

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

“ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ENSEMILLAMIENTO
DE CRISTALES EN UN CRISTALIZADOR BATCH A VACÍO
PARA MAXIMIZAR LA MCF Y LA DTC
DE AZÚCAR DE CAÑA”.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I. Q. Mariana Elizondo Sánchez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Eusebio Bolaños Reynoso



SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Subsecretaría de Educación Superior
Tecnológico Nacional de México
Instituto Tecnológico de Orizaba

FECHA: 11/10/2016
DEPENDENCIA: POSGRADO
ASUNTO: Autorización de Impresión
OPCIÓN: I

C. MARIANA ELIZONDO SANCHEZ
CANDIDATO A GRADO DE MAESTRO EN:
CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

"ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ENSEMILLAMIENTO DE CRISTALES EN UN CRISTALIZADOR BATCH A VACÍO PARA MAXIMIZAR LA MCF Y LA DTC DE AZÚCAR DE CAÑA".

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E


M.C. MA. ELENA GARCÍA REYES
JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ggc



SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Subsecretaría de Educación Superior
Tecnológico Nacional de México
Instituto Tecnológico de Orizaba

FECHA : 03/10/2016

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. M.C. MA. ELENA GARCÍA REYES
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION.
P R E S E N T E

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C. :

MARIANA ELIZONDO SANCHEZ

la cual lleva el título de:

"ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ENSEMILLAMIENTO DE CRISTALES EN UN CRISTALIZADOR BATCH A VACÍO PARA MAXIMIZAR LA MCF Y LA DTC DE AZÚCAR DE CAÑA".

Y concluyen que se aceptá.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

SECRETARIO : DRA. ROSALIA CERECERO ENRIQUEZ

VOCAL : DRA. GUADALUPE LUNA SOLANO

VOCAL SUP. : DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

EGRESADO(A) DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

OPCION: I Tesis



DEDICATORIAS

A Dios, por todo el amor y las bendiciones con las que alegra cada día de mi vida, gracias padre por amarme tanto, sé que soy tu hija consentida.

A mi abuela Eliza

Por ser una madre, compañera y amiga
Gracias por tu infinito amor, apoyo, consejo y sacrificio
Por todos los regañíos y premios
Eres la mejor, TE AMO.

A mis padres, Mauricio y Alejandra

Por estar presentes y darme lo mejor que tienen,
Gracias por respetar siempre mis decisiones,
Que Dios los bendiga y les dé mucho más,
Los quiero mucho.

A mi hermana Diana

Por creer siempre en mí, aunque a veces no fuera conveniente
Gracias por todas las aventuras, risas y pláticas
Por mis hermosos sobrinos, Ámbar, Sofí y Otho
Qué siempre saben alegrarme el día
Te amo Ani

A mi mejor amigo Emmanuel

Por tu amistad, sinceridad y apoyo incondicional
Gracias por estar siempre a mi lado
Por todas las risas a través de estos años
Todo es mejor cuando estás presente, hasta los exámenes.
Te quiero mucho.

A mis amigos del laboratorio

Abi, Carlita, Fort, Gero, Aldito, Gabo, Orlando y Kelvyn
Gracias por la amistad, apoyo y ayuda
Hicieron de las horas de trabajo, tiempo de recreo.

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Eusebio Bolaños Reynoso por la dirección de este trabajo de investigación.

A la Dra. Rosalía Cerecero Enríquez por las revisiones y observaciones realizadas para complementar el presente trabajo de tesis.

A la Dra. Guadalupe Luna Solano por las revisiones y observaciones realizadas para complementar el presente trabajo de tesis.

Al Dr. Alejandro Alvarado Lassman por las revisiones y observaciones realizadas para complementar el presente trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca nacional otorgada con el número de registro 618898, durante mi permanencia en la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

RESUMEN

Estudio de las condiciones de ensemillamiento de cristales en un cristalizador batch a vacío para maximizar la MCF y la DTC de azúcar de caña

Elaborada por: Ing. Mariana Elizondo Sánchez

Dirigida por: Dr. Eusebio Bolaños Reynoso

La cristalización por lotes es una operación unitaria ampliamente usada, mediante la cual es posible formar cristales de alta pureza a partir de una solución sobresaturada impura, utilizando bajos consumos de energía y ofreciendo una apariencia atractiva del producto final. La calidad del producto cristalino está determinada por la masa del cristal formado (MCF) y por la distribución del tamaño de cristal (DTC), estos parámetros dependen de las cinéticas de cristalización, nucleación y crecimiento. El sembrado es una técnica que ayuda a prevenir la nucleación espontánea y a partir de ella es posible obtener un producto con una mejor DTC (diámetro promedio en % volumen, $D(4,3)$ alto y desviación estándar en % volumen, $S(4,3)$ baja). La industria de la cristalización de azúcar de caña es una de las más importantes en México, debido a su relevancia social y económica, generando más de dos millones de empleos de manera directa o indirecta, siendo Veracruz, el estado con mayor número de ingenios, 18 en total. Sin embargo, la industria azucarera enfrenta un déficit de investigación y desarrollo tecnológicos, debido a la baja inversión, altos costos de transformación y deficiencias en las escalas de producción para la obtención de un producto de calidad. El objetivo de esta investigación fue estudiar las condiciones de ensemillamiento en un cristalizador por lotes al vacío para maximizar la DTC y la MCF de cristalizaciones de azúcar de caña, reduciendo el contenido de sacarosa presente en el subproducto del proceso. Se empleó un cristalizador por enfriamiento tipo batch de acero inoxidable para la primera etapa experimental y un cristalizador batch a vacío para la etapa dos, en ambas fases se utilizó azúcar refinada comercial triturada, tamizada y lavada mediante alcohol etílico anhidro, para la eliminación de polvo residual remanente de la etapa de triturado. La operación de la primera etapa experimental inició con una carga de 5000 g de solución saturada de azúcar (1.35906 g/cm^3 a 70°C) en el cristalizador, con agitación constante de 250 rpm y 90 minutos de proceso. Se siguió un diseño de experimentos de subparcelas divididas (24 corridas experimentales). Las variables de respuesta fueron: la DTC y la MCF, las cuales fueron evaluadas de manera independiente, los factores que se consideraron fueron: período de experimentación (período 1 y período 2), tiempo de ensemillamiento (1 y 5 min), cantidad de semilla sembrada (3 y 6 g) y $D(4,3)$ de la semilla (150, 180 y 212 μm). Los resultados obtenidos permitieron establecer condiciones de siembra adecuadas para la realización de cristalizaciones de azúcar de caña en el cristalizador batch a vacío, sembrando durante el minuto 1, 6g de semilla de cristal con tamaño de 150 μm . Los valores de respuesta adquiridos en la etapa experimental dos confirmaron y concluyeron que las siembras realizadas bajo estas condiciones experimentales ofrecen buenos resultados de MCF, consiguiéndose 5096.08 g de cristales de azúcar con un tamaño promedio de 445.94 μm . Así mismo, el contenido de sacarosa presente en el subproducto del proceso fue reducido satisfactoriamente, de 1.35906 g/cm^3 a 1.32786 g/cm^3 .

ABSTRACT

Study of the conditions of crystals seeded in a batch vacuum crystallizer to maximize the FCM and the CSD of sugar cane

Made by. Ing. Mariana Elizondo Sánchez
Directed by: Dr. Eusebio Bolaños Reynoso

The batch crystallization is a widely used unit operation, through it is possible to form high purity crystals, from a relatively impure supersaturated solution, using low consumption and offering an attractive appearance of the final product. The crystalline product quality is determinate by the formed crystal mass (FCM) and the crystal size distribution (CSD), these parameters are dominated by physicochemical phenomena such as the nucleation and the growth. The seed is a technique that help to prevent the spontaneous nucleation, from it is possible to obtain a final product with a better CSD (crystal average diameter in % volume $D(4,3)$ high and standard deviation in % volume $S(4,3)$ low). Industrial crystallization of sugar cane is one of the most important in Mexico, due to its social and economic relevance, generating more than two million jobs directly or indirectly, being Veracruz, the state with the largest number of mills, 18 in total. However, the sugar industry faces a shortfall of research and technological development, in consequence to low investment, high processing costs and deficiencies in production scales for obtaining a quality product. The purpose of this research was to study the conditions of crystals seeded in a batch vacuum crystallizer to maximize the FCM and the CSD of sugar cane crystallization, in like manner reducing the sucrose content present in the waste of the process. The equipment used was a stainless steel batch cooling crystallizer for the first experimental stage and a batch vacuum crystallizer for the second stage. In both stages was used commercial refined sugar, which was milled, sieved and washed with anhydrous ethyl alcohol, to eliminate the residual dust remaining from the milling stage. The first stage operation begins with a load of 5000 g of the saturated sugar solution (1.35906 g/cm^3 a 70°C) into the crystallizer with constant agitation of 250 rpm and 90 minutes of process. It followed a divided subplots experimental design (24 experimental runs). The response variables were: the DTC and the MCF, which were evaluated independently, the factors considered were: experimental period (period 1 and period 2), seeding time (1 and 5 minute), seed mass (3 and 6 g) and seed size (150, 180 and $212 \mu\text{m}$). The results obtained allowed to establish suitable seeding conditions for the realization of cane sugar crystallization in a batch vacuum crystallizer, seeding during minute 1, 6 g of seed crystal and size of $150 \mu\text{m}$. The response values acquired on the second experimental stage confirmed and concluded that the seeding did like the experimental conditions allowed good FCM results, achieving 5096.08 g of sugar crystals with an average size of $445.94 \mu\text{m}$. Also, the sucrose content present on the molasses was satisfactorily reduced, from 1.35906 g/cm^3 to 1.32786 g/cm^3 .

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vi
NOMENCLATURA	vii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1 Antecedentes científicos	4
1.2 Proceso de obtención de azúcar de caña	7
1.3 Cristalización	8
1.3.1 Cristalizador por lotes a vacío	9
1.4 Cinéticas de la cristalización	12
1.4.1 Nucleación	12
1.4.1.1 Nucleación primaria	13
1.4.1.2 Nucleación secundaria	13
1.4.2 Crecimiento	15
1.5 Propiedades de los cristales	16
1.5.1 Distribución de tamaño de cristal	17
1.6 Factores que influyen en el proceso de cristalización de azúcar de caña	17
1.6.1 Temperatura	17
1.6.2 Presión	18
1.6.3 Velocidad de agitación	18
1.6.4 Saturación y sobresaturación	18
1.6.5 Sembrado	20
1.6.5.1 Solventes para el sembrado	23
1.7 Análisis del tamaño de partículas	24
1.7.1 Tamizado	24

1.7.2	Difracción de rayo láser	24
1.7.3	Microscopía	25
1.7.4	Sedimentación	26
1.8	Instrumentación virtual	27
1.8.1	Sistemas SCADA	27
1.8.2	LabVIEW	27
1.9	Diseño de experimentos	28
1.9.1	Diseño de parcelas divididas	29
1.9.1.1	Diseño de subparcelas divididas	30
1.9.2	Diseño de superficie de respuesta	32
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS		34
2.1	Materiales	35
2.1.1	Cristalizador batch a vacío	35
2.1.2	Cristalizador batch por enfriamiento	38
2.1.3	Analizador de separaciones LUMiReader 4131-3	40
2.1.4	Microscopio Zeiss Primo Star	41
2.1.5	Densímetro digital DMA-4500	42
2.1.6	Agitador de tamices RX-812	42
2.2	Métodos	42
2.2.1	Acondicionamiento de la semilla	42
2.2.1.1	Trituración	42
2.2.1.2	Tamizado	42
2.2.1.3	Determinación de la DTC	43
2.2.1.3.1	Micrografías	43
2.2.1.3.2	Velocidad de sedimentación	43
2.2.2	Preparación de la semilla para el ensemillamiento	45
2.2.2.1	Sembrado para la etapa experimental 1	45
2.2.2.2	Sembrado para la etapa experimental 2	45
2.2.3	Preparación de soluciones saturadas	46
2.2.4	Etapas experimentales	47

2.2.4.1	Diseño experimental para el sembrado óptimo	47
2.2.4.2	Desarrollo de corridas experimentales	48
2.2.5	Determinación de las condiciones que maximicen la DTC y la MCF	49
2.2.6	Etapa experimental 2	49
2.2.6.1	Acondicionamiento del equipo para llevar a cabo una corrida experimental	50
2.2.6.2	Ejecución del programa cristalización batch a vacío.vi	51
2.2.7	Determinación de MCF	52
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		54
3.1	Acondicionamiento de la semilla	55
3.1.1	Determinación de DTC	55
3.1.1.1	Micrografías	55
3.1.1.2	Velocidad de sedimentación	58
3.2	Análisis estadístico del diseño de experimentos	64
3.2.1	Análisis de varianza para DTC, D(4,3) Y S(4,3)	64
3.2.2	Análisis de varianza para MCF	67
3.3	Instrumentación virtual	70
3.3.1	Control de velocidad de agitación y monitoreo de temperatura del cristizador batch por enfriamiento	70
3.3.2	Implementación de las características de siembra en el cristizador batch a vacío	71
3.4	Condiciones que maximizan DTC y MCF	73
3.5	Contenido de sacarosa presente en el subproducto del proceso	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		79

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1	Cristalizador por lotes a vacío (Tahal, 2000) 11
1.2	Representación sistemática de la cristalización (Jones, 2002) 12
1.3	Mecanismos de nucleación secundaria (Grases <i>et al.</i> , 2000) 14
1.4	Etapas de crecimiento de un cristal. Movimientos de la molécula de soluto solvatada 16
1.5	Zonas de sobresaturación a temperaturas y concentraciones dadas 19
1.6	Representación gráfica de la superficie de respuesta (Montgomery, 1991) 33
2.1	Diagrama de cristalizador batch a vacío 35
2.2	Diagrama de cristalizador batch por enfriamiento 39
2.3	Analizador de separaciones LUMiReader® 4131-3 40
2.4	Interfaz del programa SolSat 46
3.1	DTC en % Volumen, comparativa de semilla con y sin tratamiento: a) 150 μm , b) 180 μm , c) 212 μm 56
3.2	Imágenes microscópicas de semilla de cristal de 212 μm : a) sin tratamiento, b) con tratamiento 58
3.3	Perfiles de transmisión (%): a) 150 μm , $\Theta=0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta=15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta=0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta=15^\circ$ 60
3.4	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 , $\Theta=15^\circ$ 61
3.5	Interacciones entre tiempo y tamaño para D(4,3) 65
3.6	Gráficas de contornos para D(4,3) 66
3.7	Tamaño de la semilla de cristal como efecto significativo para MCF 68
3.8	Gráficas de contornos para MCF 69

3.9	Panel frontal para el control de la velocidad de agitación y el monitoreo de la temperatura en la cristalización batch por enfriamiento en LabVIEW 2014	71
3.10	Diagrama de bloques para la implementación de las características de siembra en la cristalización batch a vacío en LabVIEW 2014	72
3.11	Panel frontal para la implementación de las características de siembra en la cristalización batch a vacío en LabVIEW 2014	73
3.12	Cristales de azúcar en el minuto 90; a) corrida confirmatoria b) réplica	74
3.13	Concentración de sacarosa en función de la densidad y la gravedad específica	75

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Dispositivos e instrumentación del cristizador batch a vacío	36
2.2	Dispositivos e instrumentación del cristizador batch a vacío (continuación)	37
2.3	Componentes que conforman el sistema del cristizador batch a vacío	37
2.4	Componentes que conforman el sistema del cristizador batch a vacío (continuación)	38
2.5	Dispositivos electrónicos del cristizador batch por enfriamiento	38
2.6	Simbología de la Figura 2.2	39
2.7	Especificaciones del equipo LUMiReader®	41
2.8	Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de imágenes	41
2.9	Parámetros de configuración para LUMiReader®	44
2.10	Parámetros para solución de ley de Stokes	45
2.11	Condiciones de operación cristizador batch por enfriamiento	47
2.12	Diseño de subparcelas divididas	47
2.13	Pruebas de hipótesis	48
2.14	Condiciones de operación cristizador batch a vacío	49
3.1	Parámetros de configuración del equipo LUMiReader®	58
3.2	DTC calculada y validación	63
3.3	Análisis de varianza para D(4,3)	64
3.4	Análisis de varianza para S(4,3)	67
3.5	Análisis de varianza para MCF	68
3.6	Validación condiciones óptimas para DTC y MCF	74

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
D(4,3)	Diámetro de tamaño de cristal promedio en volumen	μm
DTC	Distribución de tamaño de cristal	-----
EBP	Ecuación de balance de población	-----
L	Longitud, tamaño del núcleo, diámetro el núcleo	μm
M	Masa	g
MCF	Masa de cristal formado	G
MSR	Metodología de superficie de respuesta	-----
N	Velocidad de agitación	rpm
P	Presión de vacío	inHg
RSM	Response surface methodology	-----
S	Sobresaturación	-----
S(4,3)	Desviación estándar del diámetro de tamaño de cristal promedio en volumen	-----
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
V	Volumen	cm^3
v_{st}	Velocidad de sedimentación	$\mu\text{m/s}$
x	Variable del proceso contable	-----
x	Diámetro de la partícula	mm
x_1	Temperatura que maximiza el rendimiento del proceso	$^{\circ}\text{C}$
x_2	Presión que maximiza el rendimiento del proceso	inHg
y	Variables de respuesta	-----
y	Rendimiento del proceso	-----
z	Variables del proceso incontable	-----

Letras griegas

Símbolo	Definición	Unidades
τ_i	Bloque o factor A de la parcela completa	-----
$(\tau\beta)_{ij}$	Error de la parcela completa o interacción AB	-----
$(\tau\beta\gamma)_{ijk}$	Error de la subparcela o interacción ABC	-----
$(\tau\beta\gamma\delta)_{ijklh}$	Error de la subparcela dividida o interacción ABCD	-----
$(\tau\gamma)_{ik}$	Interacción AC	-----
$(\tau\gamma\delta)_{ikh}$	Interacción ACD	-----
$(\tau\delta)_{ih}$	Interacción AD	-----
β_i	Tratamiento principal o factor B de la parcela completa	-----
$(\beta\gamma)_{jk}$	Interacción BC	-----
$(\beta\gamma\delta)_{jkh}$	Interacción BCD	-----
$(\beta\delta)_{jh}$	Interacción BD	-----
γ_k	Tratamiento de la subparcela o factor C	-----
$(\gamma\delta)_{kh}$	Interacción CD	-----
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs	J/mol
δ_h	Tratamiento de la subparcela dividida o factor D	-----
ϵ	Error en la respuesta	%
η	Superficie de respuesta	-----
Θ	Ángulo de inclinación	°
Λ	Longitud de onda	mm
ρ	Densidad	Kg/cm ³
ρ_d	Densidad del cristal de azúcar	Kg/cm ³
ρ_c	Densidad del etanol anhidro	Kg/cm ³
μ	Viscosidad	Pa.s

INTRODUCCIÓN

Industrialmente la cristalización es una operación unitaria mediante la cual es posible formar cristales a partir de una solución sobresaturada. En este proceso de separación y purificación, se aparta un componente de la solución líquida, transfiriéndolo a la fase sólida en forma de cristales que precipitan. Dentro de las ventajas que ofrece la cristalización, está la de ser un mecanismo de separación que permite la obtención de productos de alta pureza a partir de soluciones relativamente impuras, utilizando bajos consumos de energía (Perry *et al.*, 2001).

La calidad del producto cristalino está determinada por la masa del cristal formado (MCF) y por la distribución del tamaño de cristal (DTC) principalmente, estos parámetros dependen de las cinéticas de cristalización, nucleación y crecimiento. Éstas a su vez están delimitadas por la concentración y sobresaturación de la solución (Bolaños, 2000).

Antes de llegar a la sobresaturación, en el límite en el que ya no es posible disolver más azúcar, se puede proceder al sembrado de los cristales. El sembrado es una técnica que ayuda a prevenir la nucleación espontánea y a partir de ella es posible obtener un producto con una mejor DTC. El momento de adición de los cristales al batch es decisivo, y debe ser al principio de la operación, cuando la nucleación aún no ha comenzado. Con el sembrado de cristales en un cristalizador por lotes, seguido por enfriamiento o evaporación es posible controlar la DTC (Sander y Prlić, 2011).

Es importante mencionar que el proceso de sembrado es una técnica empírica en la mayoría de los ingenios mexicanos, que requiere de desarrollo tecnológica y conocimiento científico, por lo que es vital estudiar las condiciones de ensemillamiento de cristales de azúcar de caña que optimicen DTC y MCF en un cristalizador por lotes a vacío, con el fin de mejorar la calidad del producto final y reducir el contenido de sacarosa presente en el subproducto del proceso (templa).

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar condiciones de ensemillamiento en un cristizador por lotes al vacío para maximizar la DTC y la MCF de cristalizaciones de azúcar de caña, reduciendo el contenido de sacarosa presente en el subproducto del proceso (templa).

Objetivos específicos

1. Establecer las características de: a) tamaño y desviación estándar de la semilla de cristal, b) masa de la semilla y c) tiempo de sembrado de la semilla en un proceso de cristalización por lotes a vacío, a través de tamizado y mediante micrografías.
2. Evaluar a través del diseño experimental el efecto de las características de la siembra de cristal para maximizar la DTC y MCF final en el proceso de cristalización de azúcar de caña.
3. Desarrollar un instrumento virtual (SCADA) para la implementación de las condiciones de siembra de cristales en una planta piloto del proceso de cristalización por lotes al vacío.
4. Evaluar experimentalmente las mejores características de siembra de cristal a nivel planta piloto para la maximización de la DTC final y MCF final, cuantificando el contenido de sacarosa del subproducto del proceso (templa).

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Antecedentes científicos

Córdova (2004). Determinó las condiciones de siembra que maximizan el crecimiento del cristal con la finalidad de obtener una DTC uniforme. La cristalización se efectuó en un cristalizador batch de acero inoxidable con agitación variable y sistema de enfriamiento–calentamiento con controlador lógico programable (PLC). El análisis de la DTC se realizó mediante la técnica de difracción del rayo láser, en un equipo MasterSizer S (Malvern Instruments Inc.).

Hojjati y Rohani (2005). Emplearon diferentes métodos de enfriamiento y distintas masas y tamaños de semillas de cristal para determinar su efecto en la sobresaturación y la DTC final de sulfato de amonio en un cristalizador por lotes. Encontraron que, aumentando la cantidad de semillas de cristal, el pico de sobresaturación fue reducido y se obtuvo una DTC final uniforme independiente del método de enfriamiento empleado.

Bolaños *et al.* (2008). Analizaron los efectos de la presión de vacío en un cristalizador por lotes mediante la adquisición de datos e imágenes, instrumentos virtuales y control supervisor. De esta manera desarrollaron una ruta programada en la computadora central del proceso para controlar la presión de vacío a través de perfiles dinámicos. Esta ruta generó un enfriamiento brusco por evaporación adiabática en el interior del cristalizador, beneficiando el crecimiento de cristales de azúcar de caña, así mismo el empleo de un perfil dinámico de regulación dinámica de presión de vacío reduce el tiempo del lote y el consumo de energía (vapor) en la operación del proceso.

Antonio y Romero (2009). Desarrollaron instrumentos virtuales para la implementación de perfiles de concentración-temperatura en un cristalizador por lotes al vacío

mediante programación gráfica en LabView, mismos que servirán para la presente investigación.

Aamir *et al.* (2010). Evaluó los efectos que el método de preparación de la semilla de cristal tiene sobre la DTC del producto final en el proceso de la siembra de semilla de cristal en la cristalización batch por enfriamiento de dicromato de potasio. Mediante la preparación de las semillas de cristal por diferentes métodos, molienda, lavado y tamizado se procedió a la siembra y cristalización del producto, con lo que se obtuvieron resultados que sirvieron de condiciones iniciales para un modelo de simulación que predice la DTC del producto final. La mayoría de los resultados experimentales concordaron con las predicciones propuestas por el modelo. Las diferencias pueden ser explicadas debido al cambio en los mecanismos de crecimiento y a la variación de las propiedades de la superficie.

Bolaños *et al.* (2010b). Diseñaron una interface gráfica de usuario que permite modificar las variables y parámetros de operación del proceso de cristalización para el estudio fenomenológico del mismo, esto lo hicieron comparando los resultados obtenidos de los métodos de líneas, momentos y datos experimentales por medio de gráficas y un análisis numérico de los errores relativos. Dicha interface gráfica será empleada para programar los parámetros de operación del proceso.

Ni y Liao (2010). Reportaron el efecto que diferentes parámetros, entre ellos la siembra de cristales, tienen sobre la cristalización del ácido L-glutámico. Sembraron dos tipos de semilla de cristal, las cuales difieren en la forma de enfriamiento y la concentración a la que fueron realizados. Los resultados mostraron que sembrando cristales α bajo condiciones de operación que promuevan la existencia de cristales β , permite la formación de cristales α y la coexistencia de las dos formas, mientras que sembrando cristales β bajo condiciones de operación favorables para cristales α permite la existencia de cristales β prevaleciendo bajo cualquier condición. Se demostró que

controlando los parámetros del proceso pueden ser obtenidos cristales con formas deseadas.

Velázquez *et al.* (2010c). Emplearon adquisición de datos e imágenes, para determinar los límites de estabilidad en términos de densidad. Como resultado principal, encontraron que las zonas de concentración (metaestable y lábil) incrementan de manera no lineal mientras que la temperatura de saturación (enfriamiento) decrece de 70 a 40°C. Estos resultados sirvieron para mejorar las condiciones de operación en el proceso de cristalización a nivel industrial.

Sander y Prlić (2011). Estudiaron y analizaron experimentalmente la influencia que tienen las condiciones del proceso de cristalización de pentaeritritol, tales como, intensidad de mezclado, tiempo de residencia, perfiles de enfriamiento, temperatura de saturación, y siembra. Realizando siembras con cristales finos a la temperatura de saturación y con una intensidad de mezclado de 400 rpm. Encontrando que la siembra realizada a bajas temperaturas de saturación, evita la nucleación espontánea, lo que resulta en mejores DTCs.

Widenski *et al.* (2011). Evaluaron el efecto de los métodos de sembrado y enfriamiento a través de la realización de un modelo preciso del fenómeno de nucleación, con la ayuda de ecuaciones para el balance de población y optimización de la formulación matemática. Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas mostraron que los parámetros iniciales del sembrado, ejercen un efecto significativo sobre la DTC del producto final.

Frawley *et al.* (2012). Estimaron los parámetros cinéticos de la nucleación secundaria de paracetamol en solución de etanol en el proceso de cristalización batch por enfriamiento empleando ecuaciones para el balance de población y desarrollaron un método de momentos para describir el proceso de siembra para una cristalización por enfriamiento.

Bolaños *et al.* (2014). Simularon en MATLAB el proceso de cristalización empleando el método de momentos para resolver la EBP realizando un ajuste de parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento a partir datos experimentales. Además, realizaron un cálculo de incertidumbre sobre los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento provenientes de ecuaciones empíricas TLP para la optimización de trayectorias de velocidad de agitación robustas, con los cuales se minimiza la variación de las propiedades del cristal entre un lote y otro. Evaluaron los efectos de diferentes perfiles de agitación, sobre la reducción del tiempo del lote para diferentes distribuciones de tamaño de cristal.

1.2 Proceso de obtención de azúcar de caña

El azúcar de caña se obtiene mediante dos procesos denominados azúcar crudo y azúcar refinado, cuya diferencia radica en la pureza del producto final (Chen *et al.*, 1999). El proceso comienza en los ingenios con la molienda de la caña de azúcar, operación en la que se lleva a cabo la extracción de la mayor cantidad de jugo posible, el cual tiene una concentración de sólidos promedio de 23°Brix. A continuación, el jugo es clarificado y después sometido a evaporación para alcanzar una concentración de 68 a 73°Brix, obteniendo el nombre de meladura (Howell *et al.*, 2001).

Aunque la meladura aun contiene impurezas, el azúcar que se obtiene de ella puede alcanzar una pureza de hasta el 99.56%. El proceso de elaboración de azúcar crudo se efectúa por medio de ensemillamiento cruzado de los tachos, una vez listo el primer evaporador, la meladura se divide en tres partes, un tercio se ocupa como semilla y se carga al tacho, después se adicionan gradualmente las dos terceras partes restantes de la meladura hasta obtener la masa cocida de cristales con el tamaño deseado. El producto final centrifugado y seco se le conoce como azúcar moreno, la cual puede ser consumida directamente o reprocesarse para elaborar azúcar refinado (Howell *et al.*, 2001).

En el proceso de refinado, el azúcar moreno se disuelve y se clarifica. Se elabora un licor concentrado de 74 °Brix, del que a partir de su cristalización se obtiene el azúcar blanco o refinado. La cristalización en esta etapa se lleva a cabo mediante la siembra de cristales, industrialmente se ocupan cristales con tamaño de 20 a 40 micras, sin embargo, no se obtienen productos con una distribución uniforme, lo cual genera baja calidad en el producto final. Una vez que los cristales adquieren un tamaño de 450 μm , los cristales se separan del licor madre mediante centrifugación y posteriormente se secan para su empaquetado y venta. El líquido resultante se denomina sirope de primera y este es empleado para elaborar una templa. El agotamiento de licor concentrado continúa hasta una cuarta templa, cuando la pureza del sirope lo permite (Bolaños *et al.*, 2010a).

1.3 Cristalización

Una de las etapas del proceso de elaboración de azúcar de caña fundamentales es la cristalización. Ésta es una operación unitaria mediante la cual, uno de los componentes de una solución sobresaturada es transferido a una fase sólida en forma de cristales que precipitan, a partir de la separación sólido-líquido de químicos orgánicos e inorgánicos para su purificación (Velázquez, 2010a). Como proceso industrial, resulta de vital importancia debido a los diferentes productos que se pueden obtener a partir de ella y ser comercializados en forma de cristales, como es el caso del azúcar de caña. Así mismo ofrece diversas ventajas, tales como la obtención de productos con una apariencia atractiva y gran pureza a partir de soluciones relativamente impuras como la meladura, en evaporadores de múltiple efecto, en un sólo paso de procesamiento, lo que trae como consecuencia el empleo de menor energía para la separación de lo que requieren otros métodos de purificación utilizados habitualmente (Perry *et al.*, 2001).

Una de las consecuencias de la cristalización, es la presencia de una fase continua y una fase dispersa que a su vez dan lugar a la existencia de fenómenos fisicoquímicos

como la nucleación, crecimiento, atrición y muerte de los cristales. Estos fenómenos dependen de la termodinámica y la cinética, que son factores que gobiernan los medios de sobresaturación, grado de mezclado, impurezas, temperatura, presión de operación, pH y tipo de solvente (Rohani, 2005).

El proceso de cristalización puede ser dividido en tres etapas secuenciales. En la primera, el cristalizador es parcialmente llenado con el licor madre, el cual contiene sacarosa disuelta. Este líquido es concentrado por evaporación, para obtener un valor de sobresaturación preestablecido. En esta misma fase, se introducen semillas de cristal para inducir el crecimiento a niveles bajos de sobresaturación y reducir el efecto de la nucleación espontánea. En la siguiente etapa, el agua es evaporada a presión de vacío constante con lo que la concentración del licor madre incrementa produciendo el crecimiento de los cristales. En el proceso estándar de cristalización a vacío, la evaporación toma lugar por lo que es necesario añadir más licor madre o agua caliente para mantener un nivel de sobresaturación adecuado e incrementar el volumen de los cristales. Por último, la tercera fase consiste en controlar la cantidad de evaporación. Al final del proceso, el cristalizador está lleno de cristales de azúcar en suspensión y mieles finales, las cuales son vertidas en un tanque de almacenamiento antes de la centrifugación de los cristales de azúcar (Bolaños *et al.*, 2008).

Puesto que el proceso de cristalización es el paso final en la producción de azúcar, la calidad y la productividad dependen de un control eficiente en las condiciones de operación (Grondin-Perez *et al.*, 2005).

1.3.1 Cristalizador por lotes a vacío

Un cristalizador tiene como principal objetivo, producir cristales con una cierta DTC, una forma deseada y un producto con determinada pureza (Mersmann, 2001). Existen diversas formas de clasificar los cristalizadores, de acuerdo al tipo de saturación que se desee producir pueden ser divididos en cristalizadores por enfriamiento, por

evaporación o por reacción química. Por otro lado, también es común clasificarlos de acuerdo al modo de operación, en alimentación continua o por lotes.

El vacío es útil para el proceso de cristalización de compuestos sensibles a la temperatura y en la separación de líquidos, donde el punto de ebullición de los líquidos se reduce. Por otro lado, la transferencia de calor a través de líquidos es más eficaz sin la presencia de burbujas de aire, además los productos sólidos obtenidos son más homogéneos. Específicamente, el vacío se usa para:

- Remover el aire y sus elementos, como oxígeno y vapor de agua que, si ellos se combinan con un elemento del proceso, podría alterar una reacción química.
- Reducir el exceso de reactantes o subproductos no deseados que pueden interferir en la eficacia y el rendimiento.
- Reducir el punto de ebullición en mezclas.
- Crear una diferencial de presión para el transporte de material de una sección a otra, o a través de los medios de comunicación de la filtración (Sánchez, 2013).

La cristalización a vacío ocurre por sobresaturación, sometiendo una solución caliente a una evaporación instantánea introduciéndola a un espacio de baja presión, ya que a temperaturas bajas de operación realizadas bajo condiciones de vacío se reduce la probabilidad de degradación térmica. La energía de vaporización se obtiene a partir del calor sensible del lecho. Como resultado, la temperatura de la mezcla líquido-vapor después de la evaporación intermitente es sensiblemente menor que la que tiene el licor antes de dicha evaporación.

Generalmente el vacío empleado en el cristalizador se obtiene con la ayuda de una bomba de vacío tipo eyector de vapor. La alimentación es introducida como una disolución saturada caliente a una temperatura muy superior a la de ebullición para la presión existente en el cristalizador. La disolución de alimentación se enfría espontáneamente hasta la temperatura de equilibrio. Ya que tanto la entalpía de

enfriamiento como la de cristalización aparecen como calor latente de vaporización, se evapora una parte del disolvente. La sobresaturación generada por enfriamiento y evaporación da lugar a la nucleación y el crecimiento de los cristales (McCabe *et al.*, 1991).

La cristalización batch se emplea frecuentemente en la industria, cuando la producción se realiza en pequeños volúmenes con alto valor en el mercado, como por ejemplo algunas sustancias químicas finas, productos farmacéuticos, colorantes, entre otros (Mersmann, 2001). Los sistemas batch tienen ventajas potenciales en la determinación de las cinéticas de cristalización y en la cuantificación de propiedades fisicoquímicas de las sustancias (Bolaños, 2000). Esta operación ofrece flexibilidad y procesamiento simple en plantas con continuos cambios en sus líneas de producción.

La cristalización por lotes ha sido menos estudiada que la cristalización en continuo y podría tener ventajas potenciales sobre estos sistemas. En la Figura 1.1 es posible observar el esquema de un cristalizador por lotes a vacío.

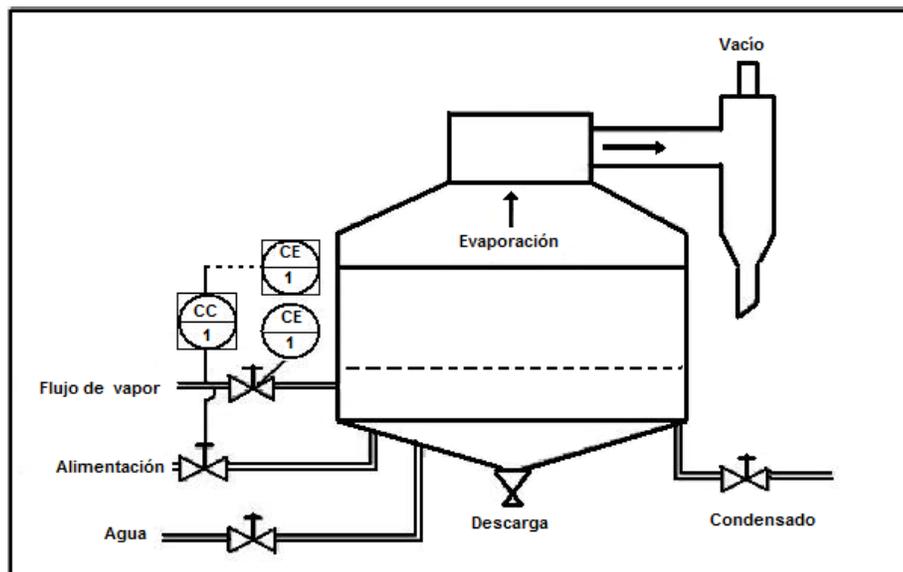


Figura 1.1 Cristalizador por lotes a vacío (Tahal, 2000)

1.4 Cinéticas de la cristalización

Dentro de los fenómenos fisicoquímicos que suceden en la cristalización se encuentran la nucleación y el crecimiento, los cuales a su vez son fenómenos cinéticos que influyen de manera directa en la masa y la distribución del tamaño del cristal (Mersmann, 2001). Para que tengan lugar estos fenómenos, es necesario un cambio en la energía libre de Gibbs, el cual se puede observar en la Figura 1.2.

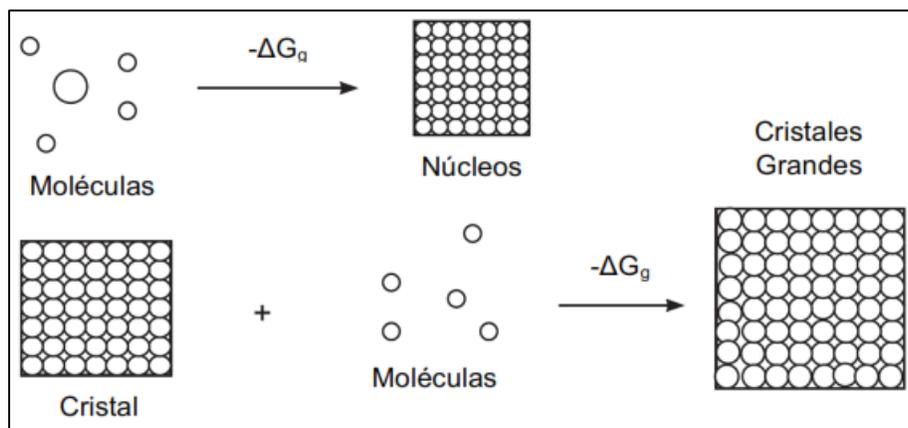


Figura 1.2. Representación sistemática de la cristalización (Jones, 2002)

1.4.1 Nucleación

La nucleación es el proceso que tiene lugar en una solución sobresaturada y da como resultado la formación de partículas muy pequeñas capaces de crecer en forma de cristales. El grado de nucleación depende de la composición y condiciones de operación; velocidad de sobresaturación, presencia de fases sólidas, velocidad de agitación, presencia de impurezas y transferencia de calor (Mishournyi *et al.*, 2002).

Dentro de la nucleación se distinguen dos tipos principales, la nucleación primaria y la secundaria, ésta a su vez, puede ser subdividida en tres mecanismos, la nucleación secundaria falsa, verdadera y de contacto. A continuación, se explican de manera más particular estos tipos de nucleación.

1.4.1.1 Nucleación primaria

La nucleación primaria, también llamada nucleación espontánea, es aquella en la que la formación de la nueva fase sólida no depende de la existencia de una fase sólida previa. Se trata de la nucleación de una fase sólida en una disolución libre de cualquier clase de partículas de la fase sólida, esto es, una disolución completamente limpia, o bien, en una disolución que contenga únicamente partículas extrañas a la fase sólida que se forma.

Acorde a esto, dependiendo de si las partículas extrañas a la fase sólida influyen en la nucleación o no, se distinguen, dos mecanismos de la nucleación primaria: nucleación heterogénea y homogénea, respectivamente. Cuando una mezcla no contiene partículas sólidas extrañas ni cristales de su propio tipo, el núcleo puede ser formado sólo por nucleación homogénea. Si algunas partículas extrañas están presentes, la nucleación se facilita y el proceso es conocido como nucleación heterogénea (Grases *et al.*, 2000).

1.4.1.2 Nucleación secundaria

Es el tipo de nucleación que para que se lleve a cabo la formación de cristales de la nueva fase es necesaria la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado. En la cristalización comercial, se ha observado que la nucleación ocurre hasta en niveles muy bajos de sobresaturación, cuando existen cristales propios de la solución; por ejemplo, en la forma de fragmentos agotados o en el sembrado de cristales (Córdova, 2004). Así mismo, se ha clasificado a la nucleación secundaria en tres mecanismos, como se mencionó anteriormente.

La nucleación secundaria falsa se manifiesta generalmente durante la siembra de cristales en una disolución sobresaturada. El número de cristales formados es, por regla general, mayor al número de cristales introducidos. La razón de este fenómeno

es la presencia de partículas microscópicas de la fase sólida que se originaron durante el secado en la superficie de los cristales introducidos. En la Figura 1.3 se muestran esquemáticamente las clases de nucleación secundaria.

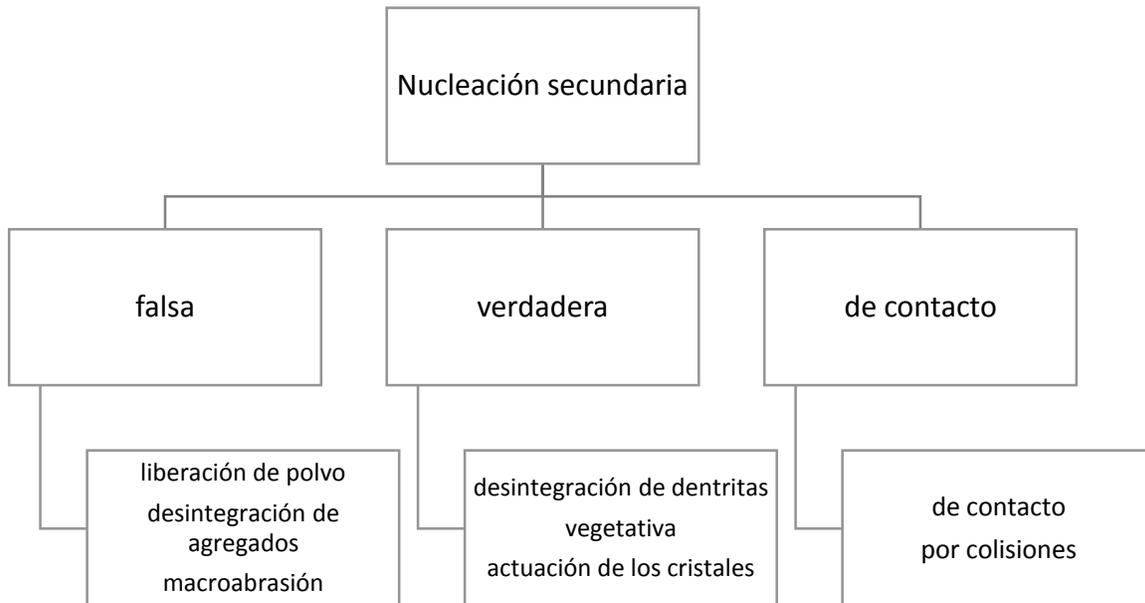


Figura 1.3. Mecanismos de nucleación secundaria (Grases *et al.*, 2000)

En la nucleación secundaria verdadera, los núcleos de los nuevos cristales se pueden originar en la superficie del cristal en crecimiento, en la capa límite del líquido contiguo al cristal, o en el volumen de la disolución sobresaturada que se encuentra en las cercanías del cristal. Este tipo de nucleación puede ser producido por la desintegración de dendritas.

Finalmente, está la nucleación secundaria de contacto, ésta se origina debido al contacto entre un cristal creciente y las paredes del contenedor, el agitador o la bomba impulsora u otros cristales, conducen a la formación de un núcleo de contacto. Durante el contacto o los choques se liberan pequeñas partículas desde la superficie del cristal, frecuentemente de una dimensión igual a la del núcleo crítico, estas partículas llegan

a la disolución sobresaturada circundante, y si son mayores que el núcleo crítico, se inicia el crecimiento (Grases *et al.*, 2000).

1.4.2 Crecimiento

El crecimiento sucede cuando aumenta el tamaño del núcleo, debido a la adición de soluto, capa por capa (Jones, 2002). El tamaño del cristal y su forma son propiedades comunes del cristal relacionadas con los procesos de crecimiento y nucleación, las cuales determinan la calidad del producto final (Bolaños, 2000). El proceso del crecimiento del cristal puede ser descrito por diferentes escalas: nivel molecular, microscópico y macroscópico (Mersmann, 2001).

En el nivel molecular, las unidades de crecimiento están previstas para sujetarse a la superficie del cristal, difundirse sobre esta superficie y eventualmente integrarse en el enrejado de un sitio de pliegue o retornar a la fase fluida. La suerte de alcanzar tal sitio depende del pliegue en la superficie. Así, el mecanismo y velocidad de crecimiento dependen de la naturaleza de la superficie del cristal en el nivel molecular.

En la escala microscópica, se observan frecuentemente las capas superficiales o grupos de escalones. Estos son varios cientos de dimensiones atómicas y están formados de grupos de pequeños escalones que han llegado a agruparse, probablemente por las perturbaciones en las velocidades progresivas de un tren equidistante de escalones.

A nivel macroscópico, los efectos de las limitaciones de transporte sobre la velocidad de crecimiento pueden ser vistos. La transferencia de masa es un factor determinante en el crecimiento de cristales, así mismo los gradientes de sobresaturación resultantes en la solución pueden influenciar los perfiles superficiales y causar inestabilidad en el proceso de crecimiento (Córdova, 2004).

Elwell y Scheel (1975) describen dos tipos de sitios superficiales donde los átomos o unidades de crecimiento pueden ser integradas en la estructura del cristal creciente: un sitio escalón y un sitio de pliegue. Como se ilustra en la Figura 1.4, un sitio escalón es una localización donde dos uniones cercanas pueden ser hechas por un átomo y un cristal. Un sitio de pliegue es una localización donde tres uniones cercanas pueden ser hechas con el cristal, El proceso de crecimiento de cristal ocurre en las siguientes etapas:

1. Transporte de soluto de la solución a la superficie del cristal.
2. Adsorción en la superficie del cristal.
3. Difusión sobre la superficie.
4. Fijación en un escalón.
5. Difusión a través de un escalón.
6. Integración en el cristal en un punto de pliegue.
7. Difusión de moléculas del solvente afuera de la superficie del cristal.
8. Liberación de calor de cristalización y su transporte lejos del cristal.

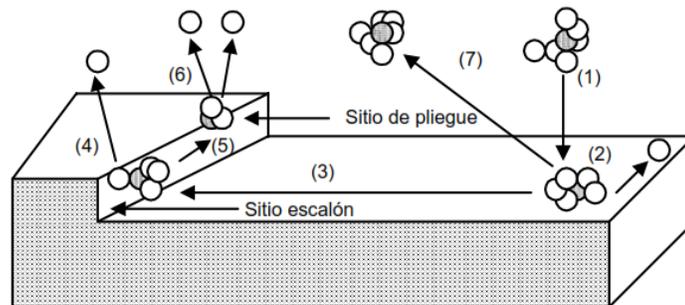


Figura 1.4 Etapas de crecimiento de un cristal. Movimientos de la molécula de soluto solvatada

1.5 Propiedades de los cristales

Dentro de las propiedades de un producto cristalino se encuentran, el tamaño medio del cristal, pureza, forma y distribución de tamaño de cristal DTC, siendo esta la forma

el aspecto más importante a analizar, debido a que si existe una buena DTC se puede conseguir un mejor producto en cuanto a pureza, tamaño de cristal y rendimiento (Hu *et al.*, 2005).

1.5.1 Distribución de tamaño de cristal

La distribución del tamaño de cristal (DTC) es la manera como los cristales se encuentran presentes en el proceso de separación, su unidad de medición es en micras (μ). La DTC depende ampliamente de la sobresaturación que alcance la solución debido a que influye en los parámetros cinéticos de los cristales tales como la aglomeración, agotamiento, velocidad de nucleación y velocidad de crecimiento. Las variables del sistema que producen efectos sobre la distribución de tamaños de cristal son temperatura de la solución, concentración, agitación y presión en el sistema; si se logra un buen control de estos parámetros se podrá alcanzar una distribución de cristal uniforme, que dará como resultado un producto con una mayor pureza, tamaño uniforme de cristales y estabilidad en los sistemas de cristalización (Bolaños, 2000; Velázquez *et al.*, 2010b).

1.6 Factores que influyen en el proceso de cristalización de azúcar de caña

La cristalización de azúcar de caña puede verse influenciada por parámetros como la temperatura, presión, velocidad de agitación, saturación y sobresaturación y el sembrado de cristales.

1.6.1 Temperatura

La temperatura afecta fuertemente la solubilidad de la mayoría de las sustancias, debido a que en la mayoría de los compuestos iónicos la solubilidad de la sustancia sólida aumenta con la temperatura. También se puede agregar que, si no se realiza un buen seguimiento y control de este factor, la distribución de tamaño de cristal no es

uniforme dado que, si se produce una evaporación o enfriamiento excesivos, no se obtendrá el tamaño y pureza de cristal deseados debido a choques térmicos que modificarán la forma de los cristales (Alvarado, 2009).

1.6.2 Presión

Durante la cristalización puede hacerse uso de dos sistemas de presión de vacío y de vapor. El empleo adecuado de ambas presiones dará como resultado una DTC deseada, debido a que están directamente relacionadas con la temperatura que posea el sistema. El buen control de las presiones permitirá que la solución tenga un adecuado seguimiento de la temperatura influyendo con esto en el agotamiento de la solución (Alvarado, 2009).

1.6.3 Velocidad de agitación

Este factor ayuda a mejorar la velocidad de crecimiento, previniendo la segregación de la disolución sobresaturada, la cual da lugar a una nucleación excesiva manteniendo los cristales en suspensión en la zona de cristalización (Genck, 2000). Aunque la nucleación secundaria y la velocidad de crecimiento son afectadas por la velocidad de agitación, su contribución es pequeña comparada con la nucleación primaria (Kim *et al.*, 2002).

1.6.4 Saturación y sobresaturación

Ambas cinéticas de la cristalización, dependen de la sobresaturación de la solución para su existencia, de tal forma que no tendría lugar la nucleación ni el crecimiento en una solución saturada o insaturada. Existe una curva que describe la dependencia de la solubilidad límite del soluto en el solvente con la temperatura, denominada curva de solubilidad y a partir de la cual se han delimitado las diferentes zonas de concentración existentes durante el proceso de cristalización, las cuales son (Mishournyi *et al.*, 2002):

- Zona de disolución. No existe formación ni crecimiento de cristales.
- Zona metaestable. Próxima a la saturación; aquí los cristales existentes crecen, pero no se pueden formar nuevos.
- Zona intermedia. Se pueden formar nuevos cristales, pero sólo en presencia de los existentes.
- Zona lábil. En esta región se pueden formar nuevos cristales aún en ausencia de cristales.

A continuación, se puede observar en la Figura 1.5, las zonas de sobresaturación a temperaturas y concentraciones dadas.

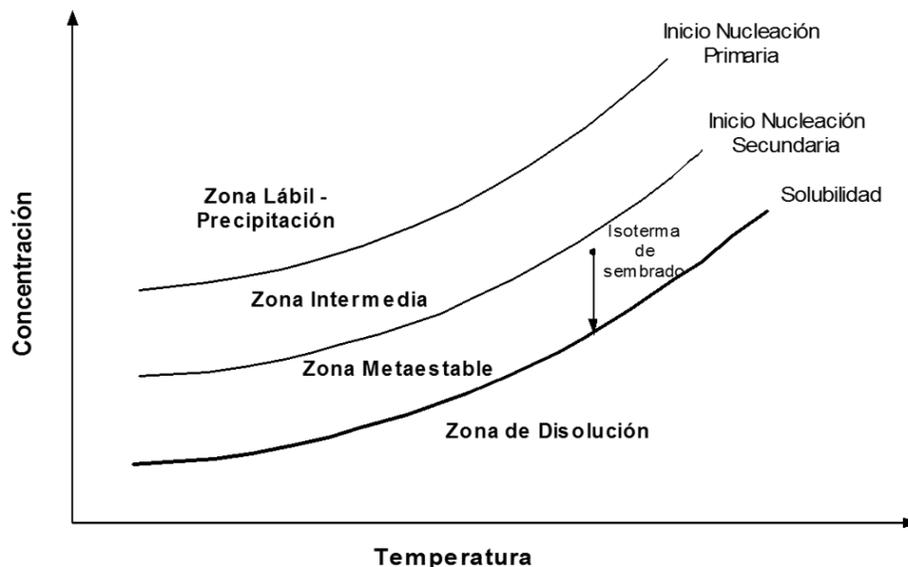


Figura 1.5. Zonas de sobresaturación a temperaturas y concentraciones dadas

Para ocasionar la sobresaturación de la solución y dar lugar a la nucleación y posterior crecimiento de los cristales, se pueden utilizar distintos métodos, dentro de los cuales destacan:

- Disminución de la temperatura.

- Evaporación de solventes.
- Influencia de un tercer componente.
- Combinación de técnicas.

Existe un límite para la sobresaturación de la solución, pasando de él, la fuerza impulsora para el desarrollo de los cristales es muy grande y no permite el crecimiento adecuado, generando la formación espontánea de cristales pequeños. A este accidente se le llama formación del falso grano, lo cual debe evitarse para obtener cristales de calidad (Ziegler, 2005).

1.6.5 Sembrado

Una vez que no es posible disolver más azúcar, que se tiene una solución saturada, se puede proceder al sembrado de los cristales. El sembrado es una técnica con la que puede controlarse las cinéticas de cristalización, nucleación y crecimiento, esto se lleva a cabo, adicionando una determinada cantidad de semillas de cristal con un tamaño uniforme al cristizador a la temperatura de saturación. Es importante mencionar que el momento de adición de los cristales al batch es decisivo, y debe ser al principio de la operación, cuando la nucleación aún no ha comenzado (Myerson, 2002; Sander y Prlić, 2011).

El proceso de siembra debe ser llevado a cabo en niveles bajos de supersaturación, durante la zona metaestable. La cristalización con siembra es un proceso influenciado por la manera en la que las semillas de cristal son introducidas, las técnicas de siembra, así como la cantidad y tamaño de las semillas (Sander y Prlić, 2011).

Durante el proceso de sembrado debe cuidarse los niveles de sobresaturación, ya que sobresaturaciones pequeñas dan como resultado velocidades de crecimiento bajas, requiriéndose largos ciclos de batch, mientras que una sobresaturación que produce velocidades grandes de crecimiento, puede originar una nucleación excesiva al

principio del batch o presentarse nucleación indeseable durante todo el ciclo. Con el sembrado de cristales en cristalizadores batch, seguido por enfriamiento o evaporación es posible controlar la distribución del tamaño de partícula y determinar la velocidad máxima permisible de crecimiento (Mancillas, 1991; Bolaños *et al.*, 2008; Sander y Prlić, 2011).

Para obtener una superficie grande de cristales sembrados en el lote, frecuentemente se utiliza una pequeña masa de partículas pequeñas, en vez de una masa de partículas grandes, debido a que el tamaño y la masa de las semillas de cristal tienen una influencia particular sobre la distribución del tamaño de cristal y la tasa de cristalización. Las semillas deben ser muy pequeñas y usualmente es recomendable realizar una molienda previa (Bohlin *et al.*, 1992; Sander y Prlić, 2011).

El tiempo de residencia del batch puede ser reducido considerablemente aplicando una siembra fina, para dar una mejor sobresaturación la cual dirigirá a la velocidad de crecimiento óptima y una velocidad apropiada para la nucleación secundaria.

Cabe destacar que la siembra de cristales es aún un proceso empírico en la mayoría de los ingenios mexicanos que requiere de modernización tecnológica y conocimiento científico. Las tres técnicas de sembrado más comunes empleadas industrialmente son el método de espera, de choque y de semillamiento completo.

El método de espera es el más antiguo, también conocido como cristalización natural, consiste en esperar la sobresaturación en la zona lábil, que es donde se forman cristales espontáneamente sin necesidad de que existan otros presentes. Para saber cuándo es el momento correcto, el operador coge una muestra y la toma entre el índice y el pulgar, se separan estos dedos, y se observa el largo al que llega el cordón de jarabe antes de quebrarse. El grano no comenzará a formarse hasta que este cordón sea más largo que la separación que se puede lograr entre el índice y el pulgar de la mano. Llegado este punto, el grano empezará a formarse rápidamente. De acuerdo al

criterio del operador, él determinará cuando se han formado suficientes cristales, basándose en la observación de una muestra esparcida sobre un pedazo de vidrio y examinada con una lupa o microscopio. Cuando se ha formado suficiente grano, se frena la formación, incrementando la alimentación al tacho y disminuyendo la presión de vacío (Córdova, 2004).

El método de choque se realiza en la zona intermedia. Se introduce al cristizador una cantidad pequeña de aproximadamente medio kilogramo de polvo de azúcar junto con aire. Este polvo no sirve de núcleo al cristal, sino que constituye un choque a la solución sobresaturada, mediante el cual se pasa instantáneamente a la zona lábil, donde se induce la formación de cristales nuevos más rápido. El choque se debe aplicar tan pronto como se haya pasado el punto de saturación, lo que significa que se debe hacer cuando la solución esté en la zona metaestable.

Si se practica el choque demasiado tarde, hay peligro de formación de conglomerados debido a la concentración excesiva. La velocidad de adsorción de azúcar de cualquier cristal es proporcional a su superficie, que varía según el cubo de esta dimensión. Por lo tanto, la superficie de un cristal a su tamaño; esto quiere decir que, con determinado peso de azúcar, mientras menores sean los cristales, mayor será la superficie de crecimiento, por lo que también será mayor el crecimiento. Esto corrige las irregularidades iniciales de los cristales, debido a que los pequeños crecen más rápidamente que los grandes. La superficie de un cristal en comparación con su peso es inversamente proporcional a su tamaño, mayor será la superficie de acreción, y por lo tanto más rápido será el crecimiento (Córdova, 2004).

Finalmente, el semillamiento completo constituye hasta el momento el mejor método para lograr una buena formación de cristales. La semilla de cristal, azúcar finamente molida y mezclada con alcohol o gasolina en forma de suspensión homogénea, se introduce tan pronto como se llegue al punto de saturación, manteniendo la concentración en la zona metaestable o de crecimiento de cristales. Para determinado

tamaño que se debe introducir al cristizador para formar una templa de cristales de azúcar de cierto tamaño, se determina el peso del azúcar que se espera obtener de la solución, se cuentan aproximadamente quinientos cristales de azúcar de este tipo, y se determina su peso, después se cuenta el mismo número de cristales de semilla que se empleará. La división de la masa de semilla de cristal entre los cristales de azúcar multiplicado por la masa de azúcar que se espera obtener, indica la masa de semilla de cristal que se debe emplear. Ya que esto ha quedado determinado y probado, se pueden efectuar correcciones menores para compensar las variaciones que puedan existir. Una vez que se haya establecido el procedimiento, la fijación de normas eliminará el factor personal, y la operación podrá ser duplicada por cualquiera (Córdova, 2004).

1.6.5.1 Solventes para el sembrado

En la realización del sembrado óptimo, se emplean solventes orgánicos como el alcohol etílico, isopropílico, metanol o gasolina. El uso de un solvente durante este proceso se debe a la necesidad de superar las dificultades que se presentan al realizar una siembra en seco, tales como, la formación de un considerable número de núcleos extras sobre el número de núcleos realmente sembrados. Así mismo, el uso de solventes impide la introducción de aire al tacho, y los núcleos se desarrollan en cristales bien definidos, evitando la formación de conglomerados.

La sacarosa no presenta prácticamente solubilidad en el alcohol etílico, se demuestra que este solvente a diferentes concentraciones (90, 99.5%) presenta reducción coloidal en la estabilidad del azúcar al disminuir la concentración del alcohol. Por otro lado, el alcohol isopropílico de bajo punto de ebullición, presentando una buena distribución y libre de impurezas, la sacarosa tiene una solubilidad en alcohol isopropílico técnico mayor que su solubilidad en etanol al 95% (Córdova, 2004).

1.7 Análisis del tamaño de partículas

Las características que denotan la calidad de algunos productos dependen fundamentalmente del tamaño de las partículas o la superficie de cada partícula individual. Para mejorar la rentabilidad de un proceso o la calidad del producto, es necesario realizar medidas cuantitativas del tamaño de las partículas. Existen diferentes técnicas de análisis de tamaño de partículas, mismas que se explicaran a continuación.

1.7.1 Tamizado

Es la técnica más antigua empleada, cuya principal ventaja es la de ser muy barata y de mayor uso para grandes partículas. Existen dificultades de reproducibilidad de los tamices, aunque las principales desventajas son: no es posible la medida de aerosoles o emulsiones, complicaciones para medidas de polvo seco por debajo de 38 μm , complicaciones para medir materiales cohesivos y aglomerados como las arcillas, el método no tiene alta resolución, no se produce una correcta distribución en peso.

1.7.2 Difracción de rayo láser

La instrumentación que utiliza este tipo de tecnología se desarrolló hace 30 años, el método de medición se basa en que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Estos equipos han proporcionado un estándar a muchas industrias, en el rango comprendido entre 0.02 y 3500 μm para la caracterización y control de calidad del tamaño de partícula.

Un instrumento de estas características consiste de un láser como fuente de luz coherente con una longitud de onda fijada. El láser de He – Ne, $\lambda = 0.632 \mu\text{m}$ es el más común, puesto que proporciona mayor estabilidad (especialmente con respecto a la temperatura) y menor ruido en la señal que el láser de yodo, dispone de altas

longitudes de onda. Las partículas en suspensión pueden ser medidas con la ayuda de un sistema de recirculación que las haga pasar al interior de la célula de medida, por donde pasa el haz del láser. Las desventajas de esta técnica son los elevados costos, en cuanto a su completa precisión es necesario conocer el índice de refracción de la muestra y del medio, así como también la parte de adsorción del índice de refracción (absorbancia), o por lo menos suponerla (Rawle, 1999; Bolaños *et al.*, 2001).

1.7.3 Microscopía

La microscopía resulta ser una excelente técnica, porque permite ver las partículas directamente. Las partículas en suspensión pueden ser medidas con la ayuda de un sistema de recirculación. También puede ser estudiada la forma de las mismas, lo que permite juzgar muy bien si se ha realizado una correcta dispersión, o por el contrario existen aglomeraciones presentes en el sistema.

Los sistemas de visión empleados en la microscopía permiten el monitoreo de procesos, recolección de información y retroalimentación de control para corregir problemas de manufactura sobre la marcha. Automatización de laboratorios y aplicaciones de procesamiento de imágenes utilizan técnicas de filtraje y análisis para conteo y cualificación de partículas y biomateriales. Estas aplicaciones pueden ser automatizadas utilizando cámaras o microscopios conectados a una tarjeta de adquisición de imágenes y un software de análisis. Gracias a la unión de varias tecnologías, los sistemas de visión basados en PC son prácticos y económicos. Los productos de adquisición de imágenes de National Instruments llevan la visión a la instrumentación virtual, con una combinación de hardware y software que solucionan las necesidades de captura y análisis de imágenes.

Con el acceso al sistema de adquisición de imágenes se puede medir el área de cada partícula, que dividida entre el número de partículas genera el número de área superficial medio. El método es relativamente barato, en algunos sistemas de

microscopía su limitante principal es que relativamente pocas partículas son examinadas, por lo tanto, existe el riesgo de realizar un muestreo no representativo. Además, si se mide una distribución en peso, sus errores se incrementan. Si se ignoran partículas de 10 μm se produce el mismo efecto de ignorar 1000 partículas de 1 μm .

1.7.4 Sedimentación

La medición de las partículas por velocidad de sedimentación ha sido el método tradicional en la industria de las cerámicas y pinturas, por lo que puede considerarse como una técnica alternativa para la determinación de la DTC en suspensiones. Este método puede llevarse a cabo mediante la obtención de perfiles de transmisión-extinción (%) (Detloff *et al.*, 2006) y posteriormente aplicar la técnica de seguimiento de interfaz, la cual determina el movimiento entre la fase dispersa (partículas) y la fase continua (líquida) 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.

Una limitante puede ser la densidad del material debido a que es necesaria, por lo que el método no es adecuado para emulsiones donde el material no se sedimenta, o para materiales muy densos donde el material sedimenta muy rápidamente. El resultado del diámetro es simplemente una comparación de la velocidad de caída de las partículas con la de una esfera que cae a la misma velocidad. Con partículas muy pequeñas hay dos procesos en competencia; la sedimentación gravitacional y el movimiento Browniano, aplicándose la ley de Stokes solo en la sedimentación gravitacional.

Actualmente existen equipos diseñados bajo el principio de la medición de la velocidad de sedimentación que miden instantáneamente el perfil de extinción de la luz

transmitida a través de toda la longitud de la muestra y permiten analizar sustancias con una amplia gama de viscosidades, temperaturas y concentraciones.

1.8 Instrumentación virtual

La instrumentación virtual está relacionada con la adquisición de señales, procesamiento, análisis, almacenamiento, distribución y despliegue de los datos e información relacionados con la medición de una o varias señales, interfaz hombre-máquina, visualización, monitoreo y supervisión remota del proceso, la comunicación con otros equipos, entre otros aspectos. Un sistema de instrumentación virtual está enfocado a los dispositivos encargados de medir señales, registrar datos y decidir las acciones de control (Romagosa *et al.*, 2004).

1.8.1 Sistemas SCADA

SCADA es un sistema que permite supervisar y controlar las distintas variables que se encuentran en un proceso o planta determinada. Para esto es necesario utilizar distintos periféricos, softwares de aplicación, unidades remotas y sistemas de comunicación, los cuales permiten al operador tener el completo acceso al proceso, esto mediante la visualización en una pantalla de computador. El sistema permite comunicarse con los dispositivos de campo para controlar el proceso en forma automática desde la pantalla del ordenador, que es configurada por el usuario y puede ser modificada con facilidad (Romagosa *et al.*, 2004).

1.8.2 LabVIEW

LabVIEW es un software de National Instruments, Inc., que actualmente posee gran aceptación comercial en la instrumentación virtual. Dicho software proporciona un entorno de desarrollo gráfico para el diseño de aplicaciones de adquisición, análisis y presentación de datos. A diferencia de los lenguajes destinados al mismo propósito,

LabVIEW provee funcionalidad específica para acelerar el desarrollo de aplicaciones de medición, control y automatización. Este software permite la creación de instrumentos virtuales (VIs). Un VI es una reproducción práctica de un instrumento físico sobre la pantalla de una computadora. El VI puede estar formado de varios controles e indicadores, los cuales se convierten en entradas y salidas, respectivamente, hacia el programa desarrollado. Así mismo, relacionado con cada control e indicador se encuentra asociado un bloque de código que define su operación (Sánchez, 2013).

Algunas de las razones por las que es de gran popularidad es porque incluye herramientas poderosas para crear aplicaciones sin código de líneas de texto, se puede conectar virtualmente de manera transparente con todo tipo de hardware incluyendo instrumentos de escritorio, tarjetas insertables, controladores de movimiento y controladores lógicos programables, además se puede conectar con otras aplicaciones y compartir datos a través de la Web, ActiveX, DLLs y otros.

En el software LabVIEW se originan ciertas tareas, como escalar señales y resolver ecuaciones matemáticas, durante las cuales puede ser benéfico implementar la programación basada en texto en LabVIEW. LabVIEW ofrece la opción de usar sintaxis C++ con el Formula Node y la sintaxis de scripts de archivos .m con el MathScript Node para procesamiento de señales, análisis y funciones matemáticas.

1.9 Diseño de experimentos

Un experimento diseñado es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de tal manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida. Suele ser posible visualizar el proceso como una combinación de máquinas, métodos, personas y otros recursos que transforman alguna entrada (a menudo un material) en una salida que tiene una o más respuestas observables.

Algunas de las variables del proceso (x) son controlables, mientras que otras son incontrolables (z), aunque pueden ser controlables para los fines de una prueba. Entre los objetivos del experimento pueden incluirse (Montgomery, 2004):

1. Determinar cuáles variables tienen mayor influencia en la respuesta (y).
2. Determinar el mejor valor de las (x) que influyen en (y), de modo que (y) tenga casi siempre un valor cercano al valor nominal deseado.
3. Determinar el mejor valor de las (x) que influyen en (y), de modo que la variabilidad de (y) sea pequeña.
4. Determinar el mejor valor de las (x) que influyen en (y), de modo que se minimicen los efectos de las variables incontrolables (z).

1.9.1 Diseño de parcelas divididas

Existen muchos experimentos multifactoriales en los que es necesario restringir la aleatorización completa, por lo que se crearon diseños de experimentos que satisfacen esta necesidad, conduciendo a una generalización del diseño por bloques aleatorizados, uno de ellos es el diseño de parcelas divididas. Este tipo de diseño cuenta con bloques que se dividen en partes llamadas parcelas completas y estas a su vez se subdividen en segmentos denominados subparcelas o parcelas divididas (Montgomery, 2004).

Se debe notar que si están presentes otros factores no controlados o no diseñados que varían cuando cambian las parcelas, entonces cualquier efecto de los factores no controlados sobre la respuesta se confundirá con el efecto de las parcelas. Resulta conveniente asignar el factor más importante a las subparcelas.

Lo anterior se justifica porque en un diseño en parcelas divididas, los tratamientos de las parcelas completas están confundidos con las parcelas completas y los

tratamientos de las subparcelas no lo están. El modelo lineal para el diseño en parcelas divididas se muestra en la Ecuación 1.1:

$$\gamma_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \gamma_k + (\tau\gamma)_{ik} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, c \end{cases} \quad (1.1)$$

En donde τ_i , β_j y $(\tau\beta)_{ij}$ representan la parcela completa y corresponden, respectivamente, a los bloques (factor A), los tratamientos principales (factor B) y al error de la parcela completa (AB), mientras que γ_k , $(\tau\gamma)_{ik}$, $(\beta\gamma)_{jk}$ y $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ representan a la subparcela y corresponden, respectivamente, al tratamiento de la subparcela (factor C), a las interacciones AC y BC, y al error de la subparcela.

Nótese que el error de la parcela completa corresponde a la interacción AB, y que el error de la subparcela es la interacción de tres factores ABC. Las sumas de cuadrados de estos factores se calculan como en un análisis de variancia de tres factores sin réplicas (Montgomery, 2004).

1.9.1.1 Diseño de subparcelas divididas

El concepto de los diseños en parcelas divididas puede generalizarse a casos en los que las restricciones de aleatorización ocurren en cualquier número de niveles dentro del bloque. La disposición en la que hay dos niveles de restricciones en la aleatorización en los bloques se llama diseño en subparcelas divididas.

Se recomienda el uso del diseño en los casos siguientes:

1. Cuando uno de los factores, por su naturaleza, exige parcelas relativamente grandes, mientras que el otro factor permite su aplicación sobre unidades experimentales más pequeñas.

2. Cuando los niveles de un factor requieren de gran cantidad de material experimental por U. E. frente a otros factores.
3. Cuando se desea incorporar algún factor adicional, y así el alcance de la investigación sería mayor.
4. Tiene gran utilidad cuando se desea que ciertos factores sean medidos con mayor precisión que otros, en este caso se elige como subparcela los factores que se desea estudiar con mayor precisión.

El modelo lineal para el diseño de parcelas subdivididas es:

$$\begin{aligned}
 Y_{ijkh} = & \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \gamma_k + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} \\
 & + \delta_h + (\tau\delta)_{ih} + (\beta\delta)_{jh} \\
 & + (\tau\beta\gamma)_{ijh} + (\gamma\delta)_{kh} + (\tau\gamma\delta)_{ikh} + (\beta\gamma\delta)_{jkh} \\
 & + (\tau\beta\gamma\delta)_{ijkh} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, c \\ h = 1, 2, \dots, d \end{cases}
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

En donde τ_i , β_j y $(\tau\beta)_{ij}$ representan la parcela completa y corresponden a los bloques (factor A), tratamientos principales (factor B) y al error de la parcela completa (AB), respectivamente. Por otra parte γ_k , $(\tau\gamma)_{ik}$, $(\beta\gamma)_{jk}$ y $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ representan a la subparcela y corresponden al tratamiento de la subparcela (factor C), las interacciones AC y BC y el error de la subparcela, respectivamente. Finalmente, δ_h y los parámetros restantes corresponden a la subparcela dividida y representa el tratamiento de la subparcela dividida (factor D) y las interacciones restantes.

La interacción de cuatro factores $(\tau\beta\gamma\delta)_{ijkh}$ se denomina error de la subparcela dividida. En cuanto a las sumas de cuadrados para los factores, éstas se calculan como en el análisis de varianza de tres factores sin réplicas (Montgomery, 1991; Montgomery, 2004).

1.9.2 Diseño de superficie de respuesta

La metodología de superficies de respuesta, (MSR o RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables, y tiene como objetivo, optimizar esta respuesta. Por ejemplo, supóngase que un ingeniero químico desea determinar los niveles de temperatura (x_1) y presión (x_2) que maximizan el rendimiento (y) de un proceso. El rendimiento del proceso es función de los niveles de temperatura y presión. En la Ecuación 1.3 se muestra el rendimiento del proceso en función de los niveles (Cochran *et al.*, 1990; Montgomery, 2004):

$$y = f(x_1, x_2) + \epsilon \quad (1.3)$$

Donde ϵ es la representación del ruido o error observado en la respuesta (y). Si la respuesta esperada se denota por $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$, entonces la superficie de respuesta será representada por la Ecuación 1.4.

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (1.4)$$

La metodología de superficie de respuesta (MSR) es una técnica secuencial que puede ser descrita mediante los siguientes pasos:

1. Considerar un punto sobre la superficie de respuesta.
2. Guiar al experimentador a la cercanía general del punto óptimo.
3. Una vez que se ha determinado la región del punto óptimo, puede emplearse un modelo más elaborado, como una superficie de respuesta de segundo grado.
4. Realizar un análisis para localizar el óptimo.

Así mismo es posible representar gráficamente la superficie de respuesta como se muestra en la Figura 1.6, donde η se grafica contra los niveles de x_1 y x_2 .

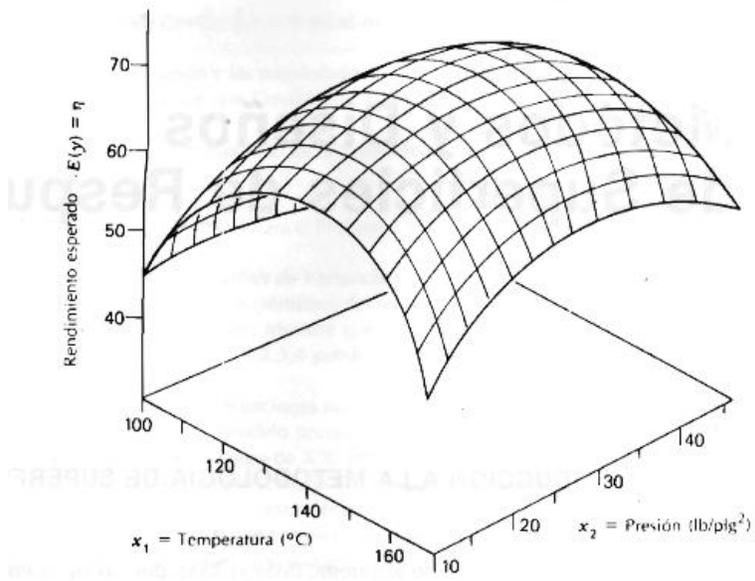


Figura 1.6 Representación gráfica de la superficie de respuesta (Montgomery, 1991)

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Cristalizador batch a vacío

En el desarrollo de este trabajo de investigación se hizo uso de un cristalizador batch a vacío de acero inoxidable con chaqueta de calentamiento-enfriamiento que se encuentra conectado a un sistema de adquisición de datos e imágenes (SCADA). Posee una capacidad de 12.7779 L en su interior y 11.1029 L en su chaqueta. El sistema ésta provisto de bomba de vacío, condensador de superficie, una caldera y un motor de agitación variable integrado. Dicho cristalizador se encuentra en el laboratorio de plantas piloto ubicado en el Instituto Tecnológico de Orizaba. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama del cristalizador batch a vacío escala planta piloto que se empleó.

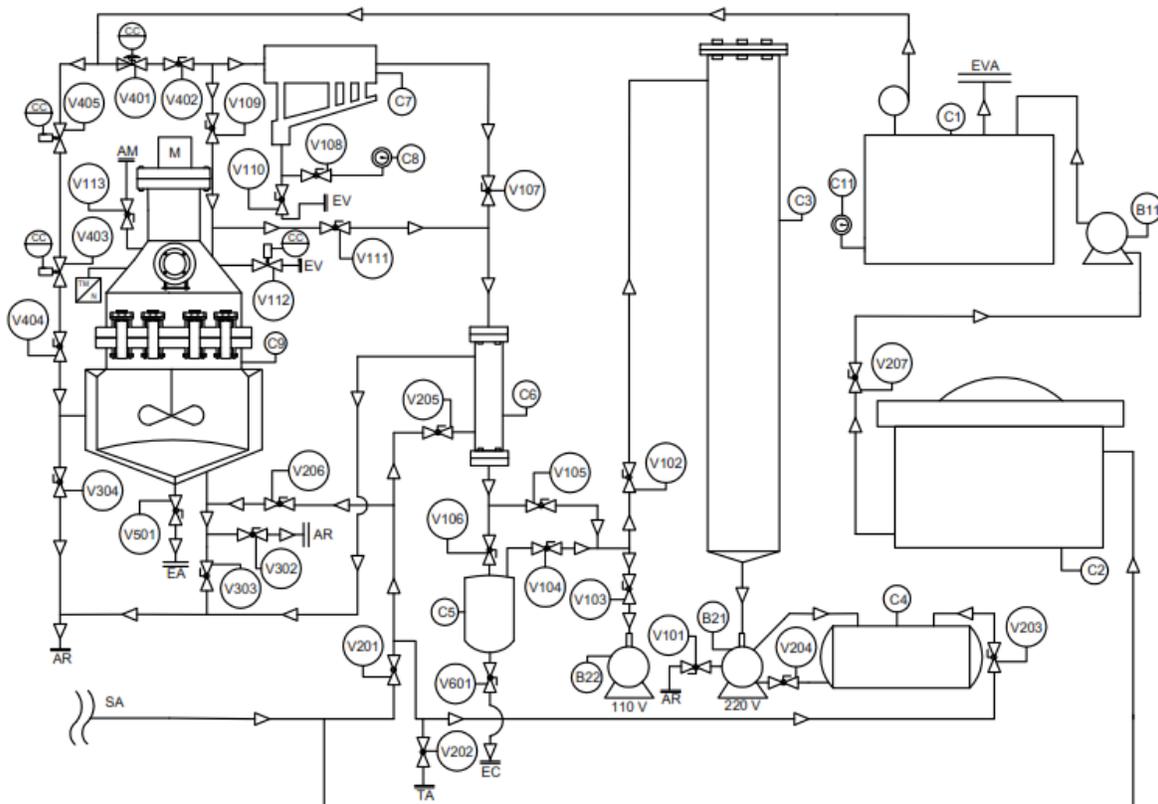


Figura 2.1 Diagrama de cristalizador batch a vacío

Las especificaciones de los dispositivos encargados del control del proceso y el equipo de cómputo del sistema se especifican en la Tabla 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1 Dispositivos e instrumentación del cristalizador batch a vacío

Cantidad	Instrumento
2	Termopar tipo J temperatura de 0 a 760 °C, longitud de cable de 1 m.
2	Termopozos de 1" de diámetro de entrada NPT, en acero inoxidable.
1	Bomba de vacío marca Felisa modelo FE-1400, potencia 0.33 HP.
1	Válvula solenoide de control proporcional para vapor de 2 vías, de latón, orificio 8 mm, conexión roscada de ½" NPT, temperatura media 140°C. Con controlador digital, marca Burkert.
1	Válvula solenoide de control proporcional de 2 vías, para regulación de vacío, función normalmente cerrada, de acero inoxidable, orificio de 2.0 mm, conexión roscada de ¼" NPT, temperatura media 90°C. Con controlador digital, marca Burkert.
6	Válvula solenoide de 2 vías, normalmente cerrada de ½" de diámetro a 120 VCA, de acero, marca Parker.
3	Válvula solenoide de 2 vías, normalmente cerrada de ½" de diámetro a 120 VCA, de latón, servicio vapor, marca Parker.
6	Válvula de paso para permitir flujo de agua y vapor a través de las tuberías de ½" de diámetro.
1	Válvula reguladora de presión marca Norgren de México ½" con entrada máxima de 21 Kg/cm ² y descarga de 9 Kg/cm ² . Temperatura máxima 234°C.
1	Transmisor de vacío, marca Cole-Parmer de acero inoxidable, modelo 07356-11, rango de operación de temperatura de -29 a 71 °C, rango de operación de presión de 30" inHg a 30 psig, conexión ¼", salida de 4-20 mA, conexión eléctrica 3 ft cable.
2	Transmisor de presión, marca Cole-Parmer de acero inoxidable, modelo 68072-08, rango de operación de temperatura -40° a 85°C, rango de operación de presión de 0 a 100 psig, conexión ¼" NPT.
1	Generador de vapor marca SUSSMAN modelo MBA9. Presión máxima de trabajo 100 Psi. Voltaje de trabajo 240 VAC. Voltaje de control 120 VAC.
1	Trampa termodinámica de ½" NPT. Rango de operación de 3.5 a 600 psi.
1	Bomba hidráulica modelo QB60 marca Clean Water Pump, potencia 1/2 HP, 127 VCA de 1 fase, 3,450 rpm, 35 L/min de capacidad.
1	Sistema de tubería galvanizada para la circulación del agua de calentamiento-enfriamiento de ½" de diámetro.
1	Aislamiento térmico para alta temperatura a base de 1 ½" de espesor de fibra de vidrio, acabado de lámina de aluminio calibre 26, lisa biselada, capacidad de 80 – 150 °C.

Tabla 2.2 Dispositivos e instrumentación del cristalizador batch a vacío (Continuación)

1	Manómetro de carátula marca ASHCROFT de 0 a 100 PSI
1	Condensador de superficie de acero inoxidable 316, con entrada de ½" y salida de ¼" con una longitud de 27" y 4" de diámetro.
1	Tanque de plástico de 1100 L de capacidad, con tapa.
1	Trampa húmeda de acero inoxidable 316, con una longitud de 10" y 7" de diámetro, entrada, salida y purga de ½" de diámetro.
1	Cristalizador de acero inoxidable de 12.7779 L de capacidad, chaqueta de calentamiento de 11.1019 L. de capacidad, 4 deflectores de 17 cm de ancho por 3.5 cm de largo, flecha de agitación de 39 cm de largo.
1	Agitador para tanque cerrado modelo NSDB de ¼ HP (0.125 HP) de potencia, transmisión directa de 1,750 rpm de 1 fase 60 ciclos, 110 VCA totalmente cerrado sin ventilación de acero inoxidable 316, con brida de 4" de diámetro en acero inoxidable con flecha agitadora de 26" de longitud y ½" de diámetro en acero inoxidable 316 y un variador de velocidad con rango de 0 a 1,750 rpm con fusible integrado.
1	Impulsor tipo propela marina de 3" de diámetro con tres hojas de acero inoxidable 316.
1	Impulsor tipo de paletas planas en acero inoxidable 316, de 3" de diámetro.
1	Tacómetro programable. Rango de 5 a 999,990 rpm.
1	Sensor óptico para distancias de 3 ft. Rango de 1 a 150 000 rpm.
1	Microscopio electrónico triocular 48923-30 (Cole-Palmer). Objetivo 4X.
1	Cámara monocromática con video RS-170 con lente de 0.19 mm por píxel. mínimo, 60 Hz
1	PC, Intel Pentium IV. Sistema operativo XP, memoria RAM 768 MB, disco duro de 40 GB.
1	Tarjeta de adquisición de imágenes (NI PCI-1409).

En la Tabla 2.3 y 2.4 se muestran la simbología empleada para los componentes que conforman el sistema del cristalizador por lotes a vacío mostrado en la Figura 2.1.

Tabla 2.3 Componentes que conforman el sistema del cristalizador batch a vacío

Código	Descripción	Código	Descripción
AM	Acceso a la muestra	M	Motor
TM/N	Trampa de muestra normal	SA	Suministro de agua potable
EV	Extracción de vacío	AR	Agua de recirculación
EA	Extracción de azúcar	EC	Extracción de condensados

Tabla 2.4 Componentes que conforman el sistema del cristalizador batch a vacío
(continuación)

TA	Toma de agua	EVA	Extracción de vapor
CC	Conexión a computador	C1	Caldera, 220 V
C2	Contenedor de agua para alimentación de la caldera	C3	Columna de condensados de la bomba (B21)
C4	Contenedor de agua para alimentación de bomba (B21)	C5	Trampa de condensados
C6	Condensador	C7	Trampa de mieles
C8	Vacuometro para medición de la presión de vacío	C9	Cristalizador por lotes a vacío
C11	Manómetro	V100	Válvula de vacío
V200	Válvula de agua de suministro	V300	Válvula de agua de recirculación
V400	Válvula de vapor	V500	Válvula de extracción de producto
V600	Válvula de condensados	B11	Bomba de suministro de agua
B21	Bomba de suministro de vacío	B22	Bomba de suministro de vacío

2.1.2 Cristalizador batch por enfriamiento

Se empleó un cristalizador batch por enfriamiento de acero inoxidable tipo tanque agitado con chaqueta de calentamiento y enfriamiento aislado, dotado de un sistema de regulación de la velocidad de agitación y dispositivos para la adquisición de temperatura interior y chaqueta. Los equipos, dispositivos electrónicos e instrumentación del cristalizador se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Dispositivos electrónicos del cristalizador batch por enfriamiento

Cantidad	Dispositivo
1	Cristalizador de acero inoxidable de 6 L, chaqueta de calentamiento- enfriamiento de 2.55 L, dimensiones del cristalizador: 32.5 cm de altura, 15 cm de diámetro interno, 3 cm de altura del domo inferior y 18 cm de diámetro externo.
1	Motor genérico trifásico de velocidad variable, transmisión directa de 0 a 3.495 rpm
1	Agitador de acero inoxidable 316 con flecha agitadora de 14 in de longitud y ¼ in de diámetro, cuenta con impulsor de 4 hélices tipo propela marina impulsor de 4 anillos rectangulares con separación de 90° entre cada cruce y aspas de 2 x 1 in de longitud por anchura.
2	Termopar tipo J de 0 a 760 °C, longitud de cable 3 m.
1	Termo pozo de cobre de 14 in de longitud y ½ in de diámetro
1	Aislante térmico para alta temperatura de fibra de vidrio con ½ in de espesor, recubierto con material de protección plástico.
1	Baño de recirculación programable Julabo F-34. Con rango de temperatura de -34 a 200 °C, con bomba de recirculación de 15 L/min, volumen del baño de 14 a 20 L, 120 VCA/60 Hz.

El diagrama del cristizador batch por enfriamiento se presenta en la Figura 2.2.

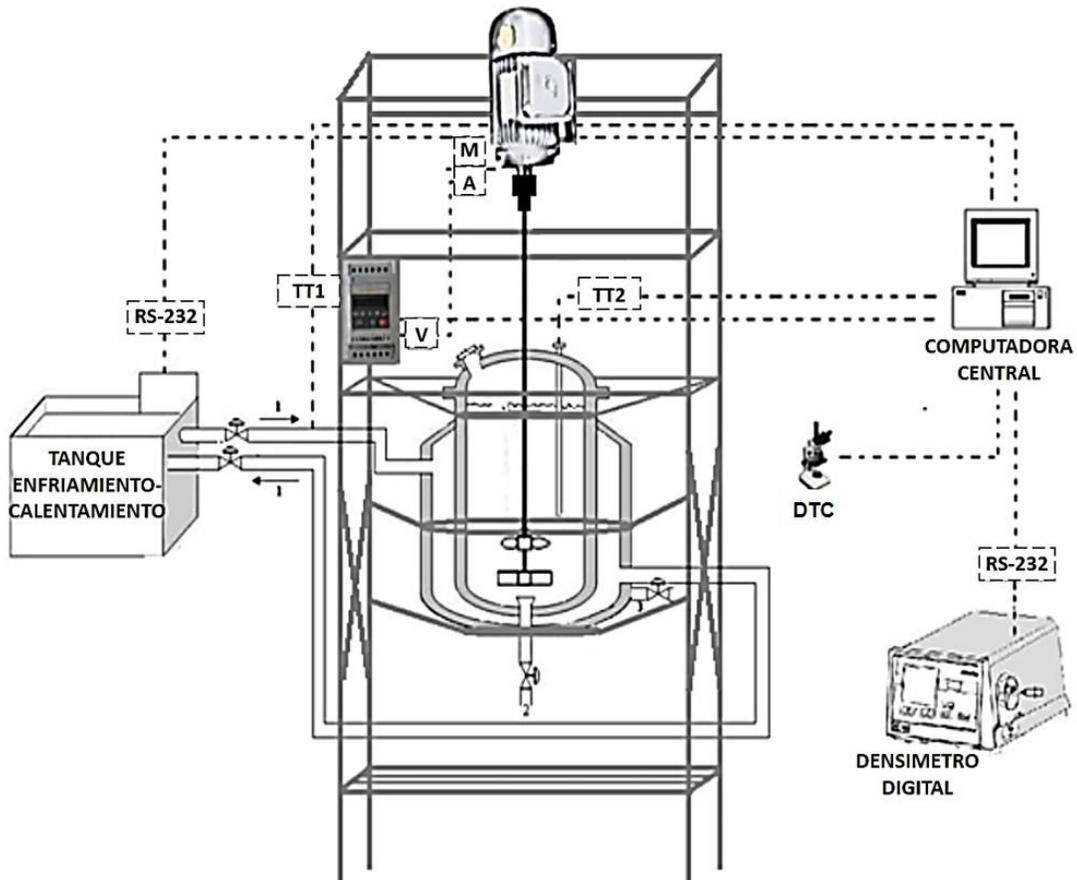


Figura 2.2 Diagrama de cristizador batch por enfriamiento

En la Tabla 2.6 se explica la simbología empleada en la Figura 2.2 para los dispositivos electrónicos y los flujos en entrada y salida.

Tabla 2.6 Simbología de la Figura 2.2

Dispositivos electrónicos		Flujos (Entrada-Salida)	
TT1	Temperatura chaqueta	1	Agua de recirculación
TT2	Temperatura interior	2	Descarga del producto
M	Motor y agitación	3	Descarga de la chaqueta
V	Variador de velocidad		

2.1.3 Analizador de separaciones LUMiReader 4131-3

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 *et al.*, 2009; Shukla *et al.*, 2010). Dichas técnicas han permitido determinar correctamente la DTC de dispersiones de partículas con concentraciones bajas y medias. Sin embargo, los costos de operación y mantenimiento pueden ser muy elevados y en ocasiones requieren de un gran tiempo para la obtención de los resultados.

El equipo LUMiReader® permite determinar la DTC a partir de la velocidad de sedimentación de una solución de cristales de azúcar de caña, calculada a partir de perfiles de % transmisión-extinción. Dicho equipo se muestra en el Figura 2.3.



Figura 2.3 Analizador de separaciones LUMiReader® 4131-3

Las especificaciones del equipo LUMiReader® mostrado anteriormente en la Figura 2.3 se presentan a continuación en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7 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 μm , 45mm
Rango de temperatura	T. ambiental + 5°C – 60 °C
Rango de ángulo de inclinación	0° - 30°

2.1.4 Microscopio Zeiss Primo Star

Para el análisis de la DTC promedio de la semilla de cristal se empleó un sistema de adquisición de imágenes el cual consiste en la captura de micrografías tomadas con una cámara digital de microscopio AxioCamERc5s con sensor MicronMT9P031, 5 Mp de tipo CMOS y conectividad USB y HDMI, acoplada a un microscopio profesional de 4 objetivos de la marca Carl Zeiss, modelo 3708 Primo Star iLED y por medio del uso del software AxionVision Rel. 4.8.2 de Carl Zeis Vision. Las características de los dispositivos electrónicos empleados se presentan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8 Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de imágenes

Cantidad	Dispositivos
1	Tarjeta de adquisición de datos: PCI-232/485.2CH. National Instruments, Inc.
1	Tarjeta de adquisición de datos: PCI-6025E. National Instruments, Inc.
1	Tarjeta de adquisición de imágenes: PCI-1407. National Instruments, Inc.
1	Módulo portador blindado: SC-2345, National Instruments, Inc.
2	Módulo de acondicionamiento de señales: SCC-TC02. National Instruments, Inc.
1	Tacometro digital ACT-3. MonarchInstrument. Rango de medición de 5-999 990 rpm con exactitud de 0.0015% \pm 1 rpm, 4-20 mA o 0-5 V, sensibilidad de 0.5 ms y sensor óptico infrarrojo con rango de 1-250 000 rpm.

2.1.5 Densímetro digital DMA-4500

El densímetro digital DMA-4500 de alta precisión basa su medición en el método de oscilación armónica de tubo en U (Stabinger *et al.*, 1967). Posee un rango de medición que va de 0 a 3 g/cm³, la alimentación de la muestra en la celda es de 1 ml de solución, el error de medición en la temperatura es de 0.1 C° y de 1*10⁻⁵ g/cm³ en la densidad, con un tiempo de medición por muestra de 5 minutos.

2.1.6 Agitador de tamices RX-812

El agitador de tamices RX-812 está equipado para adaptar tamices de 8” a 12” de diámetro para realizar análisis de pruebas de partículas con rango de 4” a 150 micrones. Así mismo cuenta con un control de tiempo digital a 99 minutos.

2.2 Métodos

2.2.1 Acondicionamiento de la semilla

2.2.1.1 Trituración

La trituración, como parte del acondicionamiento de la semilla de cristal se realizó haciendo uso de un triturador automático a partir de azúcar refinada comercial para reducirla hasta el tamaño necesario.

2.2.1.2 Tamizado

La semilla que fue molida se clasificó en un tamizador automático con un tren de mallas con aberturas de 125 µm hasta 300 µm, siendo la semilla depositada en los tamices de ASTM No. 100, 80 y 70 (150, 180 y 212 µm, respectivamente) las que se emplearon para la medición de la DTC y posterior siembra durante las corridas. Esto debido a que en los Ingenios azucareros se emplean cristales de tamaños similares durante la siembra de los cristales.

2.2.1.3 Determinación de la DTC

La medición de la DTC se hizo para cada tamaño clasificado en los tamices de la semilla de cristal, con el fin de verificar el tamaño promedio de las partículas, así mismo, se realizaron mediciones en cada corrida, para cada tiempo de muestreo de los cristales de azúcar formados. Estas determinaciones se realizaron por medio de velocidad de sedimentación, para la semilla de cristal acondicionada y mediante micrografías, para las muestras obtenidas de las corridas experimentales. A continuación, se explica el procedimiento seguido para cada tipo de medición.

2.2.1.3.1 Micrografías

Se capturaron imágenes de las muestras de semilla de cristal de los diferentes tamices empleados mediante la cámara digital AxioCamERc5s que se encuentra conectada al microscopio, estas imágenes se procesaron en el software del sistema de adquisición de imágenes IMAQ Visión Builder, para cada muestra de los diferentes tamices. Para el cálculo de la DTC (% número, % longitud, % superficie y % volumen), se parte de información experimental obtenida con el sistema de adquisición de imágenes IMAQ Vision Builder, estos cálculos se realizan mediante el programa px2DTC (Sánchez, 2015). El programa px2DTC recibe como datos de entrada las áreas de los cristales obtenidos mediante el sistema IMAQ en píxeles. Para realizar la medición de la DTC durante las corridas experimentales, es necesario la extracción de 3 mL de solución sin filtrar y depositarla en un porta objetos para poder realizar la toma de las imágenes desde el microscopio (Velázquez, 2010d).

2.2.1.3.2 Velocidad de sedimentación

Con la semilla previamente acondicionada 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 dos

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 alcohol etílico anhidro y alcohol iso-amílico llenado un volumen de 5 mL cada celda. Cabe destacar que se probaron dos ángulos de inclinación: 0 y 15°, para observar el comportamiento dinámico en la sedimentación de las partículas. En la Tabla 2.9 se presentan los detalles de los experimentos realizados.

Tabla 2.9 Parámetros de configuración para LUMiReader®

Experimento	Semilla (μm)	No. De perfiles	Intervalo (s)	Ángulo ($^{\circ}$)	Factor de iluminación	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
A	150	300	2	0	1	40
B				15		
C	180			0		
D				15		
E	212			0		
F				15		

Los datos experimentales obtenidos se procesaron en el software SEPCVIEW 5.2® proporcionado por L.U.M GmbH, Berlin, Germany. Dentro de los resultados brindados por SEPCVIEW 5.2®, se extraen 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 (2.1)), 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 2.10 se presentan las propiedades necesarias para la solución de la Ecuación (2.1) (Sánchez, 2015).

$$v_{st} = \left(\frac{(\rho_d - \rho_c) * x^2 * g * K_v}{18 * \mu} \right) \quad (2.1)$$

Tabla 2.10 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
K_v	Factor de forma de cristal de azúcar	0.5236	Adimensional
μ	Viscosidad del etanol anhidro/ Alcohol iso-amílico	7.94x10 ⁻⁰³	Pa.s

2.2.2 Preparación de la semilla para el ensemillamiento

De acuerdo a la etapa experimental en la que se realice el sembrado de los cristales, se distinguen dos procedimientos de siembra.

2.2.2.1 Sembrado para la etapa experimental 1

Se extrajo del interior del cristalizador 100 mL de solución saturada a 70 °C con 75.96 °Brix en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, mediante una manguera de latex. Posteriormente, se introdujo al matraz la semilla en la cantidad y tamaño correspondiente al experimento que se realizó y se esparció con una espátula metálica, evitando que se quede aglomerada.

Se introdujo la solución del matraz en el tiempo que corresponde al experimento que se desarrolló y con esto realizó la siembra de la semilla a todo el lote

2.2.2.2 Sembrado para la etapa experimental 2

El sembrado de la semilla se llevó a cabo extrayendo del interior del cristalizador 100 mL de solución saturada a 70°C con 75.96 °Brix, en un matraz Erlenmeyer de 250

mL mediante una bomba peristáltica. Posteriormente, se introdujo al matraz la semilla en la cantidad y tamaño correspondiente al experimento que se realizó y se esparció con una espátula metálica, evitando que se quede aglomerada.

Una vez sellado el cristizador e iniciado el proceso, se introdujo la solución existente en el matraz (formada por los 100 mL de solución saturada y la semilla) en el tiempo correspondiente al experimento que se llevó a cabo, mediante una pequeña manguera colocada a un costado del cabezal del cristizador, el vacío existente dentro del sistema en este momento succionó la solución del matraz y con esto se llevó a cabo la siembra de la semilla a todo el lote, con una adecuada hermeticidad del sistema.

2.2.3 Preparación de soluciones saturadas

Mediante el programa SolSat de MATLAB 2014a desarrollado por Galicia (2015), se obtienen los datos de cantidad de agua y azúcar necesarios para la preparación de soluciones de miel ideal en estado de saturación que son empleadas en las corridas experimentales, así mismo este programa proporciona algunas de las propiedades de la solución. En la Figura 2.4 se muestra la interfaz del programa.

Screenshot of the SolSat II 2014 software interface. The window title is "SolSat II 2014". The interface is divided into three main sections for data entry:

- Condiciones de solución saturada:** Includes input fields for "Temperatura" (with a unit of °C) and "Solución" (with a unit of g).
- Condiciones requeridas:** Includes input fields for "Agua" (with a unit of ml) and "Azúcar" (with a unit of g).
- Propiedades de la solución:** Includes input fields for "Concentración" (with a unit of g azúcar/ml agua), "Densidad" (with a unit of g/cm³), and "*Brix".

A "Calcular" button is positioned at the bottom center of the interface.

Figura 2.4 Interfaz del programa SolSat

2.2.4 Etapa experimental 1

Con el fin de identificar las condiciones óptimas de siembra de cristales en la cristalización de azúcar de caña, se realizaron corridas experimentales en un cristalizador batch por enfriamiento haciendo uso de un diseño de experimentos y partiendo de las condiciones de operación empleadas por Velázquez (2010d) y Galicia (2015), las cuales se presentan en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11 Condiciones de operación cristalizador batch por enfriamiento

Temperatura de saturación	70 °C
Solución saturada	5000 g
Azúcar	3823.15 g
Agua	1176.85 mL
Velocidad de agitación	250 rpm
Tiempo de batch	90 min

2.2.4.1 Diseño experimental para el sembrado óptimo

Para efectuar la experimentación del presente trabajo se empleó un diseño en subparcelas divididas, el cual se muestra en la Tabla 2.12, las variables de respuesta fueron: distribución del tamaño de cristal (DTC) y masa de cristal formado (MCF), las cuales fueron evaluadas de manera independiente, los factores que se consideraron fueron: período de experimentación (período 1 o período 2), tiempo de ensemillamiento (minuto 1 o minuto 5), cantidad de semilla sembrada (3 o 6 gramos) y el tamaño de la semilla de cristal (150, 180 o 212 μm).

Tabla 2.12 Diseño de subparcelas divididas

Número de periodo	1				2			
$t_{\text{ensemillado}}$ (min)	1		5		1		5	
T_{semilla} (μm) / $masa_{\text{semilla}}$ (g)	3	6	3	6	3	6	3	6
150	1	10	7	4	19	13	16	22
180	2	11	8	5	20	14	17	23
212	3	12	9	6	21	15	18	24

El modelo estadístico para el diseño en subparcelas divididas es:

$$Y_{ijkh} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \gamma_k + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \delta_h + (\tau\delta)_{ih} + (\beta\delta)_{jh} + (\tau\beta\delta)_{ijh} + (\gamma\delta)_k + (\tau\gamma\delta)_{ikh} + (\beta\gamma\delta)_{jkh} + (\tau\beta\gamma\delta)_{ijkh} + \epsilon_{ijkhm} \quad (2.2)$$

Las pruebas de hipótesis se plantean en la Tabla 2.13

Tabla 2.13 Pruebas de hipótesis

Efecto	Hipótesis nula	Hipótesis alterna	No. Ecuaciones
Factor β_i (tiempo de ensemillamiento)	Realizar siembras en el minuto 1 es igual que en el minuto 5. $H_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$	Realizar siembras en el minuto 1 es diferente que en el minuto 5. $H_1: \beta_1 \neq \beta_2 = 0$	(2.3) (2.4)
Factor γ_k (masa de la semilla)	Realizar siembras con 3 g de semilla es igual que con 5 g. $H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = 0$	Realizar siembras con 3 g de semilla es diferente que con 5 g. $H_1: \gamma_1 \neq \gamma_2 = 0$	(2.5) (2.6)
Factor δ_h (tamaño de la semilla)	El tamaño de la semilla no afecta la calidad del producto final. $H_0: \delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 0$	El tamaño de la semilla afecta la calidad del producto final. $H_1: \text{Al menos una } \delta_j \neq 0$	(2.7) (2.8)

2.2.4.2 Desarrollo de corridas experimentales

A partir de la solución saturada preparada previamente como se indica en el apartado 2.2.2 y 2.2.3. Se realiza una disolución mediante recirculación de agua de calentamiento en la chaqueta, con una temperatura de 10 °C superior respecto a la temperatura de saturación de la solución (en este caso de 80 °C), hasta obtener una disolución completa, esto se verificó a través del microscopio para observar que no existieran cristales en el seno de la solución. Posteriormente, se aplicó un enfriamiento tipo rampa hasta que la solución alcanzara su respectiva temperatura de saturación. Una vez alcanzada la temperatura de saturación se procedió a la siembra de los cristales. Se realizaron muestreos con ayuda de una manguera látex para determinar la DTC y MCF como se indica en la sección 2.2.1.3 y 2.2.7, respectivamente. Para

lograr enfriar la solución se empleó un baño de recirculación marca JULABO, que fue controlado desde la computadora central del proceso a través de un puerto de comunicación RS-232.

2.2.5 Determinación de las condiciones que maximicen la DTC y la MCF

Con los resultados obtenidos de las corridas experimentales se realizaron mediante el software NCSS 2007 la superficie de respuesta y los gráficos de contornos, así como también se desarrollaron los modelos matemáticos que determinan los valores óptimos (puntos estacionarios) de la MCF y DTC con respecto al tamaño de partícula, la masa sembrada y el tiempo de siembra de la semilla de cristal.

2.2.6 Etapa experimental 2

De acuerdo a los resultados obtenidos en la etapa experimental 1 y que se muestran en la sección 3.4, se identificaron las condiciones de siembra de cristales que maximizan la DTC y la MCF en las cristalizaciones de azúcar de caña, estas características se validaron en un cristalizador batch a vacío siguiendo las condiciones de operación empleadas por Alvarado (2009) que se presentan en la Tabla 2.14 y el procedimiento que se explica en la siguiente sección.

Tabla 2.14 Condiciones de operación cristalizador batch a vacío

Temperatura saturación	70 °C
Solución saturada	12000 g
Azúcar	9175.56 g
Agua	2824.44 mL
Velocidad de agitación	250 rpm
Tiempo de evaporación	40 min
Presión de vacío (evaporación)	22.5 inHg
Presión de vacío (enfriamiento)	25 inHg
Perfil de enfriamiento	Lineal

2.2.6.1 Acondicionamiento del equipo para llevar a cabo una corrida experimental

Con el fin de obtener mediciones rápidas y precisas se realiza la supervisión y el mantenimiento preventivo de los dispositivos del cristalizador batch a vacío tomando en cuenta los siguientes puntos.

Antes de realizar la corrida experimental deberá (24 horas de anticipación):

- Verificar que esté limpio el equipo.
- Insertar el sensor óptico del tacómetro digital en el cabezal del cristalizador.
- Conectar los cables del motor de agitación a los cables de corriente ubicados en la parte superior del cabezal.
- Conectar el sensor de vacío.
- Drenar la chaqueta.
- Drenar la trampa de humedad.
- Verificar que estén cerradas o abiertas las válvulas de paso del equipo: tubería de vapor (cerrar la válvula que comunica el vapor con los tanques de calentamiento), chaqueta (cerrar la válvula de desagüe directo de la chaqueta y abrir la válvula que conduce a la trampa de vapor), bomba de vacío (abrir la válvula que se localiza en la parte superior de la bomba).
- Sellar todas las entradas y conexiones del equipo con silicón acrílico (sensor de presión de vacío, sensor óptico, muestreador).
- Conectar el controlador digital de la válvula proporcional de vacío.
- Verificar que el aceite de la bomba de vacío se encuentre en buenas condiciones (libre de agua) y en la cantidad adecuada (nivel mínimo: 250 mL).
- Insertar los termopares en los termopozos correspondientes.

El día que se realice la corrida es necesario:

- Conectar el generador de vapor a la corriente eléctrica, así como la bomba que le suministra el agua necesaria.
- Encender los interruptores de las 3 fuentes eléctricas que se ubican en la parte inferior del tablero de control: blanca (computadora), negra (válvulas proporcionales), verde (sensor de vacío).
- Encender el interruptor interno en el tablero de control, así como los interruptores que se encuentran en la parte frontal del tablero de control.
- Encender el tacómetro digital mediante el interruptor que se localiza en la parte frontal del tablero de control, así como el interruptor del motor de agitación.
- Encender la computadora.
- Ejecutar el programa para realizar una prueba de la presión de vacío que alcanza el sistema además de verificar el correcto funcionamiento del equipo.

2.2.6.2 Ejecución del programa cristalización batch a vacío.vi

Antes de la ejecución del programa se cargó el cristizador con la solución saturada previamente preparada. Posteriormente se inició el programa Cristalización batch a vacío.vi, siguiendo los pasos que a continuación se indican:

- Se presionó la flecha superior izquierda “run” del programa, lo cual dio inicio a la ejecución del programa.
- Se seleccionó el perfil de vacío requerido y la manera de operación del generador de vapor: automático o manual.
- Se oprimió el botón que indica “iniciar proceso” e inmediatamente se asignó un nombre a la corrida para que esta quedara guardada en la computadora, una vez realizado esto, el programa comenzó a monitorear las temperaturas, la agitación y encendió el generador de vapor.
- Durante la etapa de disolución, se accionó el modo automático del generador de vapor, con esto el programa realizó todo el procedimiento sin necesidad de

interactuar con el panel, lo único que se debió tomar en cuenta fue poner un valor en la válvula proporcional de 6 a 10 V para que se mantuviera abierta durante todo este período. La agitación se mantuvo constante al valor establecido durante todo el proceso.

- Una vez que se llevó a cabo la disolución, se desactivó el modo automático y se esperó un tiempo hasta que la solución alcanzara la temperatura deseada.
- Para iniciar la segunda etapa del programa, se oprimió el botón “iniciar perfil” e inmediatamente comenzó a adquirir datos de la presión de vacío, así como ilustrar los valores en tiempo real en los gráficos correspondientes (en el momento de iniciar el perfil, se conectó la bomba de vacío a la corriente eléctrica).
- Durante el tiempo de evaporación constante el operador tuvo que abrir y cerrar la válvula proporcional para controlar el vacío al interior del cristizador
- Al término de la corrida, se detuvo automáticamente el tiempo y la válvula de control de vacío se abrió completamente para permitir la pérdida del mismo. Una vez ocurrido esto, fue necesario oprimir el botón “detener proceso” para que se guardaran todos los datos adquiridos durante la corrida.

2.2.7 Determinación de MCF

La MCF se obtuvo mediante el procedimiento empleado por Bolaños (2000) y Díaz (2011), el cual se describe a continuación. Haciendo uso de un dispersante que no modifique las propiedades fisicoquímicas del azúcar ni de su solución acuosa, en este caso cloroformo, se realizó la obtención y lavado de los cristales de la siguiente forma:

- Se tomó una alícuota de 10 mL de solución acuosa de azúcar del proceso en desarrollo y se introdujo en un tubo de ensaye de 15 mL, el cual contenía 4 mL de cloroformo.
- Se centrifugó la muestra durante 5 minutos a 4000 rpm en una centrifuga de ángulo libre. Debido a la fuerza centrífuga y a la diferencia de densidades, los cristales pasan de la fase de la solución saturada a la fase del cloroformo.

- Se decantó el tubo de ensaye (solución de sacarosa y cloroformo), teniendo precaución para evitar la pérdida de cristales mediante este procedimiento.
- Fue limpiado el interior del tubo de ensaye con una tela enrollada en una delgada varilla de vidrio. Inicialmente, con una tela seca para retirar la mayor cantidad de solución saturada; posteriormente, con una tela húmeda para limpiar la sacarosa que se haya secado en las paredes del tubo y finalmente, con una tela libre de humedad se secó el interior del tubo.
- Se introdujeron 10 mL de cloroformo en el tubo de ensaye con cristales para comprobar el proceso de limpieza. Cuando se observaron manchas en las paredes del tubo, fue repetido el paso 4. Se decantó el cloroformo.
- Se desprendieron los cristales mediante un objeto delgado y puntiagudo (varilla de acero inoxidable) con precaución para evitar modificar su tamaño mediante rompimiento.
- Se agitaron durante 3 min hasta observar los cristales independientes unos de otros y distribuidos uniformemente en el cloroformo transparente.

Finalmente, para la obtención de la masa de cristales (g/cm^3), los cristales fueron sometidos a un proceso de calentamiento para retirar el solvente presente. Se introdujeron los tubos de ensaye en una estufa de laboratorio a una temperatura de $104\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Posteriormente, se pesaron en una balanza analítica el tubo más los cristales secos y se registró su peso. Finalmente, se retiraron los cristales y se pesó nuevamente el tubo. Por diferencia de peso, se obtuvo la masa de cristales formados en 10 mL de miel. El procedimiento fue repetido para cada tiempo de muestreo, hasta finalizar el proceso de cristalización (Bolaños, 2000).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Acondicionamiento de la semilla

Para la preparación de la muestra, se empleó azúcar refinada comercial como semilla de cristal, la cual debido al tamaño que presenta, entre 450 y 550 μm fue triturada hasta alcanzar un tamaño de 150, 180 y 212 μm que son tamaños similares al empleado en la industria azucarera como semilla de cristal. Posteriormente, se clasificó esta semilla, haciendo uso de tamices de 150, 180, 212 y 250 μm , para reducir la dispersión en tamaño de la semilla de 212 μm . Con el fin de reducir e incluso eliminar la presencia de polvos finos obtenidos como resultado de la trituración del azúcar comercial que puedan interferir en la medición del tamaño de las partículas, la semilla previamente clasificada fue sometida a un tratamiento de lavado haciendo uso de una sustancia que permitiera la dispersión de las partículas e impidiera la disolución de las mismas. El alcohol etílico anhidro, cuenta con las propiedades fisicoquímicas que permiten la dispersión y evitan la disolución.

3.1.1 Determinación de DTC

La determinación de la DTC se llevó a cabo mediante la técnica de micrografías, y de velocidad de sedimentación. Así mismo se presentan gráficas comparativas para semilla de 150 y 180 μm obtenidos de un equipo especializado Mastersizer 2000® de Malvern Instruments, propiedad de la industria Clariant Puebla con el fin de validar los resultados obtenidos mediante el equipo LUMiReader®.

3.1.1.1 Micrografías

Los resultados de las micrografías obtenidas para las muestras de semilla de cristal de azúcar que comparan el efecto de realizar un tratamiento de lavado previo se presentan en la Figura 3.1.

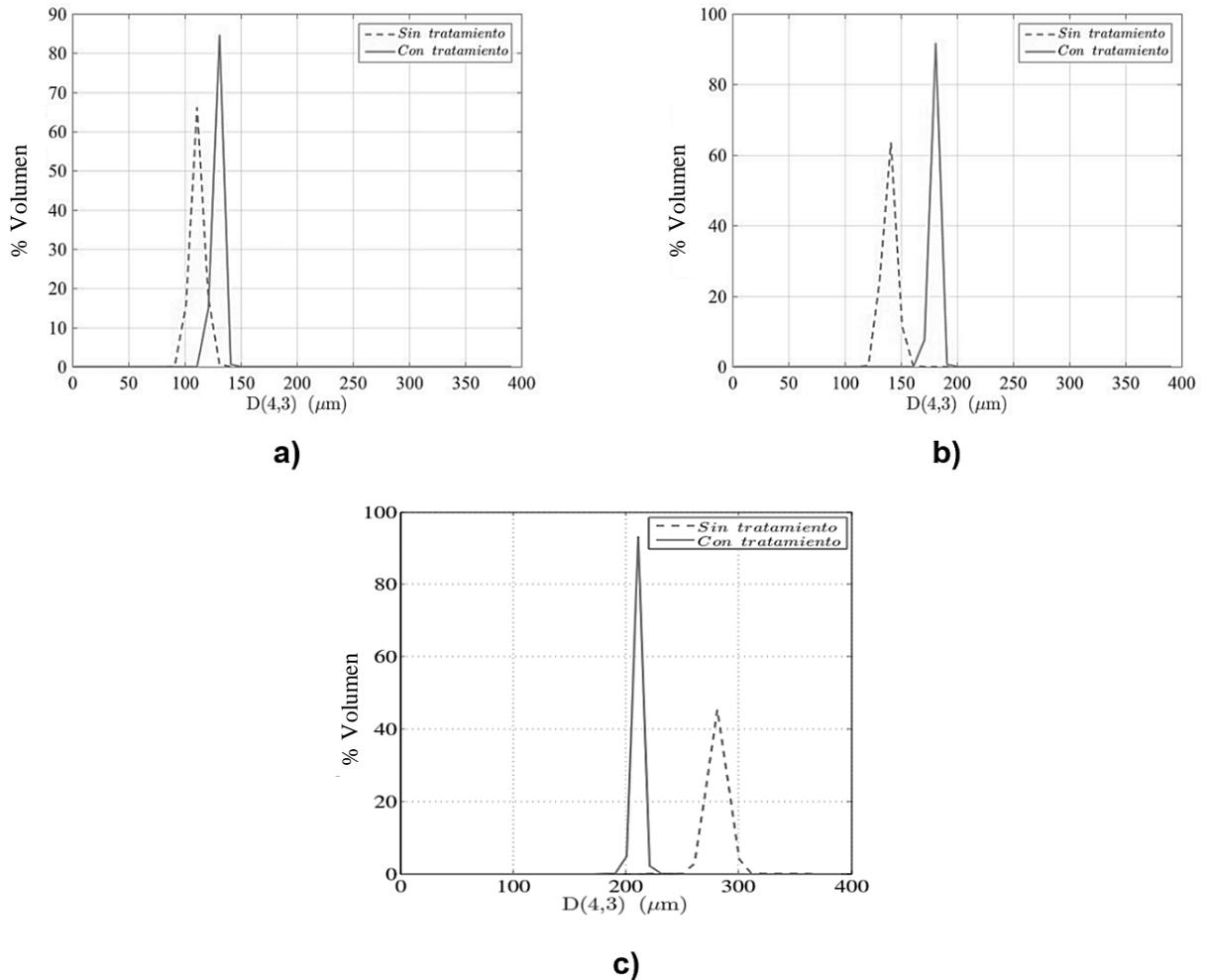


Figura 3.1 DTC en % Volumen, comparativa de semilla con y sin tratamiento: a) 150 μm b) 180 μm, c) 212 μm

La línea punteada representa la semilla de cristal que no fue tratada, mientras que la línea continua corresponde a la semilla que fue expuesta a un tratamiento de lavado previo. La Figura 3.1a correspondiente a la semilla de 150 μm presenta una diferencia tanto en el % volumen como en la D(4,3), en donde se obtienen valores de D(4,3) de 111.29 y 128.43 para la semilla sin y con tratamiento, respectivamente. Se puede observar que la D(4,3) para la semilla con tratamiento está más cercana a la esperada de acuerdo al tamiz empleado. Otro aspecto importante a notar, es la variación en el % volumen de cada distribución, en donde una distribución menos ancha significa que

tiene una $S(4,3)$ pequeña, y como se puede apreciar la curva que representa la semilla sin tratamiento obtiene un % volumen de 66.19 y una $S(4,3)$ de 36.49 μm , mientras que la semilla con tratamiento, la cual se espera tenga mayor uniformidad en el tamaño de la partícula, obtiene un % volumen de 84.63 y una $S(4,3)$ de 13.99 μm .

En el caso de la semilla de 180 μm (Figura 3.1b) la diferencia en el % volumen y la $D(4,3)$ de las semillas tratadas y no tratadas aumenta, obteniéndose valores de $D(4,3)$ de 179.19 y 139.65 μm , respectivamente. Así mismo, puede observarse que la $D(4,3)$ de la semilla que ha recibido un tratamiento es bastante similar a la esperada. Por otro lado, al igual que en la semilla de 150 μm cuando se ha aplicado un tratamiento a la semilla, se obtienen valores del % volumen más altos y $S(4,3)$ menores, teniendo un % volumen de 63.50 y 91.74 y una $S(4,3)$ de 36.56 y 13.03 μm para semillas sin tratamiento y con tratamiento, respectivamente.

Para la semilla de cristal de 212 μm el % volumen y la $D(4,3)$ de las semillas tratadas y no tratadas presenta diferencias mayores, al dar valores de % volumen de 45.42 y 93.06 y una $D(4,3)$ de 281.31 y 210.27 μm para semilla sin y con tratamiento, respectivamente. Por otro, al igual que en los casos anteriores, la $S(4,3)$ disminuye al realizar un tratamiento previo a la semilla, pasando de 77.29 a 14.71 μm para la semilla tratada.

Por lo descrito anteriormente, se puede observar que la aplicación de un tratamiento de lavado previo a la semilla mejora considerablemente su DTC al eliminar el polvo residual adherido a las partículas como resultado de la trituración, al permitir realizar mediciones más exactas.

La Figura 3.2 presenta imágenes microscópicas de la semilla de 212 μm empleada tomadas con objetivo de 4X. La Figura 3.2a corresponde a semilla a la que no se le ha aplicado un tratamiento previo, mientras que la Figura 3.2b es semilla que fue lavada

con alcohol etílico anhidro, claramente se puede apreciar la eliminación del polvo residual que interfiere en las mediciones, elevando la S(4,3) y disminuyendo la D(4,3).

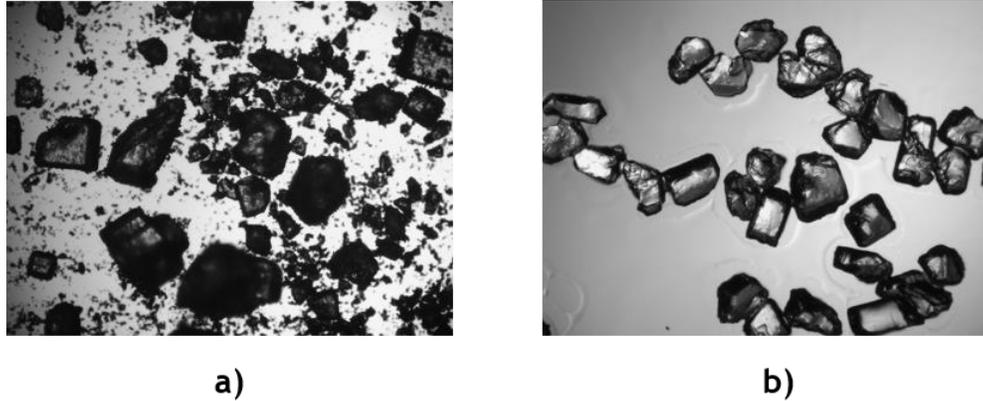


Figura 3.2 Imágenes microscópicas de semilla de cristal de 212 μm : a) sin tratamiento, b) con tratamiento

3.1.1.2 Velocidad de sedimentación

De acuerdo al apartado 2.2.1.3.2 se preparó la muestra. En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros de configuración del equipo para cada uno de los 4 experimentos realizados.

Tabla 3.1 Parámetros de configuración del equipo LUMiReader®

Experimento	Tamaño semilla (μm)	No. De Perfiles	Intervalo (s)	Ángulo ($^{\circ}$)	Factor de iluminación	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
A	150	300	2	0	1	40
B				15		
C	180			0		
D				15		

Se realizaron 4 experimentos con 2 réplicas cada uno, dos con semilla de 150 μm y dos con semilla de 180 μm , se obtuvieron 300 perfiles en un intervalo de 2 segundos,

empleando ángulos de 0 y 15°, con un factor de iluminación de 1 y una temperatura de 40 °C, debido a que la cristalización de azúcar se realiza a esta temperatura.

El análisis de los datos experimentales se realizó mediante el software SEPCVIEW 5.2®, el cual dió los datos de la posición de la interfaz en función del tiempo, los cuales fueron analizados en MATLAB 2014b®, realizando un ajuste lineal por mínimos cuadrados para obtener la velocidad de sedimentación en $[\mu\text{m}/\text{s}]$, que con la ecuación de Stokes fue posible obtener la DTC con su respectiva D(4,3) y S(4,3).

En la Figura 3.3, se muestran los perfiles de transmisión-extinción obtenidos de las muestras de semilla de cristal. 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 de la celda, respectivamente. Es posible observar en las gráficas una caída repentina del % de transmisión cerca del fondo de la celda, lo que representa la interfaz entre la solución y las partículas sedimentadas.

Las Figuras 3.3a y 3.3b, en la parte superior, corresponden a la semilla de 150 μm y las Figuras 3.3c y 3.3d a la semilla de 180 μm , en la parte inferior. Las Figuras 3.3a y 3.3c, son las semillas que fueron expuestas a un ángulo de inclinación de 0°, mientras que las Figuras 3.3b y 3.3d a un ángulo de 15°.

Puede observarse que el porcentaje de transmisión normalizada alcanza un valor menor para un ángulo de 0° que para un ángulo de 15°, resaltando que existe una mayor transmisión de luz a través de la muestra, lo que indica que se incrementa la sedimentación de las partículas cuando existe un ángulo de inclinación.

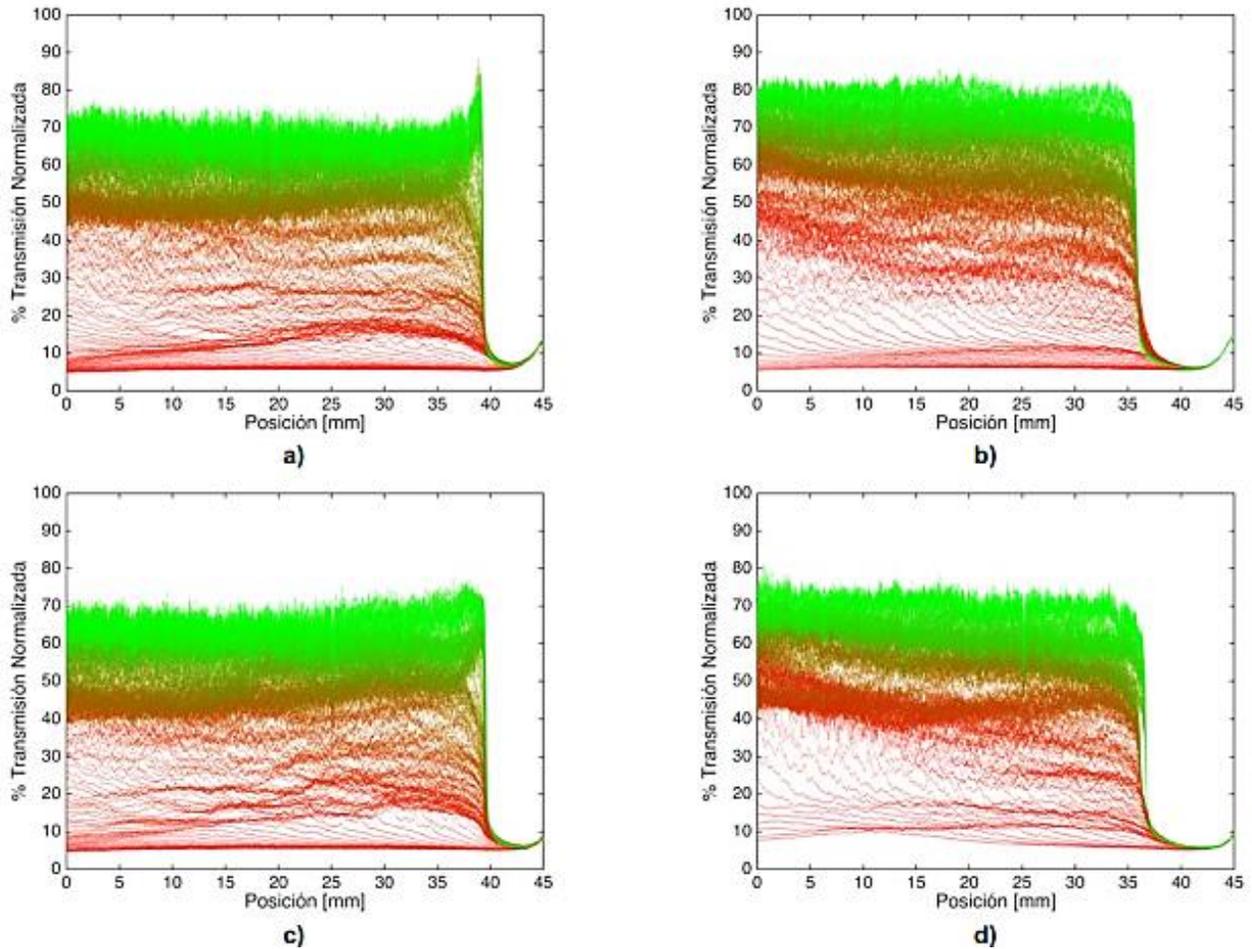


Figura 3.3 Perfiles de transmisión (%): a) 150 μm , $\Theta=0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta=15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta=0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta=15^\circ$

Los datos experimentales obtenidos para la evolución dinámica de la interfaz continua-dispersa, fueron analizados en MATLAB 2014b, haciendo un ajuste lineal por medio de las Ecuaciones (3.1-3.8), durante la etapa dinámica que va de 0 a 50 segundos, empleando la función fit.

$$P_{150 \mu\text{m}, 0^\circ, R1} = 0.6654 * t + 1.980 \quad R^2 = 0.9708 \quad (3.1)$$

$$P_{150 \mu\text{m}, 0^\circ, R2} = 0.6590 * t + 5.2981 \quad R^2 = 0.9266 \quad (3.2)$$

$$P_{150 \mu m, 15^\circ, R1} = 0.6100 * t + 5.3977 \quad R^2 = 0.9488 \quad (3.3)$$

$$P_{150 \mu m, 15^\circ, R2} = 0.6543 * t + 4.9323 \quad R^2 = 0.9543 \quad (3.4)$$

$$P_{180 \mu m, 0^\circ, R1} = 0.7656 * t + 2.8183 \quad R^2 = 0.9180 \quad (3.5)$$

$$P_{180 \mu m, 0^\circ, R2} = 0.6813 * t + 9.7344 \quad R^2 = 0.8187 \quad (3.6)$$

$$P_{180 \mu m, 15^\circ, R1} = 0.6717 * t + 4.7219 \quad R^2 = 0.9384 \quad (3.7)$$

$$P_{180 \mu m, 15^\circ, R2} = 0.7189 * t + 3.7560 \quad R^2 = 0.9658 \quad (3.8)$$

A continuación, se muestran en la Figura 3.4 los gráficos representativos del ajuste lineal realizado con MATLAB.

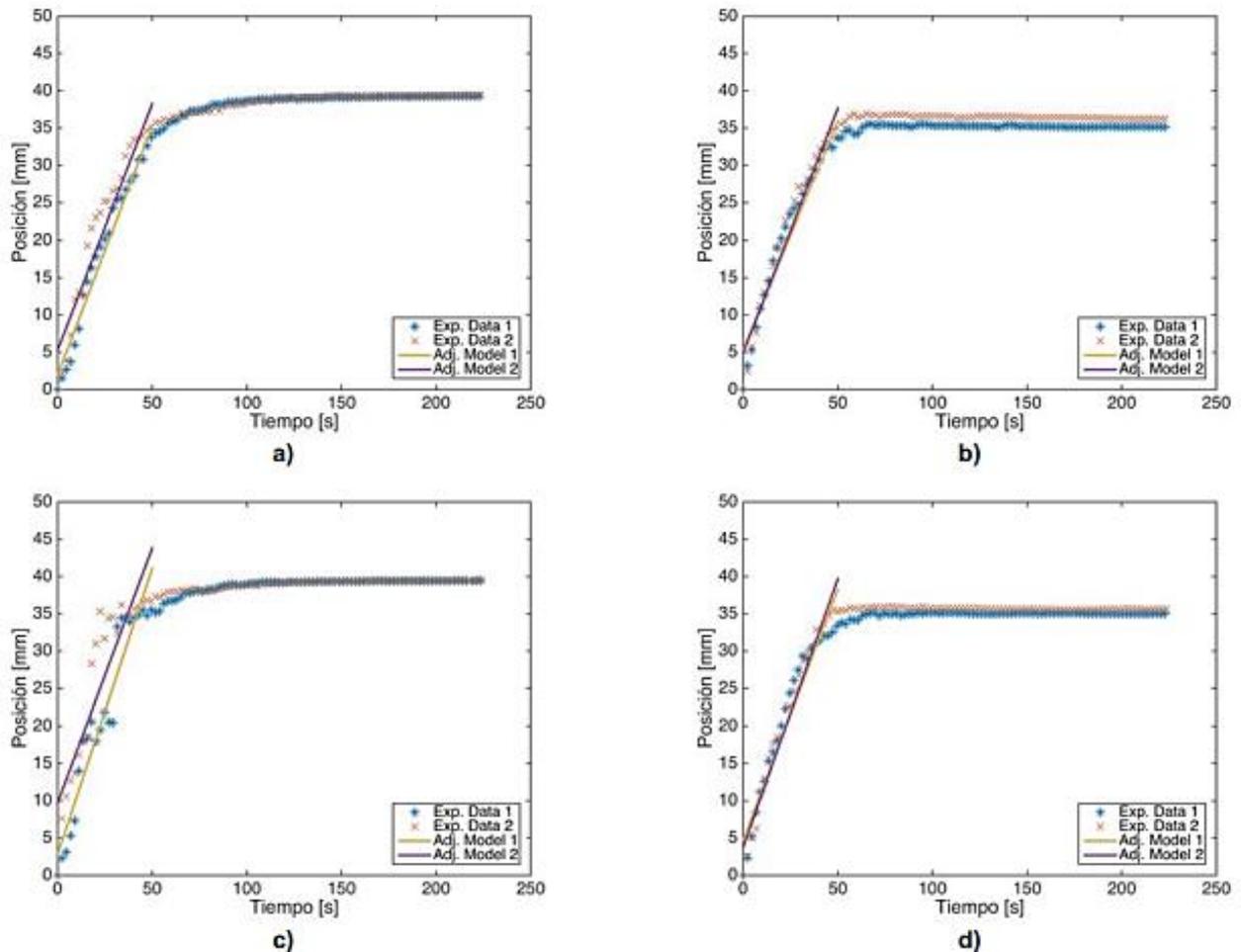


Figura 3.4 Ajuste lineal de los datos experimentales del seguimiento de interfaz: a) 150 μm , $\Theta=0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta=15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta=0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta=15^\circ$

La etapa estable indica que las partículas han alcanzado el fondo de la celda, por lo que no se deben incluir dichos datos en el análisis. Es posible apreciar que para los ángulos de 0° , los datos no presentan una uniformidad adecuada, además de requerir un tiempo de 100 segundos para alcanzar el estado estable, 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° , los datos experimentales siguen un comportamiento uniforme alcanzando el estado estable en 50 segundos, lo que permite reducir el tiempo de análisis en un 50%.

Con respecto a los modelos lineales ajustados, mostrados en las Ecuaciones (3.1-3.8), se obtienen coeficientes de correlación cercanos a la unidad, siendo los mejores 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 $150\ \mu\text{m}$ y mayores para la semilla de $180\ \mu\text{m}$, lo cual es esperado debido a que las partículas con mayor tamaño sedimentan más rápido.

Por otro lado, como puede observarse en la Figura 3.4, 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, haciendo uso de la Ecuación (2.1) presentada en la sección 2.2.1.3.2, se obtuvo el tamaño promedio en % volumen $D(4,3)$ y por medio de MATLAB nuevamente, se calculó la desviación estándar de la pendiente del modelo, la cual se empleó en el cálculo de la $S(4,3)$.

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos para la velocidad de sedimentación, $D(4,3)$ y $S(4,3)$, calculados con la metodología propuesta de velocidad de sedimentación empleando el equipo LUMiReader®, y los resultados de $D(4,3)$ y $S(4,3)$ obtenidos mediante el uso del equipo MasterSizer 2000®.

Tabla 3.2 DTC calculada y validación

LUMiReader®						MasterSizer 2000®	
Experimento	Θ	v_{st} ($\mu\text{m/s}$)	\bar{v}_{st} ($\mu\text{m/s}$)	$D(4,3)$ (μm)	$S(4,3)$	$D(4,3)$ (μm)	$S(4,3)$ (μm)
150 μm	0°	665.4	662.2110	108.73	34.3	108.13	56.53
		659					
	15°	610	632.1515	106.23	32.5	108.13	56.53
		654.3					
180 μm	0°	765.3	723.4306	113.64	47.6	112.7	55.28
		681.3					
	15°	671.7	695.2873	111.41	32.4	112.17	55.28
		718.9					

Es posible observar que los tamaños de $D(4,3)$ obtenidos en ambos equipos para semilla de 150 μm y 180 μm son menores que los esperados, esto se debe, a que como ya se mencionó antes, la presencia de partículas de menor tamaño debido a la trituración interfieren en la medición, así mismo la $S(4,3)$ del MasterSizer 2000®, 56.53 μm y 55.28 μm de las semillas de 150 y 180 μm respectivamente, es mayor debido a que el equipo es capaz de determinar curvas de distribución bimodal, en contraparte, la técnica propuesta únicamente determina curvas unimodales, calculando una $S(4,3)$ menor.

Finalmente, se obtuvieron errores dentro del rango de 0.55 – 1.75 % con respecto a la $D(4,3)$ obtenida con el MasterSizer 2000®, lo que confirma que la técnica propuesta determina satisfactoriamente la DTC.

3.2 Análisis estadístico del diseño de experimentos

A partir de las corridas realizadas de la etapa experimental 1 mostrado en la sección 2.2.4.1, se obtuvieron los análisis de varianza para D(4,3), S(4,3) y MCF empleando NCSS 2007, así mismo se obtuvieron los gráficos correspondientes a los efectos e interacciones principales mediante Minitab 16.

3.2.1 Análisis de varianza para DTC, D(4,3) y S(4,3)

Al tratarse de un diseño de subparcelas divididas se puede apreciar que en la columna de F_0 no existen valores correspondientes a $A= Periodo$ ni a las interacciones que guarda con los factores, esto debido a que el periodo constituye un bloque, por lo que presenta restricciones de aleatorización, que excluyen su valor. El bloque anula la variabilidad del error experimental para evidenciar la uniformidad en el diseño experimental. El ANOVA perteneciente a la D(4,3) se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Análisis de varianza para D(4,3)

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F_0	Prob Level	Power (Alpha=0.05)
A: Periodo	1	273.5994	273.5994			
B: Tiempo	1	38702.81	38702.81	10.06	0.194422	0.196566
AB	1	3846.616	3846.616			
C: Masa	1	70153.48	70153.48	11.30	0.184038	0.208079
AC	1	6205.623	6205.623			
BC	1	15897.92	15897.92	16.23	0.154879	0.248085
ABC	1	979.354	979.354			
D: Tamaño	2	53304.23	26652.12	15.42	0.060903	0.560566
AD	2	3456.94	1728.47			
BD	2	32891.02	16445.51	40.74	0.023960*	0.876081
ABD	2	807.4064	403.7032			
CD	2	23176.37	11588.19	6.79	0.128298	0.323627
ACD	2	3411.132	1705.566			
BCD	2	38707.55	19353.77	8.78	0.102261	0.387520
ABCD	2	4409.15	2204.575			
S	0	1.016391E-10				
Total (Adjusted)	23	296223.2				
Total	24					

De acuerdo al análisis de varianza mostrado en la Tabla 3.3 para D(4,3), es posible notar que los factores considerados, $B=Tiempo$, $C=Masa$ y $D=Tamaño$ no influyen de manera significativa sobre la distribución de tamaño de cristal.

Sin embargo, la interacción entre el tiempo de sembrado y el tamaño de la semilla empleada (BD) es significativa con un valor de 0.023960 en la columna de *Prob Level* para la D(4,3) (ver Figura 3.5), debido a que la siembra de una semilla de tamaño uniforme durante los primeros tiempos de batch permite limitar la nucleación espontánea y ocasionar un crecimiento más ordenado y monocorde, consiguiendo con esto menor dispersión de los cristales de azúcar.

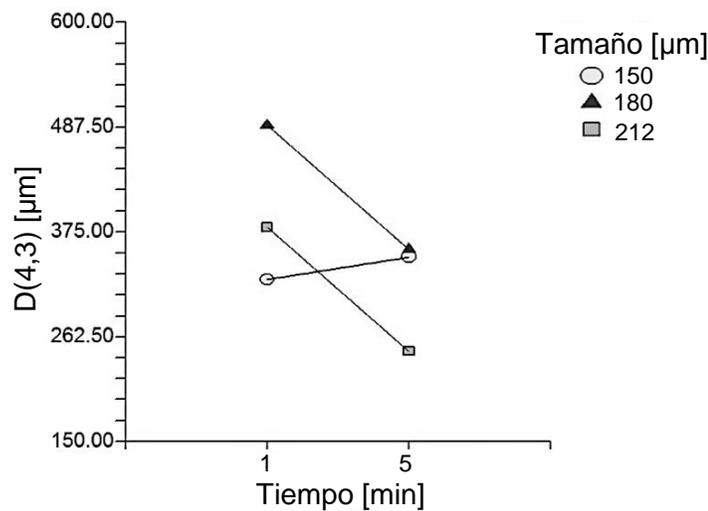


Figura 3.5 Interacciones entre tiempo y tamaño para D(4,3)

La Figura 3.5 muestra la interacción que existe entre los diferentes niveles de los factores de tiempo de sembrado y tamaño de la semilla de cristal. Al examinar la gráfica de interacciones, se deduce que los primeros minutos de la cristalización son determinantes en la obtención de cristales de azúcar que cuenten con un tamaño específico, consiguiendo cristales con un tamaño de 489.1365 μm al realizar siembras con semilla de cristal de 180 μm , seguido de la semilla de 212 μm y finalmente 150 μm . Esto se puede verificar con las gráficas de contornos en la Figura 3.6.

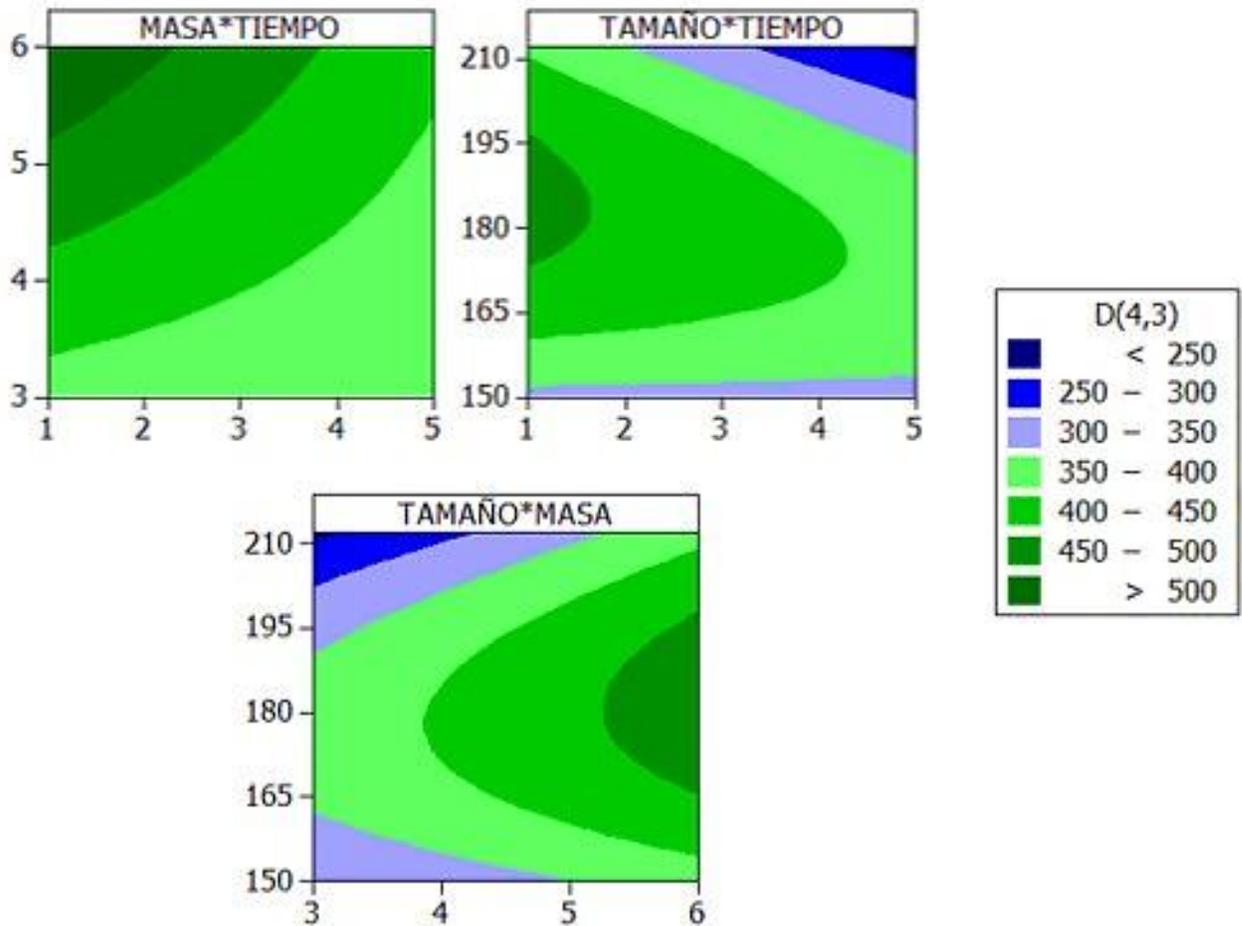


Figura 3.6 Gráficas de contornos para D(4,3)

Así mismo, los contornos indican una $D(4,3)$ favorecida hacia un valor máximo cuando las siembras de semilla de cristal se realicen empleando mayor cantidad de semilla durante los primeros minutos de inicio del lote, cuando la nucleación espontánea no ha tenido lugar. El tamaño sugerido para estas siembras es de 150 μm hasta 180 μm .

Por otra parte, el ANOVA correspondiente a la desviación estándar en porcentaje volumen $S(4,3)$, que se indica en la Tabla 3.4 no mostró efectos o interacciones que resultaran significativas como se observa en la columna *Prob Level* al presentar valores mayores a $\text{Alpha} = 0.05$.

Tabla 3.4 Análisis de varianza para S(4,3)

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F ₀	Prob Level	Power (Alpha=0.05)
A: Periodo	1	1069.979	1069.979			
B: Tiempo	1	84.5443	84.5443	0.12	0.786707	0.052988
AB	1	697.4455	697.4455			
C: Masa	1	6403.231	6403.231	2.81	0.342636	0.106997
AC	1	2282.18	2282.18			
BC	1	134.0707	134.0707	0.76	0.544120	0.067733
ABC	1	177.0573	177.0573			
D: Tamaño	2	4791.31	2395.655	0.60	0.626715	0.077875
AD	2	8044.215	4022.107			
BD	2	683.87	341.935	0.42	0.705631	0.069610
ABD	2	1639.3	819.6502			
CD	2	3446.073	1723.037	0.81	0.551912	0.087792
ACD	2	4244.549	2122.275			
BCD	2	4195.597	2097.799	2.73	0.267848	0.171357
ABCD	2	1534.903	767.4516			
S	0	-1.986397E-12				
Total (Adjusted)	23	39428.33				
Total	24					

No obstante, se ha observado que la distribución de tamaño de cristal (D(4,3) y S(4,3)) es sensible al perfil de temperatura impuesto en el sistema, así como a la velocidad de agitación, llegando a ser afectada fácilmente por estas variables (Bolaños *et al.*, 2014).

3.2.2 Análisis de varianza para MCF

A continuación, se expone en la Tabla 3.5 el análisis de varianza siguiendo un diseño de experimentos de subparcelas divididas concerniente a la masa de cristal formado. Es apreciable el tamaño de la semilla de cristal como una de las variables relevantes, debido al efecto que sus niveles ejercen sobre la MCF obtenida al final del batch.

De acuerdo al valor de *Prob Level*= 0.047188 que es mayor al de *Alpha*= 0.05 el tamaño de la semilla (D) es significativo, sin embargo, puede observarse que la interacción entre el tiempo y la masa (BC) no están muy lejos de influir de algún modo en la masa de cristal formada al finalizar el tiempo de lote presentando un valor de *Prob Level*=0.073149.

Tabla 3.5 Análisis de varianza para MCF

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F ₀	Prob Level	Power (Alpha=0.05)
A: Periodo	1	27519.65	27519.65			
B: Tiempo	1	19771.92	19771.92	26.43	0.122302	0.313323
AB	1	748.0513	748.0513			
C: Masa	1	1720.913	1720.913	0.01	0.935432	0.050258
AC	1	166149.5	166149.5			
BC	1	530940.3	530940.3	75.08	0.073149	0.503387
ABC	1	7071.84	7071.84			
D: Tamaño	2	1586063	793031.5	20.19	0.047188*	0.653847
AD	2	78550.51	39275.25			
BD	2	838138.2	419069.1	3.95	0.202195	0.220092
ABD	2	212416.5	106208.3			
CD	2	35699.42	17849.71	0.07	0.934909	0.053301
ACD	2	512754.6	256377.3			
BCD	2	46824.45	23412.22	0.29	0.778050	0.063454
ABCD	2	164143.5	82071.77			
S	0	-9.369714E-10				
Total (Adjusted)	23	4228513				
Total	24					

En la Figura 3.7 se presenta el efecto que el tamaño de la semilla de cristal tiene sobre la masa de cristal formada al final del batch.

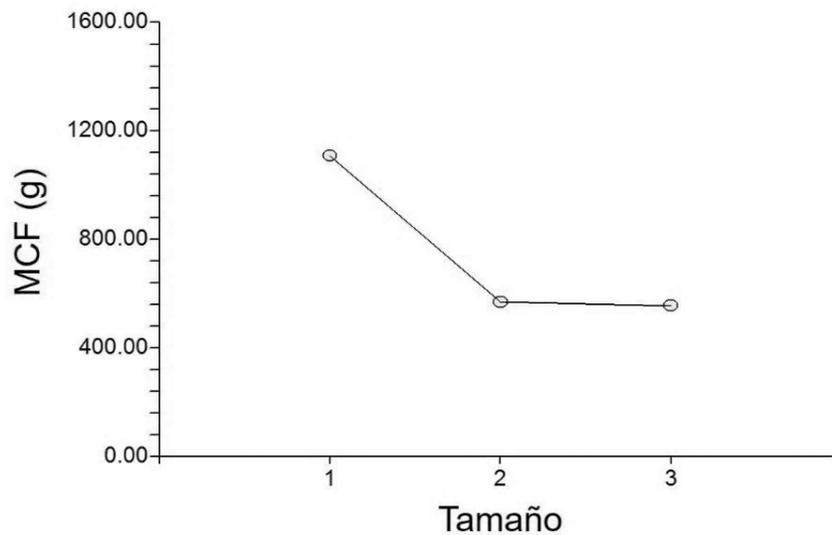


Figura 3.7 Tamaño de la semilla de cristal como efecto significativo para MCF

Los niveles se encuentran codificados, siendo 1, 2 y 3 las semillas de 150, 180 y 212 μm , respectivamente. Puede observarse que la semilla de cristal con D(4,3) promedio de 150 μm ofrece los valores más elevados de MCF= 1108.087 g. De manera contraria, se encuentra la semilla de cristal con D(4,3) promedio de 212 μm , obteniendo bajas cantidades de MCF. En la Figura 3.8 se presentan los contornos para la MCF.

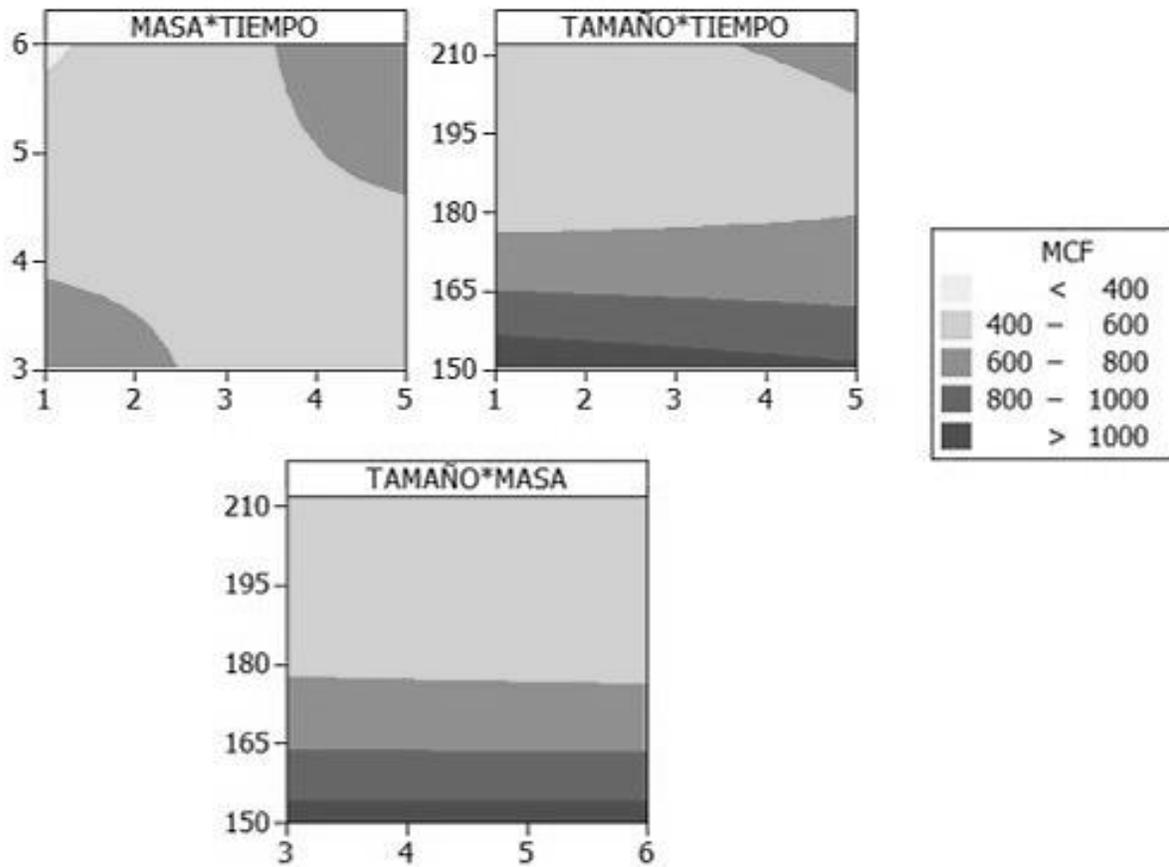


Figura 3.8 Graficas de contornos para MCF

Los contornos no tienden hacia algún punto óptimo que permita maximizar esta variable, por otro lado, puede observarse en el gráfico de masa y tiempo, que estos factores logran influir de manera negativa la MCF, propiciando menor formación de

masa de cristal con 558.7072 g cuando las siembras de cristal se realicen con mayor masa y menor tiempo, contrario a los contornos de la DTC.

3.3 Instrumentación virtual

Se desarrollaron dos instrumentos virtuales, (1) el control de la velocidad de agitación y el monitoreo de la temperatura del interior del cristizador batch por enfriamiento y (2) la implementación de las características de siembra que maximizan las variables de respuesta (DTC y MCF) en el panel de control del cristizador batch a vacío. A continuación, se describen estos instrumentos virtuales.

3.3.1 Control de velocidad de agitación y monitoreo de temperatura del cristizador batch por enfriamiento

Con el fin de controlar la agitación y evaluar la temperatura en tiempo real del interior del cristizador batch por enfriamiento, se implementó un panel de control, el cual se encuentra programado en LabVIEW 2014, así mismo, se instaló un sistema CompactDAQ para la adquisición, el análisis, y la administración de los datos de medida obtenidos del cristizador.

El diagrama está provisto de un *case structure* con el código necesario para detener de manera inmediata el agitador del cristizador en caso de superar las revoluciones permitidas, por cuestiones de seguridad 700 rpm, así mismo en las corridas experimentales no se emplean valores mayores a 300 rpm porque se presentan fracturas en los cristales.

Por otro lado, cuenta con una configuración de modo automático, en donde a partir de que se detiene el programa, exporta a Excel el registro de temperatura del interior del cristizador que se hizo durante la corrida.

El panel frontal desarrollado como parte de la instrumentación virtual en LabVIEW 2014 se muestra en la Figura 3.9.

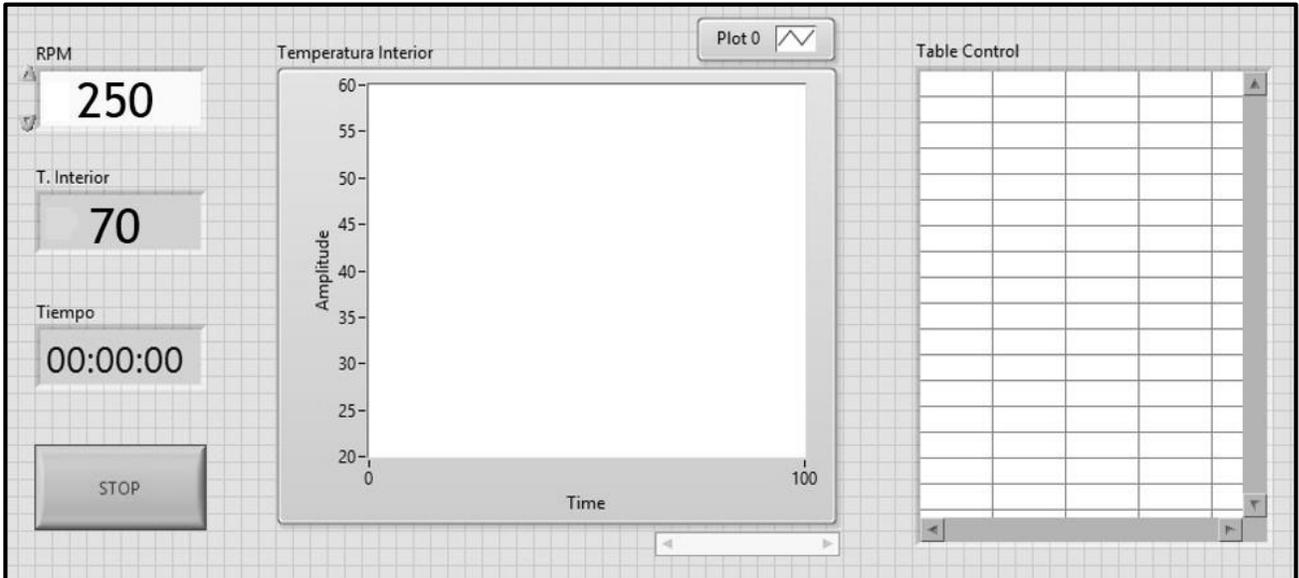


Figura 3.9 Panel frontal para el control de la velocidad de agitación y el monitoreo de la temperatura en la cristalización batch por enfriamiento en LabVIEW 2014

Este panel está provisto de un controlador para la regulación de las RPM empleadas en el agitador y dos indicadores, uno para el monitoreo en tiempo real de la temperatura del interior del cristalizador y el segundo para la consideración del tiempo. Así mismo, posee dos gráficos para el registro en °C de la temperatura durante el proceso. Finalmente cuenta con un botón que facilita el alto del agitador y los dispositivos para la adquisición de los datos.

3.3.2 Implementación de las características de siembra en el cristalizador batch a vacío

Considerando los resultados mostrados en la Sección 3.2, se desarrolló un instrumento virtual en LabVIEW 2014 que da sugerencias de siembra a partir de la variable de

respuesta que se requiere maximizar o del tamaño de semilla de cristal que se desea emplear. La Figura 3.10 muestra el diagrama de bloques desarrollado para la programación.

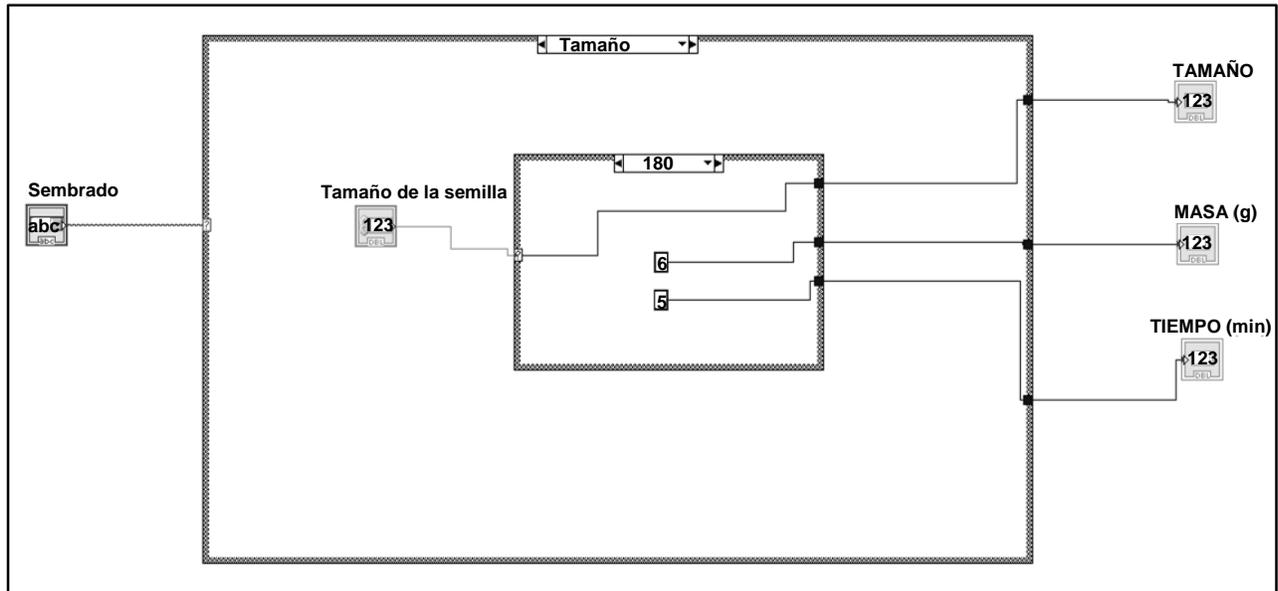


Figura 3.10 Diagrama de bloques para la implementación de las características de siembra en la cristalización batch a vacío en LabVIEW 2014

El diagrama está provisto de 3 *case structures* que se encargan de proporcionar las características de siembra necesarias para maximizar la o las variables de respuesta que el usuario desee manipular, seleccionándolas previamente en los controladores correspondientes. Este instrumento virtual forma parte del panel de control principal que dirige y monitorea el funcionamiento del cristalizador batch a vacío.

El panel frontal cuenta con 3 controladores, el primero (Sembrado) para la selección del objetivo de siembra, puede seleccionarse *maximizar* o *tamaño* de semilla, el segundo controlador (Maximizar) quedará habilitado si se selecciona desde el primer controlador, este cuenta con 3 opciones de maximización, *DTC*, *MCF* y *ambas* variables de respuesta.

En la Figura 3.11 se presenta el panel frontal para la implementación de las características de siembra que funciona como subrutina del panel principal.

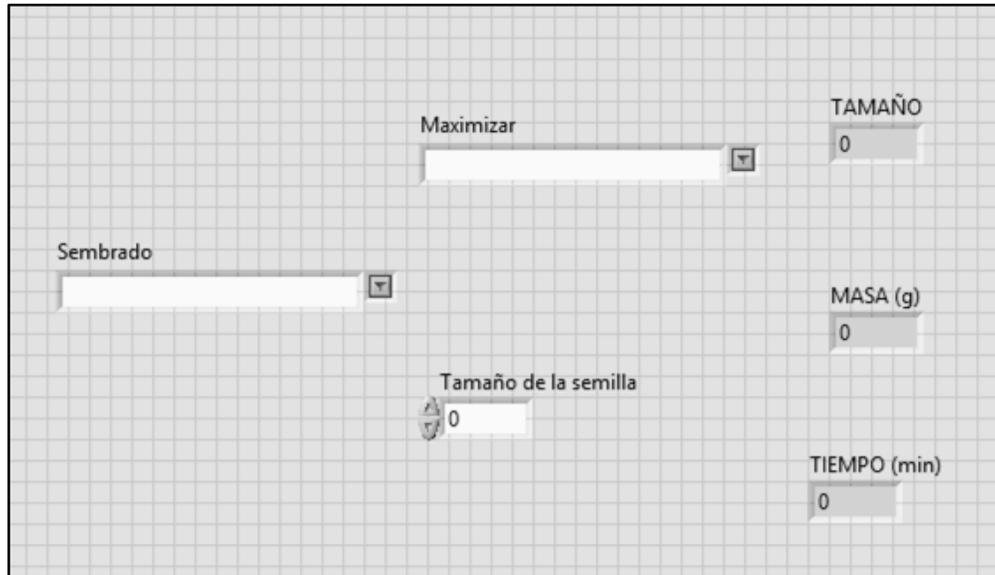


Figura 3.11 Panel frontal para la implementación de las características de siembra en la cristalización batch a vacío en LabVIEW 2014

Finalmente está el tercer controlador, el cual será habilitado al ser seleccionado en el primer controlador, cuenta con 2 opciones, semilla de 150 μm y 180 μm . Así mismo, el panel muestra tres indicadores, *TAMAÑO*, *MASA (g)* y *TIEMPO (min)* que de acuerdo a la selección realizada en los controladores mostrará las mejores condiciones de siembra para satisfacer las necesidades del usuario.

3.4 Condiciones que maximizan DTC y MCF

A partir de los resultados mostrados en la Sección 3.2, se obtuvieron los valores que maximizan la DTC y la MCF con los que se realizó la corrida confirmatoria con una réplica en el cristizador batch a vacío siguiendo la metodología presentada en la Sección 2.2.6 para la etapa experimental 2.

Estos resultados se pueden observar en la Tabla 3.6, los cuales sirvieron como condiciones de operación para la realización de la corrida confirmatoria del cristalizador batch a vacío.

Tabla 3.6 Validación condiciones óptimas para DTC y MCF

Corrida \ Variables	Tiempo	Masa	Tamaño
Experimento óptimo	1 minuto	6 g	150 μm

Este experimento se realizó con una réplica. Se decidió tomar como valores óptimos de sembrado la ruta marcada por la maximización de la MCF con valores de 1 minuto para el tiempo de siembra, 6 g de masa de semilla de cristal con un tamaño de 150 μm , debido a que con estos valores se obtiene la mayor cantidad de masa de cristales y el tamaño promedio de cristal es adecuado.

Las corridas se realizaron con una sola alimentación al cristalizador, obteniendo una MCF de 5096.08 g y 5547.45 g para la réplica, dando una MCF final igual a 5253.95 g y una DTC final de 372.16 μm (417.69 μm y 326.63 μm de la réplica) como resultado de la corrida confirmatoria. La Figura 3.12 muestra cristales de azúcar correspondientes al minuto 90 de la corrida confirmatoria.

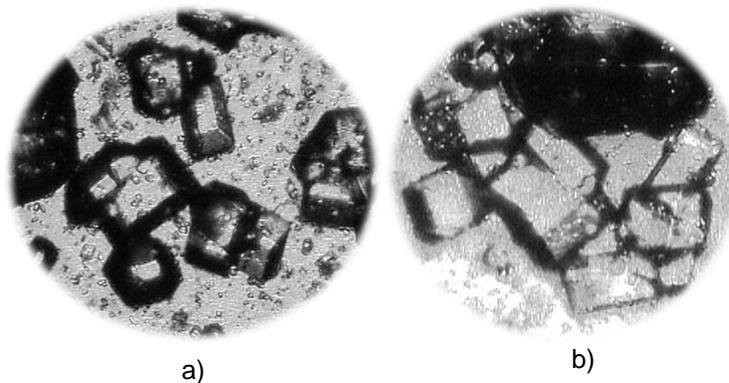


Figura 3.12 Cristales de azúcar en el minuto 90; a) corrida confirmatoria b) réplica

Es importante hacer mención que la industria azucarera mexicana, tiene como objetivo principal obtener la mayor cantidad de masa posible y en segundo lugar una adecuada distribución del tamaño de cristal.

3.5 Contenido de sacarosa presente en el subproducto del proceso

La concentración de sacarosa presente al finalizar el tiempo de batch es menor que al inicio del proceso como lo demuestra la densidad y la gravedad específica que se obtuvo en cada una de las muestras. La Figura 3.13 presenta el gráfico correspondiente a la concentración de sacarosa obtenida en cada tiempo de muestreo hasta finalizar el batch.

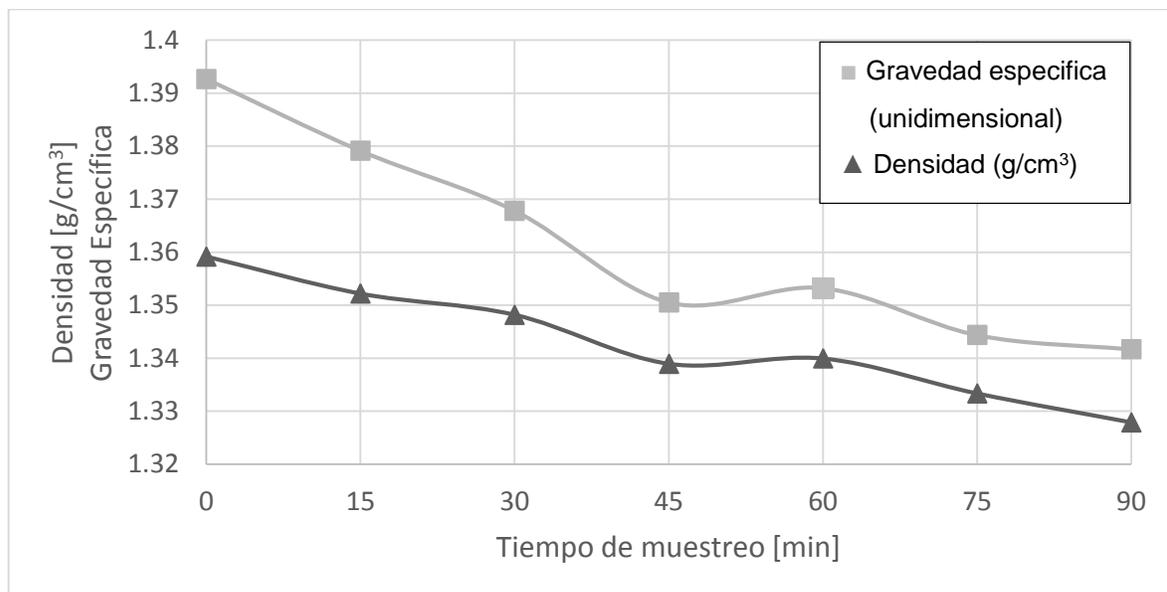


Figura 3.13 Concentración de sacarosa en función de la densidad y la gravedad específica

El eje horizontal representa las muestras obtenidas cada 15 minutos durante 90 minutos y el eje vertical la densidad y gravedad específica de cada una de las muestras.

Se realizaron dos corridas confirmatorias, iniciando ambas con una concentración de sacarosa en agua de 1.35906 g/cm^3 y al finalizar el tiempo de batch correspondiente a 90 minutos fue posible reducir esta concentración hasta 1.33523 g/cm^3 y 1.32050 g/cm^3 para las corridas 1 y 2, respectivamente; obteniéndose una densidad media final de 1.32786 g/cm^3 , lo que indica una disminución deseable del contenido de sacarosa presente en las mieles del subproducto, templa.

CONCLUSIONES

- De acuerdo al análisis de varianza para $D(4,3)$, los factores considerados, tiempo, masa y tamaño no influyen de manera significativa sobre la distribución de tamaño de cristal. Sin embargo, la interacción entre el tamaño de la semilla empleada y el tiempo de sembrado es significativa para la $D(4,3)$, esto se debe a que la siembra de una semilla de tamaño uniforme durante los primeros tiempos de batch permite limitar la nucleación espontánea y ocasionar un crecimiento más ordenado y monocorde.
- Realizar siembras durante los primeros minutos de llegada al punto de sobresaturación, empleando semillas de cristal con un tamaño medio de $180\ \mu\text{m}$, permite obtener altos valores de $D(4,3)$. El tamaño de la semilla de cristal empleada es determinante para la MCF obtenida al final del batch.
- De acuerdo al ANOVA de la MCF y a las gráficas de los efectos principales, emplear semillas de menor tamaño, en este caso $150\ \mu\text{m}$, dará como resultado mayor cantidad de MCF al finalizar la corrida. Por otro lado, los tamaños de semilla mayores, tendrán el efecto contrario sobre la masa formada, reduciendo la cantidad obtenida conforme el tamaño de la semilla de cristal empleada aumente.
- Se obtuvo una reducción del contenido de sacarosa del subproducto del proceso, lo cual indica un correcto y eficiente aprovechamiento de la sacarosa presente en la solución que se cristalizó.
- La corrida confirmatoria mostró buenos resultados para la obtención de MCF, lo que satisface las demandas de la industria azucarera mexicana, la cual tiene como principal objetivo la mayor producción de masa de cristal posible y en segundo término una adecuada distribución del tamaño de cristal.

RECOMENDACIONES

- Realizar un programa de mantenimiento del baño de recirculación programable Julabo F-34, microscopio Zeis Primo Star, densímetro digital DMA-4500 y analizador de separaciones LUMIReader®, para asegurar su correcto funcionamiento durante las corridas experimentales. Así mismo de los termopares, transductores y válvulas del cristalizador.
- Modificar el muestreador del cristalizador batch a vacío para facilitar la toma de muestra y asegurar que éstas sean representativas.
- Acondicionar un dispositivo en el interior del cristalizador batch a vacío que permita tomar muestras de la solución que puedan ser analizadas de manera constante por un densímetro digital y así desarrollar estrategias sobre el control de la sobresaturación que sean más eficientes.
- Prolongar la longitud del agitador instalado en el cristalizador batch a vacío para mejorar el contacto con la solución y brindar una agitación más uniforme del volumen de solución introducido al tanque.
- Automatizar el sistema de generación de vapor del cristalizador batch a vacío para obtener un control más completo y adecuado de la planta piloto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alvarado, S. J., 2009. Optimización de la operación del sistema presión de vacío-presión de vapor del proceso de cristalización batch, empleando el método de superficie de respuesta. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.
2. Aamir, E., Nagy, Z. K y Rielly, C. D. 2010. Evaluation of the effect of seed preparation method on the product crystal size distribution for batch cooling crystallization processes. American Chemical Society, Crystal growth and desing, **10** (11): 4728-4740.
3. Antonio y Romero. 2009. Desarrollo de Instrumentos Virtuales para la Implementación de Perfiles de Concentración-Temperatura en un Cristalizador por Lotes a Vacío. Trabajo de Residencias Profesionales. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.
4. Bohlin, M. y Rasmuson, A.C. 1992. Application of controlled cooling and seeding in batch crystallization. The Canadian Journal of Chemical. Engineering, **70**:120-126.
5. Bolaños, R. E. 2000. "Control y optimización de las condiciones de operación de cristalizadores batch por enfriamiento". Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Celaya. México.
6. Bolaños, R. E., Moncada, A. D. A., Rodríguez, C. O. A. y Quintana, H. P. A. 2001. Análisis del efecto de agitación en un analizador de tamaño de partícula. Información Tecnológica **12** (6):131-137.
7. Bolaños, R. E., Xaca, X. O., Álvarez, R. J. y López, Z. L. 2008. Effect analysis from dynamic regulation of vacuum pressure in an adiabatic batch crystallizer sing data and image acquisition. Ind. Eng. Chem. Res., **47** (23):9426-9436.
8. Bolaños, R. E., Debernardi, V. T. J., Cruz, R. D. J. y Osorio M. A. 2010a. Análisis de la cristalización de mieles industriales de azúcar de caña en un cristalizador batch a vacío tipo planta piloto. Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. México.

9. Bolaños, R. E., Tecu, J. M., López, Z. L., Osorio, M. A. y Quintana, H. P.A. 2010b. Solución y evaluación experimental del modelo de un cristizador por lotes a vacío. Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. México.
10. Bolaños, R. E, Sánchez, S. K. B., Urrea, G. G. R. y Ricardez, S. L. 2014. Dynamic modeling and optimization of batch crystallization of sugar cane under uncertainty. American Chemical Society. Industrial and Engineering Chemistry Research, **53**(1):13180-13194.
11. Chen, J. C. P. 1999. Manual de Azúcar de Caña. 2ª Edición. Editorial Limusa. México, D. F.
12. Cochran, W.G. y Cox, G.M. 1990. Diseños experimentales. Editorial Trillas. México.
13. Córdova, P. N. M. 2004. Determinación de las condiciones de siembra para maximizar el crecimiento de partículas obtenidas mediante cristalización batch por enfriamiento. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.
14. Detloff, T., Sobisch, T. y Lerche, D. 2006. Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation. Part. Part. Syst. Charact. **23**:184-187.
15. Díaz, N. R. 2011. Estudio comparativo del tamaño y masa de cristal formado provenientes del proceso de cristalización industrial (área de crudo y refinado) y de una planta piloto. Trabajo de Residencias Profesionales. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.
16. Elwell, D. y Scheel, H. J. 1975. Crystal growth from high - temperature solutions. Academic Press. London.
17. Frawley, P. J., Mitchell, N. A., Ó'Ciardhá, C. T y Hutton, K. W. 2012. The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solution. Chemical Engineering Science, **75**:183-197.
18. Galicia, C. L. S. 2015. Determinación de zonas de concentración multivariables para la cristalización de azúcar de caña. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.

19. Genck, W. J. 2000. Better growth in batch crystallizers. Chem. Eng. **107**(8):90-95.
20. Grases, F. F., Costa, B. A. y Söhnel, O. 2000. Cristalización en disolución. Ed. Reverté S.A. España.
21. Grondin-Perez, B., Benne, M., Bonnecaze, C. y Chabriat, P. J. 2005. Industrial multi-step forward predictor of mother liquor purity of the final stage of cane sugar crystallisation plant. Journal of Food Engineering, **66**:361-367.
22. Hojjati, H. y Rohani, S. 2005. Cooling and seeding effect on supersaturation and final crystal size distribution (CSD) of ammonium sulphate in a batch crystallizer. Chemical Engineering and Processing, **44**:949-957.
23. Howell T., Ben E., Rao C. y Hartel R. 2001. Sucrose crystallization kinetics in thin films at elevated temperatures and supersaturations. Crystal Growth & Design, **2**(1):67-72.
24. Hu, Q., Rohani, S. y Juta, A. 2005. Modelling and optimization of seeded batch crystallizers. Computers & Chemical Engineering, **29**(4):911-918.
25. Jones, A. G. 2002. Crystallization process systems. Butterworth-Heinemann.
26. Kim, Y.H., Lee, K., Koo, K.K., Shul, Y.G. y Haam, S. 2002. Comparison study of mixing effect on batch cooling crystallization of 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) using mechanical stirrer and ultrasound irradiation. Cryst. Res. Technol. **37**(9): 928944.
27. Larsen, P. A. y Rawlings J. B. 2009. The potential of current high-resolution imaging-based particle size distribution measurements for crystallization monitoring. AIChE Journal. **55**:896-905.
28. Mancillas, R. A. 1991. Conceptos sobre el método de semillamiento completo en tachos. Xafratec.
29. McCabe, W. L., Smith, J. C. y Harriot, P. 1991. Operaciones unitarias en ingeniería química. 4ª ed. Ed. McGraw-Hill.
30. Mersmann, A. 2001. Crystallization Technology Handbook. 2ª ed. Ed. Marcel Decker, Inc. New York.
31. Mishournyi, V. A., Hernández, I. C., Gorbachev, A. Y. y Martínez, A. L. 2002. Equilibrios de fase y procesos de cristalización. Instituto de investigación en

- comunicaciones ópticas de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí. Avances y perspectivas. Vol. **21**.
32. Montgomery, D. C. 1991. Diseño y análisis de experimentos. Grupo editorial Iberoamericana.
 33. Montgomery, D. C. 2004. Diseño y análisis de experimentos. 2a ed. Ed. Limusa Wiley. Universidad estatal de Arizona.
 34. Myerson, A.S. 2002. Handbook of Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann. Woburn. Pp. 33–67.
 35. Ni, X. y Liao, A. 2010. Effects of mixing, seeding, material of baffles and final temperature on solution crystallization of L-glutamic acid in an oscillatory baffled crystallizer. *Chemical Engineering Journal*, **156**:226-233.
 36. Perry, R. H., Green, D. W., y Maloney, J. O. 2001. Manual del Ingeniero Químico. Sexta Edición. Ed. McGraw-Hill. México.
 37. Rawle, A. 1999. Principios básicos del análisis de partículas. Malvern Instruments Ltd. WR141AT. Inglaterra.
 38. Rohani, S., Home, S. y Murthy, K. 2005. Control of product quality in batch crystallization of pharmaceuticals and fine chemicals. Part 1: design of the crystallization process and the effect of solvent. *Organic Process Research & Development*, **9**(6):858-872.
 39. Romagosa, C. J., Gallego, N. D. y Pacheco, P. R. 2004. Automatización Industrial. Sistemas SCADA. Miniproyecto de Ingeniería de Sistemas, Automática e Informática Industrial. Universidad Politécnica de Cataluña. España.
 40. Sánchez, S. K. B. 2013. Desarrollo de estrategias de control lógico difuso acopladas a modelos de predicción estocástica en un cristalizador batch a vacío. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.
 41. Sánchez, S. K. B., Bolaños, R. E., Elizondo, S. M., Cervantes, F. A. y Urrea, G. G. R. 2015. Distribución de tamaño de cristal (DTC) a partir de velocidad de sedimentación. *Revista Coloquio de Investigación Multidisciplinaria*. **3**(1):563-570.

42. Sander, A. y Prlić, K. J. 2011. Pentaerythritol Crystallization-Influence of the process conditions on the granulometric properties of crystals. *Advanced Powder Technology*, **2011**:1-8.
43. Shukla, A., Prakash, A. y Rohani, S. 2010. Online measurement of particle size distribution during crystallization using ultrasonic spectroscopy. *Chem. Eng. Sci.* **65**:3072-2079.
44. Stabinger, H., Leopold, H. y Kratky, O. 1967. A new precision method for determination of density of liquids (Short Communication). *Monatshefte Fur Chemie/Chemical Monthly*. **98**(2):436-438.
45. Tahal T. V. 2000. New models for sugar vacuum pans. Department of chemical engineering. The University of Queensland.
46. Velázquez, C. O., Bolaños, R. E., Rodríguez, J. y Álvarez, R. J. 2010a. Fractal analysis of crystallization slurry images. *Journal of Crystal Growth*, **312**:842-850.
47. Velázquez, C. O., Bolaños, R. E., Rodríguez, J., y Álvarez, R. J. 2010b. Characterization of cane sugar crystallization using image fractal analysis. *Journal of Food Engineering*, **100**:77-84.
48. Velázquez, C. O., Bolaños, R. E., López, Z. L. y Álvarez, R. J. 2010c. Experimental evaluation of the concentration zone widths in cane sugar crystallization using data and image acquisition. *Proceeding of the World Congress on Engineering*, Vol. **1**.
49. Velázquez, C. O. 2010d. Simulación y control de proceso de cristalización de azúcar de caña por lotes a vacío con un enfoque de diseño directo. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana. México.
50. Widenski. D. J., Abbas, A. y Romagnoli, J. A. 2011. A model-based nucleation study of the combined effect of seed properties and cooling rate in cooling crystallization. *Computers and Chemical Engineering*, **35**:2696-2705.
51. Ziegler, J. G. 2005. Sugar boiling: Some Facts and some Fancies.