

Sobreenfriamiento de las soluciones de sacarosa

Manuel Wong Quiñones e Irene Alegret Padrón, Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras
Ramón Pomés, Academia de Ciencias de Cuba

RESUMEN

Se deduce que para una concentración constante existe una temperatura para la cual la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa es máxima. Tomando datos de la literatura se obtiene la velocidad del crecimiento de los cristales en función de la temperatura y la concentración de una forma empírica. De este modo se estudia analíticamente este fenómeno y se determina la temperatura óptima.

Se comprueba este fenómeno de forma experimental creciendo monocristales de sacarosa en soluciones puras a una concentración determinada para diferentes temperaturas encontrándose de este modo la temperatura óptima.

ABSTRACT

There is a maximum in the growth rate of sucrose crystals if the concentration is held constant and the temperature is used as variable. The growth rate of sucrose crystals is expressed as function of concentration and temperature in an empirical way using data taken from sugar literature. The optimum temperature is then calculated.

The optimum temperature is determined experimentally by growing sucrose single crystals in pure solutions at several temperatures with the concentration held constant.

INTRODUCCIÓN

En la mayoría de los trabajos de cinética de la cristalización se mantiene la temperatura constante y la sobresaturación se obtiene aumentando la concentración por encima de la correspondiente a la saturación. Esto puede verse en textos elementales sobre la cinética de crecimiento (1-2).

Sin embargo, en la cristalización por enfriamiento es conveniente estudiar este fenómeno manteniendo la concentración constante y variando la temperatura por debajo de la temperatura de saturación.

El primer método es conveniente aplicarlo en casos o en procesos tecnológicos en que se mantiene la temperatura constante. No es así el caso de los cristalizadores en la industria azucarera.

En los cristalizadores, a diferencia de los tachos, la sobresaturación se obtiene por enfriamiento. A la descarga del tacho el licor madre donde se encuentran los cristales de sacarosa está sobresaturado, producto de esto mismo los cristales continúan creciendo y la sobresaturación disminuiría si la temperatura se mantuviese constante, la concentración del licor madre tendería entonces asintóticamente a la concentración de saturación. Para evitar esto la temperatura debe ir disminuyendo de manera de mantener una sobresaturación adecuada que contiene el crecimiento de los cristales.

En el caso de los tachos la sobresaturación se mantiene fundamentalmente evaporando y aumentando así la concentración.

Surge entonces la pregunta sobre de qué forma debe ir disminuyendo la temperatura en el caso de los cristalizadores, si existe una sobresaturación óptima a la cual este proceso debe ocurrir y si esta sobresaturación se mantiene constante o no.

Debe escogerse optimizar algún parámetro que sirva de criterio. A primera instancia puede escogerse la velocidad de cristalización, o sea, ver si existe un óptimo para este parámetro y de ser así, averiguar en qué condiciones ocurre este máximo.

El objetivo de este trabajo es probar en el caso de soluciones puras, si se mantiene la concentración constante, ver si existe una temperatura para la cual la velocidad de crecimiento es máxima y determinar a su vez este valor.

Otros autores han trabajado sobre esto mismo pero utilizando los métodos de la programación dinámica (3), también se han hecho evaluaciones de los cristalizadores pero sin variar las razones de enfriamiento (4) Atkiss (5) hizo un estudio similar pero estudiando su efecto en la pureza.

FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La ecuación más sencilla que describe la cinética de crecimiento de los cristales de sacarosa es (6):

$$V = K(C - C_s) \quad 1$$

donde C es la concentración, C_s es la concentración a la temperatura de saturación y K es un parámetro que depende de la temperatura.

En realidad el mecanismo de crecimiento es bastante complejo y se han propuesto varias ecuaciones para describir tales procesos (7). Algunos a la diferencia de concentraciones la han elevado a una potencia determinada llamada orden de la reacción. Otros dentro de este mismo factor le han adicionado la misma velocidad multiplicada por el factor cinético de difusión. Otros han variado esta forma por completo y han utilizado una función hiperbólica. En general se obtienen mejores resultados si las concentraciones se trabajan con molalidad.

En este trabajo se utilizará la forma 1, debido a su sencillez con vista a su posible aplicación industrial ya que modelar el proceso de cristalización en la fábrica es bastante complejo, por ser muy dinámico y que el número de factores que afectan estos procesos es bastante amplio. Una ecuación más compleja dificultaría en un mayor grado poder establecer un modelo, y así como poder resolver analítica o numéricamente el mismo.

Luego el factor K en la expresión 1, incluye tanto el mecanismo de reacción, así como el mecanismo de difusión. La K depende de estos factores aproximadamente como la suma de los inversos:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{K_d}$$

donde K_r es la constante de los fenómenos que ocurren en la superficie y K_d es la constante para la difusión.

Además la forma 1 no considera el posible cambio del orden de reacción para bajas y altas sobresaturaciones, ni considera la concentración en la vecindad de la superficie que puede ser diferente a la del seno de la solución. Volviendo al objetivo de nuestro trabajo se debe analizar la ecuación (1) manteniendo la concentración constante.

En el caso de las soluciones puras, tanto K como C_s dependen de la temperatura. La forma analítica exacta de esta dependencia es bastante difícil de determinar la solubilidad porque es una solución altamente concentrada y en el caso de la K , por las aproximaciones que se han hecho de incluir ambos mecanismos anteriormente mencionados. Por ello desde el punto de vista práctico es mejor establecer una dependencia empírica, utilizando para ello polinomios de una potencia determinada en base a la aproximación que se desee exigir.

En la literatura azucarera existe una gran variedad de datos reportados de C_s a diferentes temperaturas. C_s se expresó utilizando el clásico método de los mínimos cuadrados, en función de la temperatura mediante un polinomio de segundo grado:

$$C_s = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 \quad 2$$

en el rango de temperatura estudiado. Las b_i se hallan del sistema de ecuaciones lineales que se obtienen a partir de las ecuaciones normales. Se utilizaron los datos de solubilidad reportados por Charles (8).

En el caso de la K_1 se tomó los valores de crecimiento reportados por Smythe (9). Este trabajo es uno de los mejores en este aspecto por la minuciosidad con que se trabajó la parte experimental. En él se expresan los valores de crecimiento para distintos $C - C_s$ a temperatura constante. Aquí en el presente trabajo se aplicó el método de los mínimos cuadrados y se halló una K para esa temperatura. Como el trabajo de Smythe se hizo para varias temperaturas, se obtuvo en definitiva, diferentes K para diferentes temperaturas. Aplicando otra vez el método de los mínimos cuadrados, se expresó K en función de la temperatura, esta vez en base a un polinomio de segundo grado:

$$K = K_0 + K_1 t + K_2 t^2 \quad 3$$

una vez expresado C_s y K en función de la temperatura, esto se sustituyó en la expresión (1) quedando la velocidad de crecimiento en función de la temperatura y la concentración. O sea, sustituyendo las expresiones (2) y (3) en la (1) se obtiene:

$$V = (K_0 + K_1 t + K_2 t^2) (C - b_0 - b_1 t - b_2 t^2) \quad 4$$

Sobre la base de esto se puede efectuar una pequeña simulación matemática para ver cómo varía la velocidad de crecimiento al variar la temperatura. Para una concentración dada se le dio distintos valores de T a la expresión 4 y se calculó entonces la velocidad de crecimiento para estas temperaturas. Si hacemos un gráfico se ve esta curva por un máximo, o sea, que para una concentración dada existe una temperatura a la cual la velocidad de crecimiento es máxima. Este mismo procedimiento se repitió a varias concentraciones y se obtuvieron curvas similares.

Por otra parte, la relación entre la concentración C y la temperatura óptima puede hallarse por el método clásico derivando la expresión 4 respecto a la temperatura, suponiendo C constante e igualando a cero se obtiene de esta forma:

$$C = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + \frac{(Cb_1 + 2b_2 T)(K_0 + K_1 T + K_2 T^2)}{K_1 + 2K_2 T} \quad 5$$

Esta expresión me da una relación analítica entre C y la temperatura óptima. El primer término es la solubilidad y el segundo término desde el

punto de vista físico debe ser positivo para asegurar que la solución esté sobresaturada. El hecho de que este término dependa de T significará que la sobresaturación para estas condiciones óptimas no es constante, sino que depende de la temperatura.

La cuestión de que si es un máximo o un mínimo fue dilucidada mediante la pequeña simulación matemática donde se vio que los valores de la velocidad de crecimiento son menores a ambos lados del punto extremo.

PARTE EXPERIMENTAL

Se procedió a comprobar experimentalmente los resultados deducidos teóricamente. Se crecieron monocristales de sacarosa en solución pura a una concentración determinada a diferentes temperaturas y se halló para cual de ellas la velocidad de crecimiento era máxima. El control de la temperatura fue de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Se utilizaron 11 monocristales de sacarosa de 1 cm de largo aproximadamente con una morfología adecuada. Para asegurar que la concentración fuera la misma para las diferentes temperaturas se utilizó la misma solución para cada concentración. Este procedimiento se repitió a diferentes concentraciones en un rango de 68 a 78 %.

La velocidad de crecimiento se determinó por diferencia de pesada utilizando una balanza analítica con una precisión de 0.0001 y los resultados se expresaron en $\text{mg}/\text{m}^2\text{xmin}$. El área del cristal se determinó por la fórmula de Kucharenko (10).

Los monocristales se crecieron 3 horas, en frascos sin agitación suspendidos por un hilo de nylon en el seno de la solución cuidando que la concentración de la solución no varíe apreciablemente con el crecimiento del cristal de forma que la sobresaturación no cambie en la segunda cifra decimal. El volumen de la solución fue de 300 mL.

El incremento del peso de los cristales varió de 100 a 200 mg y el error de la velocidad de crecimiento no excedió del 3 %.

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

En la figura 1 puede verse a modo de ejemplo la forma en que se comporta la velocidad de crecimiento en la temperatura manteniendo la concentración constante según los cálculos hechos de acuerdo con la expresión 2.

La presencia de este máximo puede verse de la siguiente forma: al disminuir la temperatura K disminuye y $C - C_s$ aumenta (C_s disminuye y C se mantiene constante); luego en un rango de temperatura predomina el primer factor y en el otro, predomina el segundo factor.

En el lado izquierdo del máximo en la figura 1 la velocidad de crecimiento disminuye al aumentar la temperatura porque disminuye considerable-

mente el factor $C - C_s$ y el factor total es que la velocidad disminuye a pesar de que K aumenta. Incluso al llegar a la temperatura de saturación el factor $C - C_s$ se hace cero y la velocidad de crecimiento se anula como es de esperar.

El lado derecho del máximo de la curva el factor predominante es K , ya que a pesar de que $C - C_s$ aumenta al disminuir la temperatura, K disminuye lo suficiente como para hacer que la velocidad de crecimiento disminuya. Esta parte es la más difícil de prever, ya que este resultado cualitativo está determinado por la dependencia con la temperatura de ambos factores. No obstante, es de esperar que a sobreenfriamientos demasiados pronunciados el efecto de la viscosidad sea tan grande que bloquee el mecanismo de crecimiento. Si la curva de la velocidad de crecimiento es continua y esta tiende a cero en los puntos extremos es de esperar que la misma tenga un máximo, ya que la posibilidad de $V = \text{constante} = 0$ o de que $V < 0$ queda excluida si es que la solución del licor madre en que se encuentra el cristal está sobresaturada.

La caída de la velocidad de crecimiento del lado derecho parece ser menos pronunciada que la del lado izquierdo.

El máximo en general está bastante cercano a la temperatura de saturación. Esto debe tenerse en cuenta al buscar el punto óptimo para evitar el peligro de que se puedan disolver los cristales. En todo caso es más seguro trabajar del lado derecho del máximo que del lado izquierdo.

Si se hubiera analizado este mismo problema con una ecuación de crecimiento más complicada por ejemplo:

$$V = K_r \left[M_0 (C-1) - V \frac{L}{D} \right]^n$$

donde: V - velocidad de cristalización

K_r - constante de reacción superficial

L/D - constante de difusión cinética

M_0 - modalidad de la sacarosa en saturación

n - orden de la reacción

C - constante de sobresaturación.

También se hubiera obtenido un resultado similar. Esta ecuación predice incluso la existencia de un máximo a temperatura constante si se aumenta suficientemente la sobresaturación. Para tener esto en cuenta en la expresión, habría que suponer también que K depende de la concentración.

En la tabla I puede observarse los resultados de los cálculos y algunas consideraciones de interés como son el sobreenfriamiento ΔT y la sobresaturación C/C_s que corresponden para estos puntos óptimos estando C expresada en g de sacarosa por 100 g de agua.

En la figura 2 se muestran los resultados experimentales de los óptimos y su comparación con los resultados teóricos.

Aquí puede verse la concordancia de los valores experimentales de estos máximos con los valores teóricos calculados sobre la base de datos tomados de la literatura. El valor del coeficiente de correlación es de 0.96 y de la suma del cuadrado de las desviaciones es de 0.67. El valor de estas diferencias no excede de 0.8 y estas están situadas a ambos lados de la recta. Esto comprueba las hipótesis planteadas inicialmente.

En la tabla I puede notarse que el sobreenfriamiento y la sobresaturación no se mantiene constante, sino que disminuye con la temperatura. Es un criterio generalizado entre los azucareros que el punto óptimo ocurre a una sobresaturación determinada independientemente de las condiciones en que se esté operando. En este trabajo vemos que esto no es así.

La sobresaturación para este óptimo no es muy alta, lo cual es favorable en el sentido de que se puede trabajar en este punto máximo sin el riesgo de que se forme falso grano. Por otra parte es desfavorable en el sentido de que al ser una sobresaturación no muy alta se corre el peligro de que se llegue al punto de saturación y se disuelvan los cristales.

La aplicación de este trabajo es la siguiente: en los cristalizadores a medida que los cristales van creciendo, estos van extrayendo sacarosa de la solución madre lo que hace que disminuya la concentración de la misma, para mantener la sobresaturación es necesario disminuir la temperatura y para lograr mantener la velocidad en su máximo posible; la temperatura no debe disminuirse de cualquier forma sino de manera que la solución se encuentre siempre en el punto óptimo.

Este trabajo es el primer paso al estudiar esto en soluciones puras.

En el caso de soluciones impuras el comportamiento cualitativo es de esperar que sea el mismo, lo que en este caso para los cálculos es necesario conocer además la dependencia de K y de C_s con las impurezas.

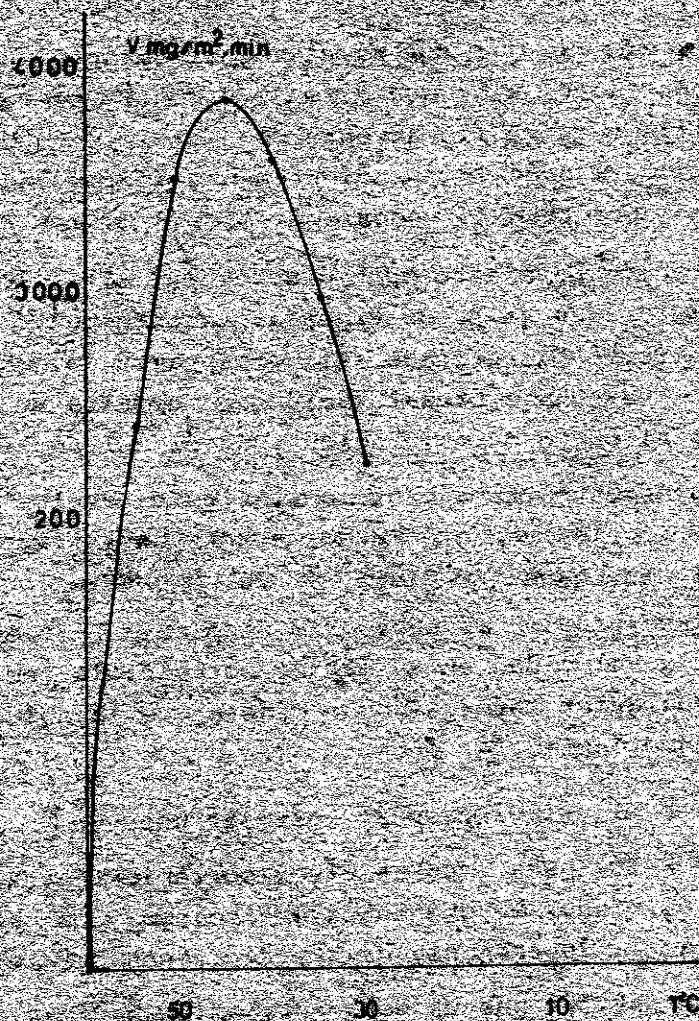
Ello es de esperar, ya que un sobreenfriamiento demasiado intenso aumentaría grandemente la viscosidad la cual bloquea los mecanismos de transporte en el seno de la solución.

CONCLUSIONES

Si la concentración de una solución de sacarosa se mantiene constante, existe una temperatura para la cual la velocidad de crecimiento de los cristales es máxima.

El valor de esta velocidad máxima y de la temperatura correspondiente es posible calcularla si se conocen los parámetros de la cinética de crecimiento (K y C_s) y la forma en que estos dependen de la temperatura.

Existe una buena concordancia entre los valores teóricos (calculados según el modelo y tomando datos de la literatura azucarera) y los valores experimentales de estos puntos óptimos.



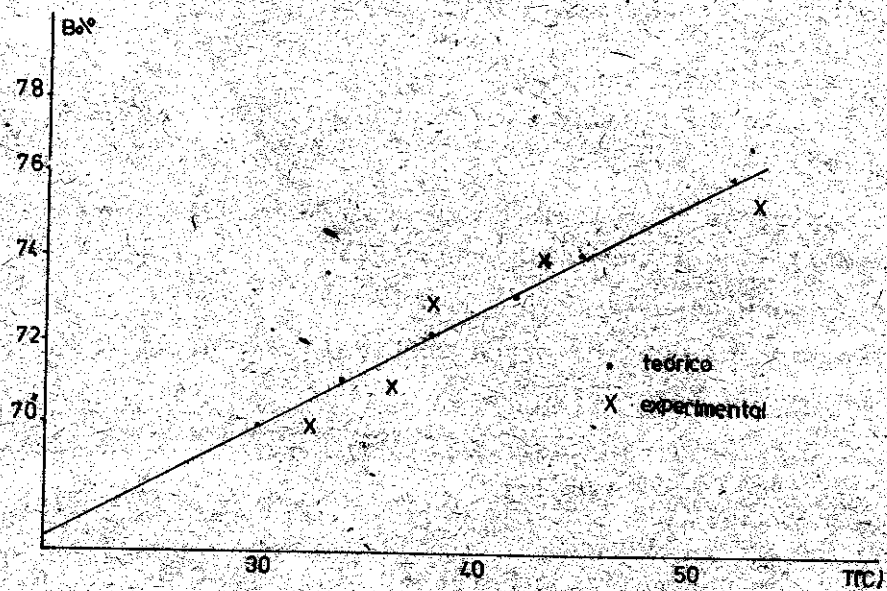


Tabla I
Resultados de la simulación matemática

% sacarosa	Topt(°C)	T(°C)	c/c ₀
77,6	56	19	1,26
76,4	52	18	1,23
74,2	45	15	1,17
73,1	42	13	1,14
72,0	38	12	1,12
71,0	34	11	1,11
70,0	30	10	1,09

BIBLIOGRAFÍA

1. Strickland
Constable, Crystallization AP; 1976.
2. Brice, J.
The growth of crystals from liquids. Amsterdam, north Holland.
3. Guerra, J.
I.S.J. Abril, 1984.

4. Valdés, A.; F. Cambeiro y O. Gómez
Cuba Azúcar, enero/mayo 1974.
5. Atkins, P.C. y A.W. Strong
Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol., 1981, 39-43.
6. Hönig, P.
Principios de Tecnología Azucarera, Tomo II, cap. 4, Ed. Compañía Editorial Continental, España, 1969.
7. Sohnel, O. y M. Krysta
Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 39,
No. 9, 1974, pág. 2520-31.
8. Charles, D.F.
I.S.J. 1960, pág. 126-32.
9. Smythe, D.
Australian Journal of Chemistry, 1967, Vol. 20, No. 6, pág. 1087.
10. Kucharenko, J.A.
Planter Sugar Infr. 53, No. 19, 54, No. 4.