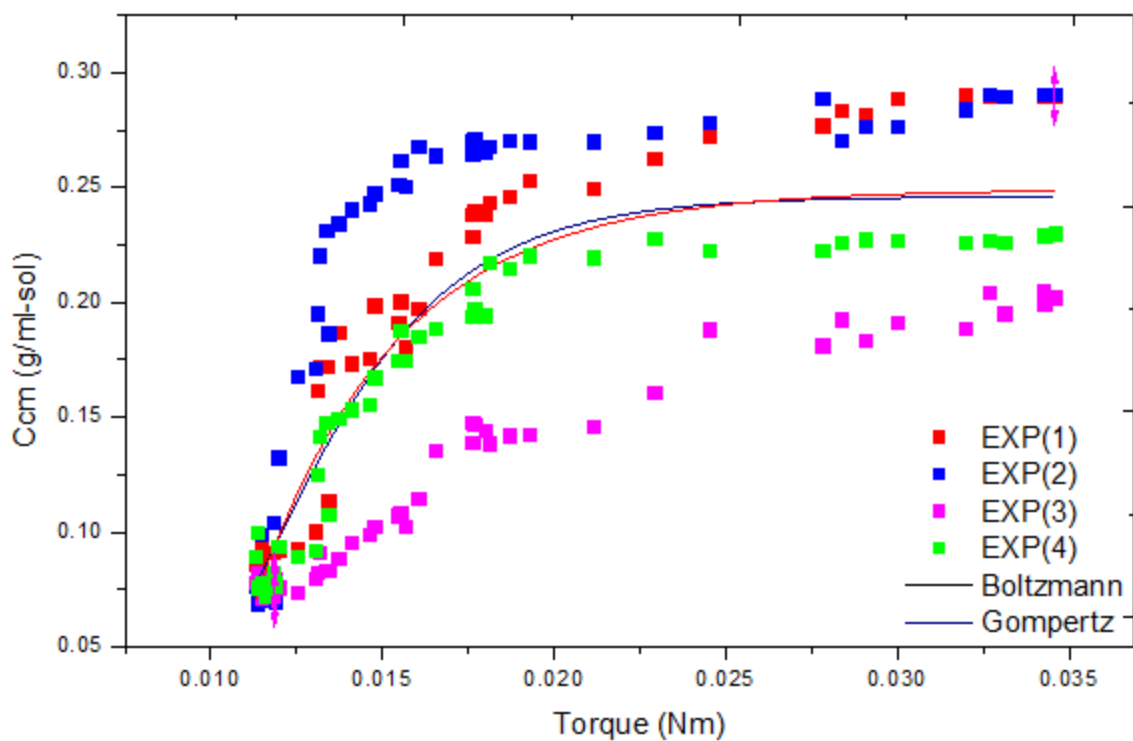
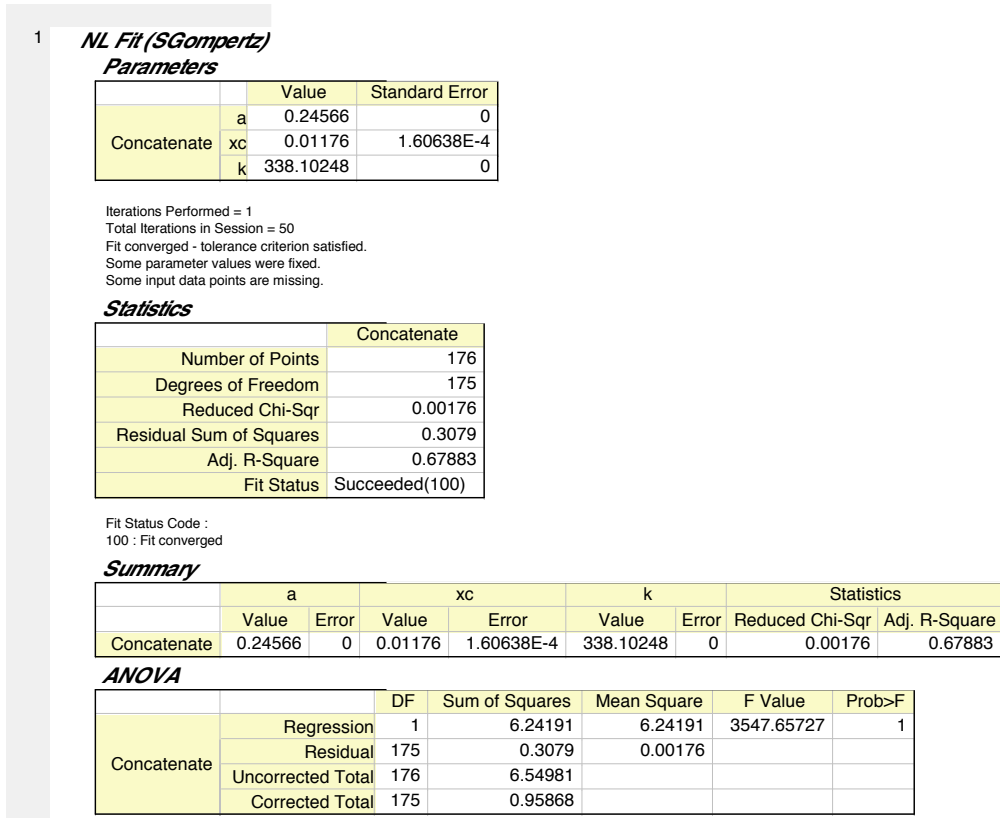
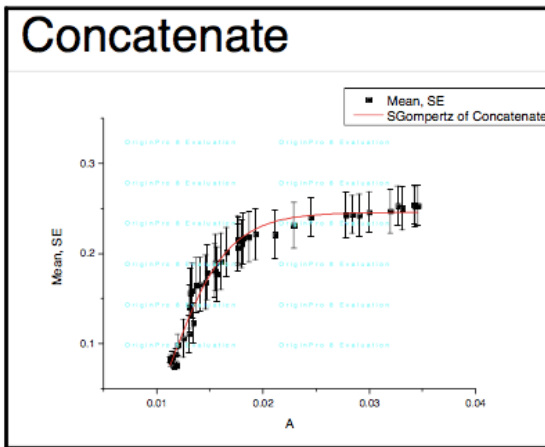


Figura D1. Comparación de los modelos de Gompertz y Boltzmann ajustados a los resultados experimentales.

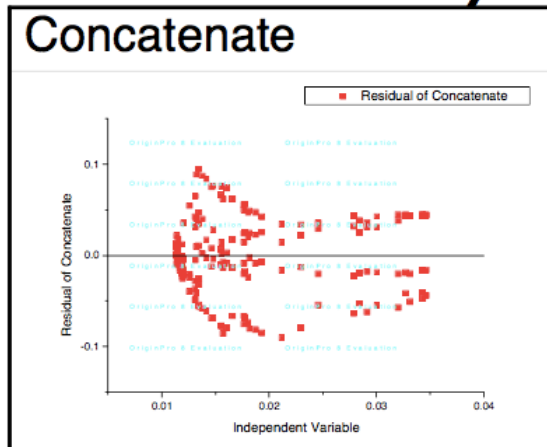
D1. Resultados obtenidos en el ajuste de parámetros del modelo de Gompertz.



**Fitted Curves Plot**



**Residual vs. Independent Plot**



D2. Resultados obtenidos en el ajuste de parámetros del modelo de Boltzmann.

1 **NL Fit (Boltzmann)**

**Statistics**

	Concatenate
Number of Points	176
Degrees of Freedom	175
Reduced Chi-Sqr	0.00175
Residual Sum of Squares	0.30675
Adj. R-Square	0.68003
Fit Status	Succeeded(100)

Fit Status Code :  
100 : Fit converged

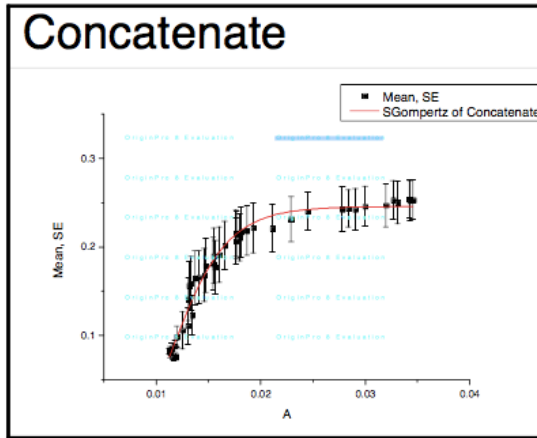
**Summary**

	A1,3		A2,3		A3,3		A4,3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
Concatenate	-31.90517	1.09	0.24868	0	-0.22503	0	0.08504	0	0.00175	0.68003

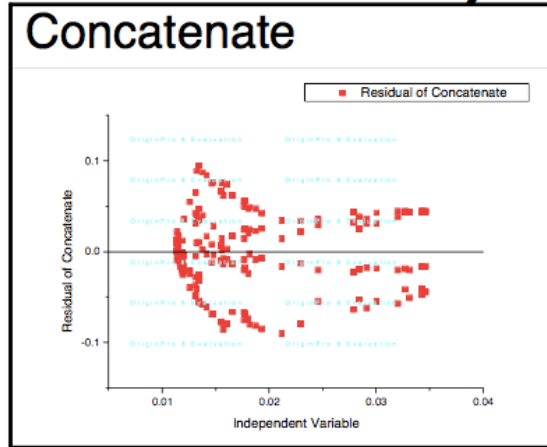
**ANOVA**

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Concatenate	Regression	1	6.24306	6.24306	3561.62342	1
	Residual	175	0.30675	0.00175		
	Uncorrected Total	176	6.54981			
	Corrected Total	175	0.95868			

**Fitted Curves Plot**



**Residual vs. Independent Plot**



## Apéndice E      Regresión múltiple para modelo de viscosidad

Tabla E.1. Resultados obtenidos en el ajuste de parámetros para el modelo de viscosidad mediante regresión múltiple.

<b>Estadísticas de la regresión</b>									
Coefficiente de correlación	0.97519667								
Coefficiente de determinación	0.95100854								
R <sup>2</sup> ajustado	0.93467805								
Error típico	0.23294153								
Observaciones	9								
<b>ANÁLISIS DE VARIANZA</b>									
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>				
Regresión	2	6.3198837	3.15994185	58.2351574	0.00011759				
Residuos	6	0.32557053	0.05426176						
Total	8	6.64545423							
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	
Intercepción	6.39808709	0.35536949	18.0040415	1.8887E-06	5.52852927	7.26764491	5.52852927	7.26764491	
Variable X 1	-0.93370242	0.08653442	-10.7899536	3.7485E-05	-1.14544453	-0.72196031	-1.14544453	-0.72196031	
Variable X 2	0	0	65535	#¡NUM!	0	0	0	0	