

Distribución de tamaño de cristal (DTC) a partir de velocidad de sedimentación

K. B. Sánchez Sánchez^{1*}, E. Bolaños Reynoso¹, M. Elizondo Sánchez¹,
A. Cervantes Flores,¹ G. R. Urrea García¹

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Orizaba. Av. Oriente 9 No. 852.
Col. Emiliano Zapata, Orizaba, Veracruz, C.P. 94320, MÉXICO.
kelvyn.baruc@gmail.com

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

En este trabajo se presenta una técnica para la determinación de la DTC a partir de la velocidad de sedimentación de una solución de cristales de azúcar de caña – etanol anhidro. La velocidad de sedimentación de las partículas es calculada a partir de perfiles de % transmisión-extinción obtenidos mediante un equipo LUMiReader® que emplea la tecnología STEP® (Space- and Time- resolved Extinction Profiles), acoplado a la técnica de seguimiento de interfaz. Para la obtención de la DTC, únicamente se requiere dar solución a la ecuación de Stokes, lo que representa un tiempo de análisis corto. Finalmente, se presentan validaciones con mediciones realizadas en un equipo especializado MasterSizer 2000® de Malvern Instruments, obteniéndose errores en el rango de 0.55 – 1.75 % y tiempos de medición de 50 – 100 s, lo que permite confirmar que la técnica propuesta cuantifica la DTC satisfactoriamente.

Palabras clave: cristalización, azúcar de caña, sedimentación, distribución de tamaño de cristal

Abstract

This paper presents a technique for determining the DTC from the sedimentation rate of cane sugar crystals - anhydrous ethanol solution. The sedimentation rate of the particles is calculated from transmission-extinction profiles obtained with a device LUMiReader® that uses the STEP® (Space- Time-resolved and Extinction Profiles) technology, coupled to the front tracking technique. To obtain the DTC, it is only required to solve the Stokes equation, representing a short analysis time. Finally, validations are presented with measurements from a specialized device MasterSizer 2000® by Malvern Instruments, yielding errors in the range of 0.55 - 1.75 % and measuring time of 50-100 s, which confirms that the proposed technique quantifies the DTC successfully.

Keywords: crystallization, sugar cane, sedimentation, crystal size distribution

Introducción

La cristalización por lotes es una operación ampliamente utilizada para la producción de productos químicos, farmacéuticos, agroquímicos y de alimentos como lo es la industria del azúcar de caña [Sarkar y col., 2006 y Hojjati y col., 2007]. Esta operación ofrece muchas ventajas sobre otras técnicas de separación, tales como el bajo costo de operación, alta pureza en los productos sólidos cristalinos y apariencia atractiva del producto final para propósitos comerciales. El rendimiento de la cristalización por lotes es usualmente cuantificado en términos de las propiedades del producto final, tales como la distribución del tamaño de cristal (DTC), hábito del cristal y su morfología [Rohani y col., 2005; Mohd y col., 2008]. La DTC es de elemental importancia ya que influye en el rendimiento de las operaciones posteriores, por ejemplo: filtración (separación), secado, transporte y almacenaje, así como la calidad del producto cristalino, la cual es determinada por el diámetro promedio del cristal en % volumen $D(4,3)$ y su desviación estándar en % volumen $S(4,3)$. La DTC es fuertemente afectada por la $D(4,3)$ y $S(4,3)$ de la semilla empleada al inicio del lote [Bolaños y col., 2014].

La industria de la cristalización de azúcar de caña es históricamente una de las más importantes en México, debido a su relevancia económica y social en el campo; genera más de dos millones de empleos directos e indirectos, siendo el estado de Veracruz el que cuenta con la mayor cantidad de ingenios azucareros. El beneficio económico es de 32 mil millones de pesos en el 2013 [SAGARPA, 2014]. Actualmente enfrenta

problemas en el mercado debido a la masiva producción de alta fructuosa como sustituto edulcorante. Aunado a lo anterior, existe un déficit de investigación y desarrollo tecnológico debido a que la mayoría de los ingenios azucareros mexicanos se caracterizan por su baja inversión, altos costos de transformación y deficiencias en las escalas de producción para la obtención de un producto de alta calidad. Uno de los problemas más importantes es que no se cuenta con una técnica apropiada para la medición de la DTC, que permita conocer su comportamiento dinámico a través del tiempo de lote para su retroalimentación a los sistemas de control, con lo cual satisfacer los requerimientos específicos de calidad del producto final.

La cuantificación de la DTC usualmente puede ser llevada a cabo en equipos especializados empleando técnicas de difracción laser, dispersión dinámica de luz, espectroscopia ultrasónica y análisis de imágenes [Larsen y col., 2009; Shukla y col., 2010]. Dichas técnicas han permitido determinar adecuadamente la DTC de dispersiones de partículas con concentraciones bajas y medias. Sin embargo, los costos de operación y mantenimiento son muy elevados y requieren de un gran tiempo para la obtención de los resultados, en el caso del análisis de imágenes. Esto hace improbable que la industria azucarera implemente tales equipos en sus procesos, por lo que se requiere de una técnica simple, de bajo costo de operación y que obtenga resultados en corto tiempo.

Una técnica alternativa que ha dado buenos resultados para la determinación de la DTC en suspensiones es mediante el análisis de la velocidad de sedimentación. Esta técnica puede llevarse a cabo mediante la obtención de perfiles de transmisión-extinción (%) [Detloff y col., 2006] y posteriormente aplicar la técnica de seguimiento de interfaz, la cual determina el movimiento entre la fase dispersa (partículas) y la fase continua (líquido) como una función dependiente del tiempo. Debido a la sedimentación, la posición absoluta de la frontera entre fase dispersa y continua aumenta, permitiendo la determinación de la velocidad de sedimentación. Posteriormente, la ecuación de la ley de Stokes puede ser aplicada para calcular el tamaño promedio de las partículas.

Por lo anterior, en este trabajo se presenta una técnica alternativa para la determinación de la DTC a partir de la velocidad de sedimentación de una solución de cristales de azúcar de caña – etanol anhidro, calculada a partir de perfiles de % transmisión-extinción medidos mediante un equipo LUMiReader®, acoplados a la técnica de seguimiento de interfaz. Esta técnica no requiere que todas las partículas sedimenten, puesto que solo es necesaria la etapa dinámica restando importancia a la fase estacionaria. Para la obtención de los resultados, se requiere dar solución a ecuaciones algebraicas simples, reduciendo el tiempo de análisis. Finalmente, se presentan validaciones contra mediciones realizadas en un equipo especializado MasterSizer 2000® de Malvern Instruments.

Metodología

Equipo experimental

El equipo empleado en este estudio para la medición de perfiles de transmisión-extinción fue un analizador de separaciones LUMiReader® (*L.U.M. GmbH, Berlin, Germany*) (ver Figura 1), que emplea la tecnología STEP® (*Space- and Time- resolved Extinction Profiles*), la cual permite obtener estos perfiles a través de la longitud total de la celda empleada, hasta 3 celdas simultáneamente. En la Tabla 1 se presenta una descripción detallada del equipo.

Tabla 1. Especificaciones del equipo LUMiReader®

Modelo	4131-3
Principio de medición	Fotométrico
Fuente de luz	Pulso NIR-LED, 870 nm
Rango de intensidad de luz	0.25 - 5
Detector	CCD-Line, 8042 elementos
Resolución y rango del detector	7 μ m, 45 mm
Rango de temperatura	T. ambiental + 5°C – 60 °C
Rango de ángulo de inclinación	0° - 30°



Figura 1. Analizador de separaciones LUMiReader® 4131-3

Preparación de la muestra

Para realizar la medición de los perfiles de % transmisión-extinción y obtener la DTC, se optó por preparar dos muestras de semilla de cristales de azúcar refinada comercial (alta pureza). Se seleccionaron los tamaños de 150 μm y 180 μm debido a que son los comúnmente empleados a nivel industrial, por lo que el azúcar comercial (450 - 550 μm) fue triturada y posteriormente clasificada empleando tamices de tamaño 150 UM, 180 UM y 212 UM. Cabe resaltar que se usó el tamiz de 212 UM en la parte superior para limitar el rango de tamaño de las partículas presentes en el tamiz de 180 UM. Se obtuvieron 20 g de cada tamaño de semilla.

Posteriormente, se prepararon las muestras para ser introducidas al equipo LUMiReader®, empleando una celda tipo PA 110-135XX fabricada en poliamida con 10 mm de ancho y volumen de 6 ml. Se realizaron 2 replicas por cada medición (canal 1 y 3), pesando 0.25 g de semilla en cada celda. Para dispersar las partículas se requiere de un medio que no disuelva el azúcar de caña, por lo que se seleccionó el alcohol etílico anhidro, llenando un volumen de 5 ml cada celda. En la Tabla 2 se presentan los detalles de todos los experimentos realizados. Cabe resaltar que se empleó una temperatura de 40 °C debido a que se encuentra dentro del rango (40 °C - 70 °C) en que se lleva a cabo la cristalización de azúcar de caña y se probaron dos ángulos de inclinación: 0 y 15 °, para observar el comportamiento dinámico en la sedimentación de las partículas.

Tabla 2. Parámetros de configuración para LUMiReader®

Experimento	Semilla	No. de Perfiles	Intervalo	Ángulo	Factor de iluminación	Temperatura
A	150 μm	300	2 s	0°	1	40 °C
B	150 μm	300	2 s	15°	1	40 °C
C	180 μm	300	2 s	0°	1	40 °C
D	180 μm	300	2 s	15°	1	40 °C

Análisis de datos experimentales

Los datos experimentales obtenidos permiten observar y entender diversos comportamientos de estabilidad de una solución con el software SEPVIEW 5.2® proporcionado por *L.U.M. GmbH, Berlin, Germany*. Diferentes componentes del programa brindan resultados para un análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra como la velocidad de sedimentación de las partículas (v_{st}), la cual se calcula extrayendo los datos de posición de la interfaz en función del tiempo y realizando un ajuste lineal por mínimos cuadrados en MATLAB 2014b® de la etapa dinámica (pendiente pronunciada de los datos experimentales). El valor numérico de la pendiente ajustada del modelo representa la velocidad de sedimentación expresada en $\mu\text{m/s}$.

Posteriormente, la DTC (D(4,3) y S(4,3)) es obtenida basándose en la ley de Stokes (Ecuación 1), despejando el diámetro de la partícula, lo que representa el diámetro promedio en % volumen D(4,3). Mediante análisis estadístico es posible obtener una desviación estándar de la pendiente del modelo ajustado, lo que representa la variabilidad de la distribución en % volumen S(4,3). En la Tabla 3 se presentan las propiedades necesarias para la solución de la Ecuación (1).

$$v_{st} = \frac{(\rho_d - \rho_c) * x^2 * g}{18 \mu} \quad (\text{Ec. 1})$$

Tabla 2. Parámetros para solución de ley de Stokes

Símbolo	Descripción	Valor	Unidades
ρ_d	Densidad del cristal de azúcar	1,588	Kg/m ³
ρ_c	Densidad del etanol anhidro	772	Kg/m ³
x	Diámetro de la partícula	----	m
μ	Viscosidad del etanol anhidro	7.94×10^{-03}	Pa.s

Resultados y discusión

Análisis de perfiles de transmisión normalizada

Los resultados para el % de transmisión normalizada obtenidos para las muestras de semilla de cristal de azúcar se presentan en la Figura 2. La tonalidad roja representa los primeros datos obtenidos, posteriormente la tonalidad cambia a verde, lo cual indica que son los datos obtenidos hacia el final del tiempo de medición. Los perfiles se encuentran en función de la posición de la celda, en donde 0 mm y 45 mm corresponden a la parte superior e inferior (acumulación de partículas) de la celda, respectivamente. En las gráficas se observa una caída repentina del % de transmisión cerca del fondo de la celda, representando la interfaz entre la solución y las partículas sedimentadas, siendo posible el cálculo de la fracción volumen de las partículas, lo que en cristalización se denomina masa de cristal formado (MCF). Los perfiles de % transmisión pueden convertirse a extinción mediante la expresión $-\ln(I/I_0)$ para su uso en la ecuación de la ley de Lambert-Beer.

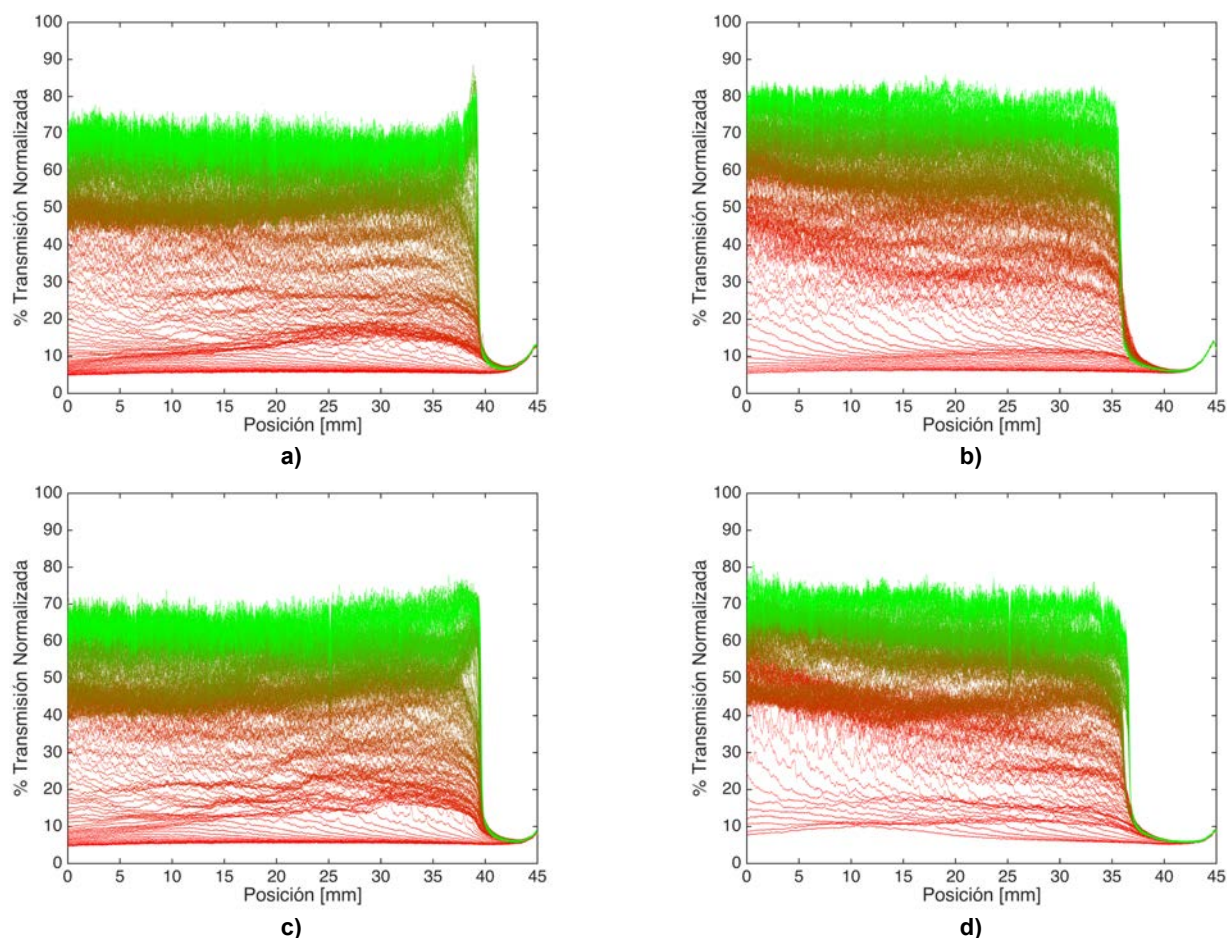


Figura 2. Perfiles de transmisión (%): a) 150 μm , $\Theta = 0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta = 15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta = 0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta = 15^\circ$

En las Figuras 2a y 2b correspondientes a la semilla de 150 μm con 0° y 15° de inclinación, puede observarse que el % de transmisión normalizada alcanza un valor de 70 % para 0° y 80 % para 15° , resaltando que existe una mayor transmisión de luz a través de la muestra, indicando que se incrementa la sedimentación de las partículas. Debido al efecto observado por el ángulo de inclinación, el volumen de la fracción de las partículas sedimentadas aumenta, por lo que su posición se encuentra en 36 mm, mientras que con 0° de inclinación se ubica en 40 mm. Por último, durante la primera etapa del tiempo de medición, que corresponde a un rango de 10 – 40 % de transmisión, la separación entre los perfiles es mayor con una inclinación de 15° en la parte superior de la celda, demostrando nuevamente que el ángulo de inclinación favorece la sedimentación de las partículas.

En el caso de la semilla de 180 μm con 0° y 15° de inclinación (Figuras 2c y 2d), el mismo efecto de los ángulos es observado, alcanzando 70 y 75 % de transmisión para 0° y 15° , respectivamente. De igual forma, el volumen de la fracción de partículas sedimentadas es mayor con un ángulo de 15° . Además, la clarificación de la parte superior de la celda (0 – 10 mm) es mayor en los primeros minutos de la medición (correspondientes a un rango de 10 – 40 % de transmisión) en comparación con la semilla de 150 μm .

Cálculo de velocidad de sedimentación y DTC

Los datos experimentales obtenidos para la evolución dinámica de la interfaz continua-dispersa fueron analizados en MATLAB 2014b®, ajustando un modelo lineal (Ecuaciones 2 - 9) (ver Figura 3) de la etapa dinámica (0 – 50 s) empleando la función *fit*. La etapa estable indica que las partículas han alcanzado el fondo de la celda (fracción volumen de las partículas), por lo que no se deben incluir dichos datos en el análisis.

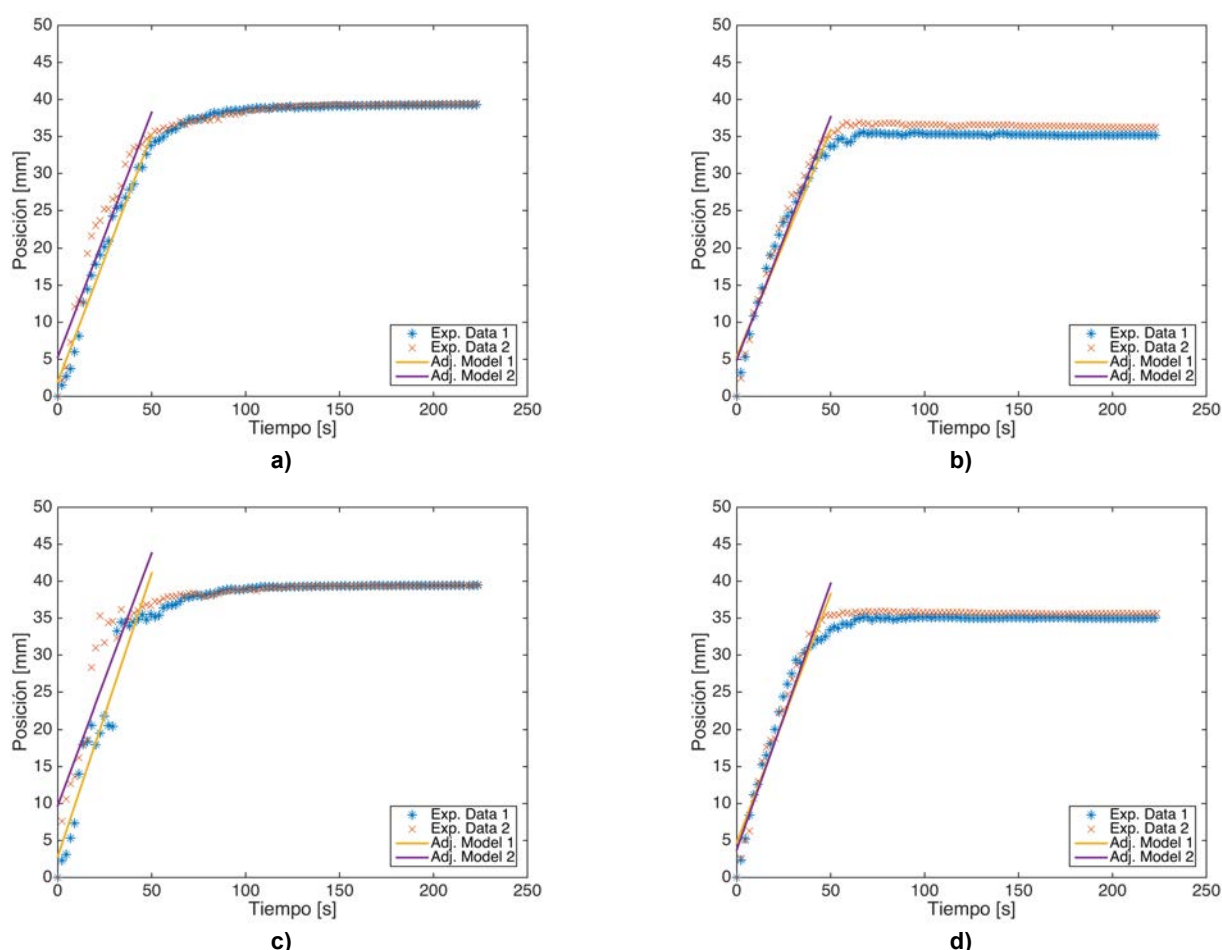


Figura 3. Ajuste lineal de los datos experimentales del seguimiento de interfaz: a) 150 μm , $\Theta = 0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta = 15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta = 0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta = 15^\circ$

$$P_{150 \mu m, 0^\circ, R1} = 0.6654 * t + 1.9802 \quad R^2 = 0.9708 \quad (\text{Ec. 2})$$

$$P_{150 \mu m, 0^\circ, R2} = 0.6590 * t + 5.2981 \quad R^2 = 0.9266 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$P_{150 \mu m, 15^\circ, R1} = 0.6100 * t + 5.3977 \quad R^2 = 0.9488 \quad (\text{Ec. 4})$$

$$P_{150 \mu m, 15^\circ, R2} = 0.6543 * t + 4.9323 \quad R^2 = 0.9543 \quad (\text{Ec. 5})$$

$$P_{180 \mu m, 0^\circ, R1} = 0.7656 * t + 2.8183 \quad R^2 = 0.9180 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$P_{180 \mu m, 0^\circ, R2} = 0.6813 * t + 9.7344 \quad R^2 = 0.8187 \quad (\text{Ec. 7})$$

$$P_{180 \mu m, 15^\circ, R1} = 0.6717 * t + 4.7219 \quad R^2 = 0.9384 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$P_{180 \mu m, 15^\circ, R2} = 0.7189 * t + 3.7560 \quad R^2 = 0.9658 \quad (\text{Ec. 9})$$

En la Figura 3 se aprecia una diferencia importante en la evolución dinámica de la interfaz, en donde para los ángulos de 0° (Figuras 3a y 3c) se observa que los datos experimentales no presentan una uniformidad adecuada, además de requerir un tiempo de 100 s para alcanzar el estado estable en 40 mm, dificultando la tarea de ajustar un modelo lineal de los datos experimentales que realmente representan a las partículas moviéndose a través de la fase continua. Por el contrario, para los ángulos de 15° (Figuras 3c y 3d), los datos experimentales siguen un comportamiento uniforme para ambas replicas, alcanzando el estado estable con solo 50 s en 35 mm, lo que permite reducir el tiempo de análisis en un 50 %. De forma similar que con los datos de la Figura 2 de % transmisión, la fracción volumen de las partículas puede ser calculada de forma sencilla.

Con respecto a los modelos lineales ajustados, se obtienen coeficientes de correlación adecuados, siendo los mejores (cercanos a la unidad) los correspondientes a los ángulos de 15° , corroborando que los datos experimentales siguen una tendencia uniforme. Las pendientes calculadas son menores para el caso de la semilla de $150 \mu m$ y mayores para la semilla de $180 \mu m$, lo cual es esperado debido a que las partículas con mayor tamaño sedimentan más rápido. Por otro lado, como puede observarse en la Figura 3, las líneas sólidas correspondientes a los modelos ajustados se encuentran traslapadas para 15° y ambos tamaños de semilla, confirmando que no existe diferencia entre los datos experimentales de ambas replicas, a diferencia del caso de 0° , en donde claramente pueden observarse diferencias entre los datos experimentales, lo que provoca trayectorias distintas de cada modelo ajustado. El mismo fenómeno se aprecia para ambos tamaños de semilla.

Finalmente, despejando el tamaño de la partícula de la Ecuación (1) se obtiene el tamaño promedio en % volumen $D(4,3)$. MATLAB 2014b® calcula también la desviación estándar de la pendiente del modelo, la cual se emplea en el cálculo de la $S(4,3)$. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para la velocidad de sedimentación (V_{st}), $D(4,3)$ y $S(4,3)$ calculadas con la metodología propuesta. También se presentan $D(4,3)$ y $S(4,3)$ obtenidas mediante el empleo de un equipo MasterSizer 2000®. Se obtienen en promedio una $D(4,3)$ de $107.50 \mu m$ y $S(4,3)$ de $34.4 \mu m$, lo cual corresponde a los valores esperados del tamaño de los cristales de azúcar retenidos en el tamiz número 150 UM. Para los cristales de azúcar retenidos en el tamiz 180 UM, se obtiene una $D(4,3)$ de $112.50 \mu m$ y $S(4,3)$ de $40 \mu m$.

Tabla 3. DTC calculada y validación

LUMiReader®						MasterSizer 2000®	
Experimento	Θ	v_{st}	$\overline{v_{st}}$	$D(4,3)$	$S(4,3)$	$D(4,3)$	$S(4,3)$
A ₁	0°	$665.4 \mu m/s$	$662.2110 \mu m/s$	$108.73 \mu m$	$34.3 \mu m$	$108.13 \mu m$	$56.53 \mu m$
A ₂		$659 \mu m/s$					
B ₁	15°	$610 \mu m/s$	$632.1515 \mu m/s$	$106.23 \mu m$	$32.5 \mu m$	$108.13 \mu m$	$56.53 \mu m$
B ₂		$654.3 \mu m/s$					
C ₁	0°	$765.6 \mu m/s$	$723.4306 \mu m/s$	$113.64 \mu m$	$47.6 \mu m$	$112.17 \mu m$	$55.28 \mu m$
C ₂		$681.3 \mu m/s$					
D ₁	15°	$671.7 \mu m/s$	$695.2873 \mu m/s$	$111.41 \mu m$	$32.4 \mu m$	$112.17 \mu m$	$55.28 \mu m$
D ₂		$718.9 \mu m/s$					

Se obtienen errores dentro del rango de 0.55 – 1.75 % con respecto a la $D(4,3)$ obtenida con el equipo MasterSizer 2000®, lo que confirma que la técnica propuesta determina satisfactoriamente la DTC. Para el caso de la $S(4,3)$, existe una diferencia significativa, debido a que el MasterSizer 2000® es capaz de determinar curvas de distribución bimodal, en contraparte, la técnica propuesta únicamente determina curvas unimodales, calculando una $S(4,3)$ menor.

La Figura 4 presenta imágenes microscopias de las semillas empleadas tomadas con objetivo de 4X usando etanol anhidro. Se observa la presencia de polvos finos obtenidos como resultado de la trituration del azúcar comercial, lo que genera una población de partículas pequeñas, incrementando la $S(4,3)$. Para evitar este efecto, se debe aplicar un lavado mecánico a la semilla que elimine los polvos finos.

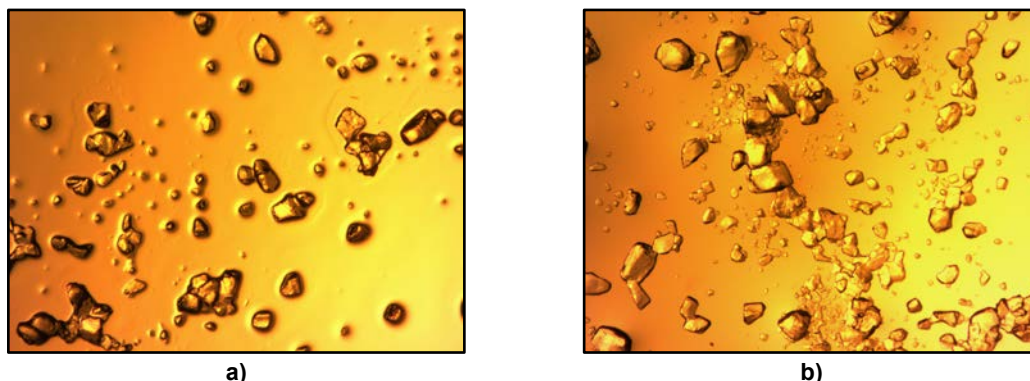


Figura 4. Imágenes microscopias de semillas de cristal: a) 150 μm y b) 180 μm

Agradecimiento

Al M.C. Adolfo Einar Luna Pérez y al Ing. Jorge Bello de Clariant Puebla, por las facilidades prestadas en el empleo del equipo MasterSizer2000®.

Trabajo a futuro

1. Realizar un estudio sobre el efecto del ángulo de medición sobre el tamaño de la partícula.
2. Estudio detallado para la selección del solvente adecuado de acuerdo al tamaño de partícula.
3. Cuantificación de DTC bimodal mediante la amplitud variable de intervalo de medición.

Conclusiones

La determinación de la distribución de tamaño de cristal (DTC) mediante la metodología de seguimiento de interfaz usando la tecnología STEP® (*Space- and Time- resolved Extinction Profiles*), presentada en este trabajo es adecuada al obtenerse errores en el rango de 0.55 – 1.75 % contra mediciones realizadas en un equipo especializado MasterSizer 2000®. La técnica es de bajo costo al requerir poco volumen de muestra y de solvente dispersante (6 ml), además de que no se requiere de calibraciones o ingreso de parámetros previo al análisis. Por otra parte, la posibilidad del equipo LUMiReader® de aplicar un ángulo a la celda ($0^\circ - 30^\circ$) permite acelerar el tiempo de medición hasta en un 50 % sin afectar los resultados. Por último, el solvente dispersante empleado en el análisis debe seleccionarse de acuerdo a su viscosidad y la $D(4,3)$ esperada de la muestra, requiriendo una mayor viscosidad cuanto mayor sea la $D(4,3)$ esperada.

Referencias

1. Detloff, T; Sobisch, T; Lerche, D. Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation. *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, (23) 184-187.
2. Hojjati, H; Sheikhzadeh, M; Rohani, S. Control of supersaturation in a semibatch antisolvent crystallization process using a fuzzy logic controller. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, (46) 1232-1240.

3. Larsen, P A; Rawlings J B. The potential of current high-resolution imaging-based particle size distribution measurements for crystallization monitoring. *AIChE Journal*. **2009**, (55) 896-905.
4. Mohd, R; Baka, A; Nagy, Z. K; Saleemi, N. A; Rielly, D. C. The impact of direct nucleation control on crystal size distribution in pharmaceutical crystallization process. *Crystal Growth & Design*, **2008**, (9) 1378-1384.
5. Bolaños, R E; Sánchez, S K B; Urrea G G R; Ricardez S L A. Dynamic modeling and optimization of batch crystallization of sugar cane under uncertainty. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, (53) 13180-13194.
6. Rohani, S; Horne, S; Murthy, K. Control of product quality in batch crystallization of pharmaceuticals and fine chemical. Part 1: Design of the crystallization process and the effect of solvent. *Org. Process. Res. Dev.*, **2005**, (6) 858-872.
7. SAGARPA. Panorama de la caña de azúcar. **2014**.
8. Sarkar, D; Rohan, S; Jutan A. Multi-objective optimization of seeded batch crystallization process. *Chem. Eng. Science*. **2006**, (61) 5282-5295.
9. Shukla, A; Prakash, A; Rohani, S. Online measurement of particle size distribution during crystallization using ultrasonic spectroscopy. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, (65) 3072-2079.