

CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE CRISTALES DE SACAROSA EN SOLUCIONES IMPURAS (I)

Santiago Ameneiro Pérez

Departamento Físico-Químico

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)

RESUMEN

Se investiga como la presencia de cloruros de Na, K y calcio y de carbonatos de Na y K en las soluciones de sacarosa afecta el crecimiento de monocristales de esta sustancia. Las concentraciones de sales utilizadas fueron de 0,1 % y 0,8 % en el catión y los crecimientos se realizaron en soluciones con sobresaturaciones ($\sigma = C - C_s / C_s$) en el intervalo de 0,015 a 0,035 para la temperatura de 50°C.

Se halló la dependencia entre la velocidad de crecimiento y la sobresaturación en tales condiciones y se compara con igual dependencia en solución pura utilizando el término de velocidad relativa de crecimiento. Las dependencias cinéticas encontradas fueron de primer orden pero tomando en cuenta datos reportados de variación de

viscosidad de las soluciones debida a iguales concentraciones de sal; este orden no indica una limitación del crecimiento por parte de la difusión volumétrica; los datos experimentales obtenidos concuerdan con ecuaciones planteadas para el caso de adsorción de impurezas en la superficie del cristal.

ABSTRACT

It is investigated how the presence of chloride of Na, K and Ca and of carbonate of Na and K in sucrose solutions affect the crystal growth.

The salt concentrations in the cation were of 0,1 % and 0,8 % and the experiment was made with a supersaturation ($\sigma = C - C_s / C_s$) from 0,015 to 0,035 at the temperature of 50°C.

It is found the dependence of the growth rate with the supersaturation and it is compared with the results reported in the case of a pure solution using the concept of relative growth rate. The kinetics dependences were of first order, but taking into account the existing data about the variation of the viscosity of these solutions at the same concentrations of salt, this order does not mean a limit to the growth due to the volume diffusion; the experimental data obtained are in agreement with the equations already known in the case of impurities adsorption in the crystal surface.

INTRODUCCIÓN

Al investigar la formación y el crecimiento de monocristales de diversas sustancias a partir de soluciones, ha sido de creciente interés en los últimos años el estudio de la influencia que ejercen sobre ambos procesos la presencia de otros solutos extraños, pudiendo ser esta influencia favorable o perjudicial [1].

En la producción azucarera, la cristalización de sacarosa se realiza a partir de soluciones donde disueltas infinidad de otras sustancias orgánicas e inorgánicas, que tienen su origen en la composición de la materia prima y en la utilización de productos químicos en las etapas iniciales de la producción.

En las pérdidas de sacarosa no cristalizada influyen la presencia de iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos y en especial la presencia de iones Na, K y Ca en la solución [2]. Por esto es la especial atención dedicada al estudio de la influencia de sales de esos iones en el crecimiento de monocristales de sacarosa [3-6] con conclusiones en algunos casos contradictorias, y en otros con conclusiones que no son totalmente utilizables por ser obtenidas de experimentos realizados con concentraciones de impurezas y con temperaturas que no se acercan a los valores reales que se presentan y utilizan en la industria.

En el presente trabajo evaluamos el efecto de algunas de estas sales en el crecimiento de monocristales de sacarosa (NaCl), Na₂CO₃, KCl, K₂CO₃ y CaCl₂) en concentraciones que corresponden a los valores reales de las soluciones industriales y a temperaturas que están dentro del rango de las utilizadas en la práctica, con el objetivo de hallar la dependencia cinética entre la velocidad de crecimiento y la sobresaturación en tales condiciones.

Desarrollo experimental

Las soluciones utilizadas como fase cristalizante se prepararon con concentraciones de impurezas (en el catión) de 0,1 % y 0,8 % y con sobresaturaciones relativas (σ) entre 0,015 y 0,035 a 50°C. Se tomó como definición de sobresaturación relativa (σ) la expresión:

$$\sigma = C - C_s / C_s$$

donde C es el por ciento de sacarosa en la solución sobresaturada y C_s es el por ciento de sacarosa en la solución saturada de igual temperatura.

El porcentaje de sacarosa fue medido refractométricamente con una precisión de ±0,1 por lo que el error en la determinación de σ fue ≤ 15 %. El contenido de impurezas fue tomado en acuerdo con las concentraciones reportadas en soluciones industriales [7].

En las soluciones así preparadas fueron suspendidos monocristales de sacarosa obtenidos previamente y seleccionados según presentasen las formas cristalográfi-

cas habitualmente desarrolladas que reporta la literatura [8]. El crecimiento de estos monocristales se mantuvo durante tres horas a una temperatura de 50°C (este tiempo fue escogido con el objetivo de obtener aumentos de peso del cristal mayores a 100 mg).

Los cristales fueron pesados (con precisión de ±0,1 mg) al inicio y al final de cada intervalo de tres horas. La velocidad de crecimiento se calculó utilizando la fórmula:

$$V = \Delta P / s \cdot t$$

donde ΔP es la diferencia de peso, t es el intervalo de tiempo (tres horas) y s es la superficie del cristal. El valor de s se obtuvo utilizando la expresión $s = 4,12 P^{2/3}$ desarrollada para los cristales de sacarosa de formas habituales [3]. Los errores obtenidos de velocidad de crecimiento fueron ≤ 4 %.

Resultados y discusión

Basándose en las teorías de crecimiento de cristales que toman en cuenta los procesos que ocurren a nivel molecular, Sohnel y Krpata [9] han obtenido la siguiente relación cinética entre la velocidad de crecimiento (V) y la sobresaturación (σ):

$$V = \left\{ \delta / D N_0 \Omega + \left[(C K^2 (\sigma) \sigma / B) \tanh(B / K (\sigma) \sigma) \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad (1)$$

donde N₀ es el número de unidades estructurales de crecimiento por unidad de área, Ω es el volumen de una de

estas unidades, K es un parámetro que depende de σ y B es un parámetro que depende de las características energéticas y estructurales de la superficie cristalina.

La presencia de impurezas en la superficie cristalina y en la solución madre, afecta tanto el coeficiente de difusión como la viscosidad y por lo tanto el ancho δ de la capa adsorbida; afecta además el número de unidades de crecimiento en esta capa (N_0) y entre otros factores más afecta también el recorrido libre medio de difusión de una molécula sobre la superficie del cristal y por tanto el valor de B. La variación de cada uno de estos parámetros repercute en el valor de la velocidad de crecimiento cuando éste tiene lugar en soluciones impuras

Una relación cinética más sencilla se obtiene tomando en cuenta los pasos consecutivos que tienen lugar en el proceso de crecimiento: la etapa de transporte (de primer orden) y la etapa cinética o de reacción superficial (de segundo orden). En este caso la velocidad de crecimiento tiene la expresión:

$$v = kd \left\{ 1 + \frac{kd}{2kr} \Delta C - \left[\left(1 + \frac{kd}{2kr} \Delta C \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} \Delta C \quad (2)$$

donde kd es el coeficiente de transferencia de masa, kr es el coeficiente de incorporación superficial y $\Delta C = C - C_s$ es el gradiente de concentración [10].

Por último, la dependencia entre la velocidad de crecimiento y la sobresaturación se suele formular en

su forma más simple con una expresión del tipo:

$$V = k\sigma^n \quad (3)$$

la cual está basada en el formalismo matemático de la cinética de las reacciones [3].

Analizando los resultados obtenidos experimentalmente tenemos que en las figuras 1, 2 y 3 se ha graficado en escala log-log los valores de velocidad de crecimiento expresados en $\text{mg/m}^2/\text{min}$ en función de la sobresaturación relativa σ . En los tres gráficos aparece la curva I que representa los valores de velocidad de crecimiento en soluciones puras según la data reportada en la literatura [3] con el objetivo de referir a estos valores el efecto causado por las impurezas en la velocidad de crecimiento. Las restantes curvas son los valores de este parámetro, obtenidos con concentraciones de impurezas de 0,8 % en el catión, para todos los casos. No se grafican los resultados obtenidos con 0,1 % de concentración pues no se encontraron variaciones que estuviesen fuera de los límites del error experimental.

Después de realizado un análisis de regresión se observó que los valores experimentales se ajustan satisfactoriamente a una línea recta cuando la dependencia analizada es de $\log V$ vs $\log \sigma$. Los coeficientes de correlación obtenidos se encuentran en el intervalo de 0,95 a 0,99. Esta dependencia está de acuerdo con la ecuación (3) con los valores del exponente n

siguientes: 0,94 para el carbonato y cloruro de potasio (fig 1); 1,03 para el cloruro y el carbonato de sodio (fig 2). Esto implica que la dependencia V vs σ es prácticamente lineal.

Los valores de velocidad relativa (velocidad de crecimiento en solución impura/velocidad de crecimiento en solución pura) obtenidos para 0,8 % de concentración de impurezas varían según el anión correspondiente de la siguiente forma: K_2CO_3 - 0,96, KCl - 0,92, Na_2CO_3 - 0,90, $CaCl_2$ - 0,90 y $NaCl$ - 0,86. Por el contrario, de lo que podría esperarse según la dependencia de primer orden obtenida ($N \approx 1$), estos valores no se correlacionan con las variaciones de viscosidad reportadas por Drago y Delavier para iguales concentraciones de estas sales [11]. En la tabla 1 se muestra la anterior no correlación. Una explicación a esto pueden ser las conclusiones de Sohnel [9]. Sobre el hecho de que una dependencia de primer orden entre V y σ no sólo es posible en el caso en que el paso limitante en el crecimiento sea la difusión volumétrica sino también en el caso en que el paso limitante sea la reacción superficial.

Graficando la dependencia entre el logaritmo de la velocidad relativa y la concentración de sal (molalidad) obtenemos una relación funcional lineal como se observa en la figura 4 (con el eje V_r en escala logarítmica).

Esto está en correspondencia con la relación empírica encontrada por Smythe [12]:

$$V = \text{constante} \times (I/W)^{-n}$$

donde I/W es la relación impurezas/agua y la cual plantea que es válida en el caso de que el efecto de las impurezas sobre la velocidad de crecimiento sea debido a alguna forma de adsorción de éstas sobre la superficie del cristal. Todo lo anterior está en correspondencia con las importantes variaciones encontradas por Mantovani [13] en el crecimiento relativo de las distintas caras de los cristales de sacarosa, al hacerlos crecer con soluciones con igual tipo de impurezas, aunque con diferentes concentraciones, sobresaturaciones y temperaturas.

Conclusiones

Se estudió la dependencia cinética entre la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa y la sobresaturación de las soluciones, con concentraciones de 0,1 % y 0,8 % de cationes Na, K y Ca. Concentraciones de 0,1 % no afectaron esta velocidad, y las de 0,8% produjeron un efecto retardatriz que fue diferente según el anión, siendo mayor en los cloruros que en los carbonatos. No se encontró variación en el orden de esa dependencia cinética que pudiera atribuirse a la presencia de impurezas.

El efecto producido sobre la velocidad de crecimiento no se correlaciona con los efectos producidos sobre la viscosidad por iguales concentraciones de estas impurezas; la relación entre estas últimas y la velocidad relativa de crecimiento está de acuerdo con relaciones empíricas similares en las cuales se atribuyen los efectos a la adsorción de impurezas sobre la superficie del cristal.

Tabla 1

Velocidades (V_r) y viscosidades (η_r) relativas a la solución pura, de soluciones con 0,8 % de iones Na, K y Ca.

SAL	V_r	η_r
KCL	0,92	0,99
NaCl	0,86	1,13
CaCl ₂	0,90	1,39
Na ₂ CO ₃	0,90	1,56
K ₂ CO ₃	0,96	1,19

BIBLIOGRAFÍA

1. Freyhardt, H.C.
Crystals: Growth, Properties and Applications, Vol 2, Springer-Verlag, RFA, 1980.
2. Silina, N.P.
C.R. Assem. C.I.T.S., 1975, 15, p. 607-609.
3. VanHook, A.
Principios de Tecnología Azucarera (Ed. P.Honig) Cía. Editorial Continental, España, 1969. Tomo II
4. Ameneiro, S.
Memorias de la 42 Conferencia de la ATAC, 1979, Tomo V, p 137.
5. Ameneiro, S.
Ponencia presentada en la IX Conferencia de Química. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1980.
6. Smythe, B.M.
Sugar Tech. Rev., Vol. 1, 3, 1971.
7. Sang, S.L. et al
Proc. of 10th Congr. ISSCT, Hawaii, 1959.
8. Powers, H.E.C.
Obra citada en [3].
9. Sohnel, O.; M. Krpata
Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 9, 1974.

10. Garside, J.

Chem. Eng. Science, 26, 1971, p 1425.

11. Drago, J.; J.H. Delavier; Z. Zuckerind

42, 4, 1967.

12. Smythe, B.M.

Austral. J. Chem., 20, 6, 1967.

13. Mantovani, G. et al.; Z. Zuckerind

27, 5, 1977.

Recibido: 21.12.81

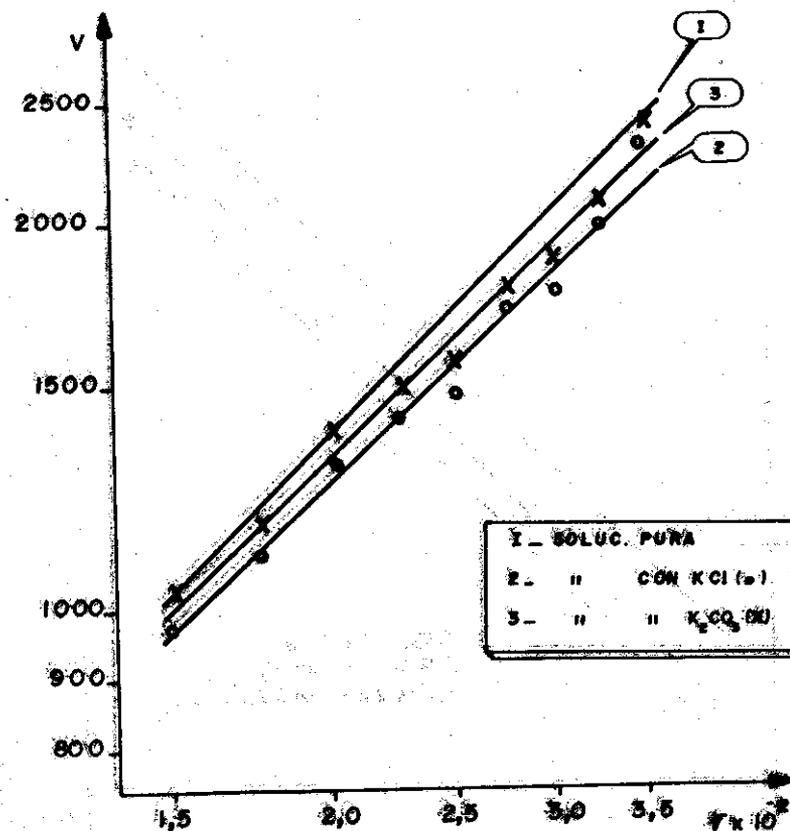


Fig. 1 Dependencia entre la velocidad de crecimiento (v , $\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$) y la sobresaturación (S) con concentraciones de 0,8% de ión K.

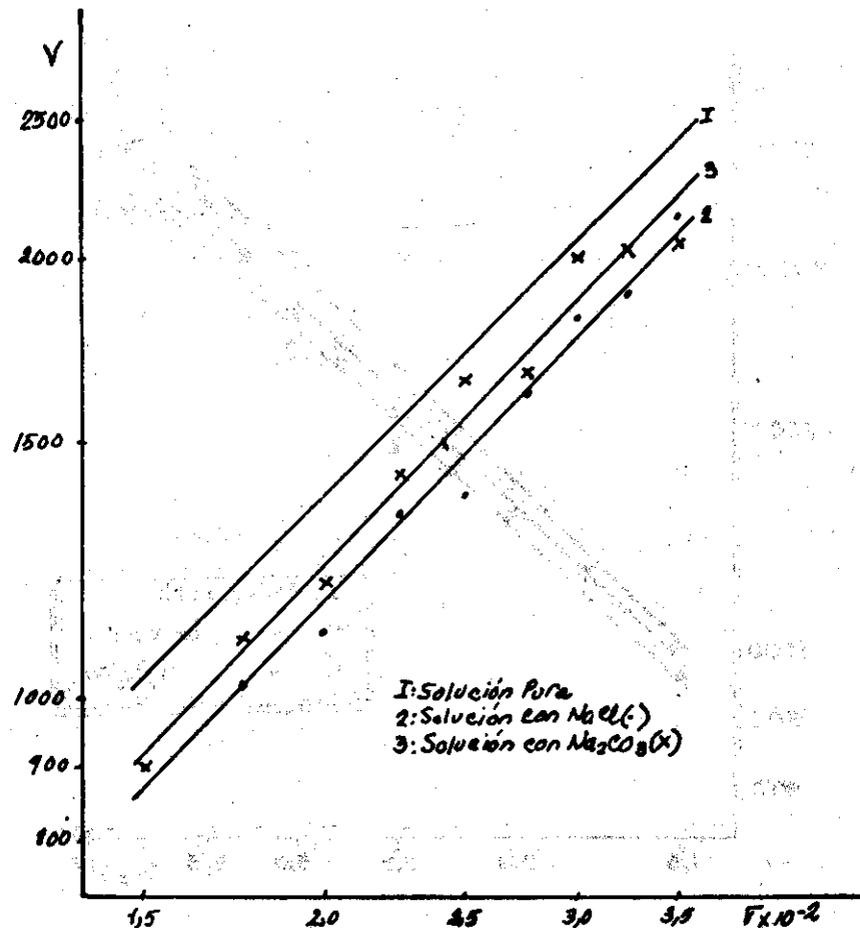


Fig. 2 Dependencia entre la velocidad de crecimiento (V , $\text{mg/m}^2/\text{min}$) y la sobresaturación (σ) con Concentraciones de 0,8% de ión Na.

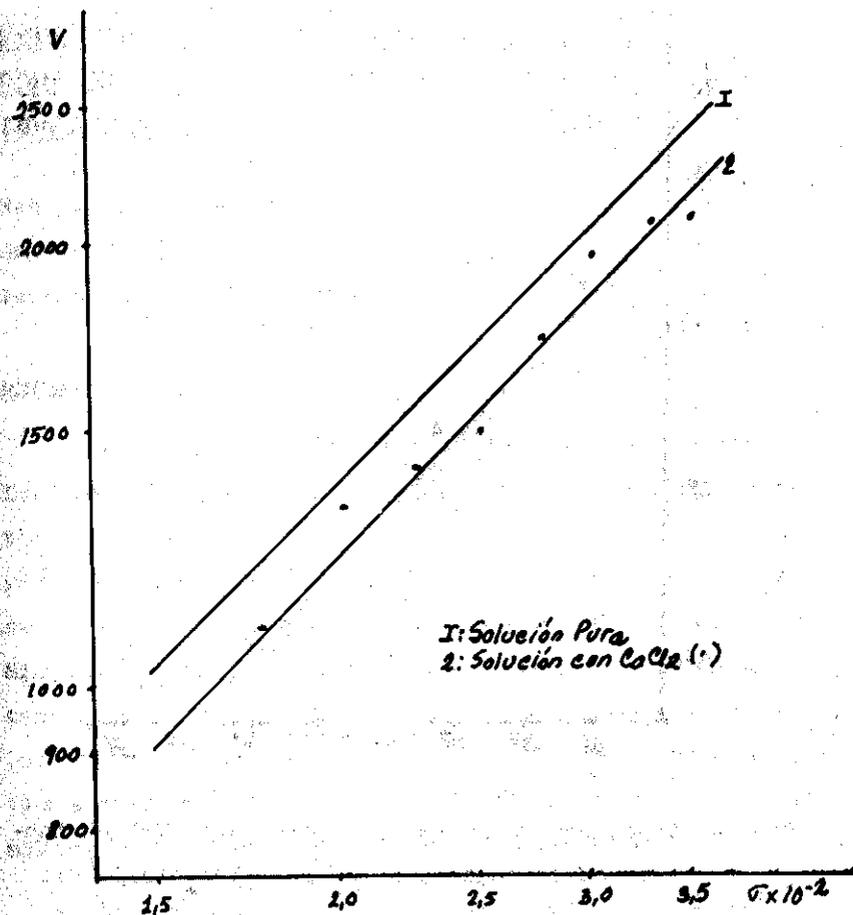


Fig. 3 Dependencia entre la velocidad de crecimiento (V , $\text{mg/m}^2/\text{min}$) y la sobresaturación (σ) con Concentraciones de 0,8% de ión Ca.

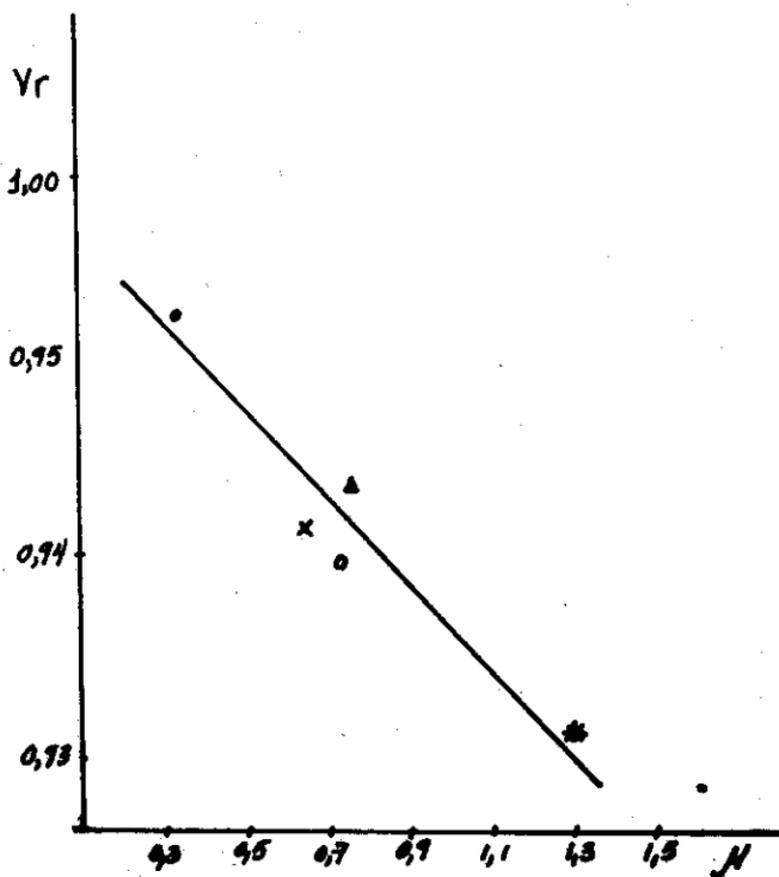


Fig. 4 Velocidad relativa de crecimiento (Vr) en función de la concentración de sal (molalidad).

. K_2CO_3

Δ KCl

o $CaCl_2$

x Na_2CO_3

* NaCl