

# APLICACIÓN DE PULSOS MECÁNICOS PARA MEJORAR EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN SUSPENSIONES

P. V. PÉREZ, A. C. RODRÍGUEZ Y J. SARRÍA

Facultad 4, Universidad de las Ciencias Informáticas e Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana. pvperez@uci.cu†  
†autor para la correspondencia

Se elabora un modelo que describe el efecto de agitación complementaria que produce la propagación de un tren de pulsos mecánicos en un medio viscoso, en presencia de cristales y se discute su influencia sobre los parámetros operacionales y conductores de la cristalización. Se verificó experimentalmente que con la propagación de pulsos mecánicos de baja frecuencia, durante el crecimiento por enfriamiento de suspensiones de cristales de sacarosa en medios naturales, se produce una sensible reducción en la formación de inclusiones de licor madre en los cristales, se impide la formación de conglomerados y la adherencia de los mismos en la superficie de intercambio calórico. Se aprecia también una mejoría en la fluidez del sistema que propicia una mejor transferencia de calor, un mayor agotamiento de los licores y por tanto, un ligero aumento de la velocidad de crecimiento. Este efecto se corresponde con el desplazamiento relativo cristal solución descrito por el modelo desarrollado.

A model that describes the complementary agitation effect produced by the propagation of a mechanical pulses train through a viscous medium with the presence of crystals and its influence on operational and crystallization conductors is discussed. It was experimentally verified that the propagation of mechanical pulses of low frequency during the growth for cooling of suspensions of sucrose crystals in natural liquors, brings about a solution-crystal relative displacement that allows a considerable reduction in the formation of mother liquor inclusions, as well as the elimination of the formation of clusters and their adherence on the surface of heat exchange. It is also observed an improvement on the fluidity of the system that has a great impact on a heat transfer, a larger exhaustion of the liquors and, therefore, in

**Palabras Clave.** Crystal growth, 81.10.Dn, Vibrations mechanical, 46.40.-f.

## INTRODUCCIÓN

En general, a medida que aumenta el contenido de cristales, durante el crecimiento de suspensiones en forma de magma, se incrementa la tendencia a la estructuración del sistema y a la formación de conglomerados, por lo que es necesario aplicar una buena agitación para evitar ese efecto indeseable. Aunque siempre es necesario homogeneizar la concentración y la temperatura del sistema por métodos tradicionales, de manera alternativa o complementaria, es posible incrementar el movimiento de los cristales aplicando vibraciones mecánicas de baja frecuencia 1,2.

Las oscilaciones en un sistema agitado, generalmente aparecen de manera natural como resultado del paso de los dispositivos de agitación, pero nunca se presta mucha atención a ese fenómeno colateral, centrándose sólo en el efecto de las turbulencias y movimientos masivos que provocan. Las oscilaciones mecánicas, por si solas, pueden producir alteraciones en otros parámetros del proceso y en la cinética del crecimiento que deben ser estudiados, toda vez que propagarlas es mucho menos costoso energéticamente que

mover estacionariamente todo un volumen de magma. Se describe aquí el efecto de la agitación complementaria que provoca la propagación de un tren de pulsos mecánicos, durante el crecimiento de una suspensión de cristales de azúcar en licores naturales y se discute su influencia sobre los parámetros conductores de la cristalización. Los resultados obtenidos pueden ser aplicables a cualquier otro sistema viscoso pseudoplástico como este.

## MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para la realización de los experimentos se utilizó la instalación que se representa en la Figura 1. Esta consiste de un vaso, de 1 litro de capacidad, aislado térmicamente del ambiente y equipado de un vibrador electromagnético (Vb) en su parte inferior. Posee una camisa lateral para el enfriamiento por circulación de agua y un agitador de paletas (P) que se mueve lentamente en su interior, a razón de 6rpm, accionado por un motoreductor (M), que homogeneiza la suspensión (Sp) durante el crecimiento y

permite detectar variaciones de la viscosidad durante los experimentos, midiendo el consumo eléctrico con el amperímetro (W). El vibrador se alimenta directamente de la red eléctrica alterna de 60Hz y a plena carga produce oscilaciones de 1,01 mm de amplitud. Ésta se midió utilizando la proyección de su sombra, provocada por la iluminación de un estroboscopio.

Las suspensiones de cristales se prepararon mezclando 5% en peso de azúcar refino tamizado, con tamaños de granos de  $0,1\text{mm} \pm 0,01\text{mm}$ , con mieles de purga de primer producto de azúcar crudo, saturadas a  $85^\circ\text{C}$ . La saturación se logró con antelación manteniendo la miel a esa misma temperatura, en contacto con un exceso de cristales, durante 24 horas y decantando el sobrenadante tras un prolongado reposo.

Los crecimientos se realizaron por enfriamiento no controlado, partiendo de  $70^\circ\text{C}$  y durante 120 minutos, utilizando un flujo de agua de 1,0 l/hora y a  $25^\circ\text{C}$ , impulsada por una bomba peristáltica. Se hicieron tres réplicas.

Durante el crecimiento se determinó periódicamente la temperatura de saturación del licor, con ayuda de un Saturatedscope y se calculó su sobreenfriamiento, mediante comparación con la temperatura real en ese momento. Las mediciones de temperatura se realizaron con una precisión de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Al final de los procesos, se determinaron las curvas de flujo, utilizando un viscosímetro rotacional Rheotest-2 y el contenido de cristales, empleando la técnica analítica estándar ICUMSA<sup>3</sup>

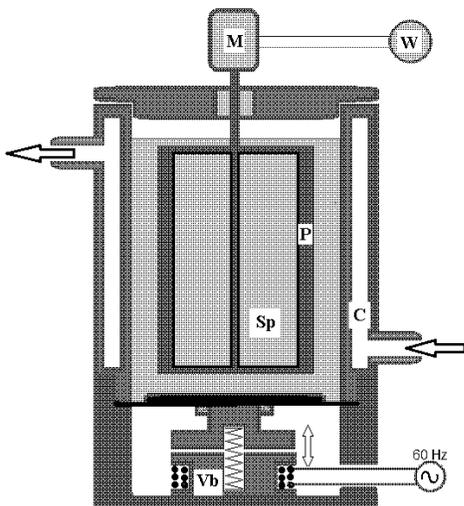


Figura 1. Representación esquemática de la instalación para el crecimiento de suspensiones de cristales en presencia de vibraciones mecánicas.

## MODELO DESCRIPTIVO.

Supóngase el caso muy simple de un tren de pulsos mecánicos de amplitud  $X_{om}$  que se propagan por un medio vis-

coso, con frecuencia  $w$  y descrito por la siguiente ecuación dependiente del tiempo  $t$ :

$$X_m(t) = X_{om} \text{sen}(wt) \quad (1)$$

Cualquier cristal, sumergido en este medio, experimenta una fuerza de arrastre producto de la viscosidad. Si  $X(t)$  es el desplazamiento que ejecuta un cristal de masa  $M$ , que también por simplicidad se supone esférico y con diámetro  $\delta$ . Entonces su ecuación del movimiento es:

$$b[\dot{X}_m(t) - \dot{X}(t)] = M\ddot{X}(t) \quad (2)$$

Lo que conduce a la ecuación diferencial:

$$M\ddot{X}(t) + b\dot{X}(t) = X_{om}wb \cos(wt)$$

Donde  $b = 3\pi\eta\delta$  es el coeficiente en la conocida ley de Stokes y  $\eta$  es la viscosidad dinámica del medio.

Con esto, también se restringe la descripción a fluidos Newtonianos, suposición que no se cumple en el sistema estudiado pero, como se verá, eso no invalida este cálculo aproximado. La solución de esta ecuación es:

$$X(t) = X_0 \cos(wt - \phi) \quad (4)$$

Donde:

$$X_0 = \frac{X_{om}wb}{\sqrt{M^2w^4 + 9(\pi\delta\eta w)^2}} ;$$

$$\phi = \cos^{-1} \left[ \frac{(bw)}{\sqrt{M^2w^4 + 9(\pi\delta\eta w)^2}} \right]$$

La ec. 3 También puede escribirse en la forma:

$$X(t + \frac{\phi}{w}) = F(w) \cdot X_m(t)$$

Donde  $F(w) = \cos(\phi)$  es el Factor de arrastre que para el sistema que nos ocupa y para frecuencias menores que 100Hz, se diferencia de uno en menos del 0,001%, como se aprecia en la Tabla I. Ver datos para el cálculo más abajo. De modo que el desplazamiento relativo cristal-solución queda determinado sólo por el retraso en el movimiento del cristal que puede calcularse teniendo en cuenta que:

$$\Delta X(t) = X_m(t) - X(t) \quad (5)$$

resultando un desplazamiento relativo periódico, descrito por la ecuación:

$$\Delta X(t) = 2X_{om} \text{sen}(\phi/2) \cdot \cos(wt - \phi/2) \quad (6)$$

Por lo que la amplitud de la velocidad relativa cristales-solución viene dada por:

$$\Delta v_{\max} = 2wX_{om} \text{sen}(\phi/2) \quad (7)$$

La Tabla I, también presenta las amplitudes del desplazamiento y la velocidad rela  $\Delta X_{max}$  y  $\Delta v_{max}$ , calculados considerando que se aplican vibraciones, con  $X_{om} = 1\text{mm}$ , a un medio con  $\eta = 1,01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , y cristales de  $\delta = 0,02\text{ mm}$ . El desplazamiento relativo es suma-mente pequeño. Sin embargo, la velocidad relativa máxima llega a tener valores apreciables, de modo que el gradiente de cizallamiento máximo en el licor, estimado mediante la ecuación 7, alcanza valores notorios, como los presentados en la tabla 1 ( $Dr_{max}$ ). Téngase en cuenta que con un 20% en peso de cristales, de 0,02mm, la separación media entre ellos es de sólo 0,14mm, aproximadamente.

$$Dr_{max} \approx 2 \frac{\Delta v_{max}}{0,14\text{mm}} \quad (7)$$

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Las curvas de enfriamiento mostraron el típico comportamiento exponencial, como se ve en la Figura 2. En esta, se representa la evolución en el tiempo, en forma logarítmica, de la diferencia entre las temperaturas de la suspensión (TM) y del agua de enfriamiento (Ta). Resalta el efecto favorecedor de las vibraciones mecánicas en el proceso de enfriamiento.

Las determinaciones del contenido de cristales arrojaron una media de 20,4% en ausencia de vibraciones y 21,1% cuando se aplicaron. Esto se corresponde con la menor temperatura al final del crecimiento en presencia de las vibraciones mecánica. También la temperatura de saturación del licor madre muestra un mayor agotamiento en ese caso, como se evidencia en la Figura3, donde se representa el comportamiento en el tiempo, del sobreenfriamiento, como medida de la sobresaturación del sistema.

Tabla I.

Valores del factor de arrastre, desplazamientos y velocidades relativas máximas y del gradiente de cizalla-mento por efecto de las vibraciones mecánicas

$f$ (Hz)	$F(w)$	$\Delta X_{max}$ ( $10^{-4}$ mm)	$\Delta v_{max}$ (mm/s)	$Dr_{max}$ (s $^{-1}$ )
10	1,00000	4,2	0,03	0,18
20	1,00000	8,3	0,10	0,72
40	1,00000	17,0	0,42	2,86
60	1,00000	25,0	0,94	6,45
100	0,99999	42,0	2,62	17,90

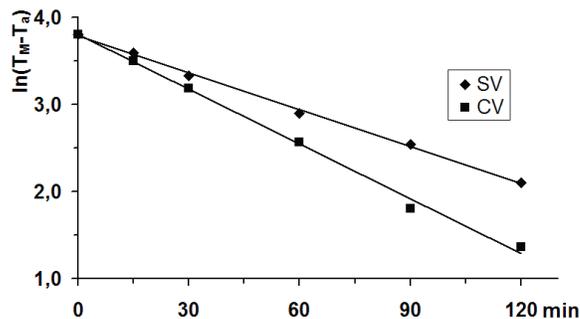


Figura 2. Enfriamiento del magma con y sin vibraciones. TM: temperatura de la suspensión; Ta: temperatura del agua de enfriamiento.

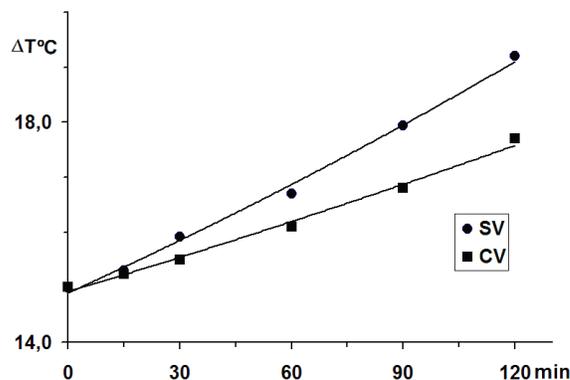


Figura 3. Sobreenfriamiento de los licores madres, en cristalizaciones por descenso de la temperatura con y sin vibraciones mecánicas

La Figura 4 muestra una de las curvas de flujo obtenidas durante la caracterización reológica, al final del proceso. En ella se aprecia el marcado comportamiento pseudoplástico de suspensiones. El ajuste al modelo de Ostwald D'Weale conduce a la dependencia:

$$\tau_r = 2,008 D_r^{0,83}$$

con una correlación de 0,99. Aquí  $\tau_r$  es el esfuerzo de corte, expresado en  $\text{N/m}^2$  y  $D_r$  es el gradiente de cizallamiento, en  $\text{s}^{-1}$ . Si se observa la Tabla I, se ve que para 60Hz  $D_r = 6,45\text{ s}^{-1}$ , lo cual corresponde a  $8,9\text{ N/m}^2$  en la curva de flujo. Esto significa que la viscosidad aparente del sistema, calculada según:

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r},$$

disminuye en un 27%, aproximadamente. Esto se pudo apreciar en la correspondiente disminución del consumo eléctrico del moto-reductor

El efecto fundamental de la agitación, provocada por las vibraciones mecánicas, ha resultado ser la disminución de la viscosidad aparente, lo cual redundará en una mayor fluidez de la suspensión y una mejor homogeneización e intercambio calórico. Así se logra indirectamente un mayor agotamiento del licor madre.

La disminución de la viscosidad aparente, garantiza la validez cualitativa del modelo frente a la suposición hecha de fluidos

Newtonianos ya que, en realidad, la velocidad relativa cristal solución, debe ser mayor que la calculada y por tanto, también lo es el cizallamiento, con un efecto más visible.

La acción directa de la agitación provocada por las vibraciones sobre la cinética de la cristalización, al menos para este sistema, debe ser despreciable, ya que sólo se logran desplazamientos relativos cristalsolución del orden de las micras. Esto no permite remover la solución agotada del entorno del cristal.

En muchos casos, sobre todo con sobresaturación muy alta, el efecto de las vibraciones pudiera ser inde-seable por inducir la formación de nuevos de cristales, pero bajo las condiciones utilizadas esto no se observó. Por el contrario, una vez evacuado el vaso de cristalización, sólo en los experimentos sin vibraciones se encontraron algunos microcristales adheridos a las paredes. Es de suponer que la pobre circulación en estas condiciones provoque un sobreenfriamiento excesivo en la zona aledaña a la superficie de intercambio calórico, propiciando nucleación sobre ella, fenómeno que se ve reducido por el efecto de las vibraciones. Además, cualquier germen crítico formado allí, tiende a ser removido por la acción mecánica de las vibraciones. Es de esperar que a frecuencias mayores, el efecto de las vibraciones sobre la nucleación, sea más notorio, como se reporta con el uso del ultrasonido 4.

Otra diferencia observada entre los crecimientos con y sin vibraciones fue en la formación de conglomerados e inclusiones líquidas. En el modelo presentado, los cristales se tratan como si todos realizaran un movimiento de oscilación ordenado. Esto está muy lejos de la realidad; verdaderamente, los cristales interaccionan entre si y se produce un movimiento caótico que tiende a dispersarlos en el medio. Por esta razón se aprecia la desaparición de los conglomerados que normalmente aparecieron en las correspondientes cristalizaciones sin vibración. Aunque no se observó diferencia en las inclusiones de licor dentro de los cristales de diferentes experimentos, la mayor incidencia de este problema aparece entre los granos que forman los conglomerados, por lo que aplicar vibraciones tuvo un efecto muy positivo en la calidad del producto.

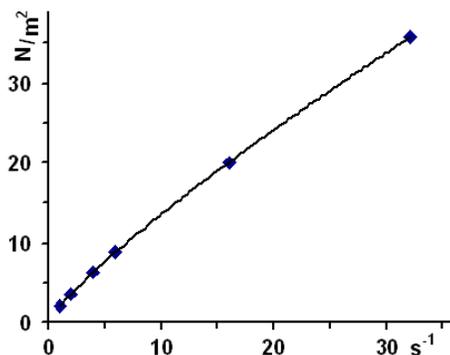


Figura 4. Curva de flujo de una suspensión de cristales de azúcar en licores naturales.

## CONCLUSIONES

Las vibraciones mecánicas de baja frecuencia, pueden favorecer el crecimiento de los cristales en las suspensiones ya que mejoran sus propiedades reológicas, posibilitan un mejor intercambio calórico, un mayor agotamiento de los licores madres y evitan la formación de conglomerados.

- [1] P.V. Pérez and I. Díaz, "Influence of low Frecuence vi-brations on the Rheolog. prop. of low purities masseccuites", Zuker - Industrie, Germ. III/3, .234 (1986).
- [2] P.V. Pérez and I. Díaz, "Elevation of possible limit of crystal contents in the 3th masseccuites", Int. Sugar J. USA, 88/ 1048, 215 (1986).
- [3] N. Rodríguez, Manual de Laboratorio Azucarero Editorial Pueblo y Educación, Cuba, 356 (1996).
- [4] Z. Guo, A.G. Jones and N. Li, The effect of ultrasound on the homogeneous nucleation of BaSO<sub>4</sub> during reactive crystallization, Chemical Engineering Science, Volume 61, Issue 5, 1617 (2006).