



**BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
“DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE
GLOBAL DE TRANSPORTE DE MASA
SÓLIDO-LÍQUIDO PARA LA
CRISTALIZACIÓN POR ENFRIAMIENTO
DE SACAROSA”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciado en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Nayeli López Tirado

Director de Tesis:

Dra. Mayra Ruiz Reyes

Abril 2016



BUAP

“60 Aniversario de la Autonomía Universitaria”

Oficio No. FIQ/AC/156/2016
Asunto: Prórroga de Registro de Reporte Técnico

C. LÓPEZ TIRADO NAYELI
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle de la Prórroga del Registro de Reporte Técnico de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo Título es el siguiente:

“DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES GLOBALES DE TRANSPORTE DE MASA SÓLIDO-LÍQUIDO PARA LA CRISTALIZACIÓN POR ENFRIAMIENTO DE SACAROSA”

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1 --- MARCO TEÓRICO ---
CAPÍTULO 2 --- METODOLOGÍA ---
CAPÍTULO 3 --- RESULTADOS Y DISCUSIÓN ---

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Reporte: Dra. Mayra Ruiz Reyes

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR TRES MESES A PARTIR DEL 03 DE FEBRERO AL 03 DE MAYO DEL 2016.**

A T E N T A M E N T E

“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., 03 de febrero del 2016

[Firma]
M.I.C MA. GPE. TITA MAZQUEZ DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADEMICA



C. c. p. Directora de Reporte: Dra. Mayra Ruiz Reyes
Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.F. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

LIC. Ma. Cristina Laura Gómez Aguirre.
Directora de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Ambiental

Nayeli López Tirado.

Quién presenta como tema de tesis:

**DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSPORTE
DE MASA SÓLIDO-LÍQUIDO PARA LA CRISTALIZACIÓN POR
ENFRIAMIENTO DE SACAROSA.**

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 18 de Abril de 2016

Director de Tesis
Dra. Mayra Ruiz Reyes



ÍNDICE

Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1 Generalidades de la cristalización	2
1.1.1 Cristalización.....	2
1.1.2 Sobresaturación en una solución	4
1.1.3 Tipos de cristalización.....	6
1.2 Etapas del proceso de cristalización.....	7
1.2.1 Nucleación.....	7
1.2.2 Crecimiento	8
1.2.3 Crecimiento dirigido por procesos de transporte.....	10
1.2.4 Crecimiento dirigido por reacción superficial	11
1.3 Tipos de cristalizadores	13
1.4 Agitación.....	16
1.5 Antecedentes	17
1.5.1 Limitaciones de la cristalización en la industria.....	17
1.5.2 Tipo de Agitadores	18
1.5.3 Efecto del mezclado en las etapas de la cristalización	20
1.5.4 Morfología del cristal	21
1.5.5 Difusión y coeficiente global de transporte de masa.....	23
1.6 Planteamiento del problema	25
1.7 Justificación.....	26
1.8 Objetivos	26
1.8.1 Objetivo general	26
1.8.2 Objetivos específicos.....	26
Capítulo 2.....	28
Metodología	28
2.1 Metodología experimental.....	29
2.2 Cinéticas de cristalización en un sistema sin agitación	30
2.3 Determinación de la velocidad de formación de sólidos en un sistema sin agitación.....	31



2.4	Cinéticas de cristalización en un sistema con agitación.....	35
2.5	Velocidad de crecimiento del cristal	43
2.6	Velocidad máxima de formación de sólidos, r_{max}	45
2.6.1	Cálculo de la velocidad máxima de formación de sólidos.	45
Capítulo 3	48
Resultados	48
3.1.	Cinéticas de cristalización en un sistema sin agitación.....	49
3.1.1.	Cálculo de la velocidad de crecimiento del cristal	49
3.2	Cinéticas de cristalización en un sistema con agitación.....	51
3.3	Velocidad máxima de formación de sólidos, r_{max}	54
3.3.1	Cálculo de la velocidad máxima de formación de sólidos.	54
3.4	Cálculo de kla	60
REFERENCIAS	62

ÍNDICE DE TABLAS E IMÁGENES

Tabla 1. 1 Tipos de cristalizadores.	15
Tabla 2.1 Condiciones experimentales.	42
Tabla 3. 1 Análisis microscópico de cristales individuales por difusión	49
Tabla 3. 2 Análisis dimensional del cristal durante su crecimiento.	50
Tabla 3. 3 Datos para el cálculo de la velocidad de crecimiento del cristal	51
Tabla 3. 4 Velocidades máximas de formación de sólidos	60
Tabla 3. 5 $kl \cdot a_s$ para cristalización sin agitación (difusión).....	60
Tabla 3. 6 $kl \cdot a_s$ promedio para cristalización sujeto a agitación (difusión-convección)	61
Tabla 3. 7 Coeficientes globales de transporte de masa en sistema con agitación.....	62
Imagen 1.1 Representación del cambio de estado durante la cristalización.....	3
Imagen 1.2 Zonas de sobresaturación de una solución en función de la temperatura.....	6
Imagen 1.3 Etapas del proceso de cristalización.	7
Imagen 1.4 Perfiles de concentración.....	10
Imagen 1.5 Representación del efecto de la reacción superficial en un cristal.	11
Imagen 1.6 Representación gráfica de la fenomenología en el proceso de cristalización. ..	13
Imagen 1.7 Clasificación de los cristalizadores.	14
Imagen 1.8 Tipos de agitación. (http://www.gunt.de/static/s3432_3.php).....	18
Imagen 1.9 Impulsor de paletas de flujo ascendente	18
Imagen 1.10 Clasificación de un cristal de sacarosa. Faria <i>et al.</i> , (2003).	22
Imagen 1.11 Representación de la difusión unidimensional.	24
Imagen 2.1 Metodología esquematizada	29
Imagen 2.2 Representación de las imágenes insertadas para su análisis individual.	32

Imagen 2.3 Trazado de líneas para delinear el contorno del cristal	32
Imagen 2.4 Triangulación del cuerpo geométrico del cristal	33
Imagen 2.5 Esquema del sistema de cristalización.	1
Imagen 2.6 Metodología esquematizada para el proceso de cristalización en un sistema agitado.	41
Imagen 2.7 Superficie de contacto sólido-líquido para el transporte de masa	44
Imagen 2.8 Nomenclatura para la determinación del tamaño de un cristal.....	45
Imagen 2.9 Cinética experimental de crecimiento de sólidos. . 1) Fase de latencia, 2) Fase de aceleración, 3) Fase exponencial, 4) Fase de retardo, 5) Fase estacionaria y 6) Fase de declinación.....	46
Imagen 2.10 Velocidad máxima de formación de sólidos para el experimento de paso constante de 45°	46
Imagen 3.1 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso constante de 45°.....	52
Imagen 3.2 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso constante de 90°.....	52
Imagen 3.3 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso variable de 0-45°.....	53
Imagen 3.4 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso variable de 0-90°.....	53
Imagen 3.5 Línea de tendencia del experimento a paso constante de 45°	54
Imagen 3.6 Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso constante de 45°.....	55
Imagen 3.7 Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 45°.....	55
Imagen 3.8 Línea de tendencia del experimento a paso constante de 90°	56
Imagen 3.9 Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso constante de 90°.....	56
Imagen 3. 10. Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 90° . .	57
Imagen 3. 11 Línea de tendencia del experimento a paso variable de 0-45°	57



Imagen 3. 12. Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso variable de 0-45°..	58
Imagen 3. 13 Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 0-45°.	58
Imagen 3. 14 Línea de tendencia del experimento a paso variable de 0-90° .	59
Imagen 3. 15 Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso variable de 0-90°	59
Imagen 3. 16 Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 0-90°.	60

NOMENCLATURA

A1, A2, A3, A4, A5 y A6	Áreas correspondientes a la triangulación de la partícula	mm ²
A _b	Área total de la base de la partícula	mm ²
A _p	Área de la partícula	mm ²
a _s	Área superficial de la partícula	mm ²
B	Base	mm
C	Concentración molar	mol/L
C*	Concentración saturada	g/cm ³
C _A	Concentración sobresaturada	g/cm ³
C _p	Concentración de partículas	g/cm ³
C _A *	Concentración de saturación de equilibrio	g/cm ³
C _{ss} *	Concentración de solución saturada en equilibrio con la partícula	g/cm ³
D _{AB}	Difusión molecular	
dC _A	Cambio de concentración de la sustancia A	g/cm ³
dx	Desplazamiento	mm
E	Eficiencia hidráulica del impulsor	
H	Altura	mm
h1, h2, h3, h4, h5 y h6	Alturas correspondientes a la triangulación de la partícula	mm
hT	Altura de la partícula	mm
J _A	Flujo	
K _L	Coefficiente global	
L1, L2, L3, L4, L5 y L6	Bases correspondientes a la triangulación de la partícula	mm
m	Masa de azúcar	g
N _A	Número de Avogadro	
N _p	Número de partículas	
N ³ _Q	Número de la tasa de flujo del impulsor	
P ₀	Número de potencia (energía/tiempo)	
r	Distancia del centro de la partícula	mm
r _{max}	Velocidad máxima de	g/cm ³ .s

	formación de sólidos	
rpm	Revoluciones por minuto	
S_r	Sobresaturación relativa	
t	tiempo	s
V	Volumen de la partícula	mm^3
W	Ancho	mm^2
X	Aumento ocular	
α	Ángulo de inclinación	°
ρ	Concentración masa	g/cm^3
ρ^*	Densidad del azúcar en estado sólido	g/cm^3
Δm	Masa ganada	g
Δt	Intervalos de tiempo	s



Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presentan los antecedentes que describen el proceso de cristalización por enfriamiento en un sistema agitado por lotes, así como la problemática que generan los métodos comunes de agitación, permitiendo a este trabajo de tesis aportar una alternativa.

1.1 Generalidades de la cristalización

El ahorro de energía en el diseño y optimización de procesos ha sido uno de los principales objetivos en la síntesis de procesos industriales. Para reducir el impacto ambiental del sector industrial se han desarrollado programas de ahorro y uso eficiente energía, enfocados principalmente a sectores industriales con demandas mayores a 1,000 kW y factores de carga mayores a un 50%, dentro de los cuales se encuentran los ingenios azucareros y PEMEX (CONUEE,2009).

En el centro del país, la industria azucarera es una de las principales actividades económicas con 57 Ingenios ubicados en 15 estados del país (R. Mazari, 2009). El impacto ambiental ofrecido por los ingenios azucareros reside en el uso de maquinaria obsoleta y equipos de más de 5 a 70 años de servicio. Una de las etapas limitantes en la producción de azúcar es la cristalización, cuya finalidad es producir cristales mediante la concentración por evaporación al vacío (24 inHg) del disolvente, por enfriamiento o por dilución competitiva (adición de un segundo disolvente). Durante esta etapa se consume una gran cantidad de energía.

Para la elección óptima de las condiciones de operación y dimensionamiento se requiere del entendimiento de la fenomenología del proceso. Es por ello que, una de las principales líneas de estudio es la caracterización de los fenómenos que controlan la evolución del proceso de cristalización. La identificación los factores y sus interrelaciones dará pie al desarrollo de herramientas que faciliten la toma de decisiones en la operación, diseño y control de equipos que permita la optimización en el uso de materia prima y energía, sin sacrificar la calidad del producto. En este trabajo de tesis se presenta el estudio realizado para la caracterización del proceso de cristalización de azúcar por enfriamiento en sistemas agitados y sin agitación.

1.1.1 Cristalización

La cristalización es una de las primeras operaciones de la Ingeniería Química utilizada comercialmente, ya que en la antigua China se producía sal de cocina mediante este

proceso. La cristalización representa un proceso vital en muchas ramas de la industria de nuestros tiempos como la azucarera, química, farmacéutica, biotecnología, electrónica, etc.

De acuerdo a Geankoplis (1998), la cristalización es un proceso de separación sólido – líquido en el que hay una transferencia de masa de un soluto desde una solución en fase líquida a una fase cristalina sólida pura, durante este proceso se forman partículas sólidas a partir de una fase homogénea.

La cristalización es el cambio de fase en donde se pasa de un estado de desequilibrio (desde disolución, estado fundido, etc.) al estado de equilibrio, en este proceso el sistema incrementa el orden; ya que pasa de un sistema relativamente desordenado (disolución) a un sistema mucho más ordenado (el cristal), como se representa en la Imagen 1. Por tanto, de acuerdo con las leyes de la termodinámica, para que el proceso sea espontáneo, debe producirse un descenso de energía que compense el incremento de orden, ya que en la naturaleza todo sistema tiende a un mínimo de energía y a un máximo de desorden Grases (2000).

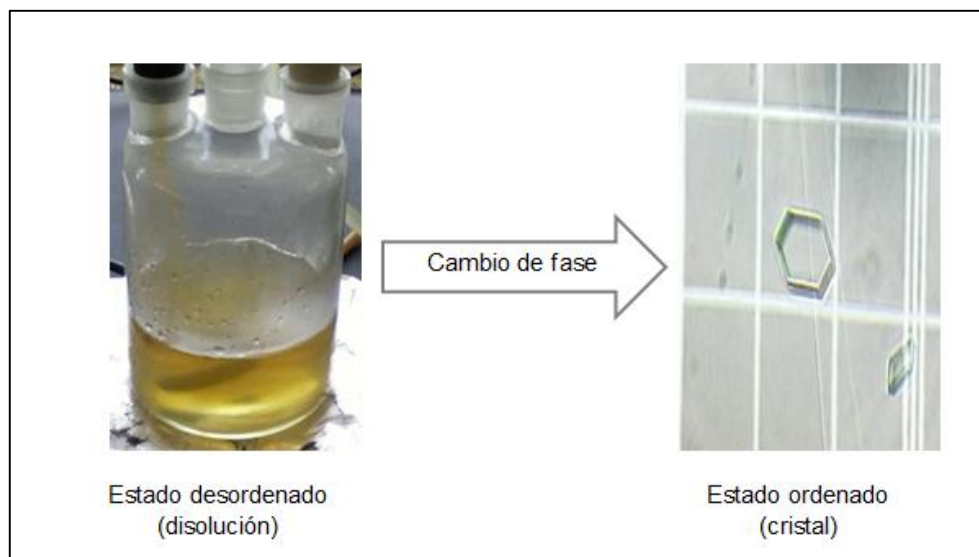


Imagen 1.1 Representación del cambio de estado durante la cristalización.

En la cristalización por enfriamiento, la solución se concentra y casi siempre se enfría hasta que la concentración del soluto es superior a su solubilidad a dicha temperatura, en

este momento se dice que la solución está sobresaturada. Cuando se alcanza un estado de sobresaturación el soluto sale de la solución formando cristales de alta pureza Geankoplis (1998).

1.1.2 Sobresaturación en una solución

La cristalización no puede ocurrir sin una sobresaturación Geankoplis (1998), una de las principales funciones de cualquier cristizador es la de causar la formación de una solución sobresaturada.

En el presente trabajo de tesis la cristalización fue operada por lotes, a continuación se describen tres métodos para la generación de sobresaturación para esta condición de operación.

- En cristalizadores por enfriamiento, la sobresaturación es generada por la reducción de la solubilidad con la temperatura; el volumen del sistema se vuelve aproximadamente constante.
- En cristalizadores por evaporación, la sobresaturación es producida por la disminución del solvente con la subsecuente reducción del volumen con el tiempo; la solubilidad del soluto permanece casi constante, si la operación se asume isotérmica.
- En cristalizadores por dilución, la sobresaturación es generada por la adición de un diluyente que reduce la solubilidad del soluto y el volumen del sistema se incrementa consecuentemente con el tiempo.

La selección de modo de operación influye en la evolución de la cristalización, de acuerdo a Bolaños (2000), en la operación por lotes, un simple método de operación consiste en enfriar la solución a una velocidad constante de enfriamiento, sin embargo, esto no es óptimo de acuerdo al principio de enfriamiento de una superficie con o sin siembras de cristales.

Por otro lado, el número de colisiones entre unidades constructivas (átomos, iones, moléculas) en la fase fluida o en la interfase de la fase cristalina depende del número de unidades por unidad de volumen en la fase líquida:

$$\frac{\text{Número de unidades}}{\text{volumen de la fase fluida}} = \frac{nN_A}{V} = CN_A \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde C (mol/L o Kmol/m³) es la concentración molar y N_A es el número de Avogadro. Por razones prácticas, la concentración masa ρ es frecuentemente utilizada:

$$\rho = C\bar{M} \left[\frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3} * \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} [=] \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} [=] \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \right] \quad \text{Ec. 1.2}$$

Una fase fluida saturada que tiene concentración C* o ρ* está en equilibrio termodinámico con una fase sólida a una temperatura pertinente. Si la solución es líquida, la concentración depende fuertemente de la temperatura y sólo ligeramente de la presión. Si una fase fluida tiene más unidades que C*N_A se dice que está sobresaturada o supersaturada. El proceso de cristalización puede tomar lugar solamente en fases sobresaturadas y la velocidad de cristalización es frecuentemente determinada por el grado de sobresaturación. La sobresaturación es expresada como una diferencia de concentración:

$$\Delta C = C - C^* \quad \text{Ec. 1.3}$$

$$\Delta \rho = \rho - \rho^* \quad \text{Ec. 1.4}$$

O como la sobresaturación relativa:

$$S_r = \frac{C - C^*}{C^*} \quad \text{Ec. 1.5}$$

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = \frac{\Delta \rho}{\rho^*} \quad \text{Ec. 1.6}$$

En el caso de que la concentración de soluto en la solución sea menor que la concentración de saturación y que existan cristales de sacarosa en el seno de la solución, se producirá el fenómeno inverso a la cristalización, la disolución.

La sobresaturación será la fuerza impulsora para que la nucleación y el crecimiento tengan lugar, esta varía dependiendo de las diferentes zonas que pueden ocurrir durante el

enfriamiento de una solución, permitiendo que la nucleación y el crecimiento existan simultáneamente y compitan por el soluto disponible. En la Imagen 1.2, se muestran algunos tipos de procesos de nucleación y las diferentes zonas de sobresaturación.

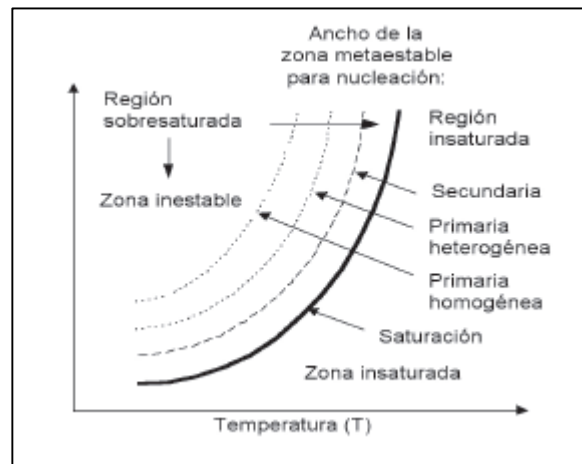


Imagen 1.2 Zonas de sobresaturación de una solución en función de la temperatura.

La zona inestable corresponde a la zona donde ocurre la nucleación espontánea homogénea o heterogénea de una fase sólida. La zona metaestable corresponde a la zona en la cual la nucleación homogénea y heterogénea no ocurrirá inmediatamente pero sí el crecimiento de cristales de sacarosa y la zona insaturada corresponde a la región en donde no hay formación ni crecimiento de cristales. La concentración de saturación de la sacarosa en un solvente es obtenida experimentalmente por la determinación de la máxima cantidad que es soluble. La solubilidad es una propiedad que frecuentemente se incrementa con la temperatura, pero existen otros sistemas donde la concentración de saturación permanece casi constante o decrece, cuando se incrementa la temperatura.

1.1.3 Tipos de cristalización

La cristalización se puede dividir en muchos subgrupos, tales como preparación de cristales individuales (monocristales), cristalización en masa, producción de capas delgadas, cristalización de azúcares, solidificación de metales, biomineralización, etc. Sin embargo todos ellos están gobernados por los mismos principios y procesos (nucleación,

crecimiento cristalino, cambios secundarios); que son básicamente idénticos Bolaños (2000).

1.2 Etapas del proceso de cristalización

La cristalización se desarrolla en dos etapas básicas que describen la formación de núcleos (nucleación) y crecimiento de los cristales (crecimiento), como se sintetiza en la Imagen 1.3.

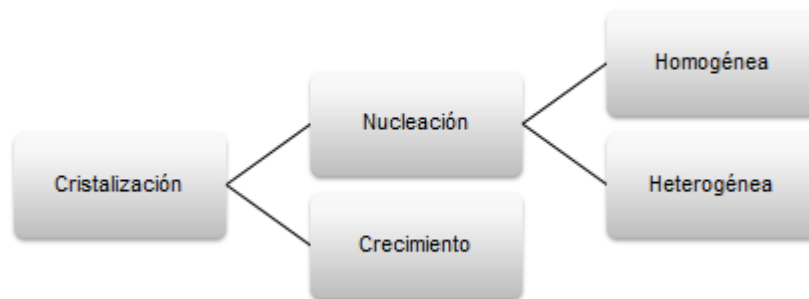


Imagen 1.3 Etapas del proceso de cristalización.

1.2.1 Nucleación

La nucleación es la formación de agrupamientos de átomos, moléculas o iones constituyentes de la nueva fase en pequeñas zonas separadas en el interior de la antigua fase. Estos agrupamientos son conocidos como clusters o embriones, posteriormente los agrupamientos formados crecen y aumentan su volumen, mientras que otros se desmoronan Grases (2000).

La nucleación se puede presentar como nucleación primaria o como nucleación secundaria. La nucleación primaria es la generación espontánea de un sólido, este sólido puede estar formado por la misma especie que el cristal a desarrollar recibiendo el nombre de homogénea; por lo contrario, si se adiciona una partícula de composición diferente a la

solución inicial la nucleación primaria será heterogénea. En la nucleación secundaria, la formación de núcleos se da por la fractura de cristales, es decir, fue inducida por cristales presentes en el medio.

La nucleación en un sistema de una determinada sobresaturación ocurre en las siguientes etapas:

1. Al inicio del proceso, la velocidad de formación de los clusters es variable, esto significa que el número de clusters con un tamaño dado varía con el tiempo.
2. Al cabo de cierto tiempo del comienzo del proceso, se alcanza un estado cuasi-estable en la distribución del tamaño de los clusters; esto significa que el número de clusters en cada una de las categorías de tamaño no cambia y que las semillas por encima del tamaño crítico se forman a una velocidad constante y no muy alta; la sobresaturación del sistema no cambia prácticamente durante todo el tiempo que dura esta etapa.
3. Cuando en el sistema se ha formado un número suficiente de semillas por encima del tamaño crítico, se produce un descenso gradual significativo de la sobresaturación, consecuencia del crecimiento de estas semillas, lo que conduce nuevamente a un estado variable.

1.2.2 Crecimiento

Una vez formados los núcleos en el sistema sobresaturado, se pueden unir a ellos otras unidades constructivas, y con ello aumentan su volumen, Grases (2000). Es decir comienza a crecer hasta adquirir una geometría específica a través del tiempo hasta que se convierte en un cristal.

En el crecimiento de los cristales concurren tres procesos cinéticos, que son:

- a) Transporte de materia (de unidades constructivas) desde el volumen de la disolución sobresaturada hacía el cristal por difusión y/o convección.
- b) Incorporación de estas unidades al cristal, proceso llamado reacción superficial.
- c) Evacuación del calor de cristalización desde el cristal hasta el seno de la disolución.

La velocidad con la que se desarrolla el crecimiento del cristal está definido por el mecanismo de transporte extrapartícula, caracterizado predominantemente por la difusión.

Desde el punto de vista cinético, el transporte de materia y la reacción superficial son reacciones consecutivas, Grases (2000). Por este motivo, la velocidad global de crecimiento viene determinada por el proceso cuya velocidad es menor (por el más lento de los dos). Si 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 disolución es menor que la que se podría incorporar al cristal, entonces la velocidad de crecimiento del cristal estará dirigida por los procesos de transporte en la disolución. En caso contrario, cuando el transporte de materia es más rápido que la reacción superficial, la velocidad de crecimiento de los cristales vendrá determinada por la reacción superficial. Si las velocidades de ambas acciones son comparables, es necesario considerar que el proceso de transporte y la reacción superficial a la vez, ya que ambos procesos se combinan en el crecimiento.

El perfil de concentración en los alrededores del cristal en crecimiento, esto es, la distribución de la concentración en la disolución sobresaturada contigua al cristal, depende del proceso que dirige el crecimiento del cristal. En un estado estacionario en el que no hay acumulación de materia en ninguno de los lugares del sistema, la velocidad del transporte de materia y la velocidad de la reacción superficial tienen que ser iguales. Si la velocidad de la reacción superficial es mayor que la velocidad de transporte de materia (el crecimiento está dirigido por los procesos de transporte de masa en disolución, se necesita una gran fuerza motriz para el transporte y una muy pequeña para la reacción superficial para alcanzar igual velocidad en ambos procesos.

La diferencia de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del cristal representa la fuerza motriz del transporte de materia, y la diferencia entre la concentración en la superficie del cristal y la concentración de cristal de equilibrio representa la fuerza motriz de la reacción superficial.

En la siguiente Imagen se presenta esquemáticamente algunos posibles perfiles de concentración.

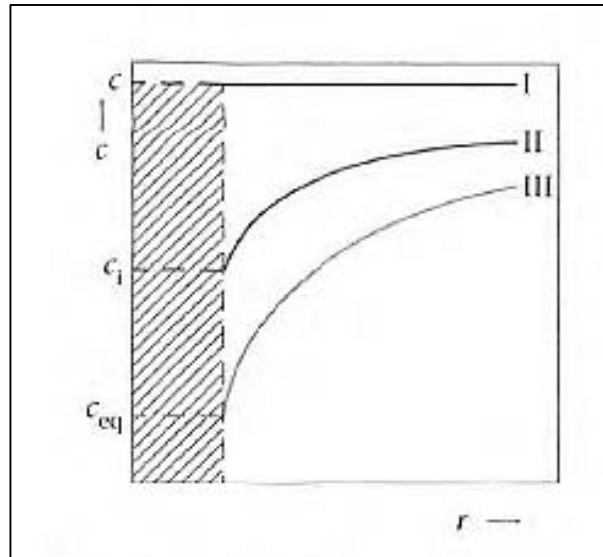


Imagen 1.4 Perfiles de concentración.

En la figura anterior el cero de coordenadas está ubicado en el centro del cristal, y la superficie cristalina que se representa con rayas discontinuas y que está en contacto con la disolución sobresaturada, se encuentra a una distancia r del centro. El cristal está en contacto con un volumen de disolución suficientemente grande, en el que no hay ningún otro cristal. Las curvas I, II y III corresponden a los casos en el que el crecimiento está dirigido por la reacción superficial, por la reacción superficial y por procesos de transporte a la vez, o únicamente por procesos de transporte respectivamente.

1.2.3 Crecimiento dirigido por procesos de transporte

El crecimiento está dirigido por procesos de transporte cuando la velocidad de la reacción superficial es mayor que la velocidad de transporte de materia al cristal. El perfil de concentración alrededor del cristal está representado por la curva III de la Imagen 4, siendo la diferencia $c - c_{eq}$ la fuerza motriz de la difusión.

Si el cristal se mueve con relación a la disolución, por ejemplo como consecuencia de una sedimentación, la dimensión del campo de difusión se deforma, sin que cambie la diferencia de concentraciones. La corriente del líquido lleva disolución nueva a las cercanías de la partícula, y con esto aumenta el gradiente de concentración, con relación a

la velocidad de crecimiento controlado por difusión en una disolución pura en las mismas condiciones. Este fenómeno se denomina transporte de materia por convección.

Será necesario tener en cuenta el efecto térmico de la cristalización sobre el crecimiento cristalino en la cristalización de disoluciones concentradas, en estos casos, es necesario corregir la fuerza motriz de acuerdo con el cambio de temperatura en la interfase cristal-disolución, y corregir el aumento de la velocidad de la reacción superficial.

1.2.4 Crecimiento dirigido por reacción superficial

Reacción superficial se entiende como la acción cuyo resultado es la incorporación de materia al cristal, Imagen 5. El perfil de concentración alrededor del cristal cuyo crecimiento está controlado por reacción superficial, corresponde a la curva I en la Imagen 1.4 y la diferencia de concentraciones representa la fuerza motriz de la reacción superficial.

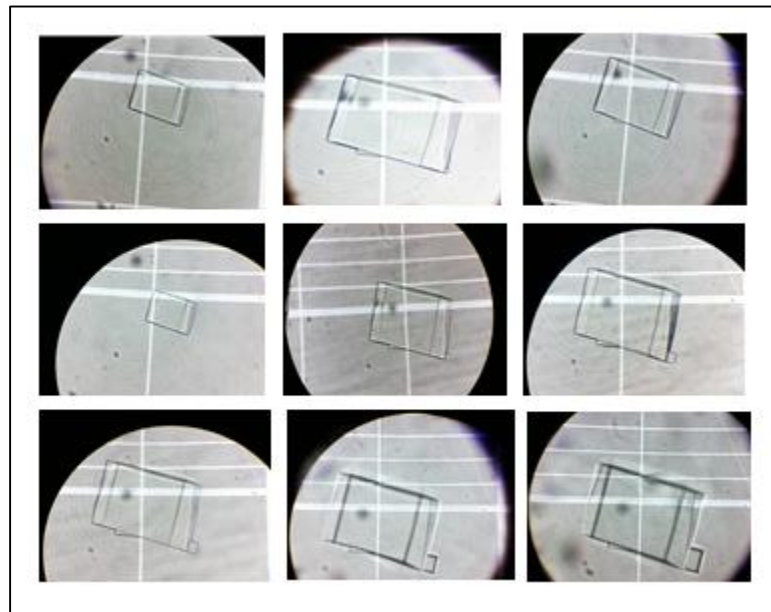


Imagen 1.5 Representación del efecto de la reacción superficial en un cristal.

La incorporación de la unidad constructiva a la red cristalina puede dividirse en varios procesos consecutivos. En una primera fase la unidad constructiva llega a la capa de adsorción en la superficie del cristal, desde el medio circundante (disolución). Esta acción

viene acompañada por una deshidratación parcial de la unidad constructiva. Las unidades constructivas se mueven en la capa de adsorción sobre la superficie del cristal, hasta que alcanzan un lugar desde donde se pueden incorporar al cristal o hasta que dejan nuevamente la capa de adsorción y vuelven de nuevo a la disolución. Si la unidad constructiva consigue un lugar desde donde se puede incorporar al cristal entonces se debe adsorber en ese punto, al mismo tiempo que sufrir una completa desolvatación; sólo después se pueden formar enlaces fuertes, con los que se alcanza la incorporación de la unidad constructiva a la red cristalina

El proceso de cristalización tiene como finalidad obtener un producto que tenga una distribución de tamaño de cristal (DTC) específica, tamaño de grano y pureza definidos, en lugar de un producto aleatorio (Rawlings et al., 1993). La DTC se convierte en uno de los parámetros relevantes en el diseño de equipos para el proceso de cristalización, la cual se espera sea pequeña para asegurar que la mayoría de los cristales tengan el mismo tamaño.

En un cristalizador la DTC depende de la velocidad de nucleación y crecimiento, en donde ambos fenómenos compiten en la transferencia de masa desde la fase líquida (solución) a la fase sólida (cristal).

A su vez, las cinéticas de nucleación y crecimiento dependen fuertemente de la velocidad de enfriamiento, sobresaturación, agitación y magnitud del ancho de la zona metaestable, así como de los mecanismos de transporte extrapartícula, como se representa en la Imagen 1.6.

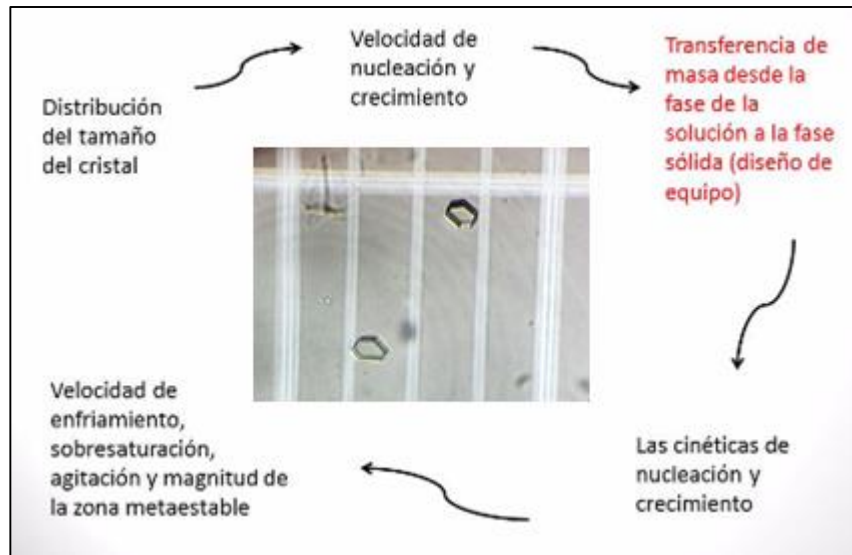


Imagen 1.6 Representación gráfica de la fenomenología en el proceso de cristalización.

1.3 Tipos de cristalizadores

Una de las principales funciones de cualquier cristalizador es la de causar la formación de una solución sobresaturada. Los equipos de cristalización pueden clasificarse en base a la figura siguiente.

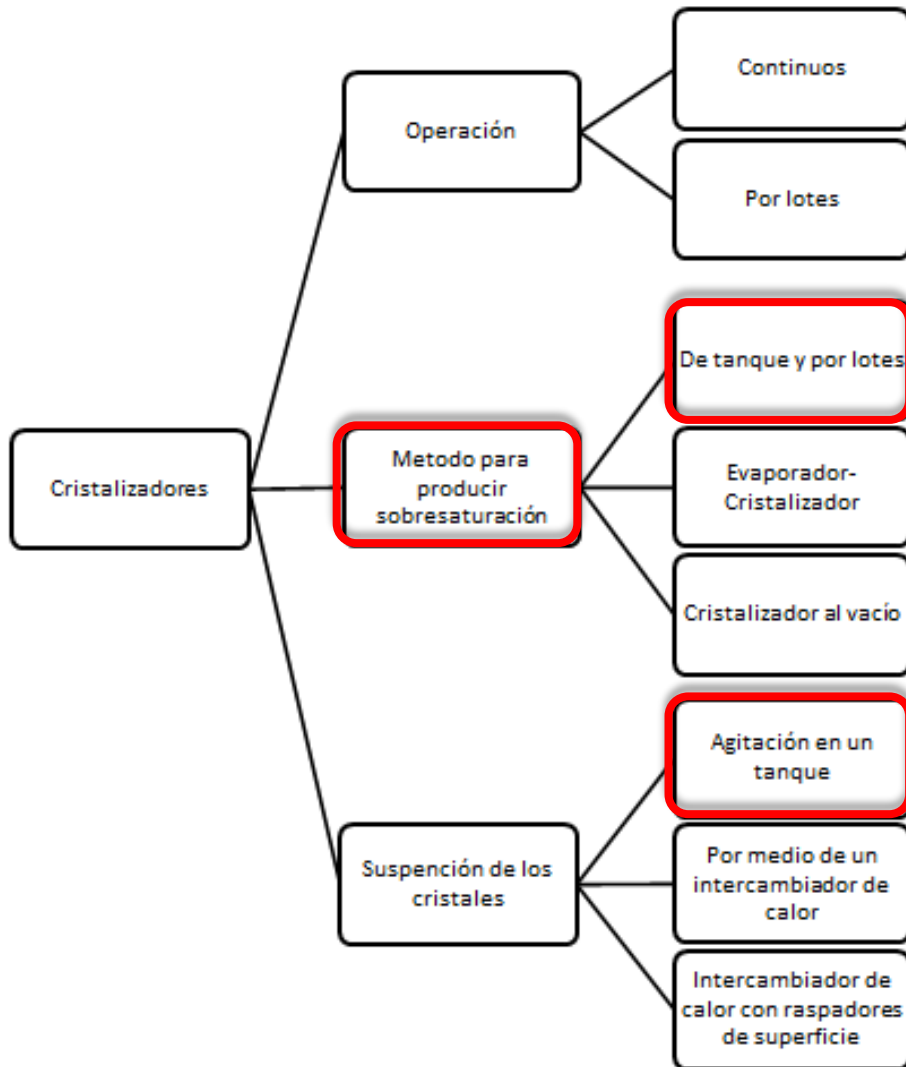


Imagen 1.7 Clasificación de los cristalizadores.

Los cristalizadores se clasifican en cuanto a su operación en continuos y por lotes: la operación por lotes se utiliza en aplicaciones especiales mientras que la operación continua es más usual.

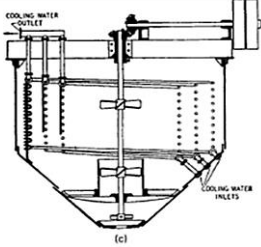
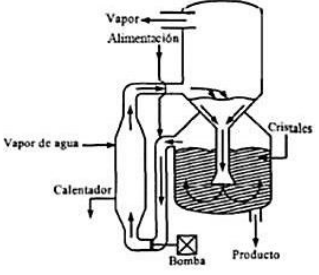
En base al método empleado para producir sobresaturación se subdividen 3 categorías:

1. Cristalizadores de tanque y por lotes: la sobresaturación se da por enfriamiento con una evaporación despreciable.
2. Cristalizadores-Evaporadores

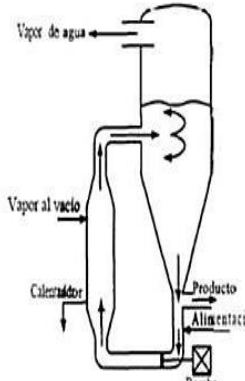
Las propiedades del producto cristalino, tales como la distribución del tamaño del cristal (DTC), tamaño medio de cristal, su pureza y su forma, son fuertemente influenciados por la geometría y tipo de cristalizador, las condiciones de operación y las propiedades de las fases líquido y sólidos.

A nivel industrial se distinguen tres tipos de cristalizadores, las cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. 1 Tipos de cristalizadores.

Nombre del equipo	Fundamento de operación	Aplicaciones	Esquema
Cristalizadores de tanque	La sobresaturación se produce por enfriamiento sin evaporación apreciable.	Se emplea cuando la solubilidad varía mucho con la temperatura.	
Cristalizadores – evaporadores	La sobresaturación se produce por evaporación sin enfriamiento apreciable.	Son útiles cuando la solubilidad no varía con la temperatura.	

Continúa Tabla 1.1

Cristalizadores de vacío	Se combina la evaporación y el enfriamiento adiabático.	Se utilizan cuando se requiere operar con rapidez, como en los cristalizadores – evaporadores, pero a bajas temperaturas.	
--------------------------	---	---	---

En el presente trabajo de tesis la cristalización por enfriamiento fue llevada a cabo en un sistema tipo tanque agitado, asegurando con ello que el calor se transmitiera de una manera constante y uniforme en la solución.

1.4 Agitación

Actualmente la cristalización es considerada como una ciencia y un arte, esto es debido a la transición de fases líquido-sólido que la cristalización supone, este tipo de transición aún no se conoce totalmente, ya que la fisicoquímica la describe insuficientemente.

En la industria, la cristalización se desarrolla comúnmente en sistemas tipo tanque agitado, sin embargo es bien conocido que el mezclado puede desarrollar efectos no deseados en las características del producto (A.S. Myerson, 1993; E.L. Paul, *et al.*, 2004), por lo que establecer adecuadamente las condiciones de operación que permita alcanzar las propiedades deseadas ha sido uno de los principales objetivos de los estudios realizados.

Diversos autores, (Velázquez, *et al.*, 2009; Quintana, *et al.*, 2008; Quintana, *et al.*, 2004) han señalado que la agitación es una de condiciones limitantes del proceso de cristalización. La agitación forma parte del diseño eficiente de los cristalizadores, ya que influye considerablemente en el comportamiento hidrodinámico del sistema, favoreciendo o limitando la evolución adecuada del cristal (Kacunic, *et al.*, 2013). Irregularidades como la

formación de aglomerados o tamaño de cristales muy pequeños disminuye el rendimiento del proceso y la calidad del producto, por lo que actualmente se busca reducir dichos efectos. Se sabe que la agitación tiene un impacto significativo en la aglomeración de cristales (Wang *et al.*, 2012), por lo que una práctica convencional para reducir el grado de aglomeración es aumentar la velocidad de agitación del fluido, sin embargo en la cristalización esta acción presenta dos efectos opuestos: (1) por un lado, el aumento del régimen de mezclado permitiendo una mayor distribución de las fase presentes en el sistema; (2) por otro lado, el aumento de las colisiones de partículas ocasionando la ruptura de las partículas de mayor tamaño afectando el crecimiento natural de los cristales, favoreciendo la formación de partículas de tamaño pequeño (Nienow, A.W., 1985), lo cual puede generar pérdidas de material en forma de polvo.

1.5 Antecedentes

1.5.1 Limitaciones de la cristalización en la industria

Ulrich y Frohberg (2013), realizaron una revisión sobre los avances y desafíos que se presentan en el campo de la cristalización industrial en el cual establecen que las áreas de mayor interés en las líneas de investigación son: la predicción de los diagramas de fase durante el proceso de cristalización (nucleación y crecimiento), la predicción de los efectos de impurezas y aditivos, el diseño de sistemas de agitación o mezclado que permitan mejorar la dinámica del fluido, así como, el control de procesos con herramientas de tecnologías analíticas. Las propiedades del solvato, la estabilización de las fases inestables y el diseño del producto son también líneas de interés en el desarrollo de investigación de estos procesos.

Por lo que aunque la cristalización ha sido ampliamente estudiada, aun no se ha logrado la caracterización detallada de proceso y el desarrollo de nueva tecnología. El potencial de la industria de la cristalización, en diversas áreas se perfila y se discute con referencia particular a la calidad del producto, el diseño y el control del proceso de cristalización. Sobre esta base, posibles direcciones futuras para la investigación y

desarrollo han resaltado la importancia de la cristalización como una técnica excepcional para la separación, purificación y para el diseño de productos.

1.5.2 Tipo de Agitadores

A partir de los diferentes diseños que puede presentarse en el impulsor, la elección de éste es de acuerdo al tipo de flujo que asegura la adecuada distribución de la mezcla en el tanque. De forma general se distinguen dos tipos de flujos: radial y axial, como se presenta en la imagen 1.8.

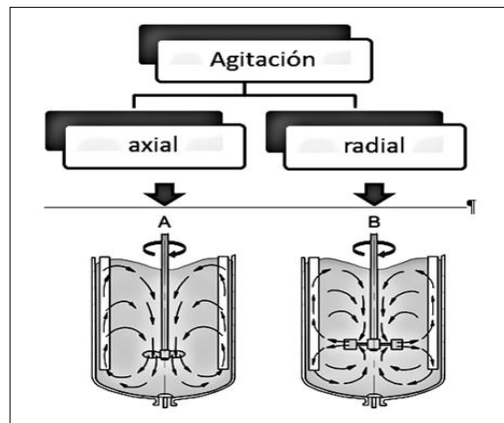


Imagen 1.8 Tipos de agitación. (http://www.gunt.de/static/s3432_3.php).

Kuzmanić y Ljubičić (2001), realizaron un estudio para evaluar el comportamiento de suspensión de partículas en el agua empleando un impulsor tipo turbina con paletas inclinadas de bombeo ascendente (PTU), Imagen 1.9.

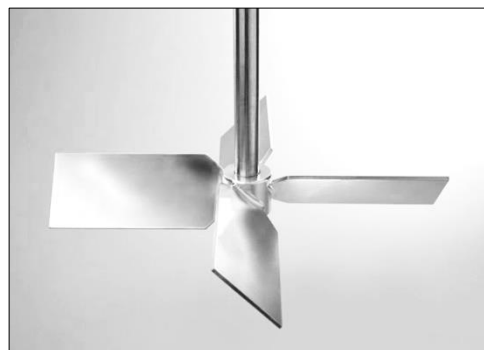


Imagen 1.9 Impulsor de paletas de flujo ascendente

Así mismo Kuzmanić y Ljubičić (2001), determinaron el impacto de la velocidad del impulsor y consumo de energía sobre la concentración partículas de polietileno completamente suspendidos durante el tiempo de mezclado, empleando una velocidad de 50 rpm. El efecto del diámetro del impulsor y el aclaramiento (arrastre de partículas sedimentadas) de la parte inferior, así como el ángulo de la paleta del impulsor son limitantes en las características hidrodinámicas y geometría del sistema. Los resultados obtenidos señalan que el PTU puede ser una opción viable si el proceso de mezclado requiere alcanzar el estado estable en la suspensión completa de sólidos y su mantenimiento por más tiempo, debido a la capacidad para desplazar los sólidos que tienden a sedimentar. Sin embargo, la limitación de este estudio se presenta ante el hecho de que las propiedades de la mezcla se mantuvieron constantes durante las pruebas experimentales, condición poco viable en los procesos reales como: fermentación, cristalización o sistemas de reacción heterogéneas con aplicación industrial.

Brož *et al.*, (2004), realizaron un estudio de la capacidad de bombeo de los impulsores de paletas inclinadas empleando impulsores con diferentes número de paletas (dos, tres, cuatro, cinco y seis paletas en impulsores de paletas inclinadas con ángulos de paso de $\alpha=35^\circ$ y 45°) coaxialmente ubicadas en un recipiente cilíndrico, con un tubo de succión con un fondo cóncavo estándar.

Las dependencias entre el tipo de flujo y la potencia del impulsor dieron como resultado que, para todos los impulsores de paletas inclinadas con $\alpha = 45^\circ$, presenta un mayor valor en el Número de Potencia en comparación con los impulsores de paletas inclinadas con ángulo de paso de $\alpha = 35^\circ$, mientras que el Número de Flujo cuando $\alpha = 35^\circ$, es mayor en comparación con $\alpha = 45^\circ$. Por lo que la inclinación de la paleta debe elegirse en función del consumo máximo permitido bajo condiciones de diseño y la calidad del mezclado deseado. Por otra parte Brož *et al.*, (2004) reporta que la eficiencia de mezclado de los impulsores de cuchillas inclinadas, ecuación 1.7, no depende del número de cuchillas del impulsor pero si del número de Reynolds (propiedades viscosas de la mezcla) y de la inclinación de la paleta (paso del impulsor), favoreciendo el transporte de masa por la convección forzada.

$$E = \frac{N_{Qp}^3}{P_0} \quad \text{Ec. 1.7}$$

En donde:

E=Eficiencia hidráulica del impulsor

N_{Qp}^3 =Número de la tasa de flujo del impulsor

P_0 = Número de potencia (energía/tiempo)

Los estudios anteriores reflejan el efecto que tiene las propiedades de la mezcla (cálculo del Reynolds) en el diseño del agitador y por consiguiente en la eficiencia del mezclado, por lo que hace evidente las desventajas que presentan los agitadores convencionales ante los procesos de mezclado cuyas mezclas presentan cambios en sus propiedades fisicoquímicas.

1.5.3 Efecto del mezclado en las etapas de la cristalización

Akrap *et al.*, (2010), realizaron estudios para determinar las condiciones de operación adecuados para la cristalización borax decahidratado, por enfriamiento en operación por lotes. En los estudios evaluaron el efecto de la velocidad del impulsor sobre el ancho de la zona metaestable, nivel de sobresaturación, crecimiento cristalino y la distribución del tamaño de cristal. El mecanismo de agitación empleado consiste en una turbina con cuatro paletas rectas (4-SBT), el enfriamiento se desarrolló a velocidad constante, el ancho de la zona metaestable se determinó visualmente mediante un microscopio óptico; los cambios de concentración (sólido disuelto) durante el proceso, fueron supervisados en línea usando el electrodo selectivo de iones; la distribución del tamaño del cristal mediante análisis óptico del microscopio. Encontrando que para un cristalizador tipo tanque agitado en operación por lotes la distribución del tamaño del cristal y la zona metaestable, están significativamente influenciados por el régimen hidrodinámico del sistema determinado por

el impulsor usado y su velocidad de giro y no tanto por el número de paletas que presente el impulsor.

Grady *et al.*, (2007), estudiaron el sistema ácido benzóico-etanol-agua, para evaluar los efectos de la posición de adición del anti-disolvente, la ubicación y la velocidad de agitación sobre el ancho de la zona metaestable. En este estudio el agua que actúa como anti-disolvente, empleando para la medición de la nucleación el método de reflectancia con haz enfocado (FBRM). Los cambios observados en la zona metaestable ante el aumento de la velocidad de adición de un anti-disolvente, muestran un efecto más pronunciado cuando se añadió el anti-disolvente cerca del impulsor. En este lugar, un aumento en la intensidad de la agitación resultó en una zona metaestable más estrecha para todas las velocidades de adición. Para una ubicación cerca de la pared del vaso, el impacto de la velocidad de adición y agitación fueron menos pronunciadas sobre la zona metaestable. Grady *et al.*, (2007), establece que la anchura de la zona metaestable está influenciada por las diferencias en la velocidad y ubicación en la adición del anti-disolvente. Esto debido a deficiencias de mezclado. Cerca del impulsor el anti-disolvente es rápidamente incorporado conduciendo a los resultados consistentes, pero, cerca de la pared del vaso, la incorporación se ve obstaculizada por condiciones de mezcla desfavorables que conducen a la nucleación prematura y más variabilidad. Así mismo, Grady *et al.*, (2007), establece que existe una dependencia de la velocidad de nucleación con la agitación, a partir de la anchura de la zona metaestable.

Este estudio evidencia la existencia de microambientes en los sistemas de agitación convencionales, alterando el comportamiento de la zona metaestable.

1.5.4 Morfología del cristal

Con el fin de caracterizar los efectos de las condiciones de operación en procesos de cristalización, se han desarrollado técnicas para clasificar partículas o cristales a partir de la morfología que estas presentan. Faria *et al.*, (2003), emplean técnicas y procedimientos de

análisis de la imagen automatizados combinados con el análisis factorial discriminante (DFA) para la clasificación de cristales de sacarosa aglomerados según su forma. Los cristales son observados por la microscopía óptica. Cada cristal se caracteriza por su propio grado de aglomeración, determinado a partir de la clasificación propuesta en la Imagen 1.10.

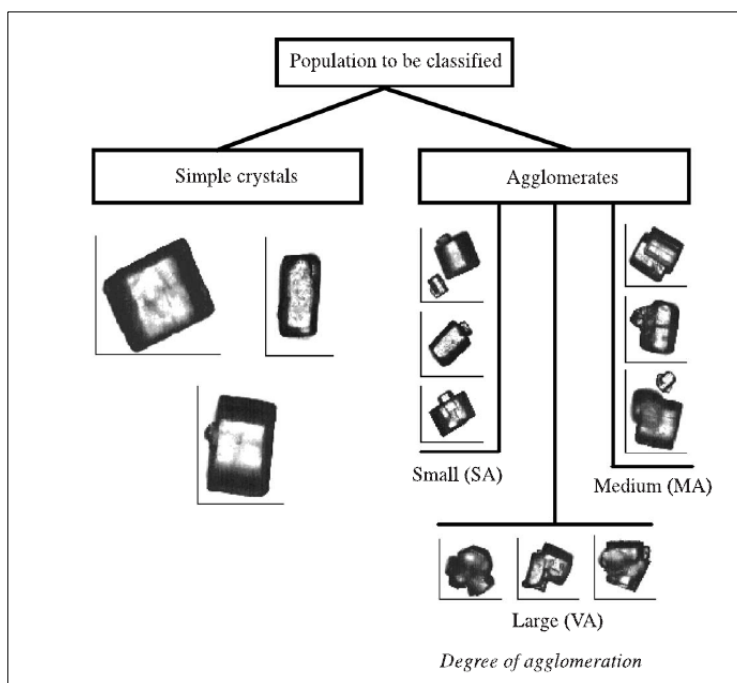


Imagen 1.10 Clasificación de un cristal de sacarosa. Faria *et al.*, (2003).

Dingzheng, Y. (2012), estudio el efecto de la morfología de los cristales en la Reología de la suspensión de los productos, observando el efecto de la temperatura y la velocidad de cizalla (deformación) en la morfología cristalina del aceite de ricino hidrogenado, un estudio de cristalización no isotérmica mostró que la formación de rosetas y fibras de cristales se vio favorecido por una velocidad de enfriamiento lento ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), mientras que la formación de cristales irregulares se vio favorecido por una velocidad de enfriamiento rápido ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Encontrado además, que la nucleación es promovida con el aumento de la velocidad de cizallamiento. El análisis morfológico indica que la formación de fibras se vio favorecido por un cizallamiento suave (e.g., 1 s^{-1}), sin embargo las fibras son susceptibles a fractura o ruptura con el aumento de la velocidad de corte. Por otra parte,

la cinética de cristalización isotérmica de aceite de ricino hidrogenado en emulsiones de agua que exhiben múltiples morfologías cristalinas ha sido estudiada en el intervalo de temperatura de 55 a 70 °C. El tiempo de inducción de nucleación aumenta con el aumento de la temperatura isotérmica bajo las cuales se produjo la cristalización. La viscosimetría de suspensiones diluidas ha demostrado que la magnitud de la viscosidad intrínseca está dominada por la fracción de un tipo de morfología de los cristales, en este caso, cristales en forma de fibra roseta cristal irregular.

Este estudio muestra que la condición térmica lograda en el sistema de cristalización así como el régimen turbulento (el cual depende de la velocidad de agitación y propiedades de la mezcla) logrado tendrá un efecto en la morfología final del cristal. Por lo que para asegurar que la mayoría de los cristales tengan la misma morfología se debe de asegurar que no existan gradientes térmicos ni másicos con respecto a la posición, dentro del cristizador.

1.5.5 Difusión y coeficiente global de transporte de masa

En el proceso de cristalización, el crecimiento de la partícula está controlado por los mecanismos de transporte de masa que se desarrollan por el contacto continuo entre una fase líquida y una fase sólida.

Dentro de los principales fenómenos que controlan la transferencia de masa entre dos puntos se encuentra la difusión, que es el proceso por el cual los gradientes de concentración en una solución disminuyen en forma espontánea hasta que se establece una distribución uniforme y homogénea, Imagen 11.

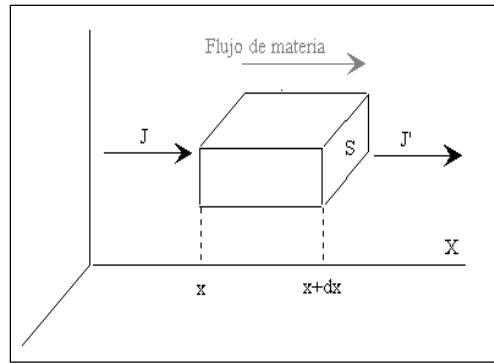


Imagen 1.11 Representación de la difusión unidimensional.

Es decir, el movimiento que tiene una sustancia A, a través de una mezcla de A y B, respecto al gradiente de concentración de A. Dicho movimiento (flujo) puede expresarse mediante la Ley de Fick, Ecuación 1.8.

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \quad \text{Ec. 1.8}$$

En donde D_{AB} representa el coeficiente de difusión de la sustancia A en B. Dicho coeficiente depende tanto de las características del componente que se difunde como de las del medio en que se produce la difusión: condiciones de presión, temperatura y concentración del mismo.

Cuando la transferencia de masa se desarrolla en un sistema heterogéneo existe otro factor que influye en el desplazamiento de materia, al cual se le conoce como capa límite. La capa límite es la película de la fase fluida y continua (líquido o gas) que rodea la fase discreta (sólido).

El espesor de la capa límite se puede manipular mediante la turbulencia o agitación que se desarrolla en el sistema. Dentro de la capa límite el transporte de masa es por difusión molecular (D_{AB}) y fuera de la capa límite el desplazamiento de masa se desarrolla principalmente por convección forzada. Cuando se desarrolla agitación en un sistema se considera que el mezclado reduce las resistencias a la transferencia de masa extrapartícula,

disminuyendo el espesor de la capa límite. En este escenario a nivel macroscópico la difusión se conoce como difusión turbulenta, para distinguirla de la difusión molecular en donde no hay desplazamiento por convección o efectos de mezclado.

El coeficiente global de transferencia de masa representa, la cantidad de masa transferida de una fase a la otra, en la unidad de superficie de contacto entre las fases. El coeficiente global representa la relación entre el coeficiente de difusión molecular y el espesor de la capa límite. La ecuación que representa la velocidad del transporte de masa desde la fase líquida a la fase sólida está dada por la Ecuación:

$$\frac{dC_A}{dt} = K_L a_s (C_A - C_A^*) \quad \text{Ec. 1.9}$$

La Ecuación 1.9, permite determinar el tiempo de retención hidráulico de las soluciones a cristalizar en sistemas de operación continua, o el tiempo de residencia en sistemas de operación por lotes.

1.6 Planteamiento del problema

En el diseño, dimensionamiento y operación de equipos empleados para el proceso de cristalización, es necesario el uso de variables y parámetros relacionados con los fenómenos de transporte de materia y energía que se desarrollan en el sistema. Uno de los más importantes es el coeficiente global de transporte de masa; aunque actualmente existen correlaciones generalizadas para su determinación, su aplicación puede introducir errores al no ser obtenidos para sistemas cuyas propiedades fisicoquímicas cambian con respecto a las condiciones térmicas e interacciones sólido-líquido. Es por ello que una de las limitaciones que se tiene actualmente, es la falta de datos y modelos que permitan caracterizar las propiedades de mezclas sujetas a cambios en sus propiedades durante la evolución del proceso de cristalización de sólidos disueltos.

1.7 Justificación

Uno de los objetivos en las líneas de investigación actuales, es conocer las condiciones que minimicen tanto la existencia de microambientes que provoquen la formación de cristales con diferente geometría, así como la reducción del consumo de energía requerido para el mezclado. La disminución del consumo de energía favorecerá la rentabilidad del proceso y contribuirá en la disminución del impacto ambiental.

Es por ello que, la generación de una base de datos experimentales, que permitan la obtención de expresiones matemáticas que describan el comportamiento teórico del sistema no convencionales y los cambios que ocurren en él, permitirá el diseño y operación de forma eficiente.

Por otra parte, el empleo de paso variable en el proceso de agitación durante el desarrollo experimental para la obtención de las cinéticas de cristalización permitirá evaluar nuevas condiciones respecto a los procesos convencionales actualmente empleados.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

1.-Determinar teóricamente a partir de datos reales el coeficiente global de transporte de masa sólido-líquido, para el proceso de cristalización de sacarosa por enfriamiento.

1.8.2 Objetivos específicos

1. Evaluar experimentalmente la cinética de crecimiento de cristales de sacarosa por difusión.
2. Determinar el coeficiente de difusión aparente de sacarosa, mediante ajuste por mínimos cuadrados a partir de los datos experimentales de cinéticas de crecimiento del cristal.



-
3. Obtener experimentalmente cinéticas de cristalización de sacarosa en un cristalizador tipo tanque agitado en operación por lotes.
 4. Calcular el coeficiente global de transporte de masa de sacarosa, mediante ajuste por mínimos cuadrados a partir de los datos experimentales obtenidos en el cristalizador tipo tanque agitado.
 5. Analizar el efecto de la agitación de paso variable sobre el transporte de masa por difusión y convección, durante el crecimiento del cristal.



Capítulo 2

Metodología

La metodología de este trabajo de tesis, está dividida en dos etapas; la primera etapa enfoca a la determinación experimental de cinéticas de cristalización de sacarosa para un sistema sin agitación (crecimiento por difusión) y para un sistema con agitación (crecimiento por convección forzada), en este último se desarrolla la cristalización por lotes mediante enfriamiento en un sistema tipo tanque agitado.

La segunda etapa consiste en el modelado del transporte de masa durante el proceso de cristalización a partir de los datos obtenidos experimentalmente en la primera etapa.

En la Imagen 2.1, se muestra las etapas a desarrollar en este trabajo de tesis indicando los análisis a realizar.

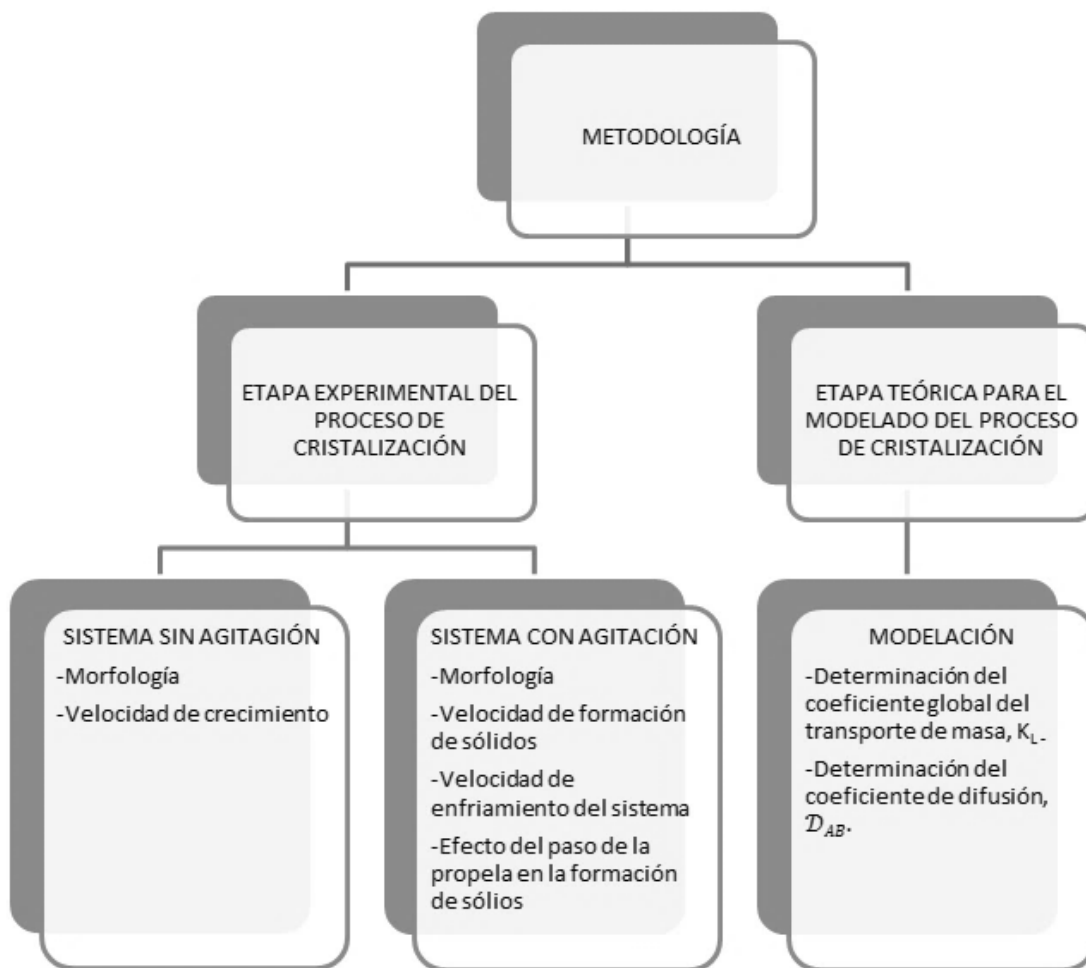


Imagen 2.1 Metodología esquematizada

2.1 Metodología experimental.

Se llevaron a cabo en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química, pruebas experimentales para determinar la velocidad de crecimiento del cristal.

Las pruebas experimentales están divididas en dos bloques, el primero corresponde a una temperatura de saturación de 50° C y el segundo bloque a 80° C

En las pruebas experimentales correspondientes al primer bloque, se emplearon soluciones de sacarosa – agua a una concentración de 2.604 g/ml las cuales se prepararon con 651 g de sacarosa disuelta en 250 ml de agua desionizada hasta alcanzar una temperatura de saturación de 50 °C.

Para las pruebas experimentales del segundo bloque se emplearon soluciones de sacarosa – agua desionizada a una concentración de 3.62 g/cm³ para una temperatura de 80 °C según los datos de solubilidad reportados por Mullin, 2001, las cuales se prepararon proporcionalmente al volumen requerido de solución.

Para la preparación de todas las soluciones se utilizó sacarosa marca ZULKA del grupo azucarero ZUCARMEX. La adición de sacarosa fue paulatina hasta completar los gramos necesarios y correspondientes a la concentración a trabajar, esto con el fin de evitar que la solución se quemara y pudiera alcanzar la temperatura de saturación correspondiente.

Para la preparación de las soluciones se utilizó una parrilla eléctrica marca THERMO SCIENTIFIC CIMAREC, modelo SP131325, que permitió el control de la temperatura y de la agitación de la solución, logrando con ello una solución ideal.

2.2 Cinéticas de cristalización en un sistema sin agitación

Para la determinación del crecimiento de cristales por difusión, es decir cinéticas de cristalización en un sistema sin agitación, se realizaron los experimentos conforme a la descripción siguiente.

La cristalización de azúcar en un sistema sin agitación se llevó a cabo a partir de la preparación de un volumen total de solución de 16.5 mL a una concentración de 3.62 gramos de sacarosa/mL de agua que corresponde a una temperatura de saturación de 80 °C, la adición de sacarosa fue paulatina.

Debido al volumen, se utilizó un matraz Erlenmeyer marca KIMBLE modelo No. 26500 de 50 mL de capacidad el cual fue sellado con un tapón de corcho que impidió la pérdida de agua por evaporación, la solución se mantuvo a una agitación constante de 800 rpm, mediante una barra magnética de 30 mm y un diámetro de 17 mm, una vez obtenida la solución se tomó una gota de esta y se colocó en un portaobjetos para verificar mediante microscopía óptica la nula presencia de cristales, bajo esta condición se procede al muestreo con la certeza de no haber partículas que pudieran interferir en la cinética de cristalización.

Para el muestreo se tomó una alícuota de 1.4 mL que se vertió en un tubo de vidrio de 3.9 cm de largo con un diámetro interno de 6 mm y un espesor de 1 mm, con tapa de plástico. La alícuota fue de la capacidad correspondiente del tubo de vidrio, lo que permitió que no existieran espacios libres que generaran perturbaciones al sistema.

Inmediatamente el tubo de vidrio se fijó en un microscopio óptico binocular marca Motic, modelo BA310E, con un aumento total de 4900X, que conjunto a una cámara digital marca OLYMPUS, modelo LENS μ -7010, previamente adaptada a un ocular del microscopio óptico permitió tomar fotografías del crecimiento del cristal en intervalos de tiempo significativos, para identificar el incremento de tamaño del cristal formado, las fotografías tomadas se insertaron en el programa AutoCAD 2013, que permitió obtener las dimensiones del cristal de una manera precisa y a su vez se determinó el área y volumen del cristal monitoreado.

2.3 Determinación de la velocidad de formación de sólidos en un sistema sin agitación

Para el cálculo de la velocidad del transporte de masa sólido- líquido en un sistema sin agitación y de acuerdo a la metodología correspondiente para un sistema no agitado, fue necesario analizar cada fotografía.

El procedimiento a seguir consta de insertar las fotografías en el programa AutoCAD 2013 como se muestra en la Imagen 2.2

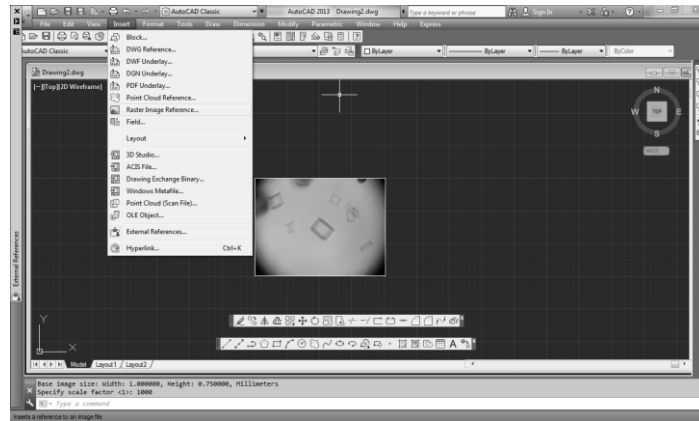


Imagen 2.2 Representación de las imágenes insertadas para su análisis individual.

Posteriormente se dibuja sobre cada imagen del cristal monitoreado, los bordes del mismo como lo muestra la Imagen 2.3

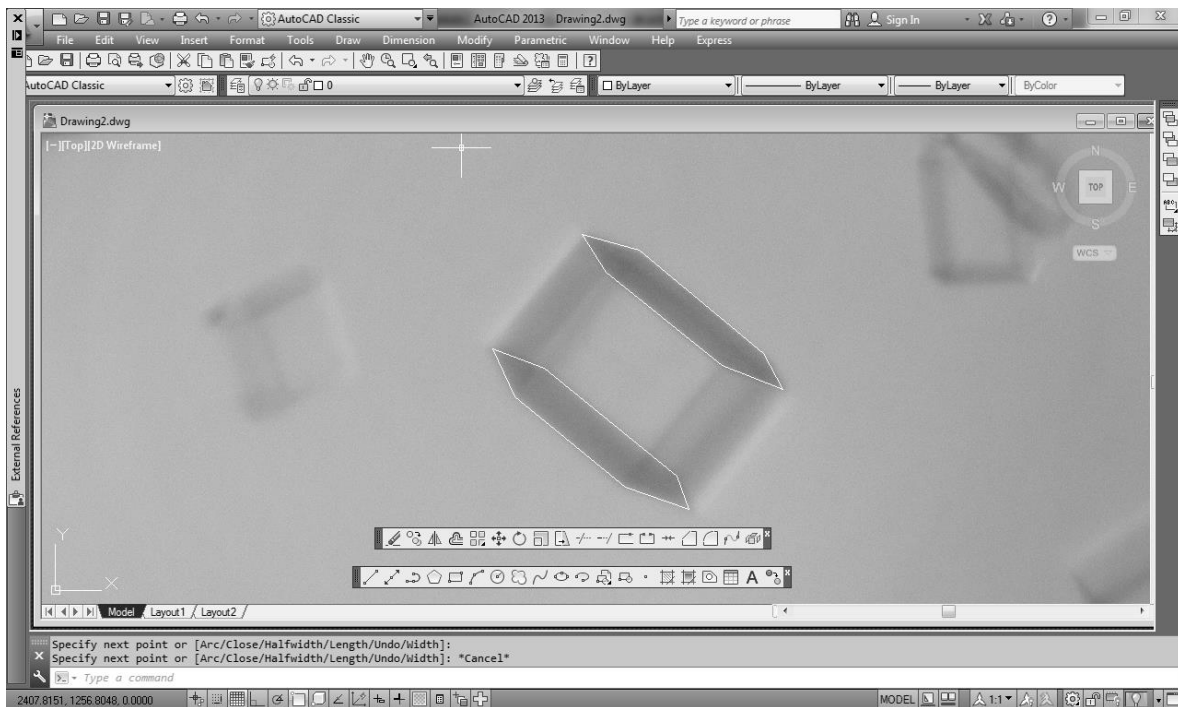


Imagen 2.3 Trazado de líneas para delinear el contorno del cristal

Los bordes previamente dibujados permitieron el dimensionamiento del cuerpo geométrico del cristal, que para este trabajo de tesis corresponde a un prisma hexagonal irregular.

La Imagen 2.4 representa gráficamente el método de triangulación para obtener las medidas de las bases y alturas de los triángulos así mismo se obtuvo la altura del cristal.

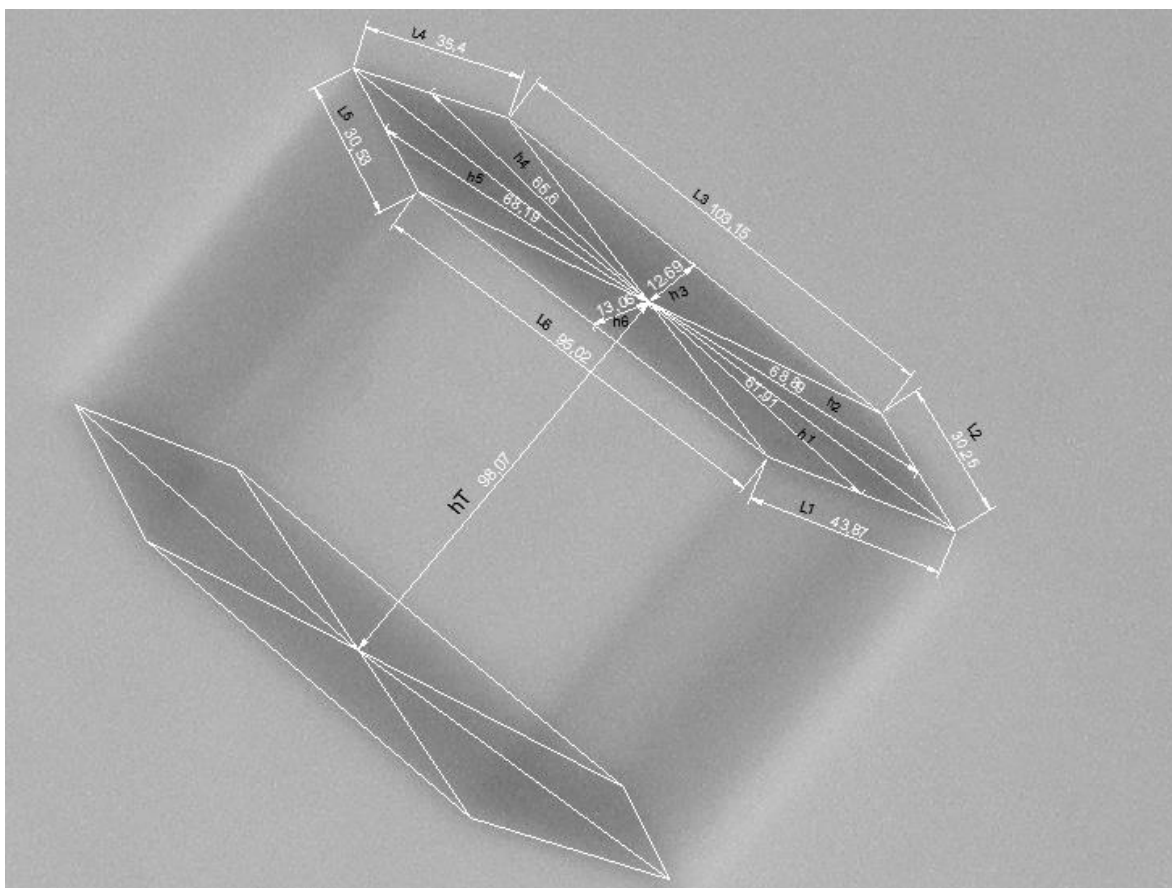


Imagen 2.4 Triangulación del cuerpo geométrico del cristal

La obtención del área de cada triángulo se determinó en base a las siguientes ecuaciones:

$$A1 = \frac{L1 \cdot h1}{2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$A2 = \frac{L2 * h2}{2} \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$A3 = \frac{L3 * h3}{2} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$A4 = \frac{L4 * h4}{2} \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$A5 = \frac{L5 * h5}{2} \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$A6 = \frac{L6 * h6}{2} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Por lo tanto el área total de la base del prisma hexagonal irregular está determinada por la ecuación 2.7.

$$Ab = \sum_{i=1}^6 Ai = A1 + A2 + A3 + A4 + A5 + A6 \quad \text{Ec. 2.7}$$

Para el cálculo del volumen del prisma hexagonal se aplicó la siguiente ecuación:

$$V = Ab * hT \quad \text{Ec. 2.8}$$

Siendo hT, la altura del prisma obtenida desde el punto medio de una base hasta el punto medio de la base extrema.

El cálculo del cambio del volumen a través del tiempo están determinados por la ecuación 2.9. Los intervalos del tiempo (Δt), están determinados por la hora (s) exacta en que se tomó la fotografía del cristal, ecuación 2.10

$$\Delta V = V_i - V_{i-1} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$\Delta t = t_i - t_{i-1} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Para determinar el flux ($\text{g/cm}^3 * \text{s}$) se considera la masa ganada a través del tiempo (Δm), la cual se calcula mediante la ecuación 2.11, siendo ρ_s ; la densidad del azúcar en estado sólido

$$\Delta m = \rho_s * \Delta V \quad \text{Ec. 2.11}$$

Con los datos obtenidos previamente se calcula el flux, como lo representa la ecuación 2.12

$$flux \frac{g}{cm^3 * s} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad Ec. 2.12$$

2.4 Cinéticas de cristalización en un sistema con agitación

La solución se preparó en un recipiente de vidrio de fondo plano de tres bocas, el recipiente tiene 14.0 cm de altura, un diámetro interno de 10.40 cm y un espesor de 0.03 cm. A este recipiente se le acondiciono en una de sus bocas laterales un tapón de corcho adaptando en este un termómetro de mercurio de escala 0 a 100 °C que permitiera tener el control de la temperatura en la solución, la boca lateral restante fue sellada también y en esta con la ayuda de un embudo de plástico se adicionaba la sacarosa de forma paulatina, a la boca central del recipiente se le acondiciono un condensador de Allihn conectado a un recirculador marca WiseCircu modelo WCB-11 con agua de enfriamiento de 8 ± 2 °C, para evitar la pérdida de agua por evaporación.

Las pruebas experimentales se realizaron en un tanque enchaquetado de geometría cilíndrica, cuyo material es de vidrio boro silicato y de capacidad de 1000 cm³. El flujo de agua por el enchaquetado es controlado por un válvula que regula el paso de agua de calentamiento (85 ± 2 °C) con un flujo de 4.2723×10^{-6} m³/s, o agua de enfriamiento (CW) con una temperatura de 25 ± 2 °C y con un flujo de 1.66×10^{-5} m³/s, según se requiera.

El tanque cuenta con un sensor de temperatura ubicado a 8 cm por debajo del nivel de la solución y a 3 cm alejado de la pared del recipiente; el puerto de muestreo se encuentra equidistante al sensor de temperatura. Para la agitación se empleará inclinación en las aspas de la propela para paso constante de 45 y 90° así como también en paso variable de 0 a 45° y de 0 a 90°.

El agitador utilizado está conectado a un motor con control digital marca WiseStir modelo HT-50T para mantener una agitación constante de 120 rpm.

En la Imagen 2.5, se muestra el diagrama del sistema de cristalización.

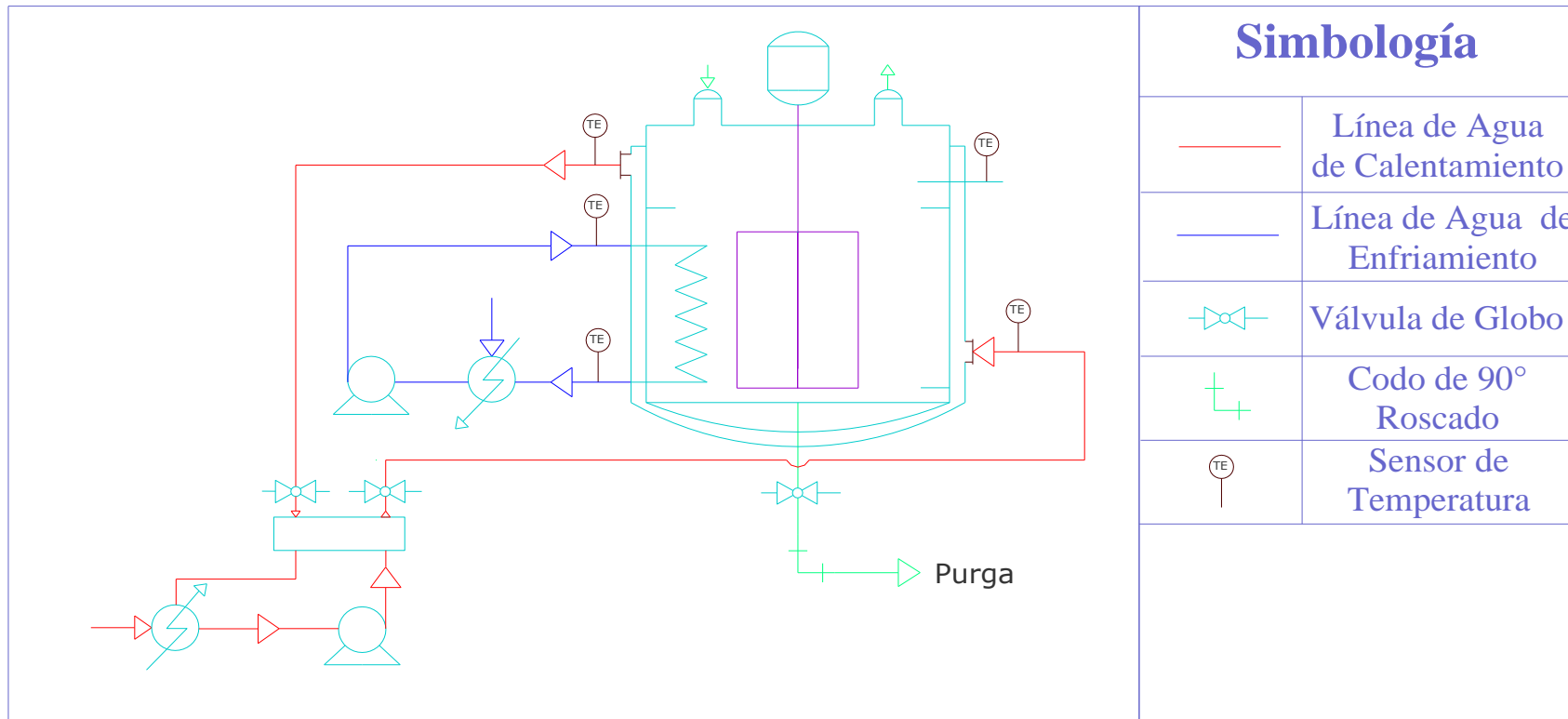


Imagen 2.5 Esquema del sistema de cristalización.

La metodología general está representada en el siguiente esquema:

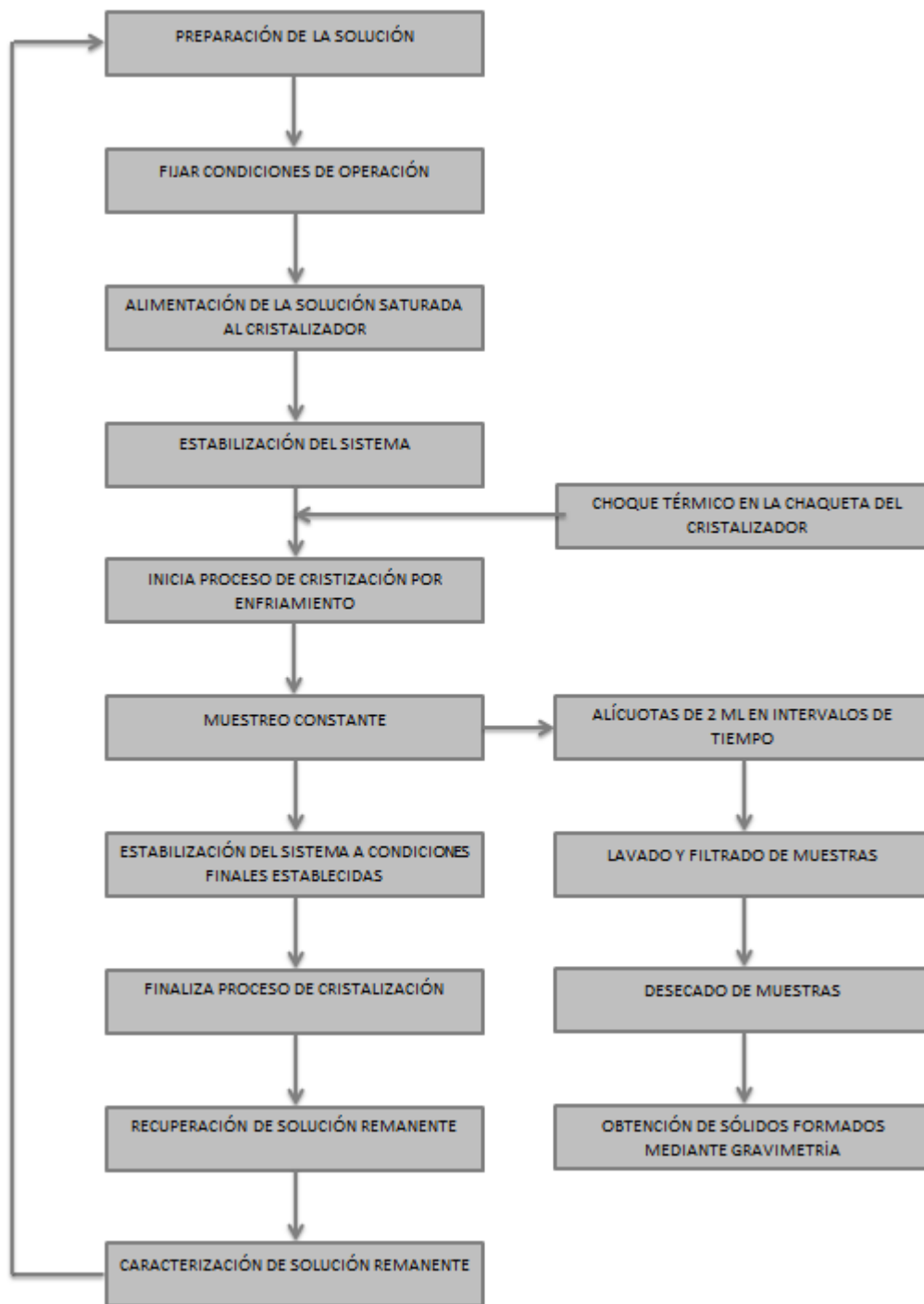


Imagen 2.6 Metodología esquematizada para el proceso de cristalización en un sistema agitado.

El cristalizador será previamente acondicionado a una temperatura correspondiente a 5°C por arriba de la temperatura de saturación para la cual se preparó la solución y con una agitación constante (120 rpm). Una vez adicionado la mezcla se permite la estabilización del sistema entre la temperatura de la chaqueta del reactor con la temperatura de la solución

Al inicio del muestreo se tomó una muestra, para establecer la concentración inicial de sólidos suspendidos, posteriormente se inicia la sobresaturación de la solución con un choque térmico en la chaqueta del cristalizador a través de agua que circula por el enchaquetado a 25 ± 2 °C la cual es alimentada por una bomba sumergible a un flujo de 1.66×10^{-5} m³/s; durante todo el enfriamiento natural se tomaron muestras de la solución a diferentes intervalos de temperatura hasta alcanzar una temperatura final de 25 °C en la solución.

Para la obtención de muestras, se tomó una alícuota de 2 ml de solución del cristalizador que posteriormente se colocó en un equipo de filtración al vacío al cual se le colocó un filtro de celulosa previamente pesado que permitirá retener la muestra sólida, la cual se lavó con etanol al 96% de pureza. Para cada muestra se determinó la velocidad de formación de sólidos por gravimetría y la velocidad de crecimiento del cristal mediante procesamiento de imágenes.

Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 2.1,

Tabla 2.1 Condiciones experimentales.

Experimento	Concentración (g/ml)	Temperatura de saturación (°C)	Paso del impulsor (°)
1	2.604	50	45
2	2.604	50	45
3	3.62	80	45
4	3.62	80	90
5	3.62	80	0-45
6	3.62	80	0-90

2.5 Velocidad de crecimiento del cristal

A partir de la segunda Ley de Fick, considerando que la fase líquida siempre está en estado de saturación la masa disponible para la formación de sólidos es función del estado de sobresaturación alcanzado durante el enfriamiento. Para el crecimiento de un cristal, la masa producida por la desaturación de la solución se desplaza a través de la solución saturada hasta la partícula ya formada, por lo que el balance de masa en estado dinámico está dado por las siguientes Ecuaciones.

Balance en la fase líquida:

$$\frac{dC_L}{dt} = kl \cdot a_s (C_L - C_{ss}^*) \quad \text{Ec. 2.13}$$

Condiciones iniciales $t=0$ y $C_L = C_{L0}$.

Balance en la fase sólida:

$$\frac{dC_p}{dt} = r_p \quad \text{Ec. 2.14}$$

Condiciones iniciales: $t=0$ y $C_p = C_{p0}$.

Condiciones de frontera: $x=L$

$$\frac{dC_p}{dx} = kl \cdot a_s (C_{ss}^* - C_p) \quad \text{Ec. 2.15}$$

En donde K_L =Coeficiente global de transporte de masa sólido-líquido y a_s = es el área de la superficie de contacto sólido-líquido para el transporte de masa. Imagen 2.7.

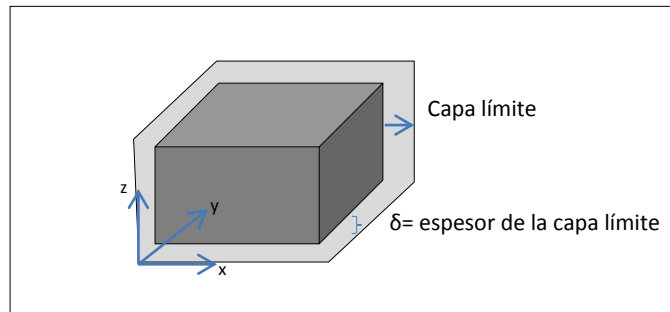


Imagen 2.7 Superficie de contacto sólido-líquido para el transporte de masa

Área específica:

$$a_s = (N_p) * (A_p) \quad \text{Ec. 2.16}$$

Número de partículas:

$$N_p = \frac{V_{Tsol}}{V_{sol}} \quad \text{Ec. 2.17}$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{Ec. 2.18}$$

$$\rho_{azúcar} = \frac{m}{V_{Tsol}} \quad \text{Ec. 2.19}$$

La densidad del azúcar se obtiene de la literatura y m es igual a la masa del sólido total que será lavado, filtrado y posteriormente pesado.

Para la determinación del coeficiente global de transferencia de masa, se ocupara la nomenclatura que se representa en la imagen 2.8.

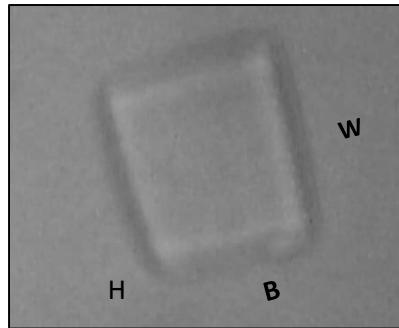


Imagen 2.8 Nomenclatura para la determinación del tamaño de un cristal

A partir de las ecuación (2.17), (2.18) y (2.19), se obtiene:

$$a_s = \frac{m_T}{\rho_{\text{azúcar}}} * A_p \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$a_s = \frac{m_T}{B * W * H} * (B * W) \quad \text{Ec. 2.21}$$

$$a_s = \frac{m_T}{(\rho_{\text{azúcar}}) * (H)} \quad \text{Ec. 2.22}$$

La ecuación 2.22, es empleada en la ecuación 2.15 para determinar el kl , como función del cambio en el tamaño del cristal.

2.6 Velocidad máxima de formación de sólidos, r_{max}

2.6.1 Cálculo de la velocidad máxima de formación de sólidos.

A partir de los datos obtenidos en las pruebas experimentales, se seleccionan los datos correspondientes a la fase exponencial de la cinética de crecimiento de cristales, ver Imagen 2.9. Estos datos se ajustan en Excel a una línea recta cuya pendiente corresponden a la velocidad máxima de formación de sólidos.

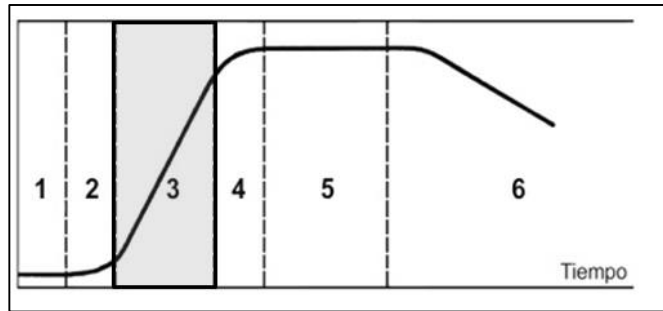


Imagen 2.9 Cinética experimental de crecimiento de sólidos. . 1) Fase de latencia, 2) Fase de aceleración, 3) Fase exponencial, 4) Fase de retardo, 5) Fase estacionaria y 6) Fase de declinación.

En la imagen 2.10, se muestra el un ejemplo de la determinación de r_{max} .

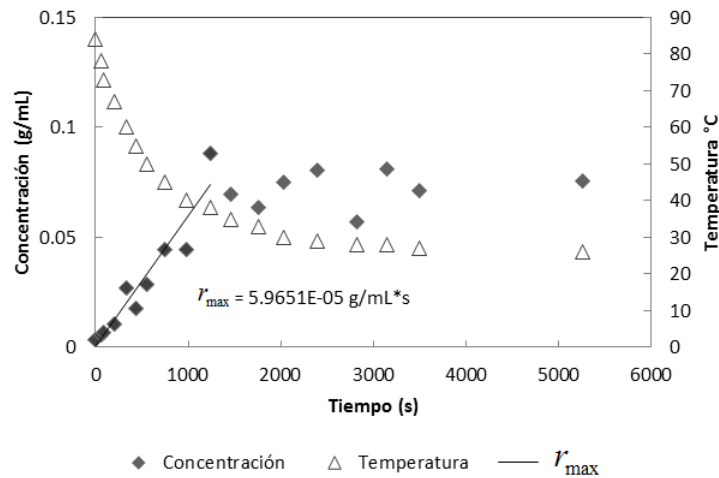


Imagen 2.10 Velocidad máxima de formación de sólidos para el experimento de paso constante de 45°.

Considerando que el sistema tiende a comportarse como un CSTR (dado que está en agitación continua), los gradientes de concentración de sólidos formados y suspendidos son función únicamente del tiempo; por lo que la velocidad del cambio en la concentración de sólidos está determinada por la Ley de Fick definida para la fase sólida:

$$\frac{dC_p}{dt} = kl \cdot a_s (C_{ss}^* - C_p)$$

Ec. 2.23

Por lo tanto en la fase exponencial, la velocidad de transferencia de masa sólido-líquido es igual a la velocidad máxima de formación de sólidos:

$$kl \cdot a_s (C_{ss}^* - C_p) = r_{\max}$$

Ec. 2.24

Por lo que el producto del coeficiente global de transporte de masa sólido-líquido (kl) con el área específica de la partícula (a_s) está dada por:

$$kl \cdot a_s = \frac{r_{\max}}{(C_{ss}^* - C_p)}$$

Ec. 2.25

En donde, el producto $kl \cdot a_s$, representa el parámetro aparente del mecanismo de transporte de masa extrapartícula para sistemas agitados, definido en este trabajo de tesis como kla . Para caracterizar el efecto del cambio de paso se determinará para cada experimento del valor de kla .



Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se describen los resultados del crecimiento del cristal para sistemas sin agitación mostrando el análisis de imágenes empleado para la determinación de la velocidad de crecimiento, basado en la geometría de la partícula. Así mismo, se presentan las cinéticas de cristalización empleando agitación de paso variable correspondientes al segundo bloque de pruebas experimentales, ya que el primer bloque de pruebas experimentales no presento cristalización en la solución.

3.1. Cinéticas de cristalización en un sistema sin agitación

3.1.1. Cálculo de la velocidad de crecimiento del cristal

En la tabla 3.1 se muestran algunas imágenes empleadas en la determinación de la velocidad de crecimiento de partícula. En la tabla 3.2 y 3.3 se muestra el dimensionamiento de cada cristal empleando para las dimensiones L y h milímetros.

Tabla 3. 1 Análisis microscópico de cristales individuales por difusión

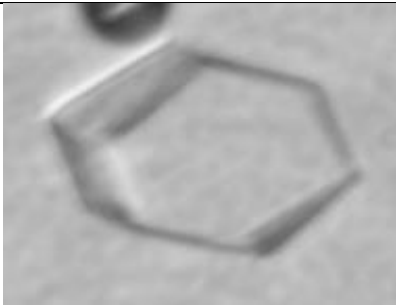
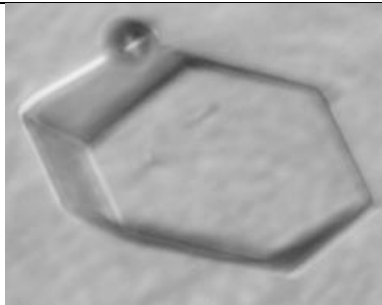
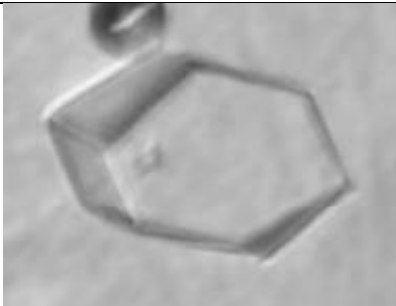
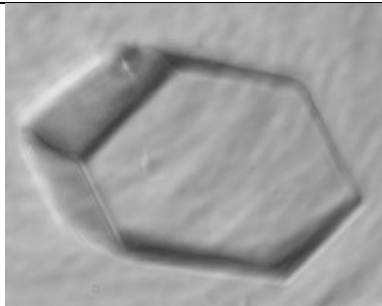
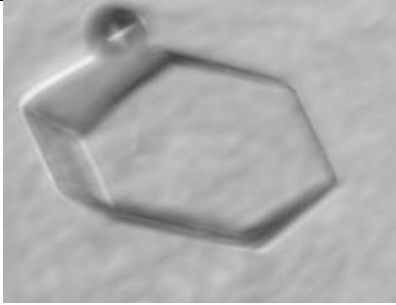
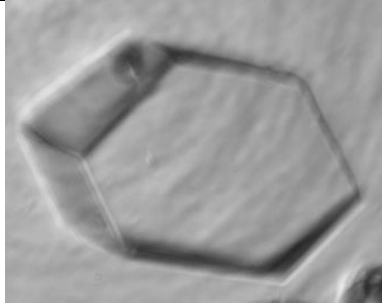
Crecimiento de un cristal por difusión.			
Tiempo (s)	Cristal	Tiempo (s)	Cristal
0		3672	
926		5508	
2642		7202	



Tabla 3. 2 Análisis dimensional del cristal durante su crecimiento.

L1	h1	L2	h2	L3	h3	L4	h4	L5	h5	L6	h6	hr
67.1600	55.2800	73.3700	48.6200	54.8400	62.0500	67.0500	59.2300	81.4300	53.9100	54.2100	65.2100	28.1000
69.0000	45.9900	42.6600	61.7900	71.0200	53.1500	71.2600	57.9100	56.5800	60.5800	61.4800	43.5100	33.0000
62.1900	47.8400	49.5900	57.6900	71.0200	52.3800	70.5000	57.4500	55.9200	60.2900	63.3700	46.6600	32.9400
72.9400	54.2200	53.1500	65.3700	74.7100	54.4300	71.1000	58.8100	57.7600	61.8800	68.0200	49.6100	31.3000
67.1100	49.9300	48.1200	65.6500	81.7200	54.1900	60.7600	69.8200	56.5200	55.3300	63.3700	42.3400	36.0000
69.9900	53.5300	51.3900	65.5700	76.6200	52.5400	61.4100	57.4700	57.1900	57.2300	67.1800	45.9000	36.1400
72.6500	56.8100	53.6300	69.1200	84.4100	56.3600	67.7200	63.3900	60.0400	60.8900	70.3900	47.3200	34.4600
54.5100	68.2400	84.9600	57.9600	68.3900	65.8900	65.1500	62.8300	71.4000	48.7600	70.6600	55.9000	38.7800
76.6500	55.4200	52.8300	72.4600	88.9100	61.7000	73.9100	70.5700	70.1200	65.8300	70.3900	48.8600	39.1300
55.2300	68.4900	92.9500	59.5500	74.8200	73.5700	69.7300	69.7000	76.5200	48.9900	66.7400	56.8900	41.3600
82.6500	63.6000	57.9700	79.2900	99.1600	64.2700	74.1400	78.0400	76.3300	71.3500	79.8200	51.5100	39.7800
66.7100	81.8600	105.7500	72.0100	78.9100	85.8200	87.5000	74.9800	82.5300	56.1900	84.5000	67.0300	48.4300
90.3800	71.4600	67.1300	90.8900	117.6400	74.9900	71.2700	86.8800	83.8200	70.9700	85.8700	54.7400	47.5100
88.4200	72.8500	67.7000	90.2200	117.0900	72.9300	72.6500	86.9700	83.8200	74.2800	90.2500	56.1700	48.4300
92.3400	72.0100	66.7100	91.9800	118.5400	76.2400	77.5900	90.2300	87.5100	76.2100	88.9100	57.1800	49.9900
72.9200	87.6400	107.5600	72.4000	76.0900	96.9700	90.6100	76.2000	90.2500	60.7300	90.8400	74.8400	52.4700
72.0300	95.8800	127.2100	80.7300	77.5900	96.0000	94.9700	79.0300	93.4700	59.2500	94.3000	75.7200	53.7200
81.4900	99.8800	122.2100	82.2800	81.7500	96.2500	98.6700	80.5400	95.3600	64.4500	104.2000	82.9100	54.3500
95.1000	117.5600	151.9100	95.5000	93.2800	113.7500	111.1200	94.3000	117.1900	73.8200	116.7900	99.9800	54.7900
95.5800	115.1800	144.1600	93.7000	95.8000	113.4800	115.5000	97.8900	118.3300	75.4000	116.7900	98.4400	70.7900
94.2300	116.6200	153.6900	95.4300	101.0900	119.0200	115.9000	101.9300	121.4600	76.0000	116.8200	99.6600	70.0100
102.4300	123.7900	155.5300	101.5100	101.1200	122.7900	124.2600	103.3700	125.3200	81.7600	127.7400	106.1800	73.2400
108.6400	125.0400	157.4100	102.7100	110.9000	124.5500	125.1800	111.0200	132.9700	86.5500	125.6200	110.6200	74.4200
107.8600	128.0300	162.7900	103.4800	111.7000	124.1200	121.1600	110.1500	131.9600	84.5500	128.6000	110.2100	75.3000
103.0200	127.0600	163.5200	105.5200	111.5300	128.1700	127.9000	112.2000	133.1400	86.1800	128.5900	107.5700	76.0200
112.3200	133.6800	160.8600	109.7800	115.8100	127.7200	129.9400	114.1700	136.7400	91.1900	135.4900	114.8300	79.3400
112.9300	133.1000	166.5700	110.0100	121.7500	130.6600	129.2500	117.9700	139.5400	92.4000	136.4200	114.9400	77.2900
117.2800	136.4700	165.8700	115.9200	119.7300	133.0600	137.8300	114.9900	130.5900	90.6400	140.9200	113.5600	78.4600
113.6200	135.0100	168.8000	111.1100	121.7100	134.3600	134.4500	119.7700	141.9900	93.2800	139.4100	118.0000	80.0200
123.3300	133.6000	169.0100	110.9500	120.8100	131.3100	129.9300	115.8000	136.5100	59.8800	135.4300	113.8600	90.9300
122.1500	138.6300	175.1700	115.1100	121.6900	139.3600	142.1900	123.4400	147.7800	96.7400	139.3600	121.8400	80.0300
106.1600	135.4600	159.3900	91.3900	138.0500	109.4500	86.5700	135.4800	171.3800	101.0200	136.1700	124.0100	92.3000
113.3800	133.8700	168.1300	101.3100	153.5400	126.0300	106.0200	146.7000	174.6800	105.1600	134.7900	126.4500	83.9600

Tabla 3. 3 Datos para el cálculo de la velocidad de crecimiento del cristal

$\Delta t(s)$	$A_b(mm^2)$	$V(mm^3)$	$\Delta V(mm^3)$	$\Delta m(g)$	flux
0	11289.49	0.064742	0	0	0
66	9906.631	0.066718	0.001976	3.14E-06	4.752E-08
192	9967.265	0.067004	0.000286	4.54E-07	2.366E-09
294	11312.87	0.072264	0.005259	8.35E-06	2.839E-08
564	10435.44	0.077109	0.004846	7.69E-06	1.363E-08
728	10513.8	0.077545	0.000435	6.91E-07	9.488E-10
926	11935.48	0.083938	0.006393	1.01E-05	1.096E-08
1248	12337.5	0.097642	0.013704	2.17E-05	1.743E-08
1588	13416.42	0.10714	0.009497	1.51E-05	9.491E-09
1728	13614.06	0.114914	0.007774	1.23E-05	7.14E-09
2110	15784.78	0.128147	0.013233	2.1E-05	9.953E-09
2460	18355.07	0.181416	0.053269	8.45E-05	3.436E-08
2642	19111.5	0.185303	0.003888	6.17E-06	2.335E-09
2856	19351.26	0.191262	0.005958	9.46E-06	3.311E-09
2966	20288.42	0.206983	0.015722	2.5E-05	8.412E-09
3122	20370.17	0.218127	0.011144	1.77E-05	5.665E-09
3402	22404.26	0.245624	0.027497	4.36E-05	1.283E-08
3672	24397.58	0.270614	0.02499	3.97E-05	1.08E-08
5452	33552.1	0.375167	0.104553	0.000166	3.043E-08
5508	33556.63	0.484791	0.109623	0.000174	3.159E-08
5822	35187.2	0.502746	0.017955	2.85E-05	4.894E-09
6348	38769.27	0.579482	0.076736	0.000122	1.918E-08
6670	41433.32	0.629279	0.049797	7.9E-05	1.185E-08
6834	41597.51	0.639243	0.009964	1.58E-05	2.314E-09
6962	42147.98	0.653896	0.014652	2.33E-05	3.34E-09
7202	45164.14	0.73129	0.077395	0.000123	1.705E-08
7354	46542.22	0.734132	0.002842	4.51E-06	6.133E-10
7494	47426.38	0.759403	0.02527	4.01E-05	5.352E-09
7686	48123.22	0.785882	0.026479	4.2E-05	5.467E-09
7882	44866.14	0.832587	0.046706	7.41E-05	9.404E-09
8154	51441.99	0.840184	0.007597	1.21E-05	1.479E-09
10280	44992.21	0.847506	0.007322	1.16E-05	1.13E-09
10298	51264.38	0.878399	0.030893	4.9E-05	4.761E-09

3.2 Cinéticas de cristalización en un sistema con agitación

En las Imágenes 3.1 a 3.4, se muestran los datos experimentales de concentración de sólidos del experimento 1 (E#) y su réplica (R#), las correspondientes temperaturas (T#, TR#) del medio a cristalizar, así como del agua de enfriamiento empleado (WE#, WR#), obtenidos a las diferentes condiciones de agitación (paso constante y paso variable).

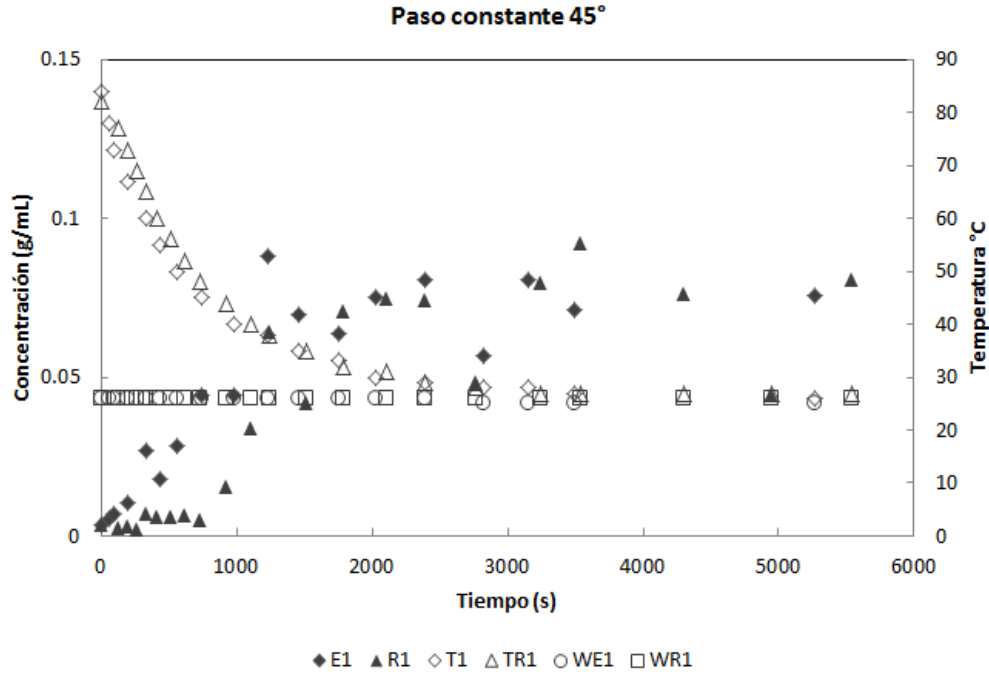


Imagen 3.1 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso constante de 45°.

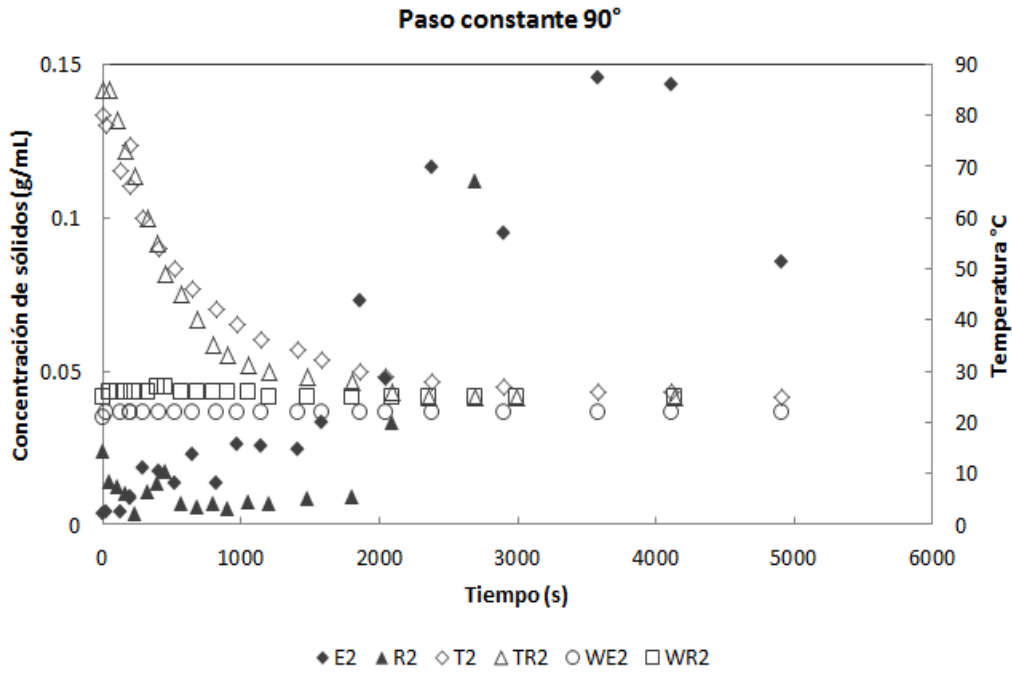


Imagen 3.2 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso constante de 90°.

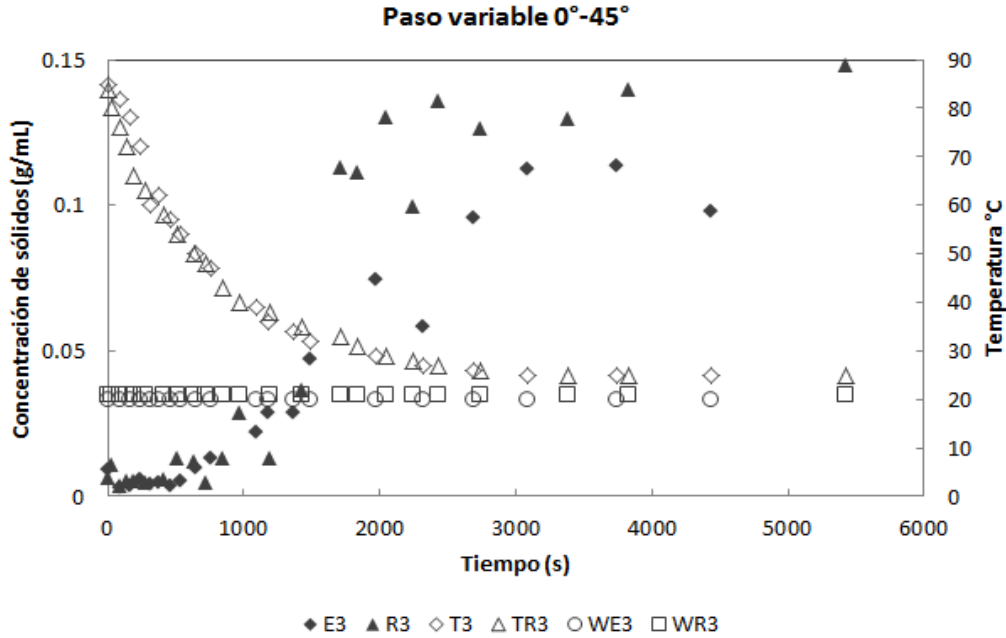


Imagen 3.3 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso variable de 0-45°.

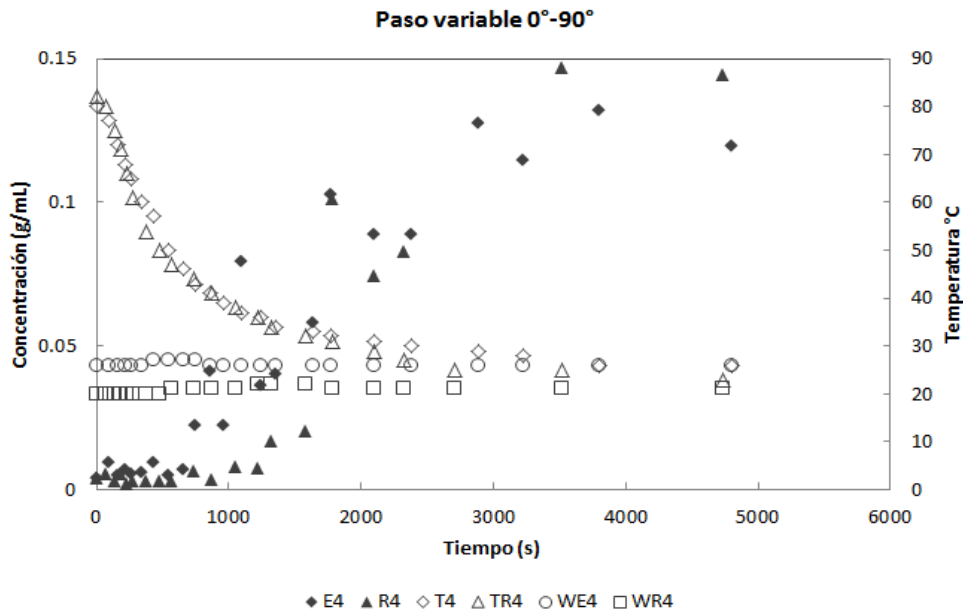


Imagen 3.4 Variaciones de concentración de sólidos, Temperatura del sistema y del agua de enfriamiento para cristalización a paso variable de 0-90°.

Los resultados muestran que en los sistemas de paso variable se obtiene la concentración más alta de sólidos formados y suspendidos, en comparación con los de paso constante en donde además se presenta un decaimiento en la concentración de sólidos (Imagen 3.1 y 3.2) una vez que ha pasado la Fase exponencial y entra a la Fase estacionaria.

3.3 Velocidad máxima de formación de sólidos, r_{max}

3.3.1 Cálculo de la velocidad máxima de formación de sólidos.

A partir de los resultados experimentales y sus réplicas se obtuvieron líneas de tendencia para obtener las concentraciones promedio a cada condición experimental, con la cual se obtuvo la velocidad máxima de formación de sólidos suspendidos.

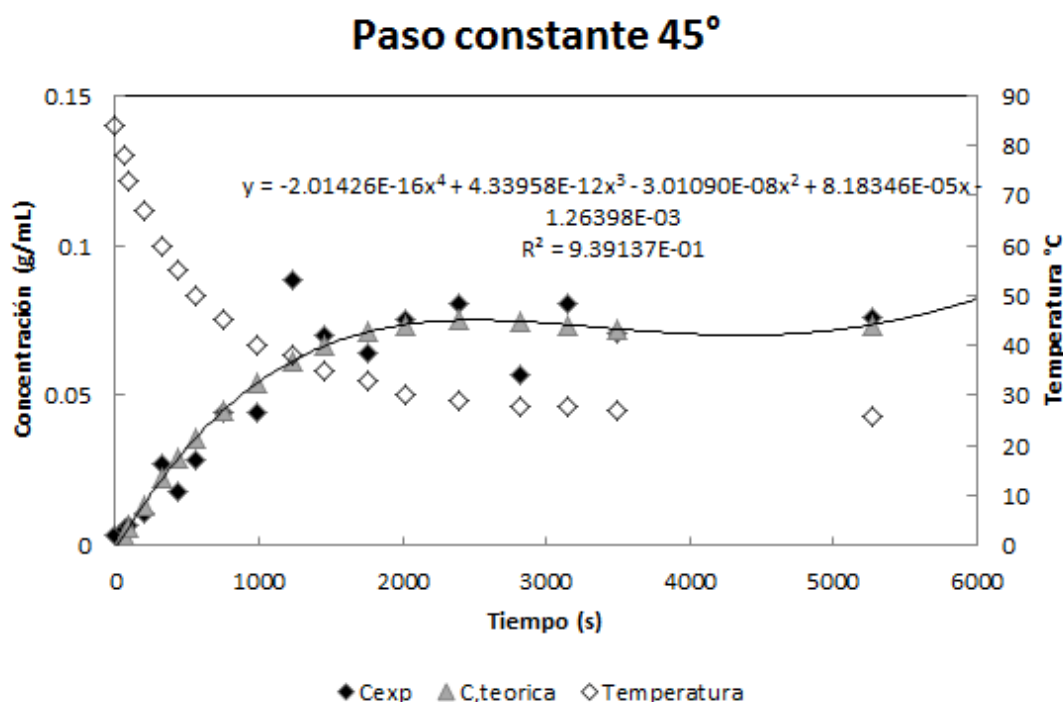


Imagen 3.5 Línea de tendencia del experimento a paso constante de 45°.

Paso constante 45°

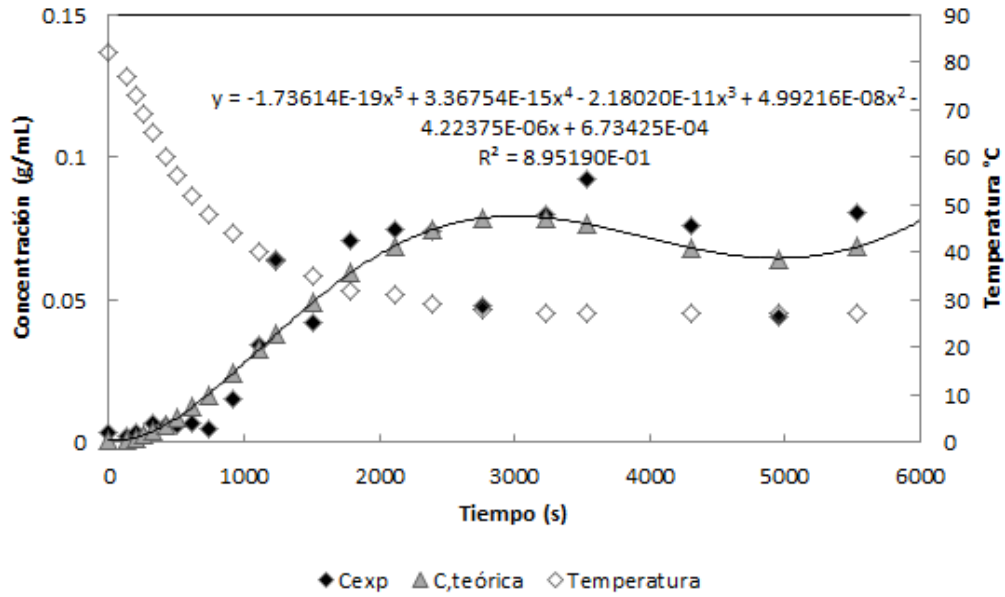


Imagen 3.6 Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso constante de 45°.

Paso constante 45°

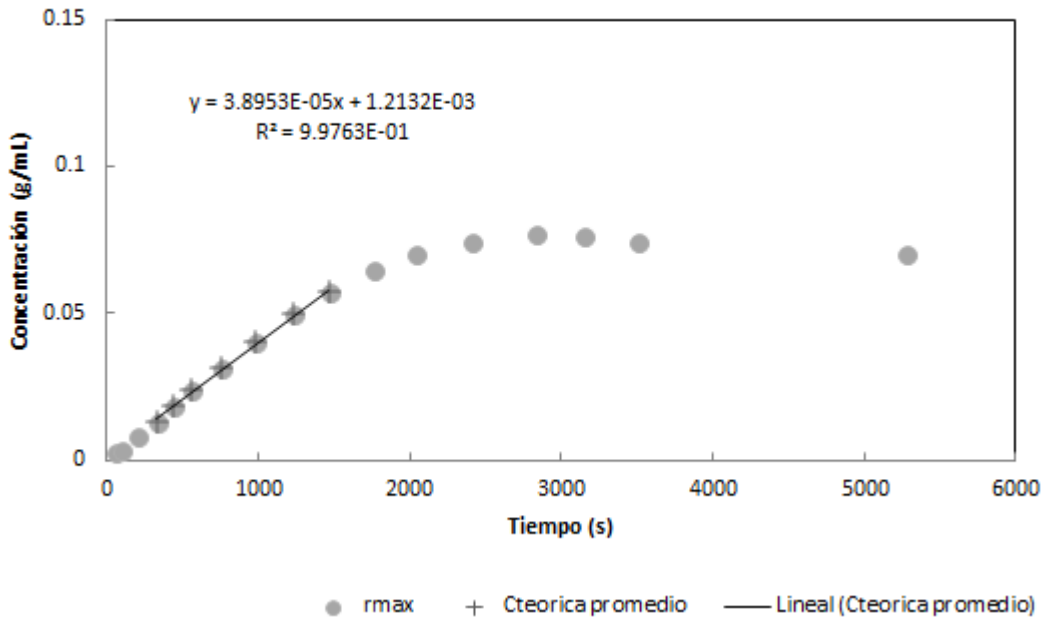


Imagen 3.7 Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 45°.

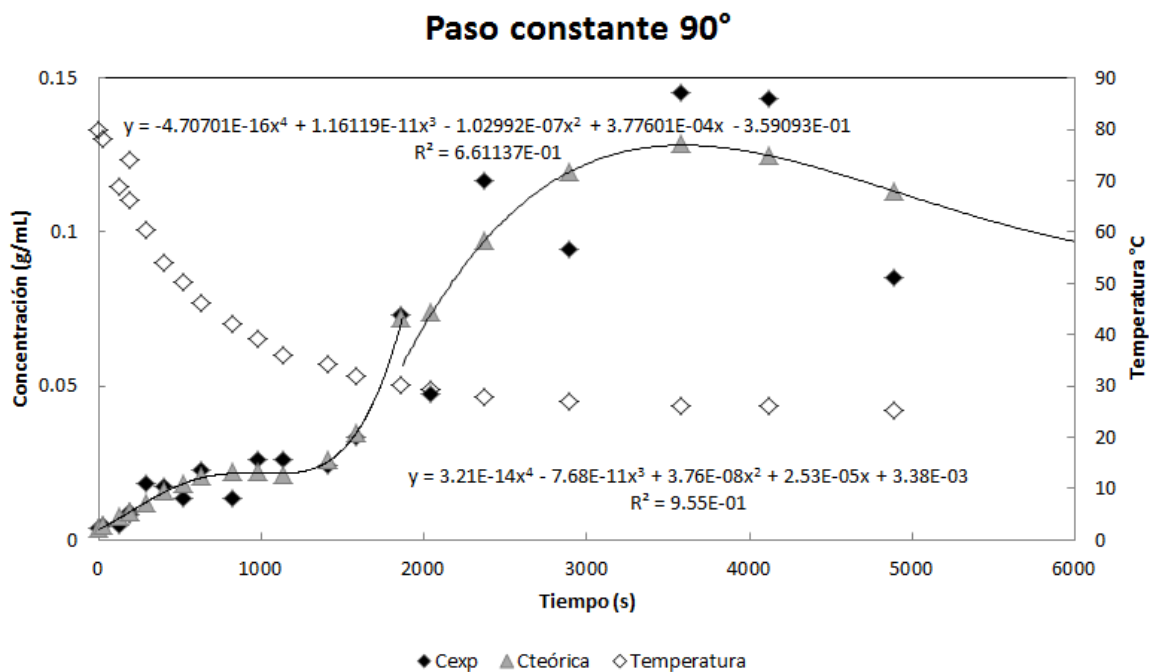


Imagen 3.8 Línea de tendencia del experimento a paso constante de 90°.

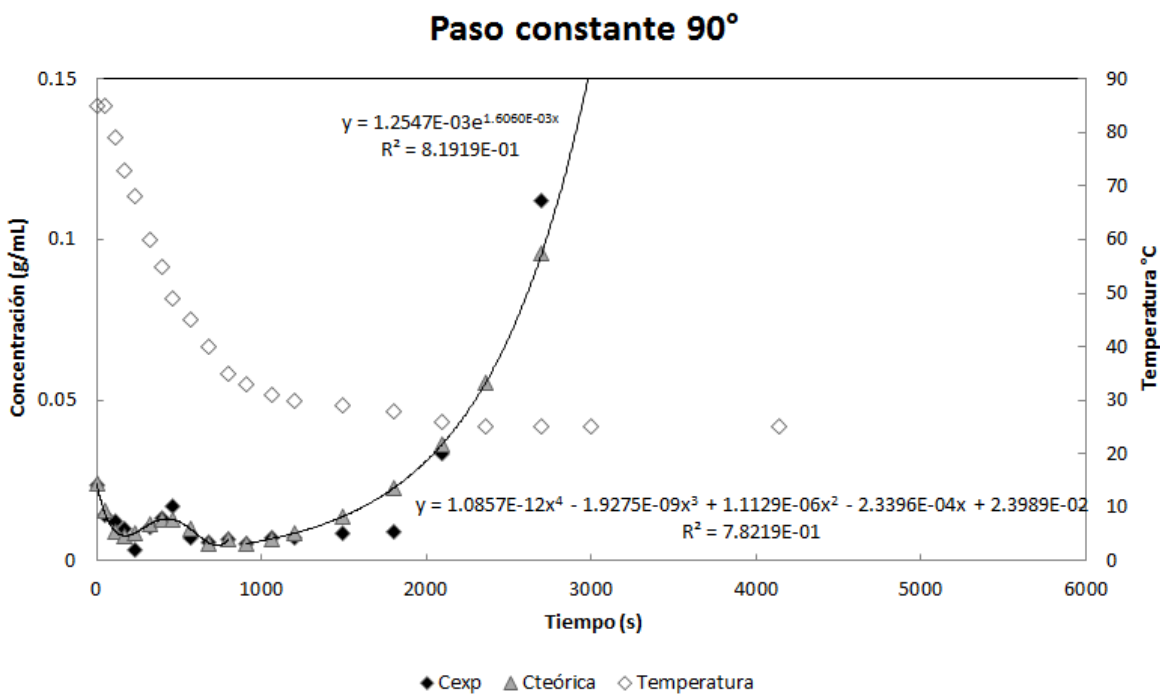


Imagen 3.9 Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso constante de 90°.

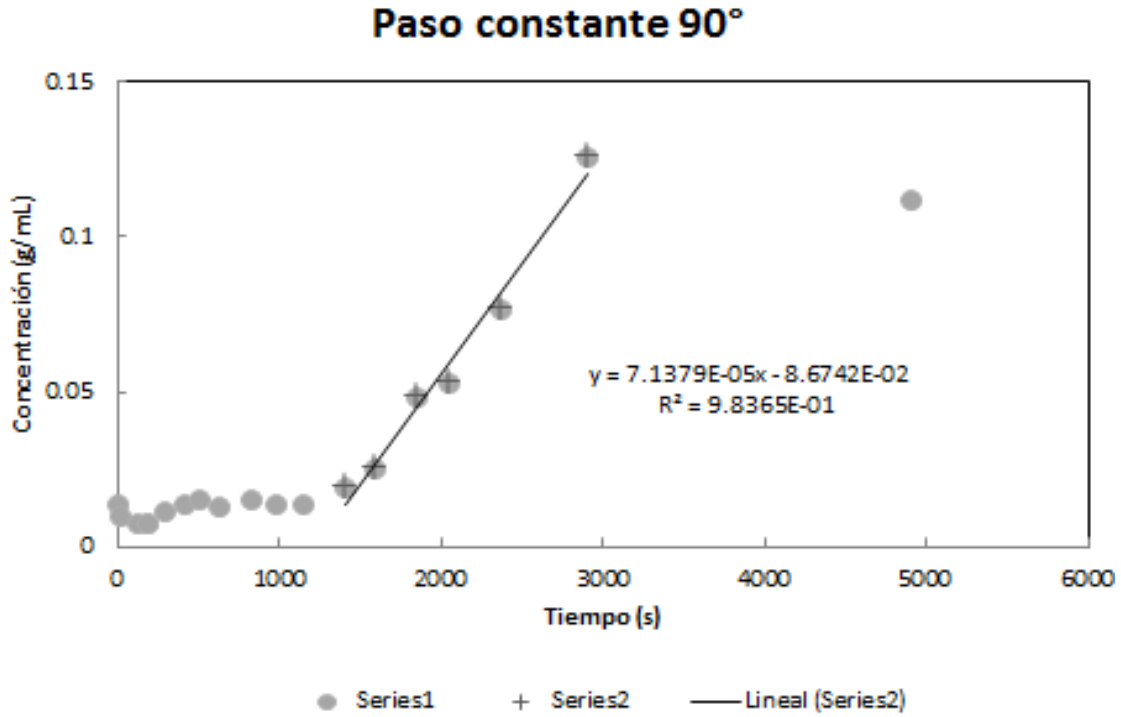


Imagen 3. 10. Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 90°.

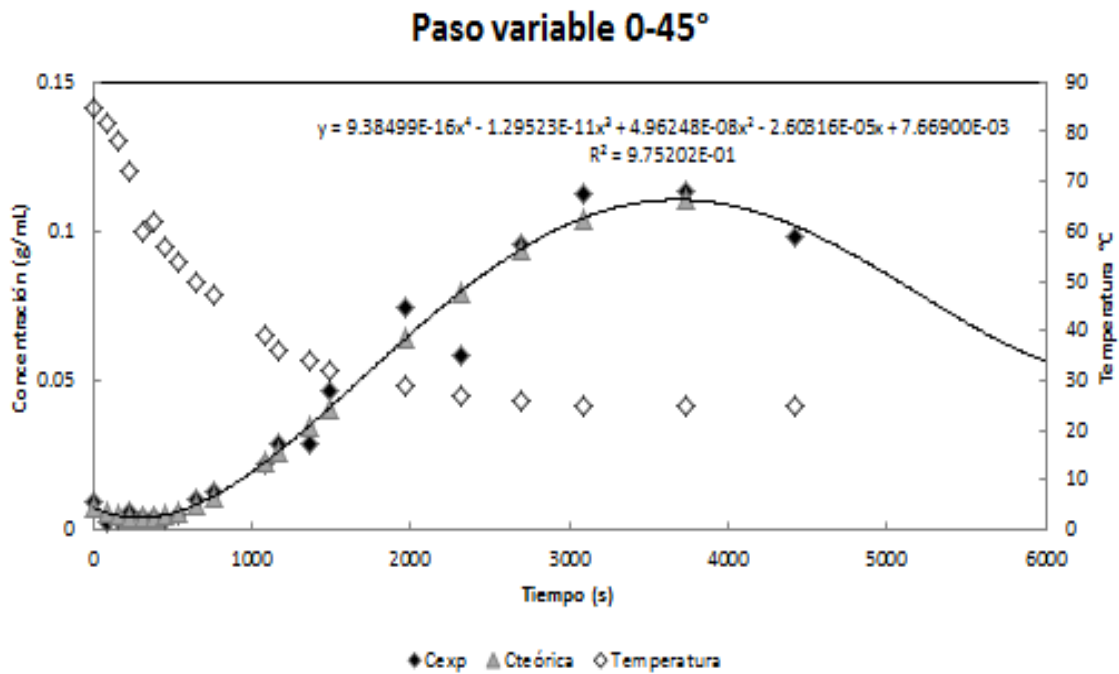


Imagen 3. 11 Línea de tendencia del experimento a paso variable de 0-45°.

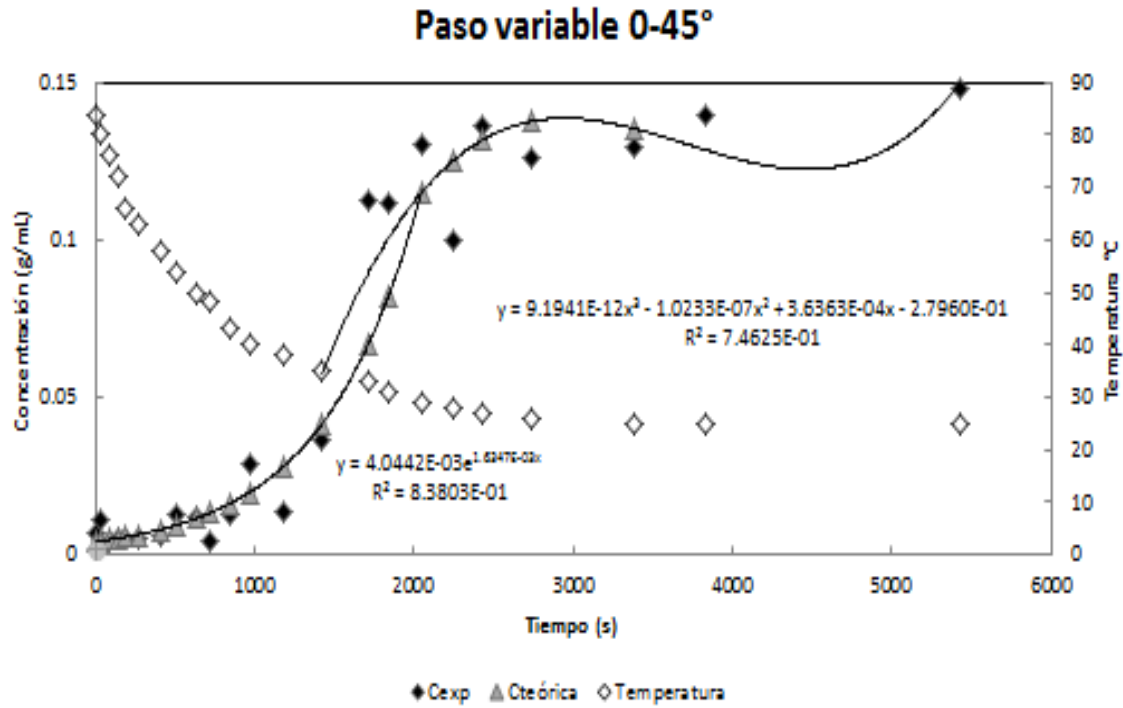


Imagen 3. 12. Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso variable de 0-45°.

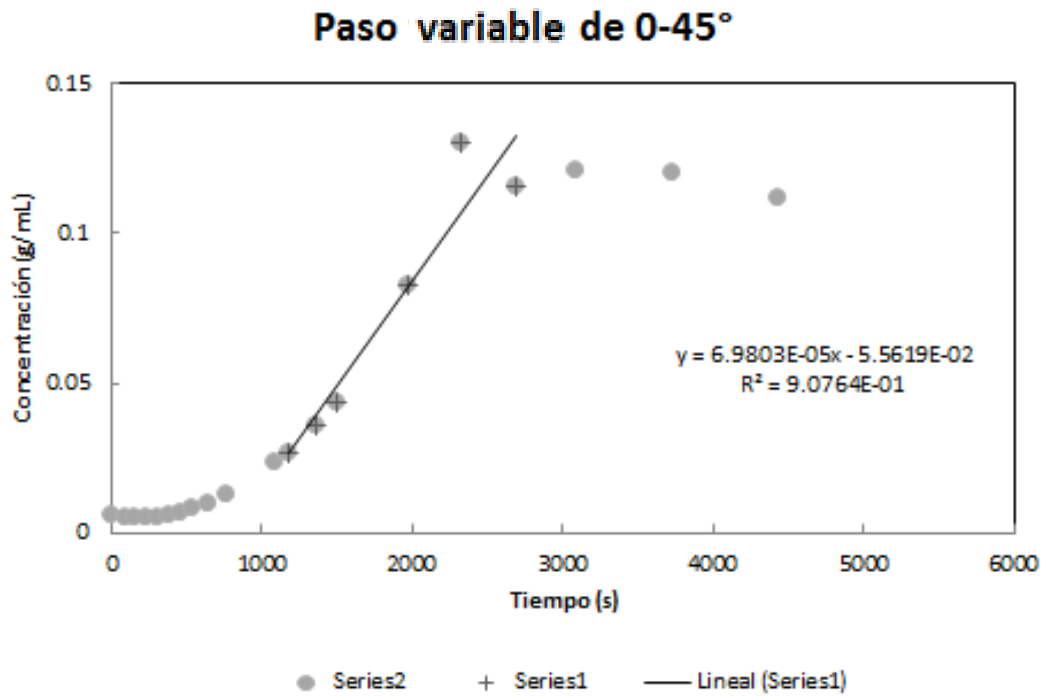


Imagen 3. 13 Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 0-45°.

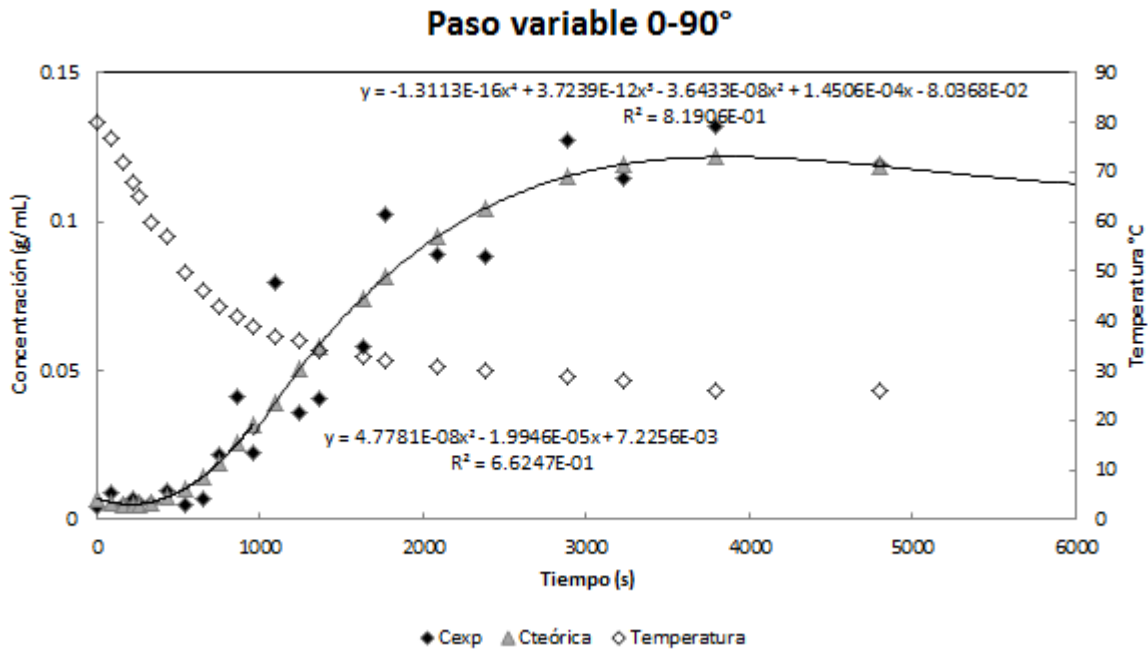


Imagen 3. 14 Línea de tendencia del experimento a paso variable de 0-90°.

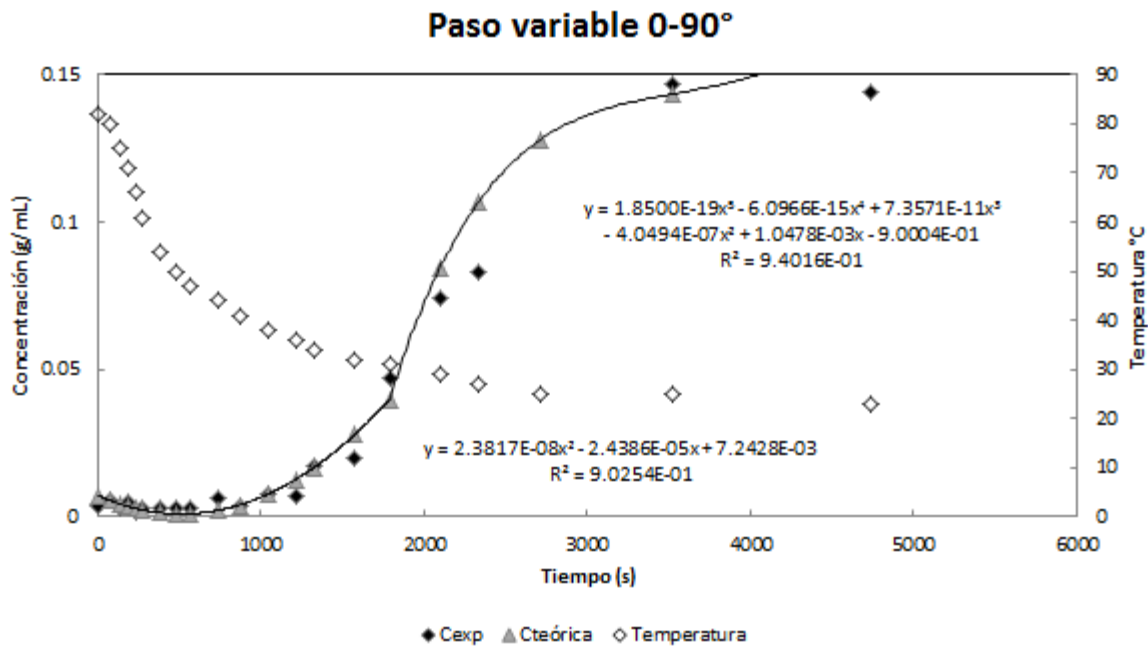


Imagen 3. 15 Línea de tendencia de la réplica del experimento a paso variable de 0-90°.

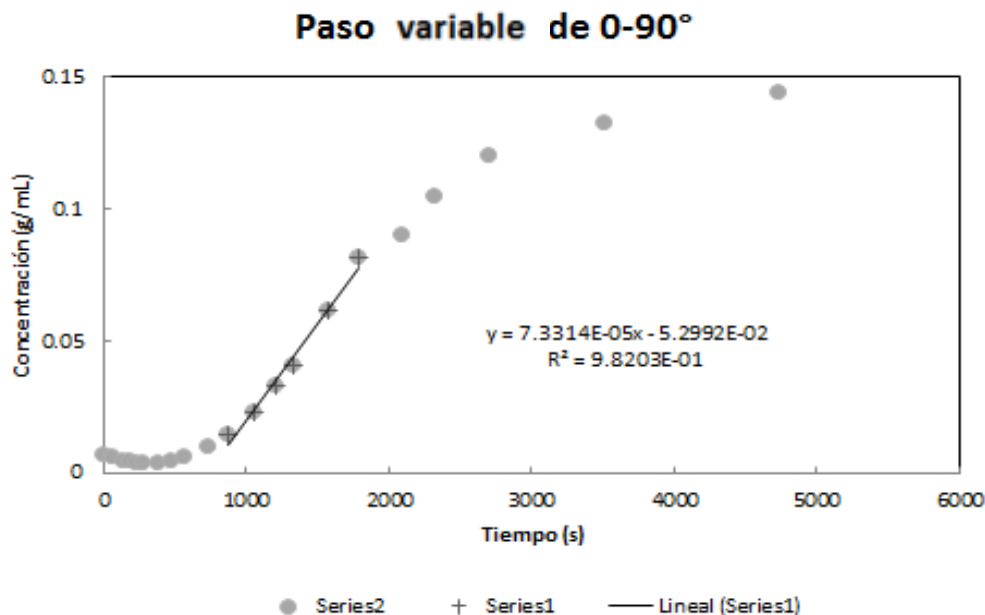


Imagen 3. 16 Velocidad máxima de la formación de sólidos suspendidos a paso de 0-90°.

Tabla 3. 4 Velocidades máximas de formación de sólidos

Ángulo	Paso	r_{max} (g/cm ³ ·s)
45°	Constante	3.8953E-05
90°	Constante	7.1379E-05
0°-45°	Variable	6.9803E-05
0°-90°	Variable	7.3314E-05

3.4 Cálculo de $kl \cdot a_s$.

$$kl \cdot a_s = \frac{r_{max}}{(C_L - C_{ss})} \quad , \quad \frac{1}{s} \quad \text{Ec.3.1}$$

Para el experimento en donde la cristalización se desarrolló sobre un portaobjetos por enfriamiento a temperatura ambiente, tomando los datos de flux, Δm y Δv se determinó el $kl \cdot a_s$ a partir de la ecuación 3.1, en donde los valores máximos y mínimos de $kl \cdot a_s$ determinados a partir de flux (r_{max}), se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3. 5 $kl \cdot a_s$ para cristalización sin agitación (difusión)

	r_{max} (g/cm ³ ·s)	$kl \cdot a_s$ (s ⁻¹)
Max	4.75229E-08	2.99451E-05
Min	6.13265E-10	3.8643E-07
Promedio	1.170E-08	7.373E-06

A partir de los datos de la tabla 3.3 se obtiene la velocidad máxima de crecimiento de cristal (Imagen 3.17) con la cual se obtiene una velocidad máxima de crecimiento de $1.9823E-7 \text{ g/cm}^3 \cdot \text{s}$, este dato es cercano al obtenido a partir de la velocidad promedio de crecimiento del cristal, tabla 3.5.

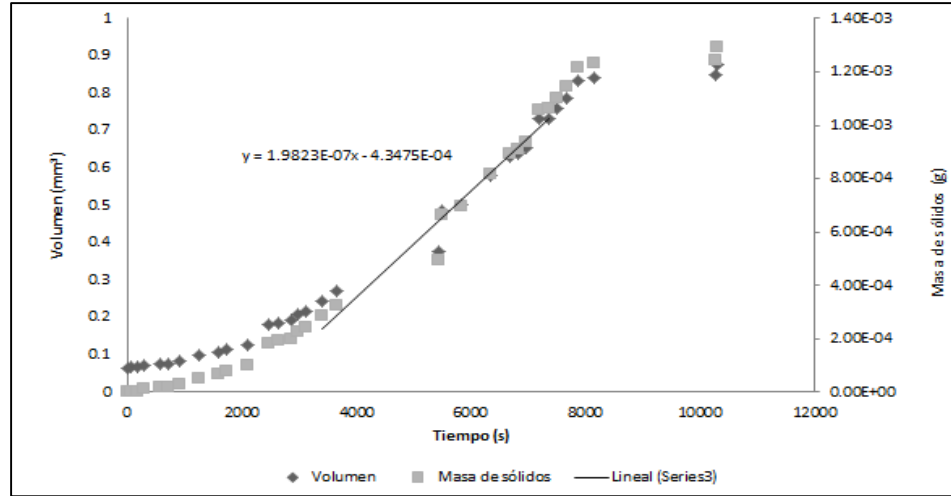


Imagen 3.17. Velocidad máxima de crecimiento del cristal.

Tabla 3.6 $kl \cdot a_s$ promedio para cristalización sujeto a agitación (difusión-convección)

Paso	$kl \cdot a_s \text{ (s}^{-1}\text{)}$
45°	3.72568E-05
90°	5.86652E-05
45°V	7.35693E-05
90°V	4.75686E-05

En la tabla 3.6 se observa que la condición que favorece el mecanismo de transporte extra partícula es a paso variable de 45°. Comparando los valores del $kl \cdot a_s$ sin agitación y con agitación, se observa que efectivamente cuando la cristalización se desarrolla en sistemas no agitados el mecanismo que controla el crecimiento es la difusión, debido a que el espesor de la capa límite (δ) en el sistema sin agitación es mucho mayor (tiende a ∞) en comparación con el espesor de la capa límite de sistemas agitados, en donde matemáticamente disminuye el valor del kl , como lo describe la ecuación 3.2, Bird (1992).

$$kl = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad \text{Ec. 3.2}$$



Tabla 3. 7 Coeficientes globales de transporte de masa en sistema con agitación

Parámetros	40°	40°R	90°	90°R	45°V	45°VR	90°V	90°VR
CLSS* (g/cm ³)	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62
CLS (g/cm ³)	2.532041667	2.613716667	2.444283333	2.359316667	2.851383333	2.38065	2.062633333	2.094583333
ΔC	1.087958333	1.006283333	1.175716667	1.260683333	0.768616667	1.23935	1.557366667	1.525416667
r_{\max} (g/cm ³ *s)	3.90E-05	3.90E-05	7.14E-05	7.14E-05	6.98E-05	6.98E-05	7.33E-05	7.33E-05
Kla (s ⁻¹)	3.58038E-05	3.87098E-05	6.07111E-05	5.66193E-05	9.08164E-05	5.63223E-05	4.70756E-05	4.80616E-05



Capítulo 4

Conclusiones

4. Conclusiones

Mediante el análisis de las pruebas experimentales realizadas en este trabajo de tesis se observó lo siguiente:

- 4.1. Para las pruebas experimentales donde la concentración de saturación a trabajar correspondía a una temperatura de 50 °C se observó un nulo efecto de cristalización dentro del sistema.
- 4.2. En las cinéticas de crecimiento por difusión se presentaron cambios en el tamaño del cristal durante el monitoreo, permitiendo con ello observar que mientras unas caras del cristal incrementaban su tamaño otras disminuían, pero siempre había una ganancia de masa durante los intervalos de tiempo analizados.
- 4.3. Con respecto al objetivo 2 y 3 se puede concluir que al obtener coeficientes globales de transporte de masa en sistemas agitados de mayor magnitud en comparación a los sistemas sin agitación se valida la teoría que marca el efecto de la agitación en el incremento de la velocidad del transporte masa sólido-líquido.
- 4.4. Las pruebas experimentales en un sistema agitado fueron favorables, obteniendo de estas, una mejor distribución de partículas para los casos donde la agitación se desarrolló con un cambio en el ángulo de paso de la propela. Permitiendo que las partículas grandes no sedimentaran como ocurrió en los experimentos de paso constante.
- 4.5. También se obtuvo una concentración de sólidos formados mayor en el sistema de agitación de paso variable en comparación a los sólidos formados en el sistema de agitación de paso constante. Cabe mencionar que el ángulo de paso constante favorece al decaimiento de la concentración de sólidos suspendidos, lo cual no es deseable en el proceso de cristalización.

Por lo tanto en este trabajo de tesis se concluye que la formación de sólidos y la distribución de sólidos suspendidos se favorece, cuando el sistema a cristalizar se encuentra bajo una agitación de paso variable. Permitiendo con ello disminuir la problemática actual en los procesos de cristalización



REFERENCIAS

1. Akrap, M., Kuzmanić, N., y Prlić Kardum, J. (2010). Effect of mixing on the crystal size distribution of borax decahydrate in a batch cooling crystallizer. *Journal Crystal Growth*, Vol. 312, pag. 3603-3608.
2. Brož, J., Fořt, I., Sperling, R., Jambere, S., Heiser, M., y Rieger, F. (2004). Pumping capacity of pitched blade impellers in a tall vessel with a draught tube. *Acta Polytechnica*, Vol. 44 (4), pág. 48–53
3. CONUEE/ CRE/ GTZ Estudio sobre Cogeneración en el Sector Industrial en México México, D.F., Diciembre del 2009. file:///C:/Users/mrr/Dropbox/TESIS%20%20Nayely/2009-12-Cogen_sec-ind-Mex[1].pdf . Descargado 27 de enero de 2015.
4. De Yoreo J., Vekilov P., (2003). Principles of Crystal Nucleation and Growth. Chemistry and Materials Science Directorate. Vol. 54. pag 57-93.
5. Dingzheng, Y. (2012). *Study of crystal morphologies of hydrogenated castor oil as a rheology modifier*. Open dissertations and theses.
6. Paul E.L., Atiemo-Obeng V. A., Kresta S. M. (2004). “Handbook of Industrial Mixing— Science and Practice”. 1a Edición. JohnWiley&Sons,Inc.,NewJersey, pag. 1057–1069.
7. Faria, N., Pons, M. N., Foyo de Azevedo, S., Rocha, F. A., y Vivier, H. (2003). Quantification of the Morphology of Sucrose Crystals by Image Analysis. *Powder Technology*, Vol 133, pag. 54–67.
8. Fukui Keisuke, Maeda Kouji, (2002). Effects of cristal growth rate and heat and mass

-
- transfer on solute distribution. *Chemical Engineering Science*. Vol 57, pag. 3133-3140.
9. Geankoplis, Christie J.(1998). “Procesos de transporte y operaciones unitarias”. 3a. Edición. Compañía editorial continental, S.A. de C.V
 10. Grases F. F. Costa B. A., Sonhnel O., (2000). *Cristalización en disolución y conceptos básicos*. Editorial Reverté. S.A. Barcelona España.
 11. Grady, D. O'., Barrett, M., Casey, E., y Glennon, B. (2007). The Effect of Mixing on the Metastable Zone Width and Nucleation Kinetics In the Anti-solvent Crystallization of Benzoic Acid, *Institution of Chemical Engineers*, part A, Vol 85 A7, pag. 945-952.
 12. Gros H., Kilpio T., Nurmi J. (2001). *Cristalización por enfriamiento continuo de la solución*. *Powder Technology 121* Ž2001. 106–115. ELETSEVIER. Finlandia.
 13. Jones G. A. (2002). *Crystallization process systems*. *Butterworth-Heinemann*. Oxford.
 14. Kacunic, A., Akrap, M., Kuzamanic, N., (2013). Effect of Impeller Type and Position in a Batch Cooling Crystallizer on the Growth of Bórax Decahydrate Crystals, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91, No.2, pag. 274-285.
 15. Kuzmanić, N., y Ljubičić, B. (2001). Suspension of floating solids with up-pumping pitched blade impellers; mixing time and power characteristics, *Chemistry Engieenering Journal*, Vol. 84, pag. 325-333
 16. Mazari Espín. (2009). Gaceta Parlamentaria, Cámara de Diputados, número 2857-III, jueves 1 de octubre de 2009. <http://gaceta.diputados.gob.mx/Gaceta/61/2009/oct/20091001-III.html#Prop20091001-34> descargado el 26 de enero de 2015.
 17. Mc Cabe y Smith. (2003). *Operaciones básicas de ingeniería química*. *McGraw-Hill*. España.

-
18. Mullin, J.W. (2001). Crystallization (4a ED). *Butterworth – Heinemann*. Gran Bretaña.
 19. Myerson, A. S. (1993). “Handbook of Industrial Crystallization”. 3a Edición. Butterworth-Heinemann, Boston, pag..33–63. 1993
 20. Nienow, A.W. (1985). “The mixer as a reactor. Liquid/solid system. In mixing in the process industries”, 2a Edición. Oxford: Butterworth-Hwinwmann. 2ª ED, pag. 317, 1985.
 21. Quintana, H. P., Bolaños, R. E., Miranda, C. B. y Salcedo, E. L. (2004). Mathematical Modeling and Kinetic Parameter Estimation in Batch Crystallization. *AIChE Journal*, Vol.50, No.7, pag.1407-1417.
 22. Quintana H.P., Uribe M.B., Rico R.V. y 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*, Vol. 7, No. 2, pag. 171-182.
 23. Quintana H.P., Moncada-Abaunza, D. A., Bolaños R.E., Salcedo- Estrada L. I., (2005). Evaluación del crecimiento de cristales de azúcar y determinación del factor de forma de área superficial. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 4, No. 1, pag. 123-129.
 24. Ramírez Ramos Celia, Ruiz Reyes Mayra, Pacheco Aguirre Francisco Manuel y Sampieri Croda Álvaro. (2014). Diseño de agitador de paso variable y su aplicación en el proceso de cristalización de azúcar. *Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ) (607-95593)*.
 25. Ramírez Ramos Celia. (2012). Obtención de una correlación semi-empírica entre las condiciones de operación: agitación y enfriamiento, en el proceso de cristalización de azúcar en un sistema de mezcla completa. Tesis para obtener grado Ingeniero Químico.

26. Ruiz Reyes Mayra, Pacheco Aguirre Francisco Manuel y Ramírez Ramos Celia. (2013). Determinación de parámetros cinéticos de cristalización de Azúcar en solución, con variación de temperatura en sistemas agitados. Memorias del XXXIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. *Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química* ISBN: 978-607-95593-1-1. Mazatlán Sinaloa México.
27. Ulrich, J., y Frohberg, P. (2013). Problems, potentials and future of industrial crystallization, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*.
28. Venantam S., Ranade V. V., (2013). Crystallization: Key thermodynamic, kinetic and hydrodynamic aspects. *Sadhana*. Vol. 38, parte 6, pag. 1287-1337.
29. Velázquez, C. O., Álvarez, R. J. J., Bolaños R. E. (2009). Análisis Comparativo de la Dinámica de un Cristalizador Continuo Tipo Tanque Agitado: Casos Isotérmico y por Enfriamiento. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 8, pag. 127-133.
30. Wang, Y., Ma, S., Lu, X., Xie, C. (2012). Control of the Agglomeration of Crystals in the Reactive Crystallization of 5-Difluoromethoxy-2Mercapto-1H-Benzimidazole. *Chemical Science Engineering*, pag. 423-431
31. <http://www.steuler-ab.de/es/unico-proveedoresoluciones-completas/plantas-de-regeneracion/cristalizacion-en-frio-de-acidos-sacc/> Descargado el 26 de enero de 2015.