

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“OPTIMIZACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA
LA CRISTALIZACIÓN POR LOTES DE AZÚCAR DE CAÑA MEDIANTE
LA IMPLEMENTACIÓN DE TRAYECTORIAS PROGRAMADAS
EN MSZW Y PROCESAMIENTO DE IMÁGENES”.**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

M. C. Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Eusebio Bolaños Reynoso





FECHA: 16/03/2018
DEPENDENCIA: POSGRADO
ASUNTO: Autorización de Impresión
OPCIÓN: I

C. KELVYN BARUC SANCHEZ SANCHEZ
CANDIDATO A GRADO DE DOCTOR EN:
CIENCIAS DE LA INGENIERIA

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:

"OPTIMIZACION DE CONDICIONES DE OPERACION PARA LA CRISTALIZACION POR LOTES DE AZUCAR DE CAÑA MEDIANTE LA IMPLEMENTACION DE TRAYECTORIAS PROGRAMADAS EN MSZW Y PROCESAMIENTO DE IMAGENES".

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


RUBEN POSADA GOMEZ

JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO

C.A. TITULACIÓN



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO
TECNOLÓGICO
DE ORIZABA

ggc





FECHA : 27/02/2018

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. RUBEN POSADA GOMEZ
JEFE DE LA DIVISION 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. :

KELVYN BARUC SANCHEZ SANCHEZ

la cual lleva el título de:

"OPTIMIZACION DE CONDICIONES DE OPERACION PARA LA CRISTALIZACION POR LOTES DE AZUCAR DE CAÑA MEDIANTE LA IMPLEMENTACION DE TRAYECTORIAS PROGRAMADAS EN MSZW Y PROCESAMIENTO DE IMAGENES".

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO
SECRETARIO : DR. GALO RAFAEL URREA GARCIA
PRIMER VOCAL : DR. JUAN MANUEL MENDEZ CONTRERAS
SEGUNDO VOCAL : DR. RAUL GONZALEZ GARCIA
TERCER VOCAL : DR. ALBINO MARTINEZ SIBAJA
VOCAL SUP. : DR. GUILLERMO CORTES ROBLES

EGRESADO(A) DEL DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

OPCION: I Tesis

FIRMA
FIRMA
FIRMA
FIRMA
FIRMA
FIRMA



Dedicatorias

Por, sobre todo, doy gracias a Dios, por estar conmigo y guiarme en cada paso que doy, por fortalecer la Fe de mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante el trayecto.

*A mis padres y hermano,
Porque para llegar alto, se requiere de cimientos fuertes que no desistan ante los embates de la tormenta. Si estoy aquí es porque ustedes han sido buenos cimientos y pilares, nunca me han dejado caer. Creyeron y confiaron plenamente en mí, ahora les entrego este trabajo como retribución a su esfuerzo día a día.
Esta tesis va dedicada a ustedes.*

*A Lili,
Te convertiste en la inspiración para seguir adelante y culminar este trabajo. Me mostraste lo hermosa que es la vida al lado de Dios. Juntos hemos compartimos muchas experiencias llenas de alegría, felicidad y amor, depara aun un gran camino por delante. Gracias por tu apoyo incondicional e iluminar mis días difíciles, te dedico este trabajo. Te quiero.*

*A mí,
Una vez tuve un sueño. Gracias por no dejarme caer y enseñarme que los sueños se pueden cumplir, por muy difíciles y lejanos que parezcan.*

*“Lámpara es a mis pies tu palabra y luz a mi camino.”
Sal 119.105*

Reconocimientos

Al Dr. Eusebio Bolaños Reynoso por compartirme sus experiencias, conocimientos e impulsarme a través de los años. Gracias por confiar en mí.

Al honorable jurado:

Dr. Eusebio Bolaños Reynoso

Dr. Raúl González García

Dr. Juan Manuel Méndez Contreras

Dr. Galo Rafael Urrea García

Dr. Guillermo Cortes Robles

Dr. Albino Martínez Sibaja.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico otorgado mediante la beca otorgada, para el desarrollo y culminación del presente trabajo.

A todas las personas que dejaron su huella durante este trayecto:

Maggie, Víctor, Karina, Pablito, Alfredo, Sergio, Diana, Rita, Noemí, Fernanda, Karla, Zuri, Adolfo, Margarita, Donis, Yusani, Juventino, José Luis, Mariana, Heber, Gabriel, Gerardo, Adrián, Fany, Marín, Diego, Carla, Javier, Emilene y muchas más personas que tuve el gusto de conocer.

Resumen

La cristalización por lotes es una operación unitaria ampliamente usada en la producción de químicos finos, fármacos, agroquímicos y alimentos (Jones *et al.*, 2002; Sarkar *et al.*, 2006; Hojjati *et al.*, 2007). Esta operación ofrece grandes ventajas frente a otras técnicas de separación, tales como bajo costo de operación, alta pureza del producto final (cristales) y apariencia atractiva del producto final para propósitos comerciales. Obtener alta pureza en los cristales no es suficiente para incrementar la calidad de la cristalización por lotes, la cual es comúnmente medida en términos de las propiedades del producto, tal como la distribución del tamaño de cristal (DTC) y su morfología (Rohani *et al.*, 2005; Mohd *et al.*, 2008).

Actualmente, a pesar de los esfuerzos realizados en el área de cristalización de azúcar de caña, la industria azucarera en México cuenta con diversas problemáticas. Una de ellas es que se desconocen las condiciones óptimas de operación para las variables involucradas en el proceso (presión de vacío, trayectoria y velocidad de enfriamiento, velocidad de agitación) y permanecen como un área de investigación activa. Hoy en día, la industria azucarera opera bajo trayectorias programadas mediante función indexada de temperatura y presión de vacío, es decir, se programa una ruta en la computadora central y el proceso trata de seguirla empleando regularmente controladores tipo PID. Sin embargo, no existe un estudio adecuado del efecto de la ruta de enfriamiento sobre la escala macroscópica de la cristalización (nucleación y crecimiento de cristal), que permita definir la estrategia de operación más adecuada en función de la DTC.

Por tal motivo, uno de los estudios realizados es el efecto de la velocidad de agitación sobre la amplitud de la zona metaestable (*metastable zone width*, MSZW) que se emplea regularmente para la especificación de la función indexada de la trayectoria de enfriamiento, evitando la nucleación y favoreciendo el crecimiento de los cristales sembrados. Se aplicó el método politérmico empleado por Velázquez (2010) en un rango de temperatura de 40 – 60 °C y se estudiaron 3 velocidades de agitación: 150, 250 y 350 rpm. La identificación del límite de la primera zona (crecimiento) y segunda zona (nucleación) metaestable fue mediante adquisición de imágenes para la detección del primer núcleo visible y formación de aglomerados, respectivamente. Los resultados obtenidos permitieron cuantificar que la velocidad de agitación no tiene un efecto estadísticamente significativo en la amplitud de la MSZW.

Otra problemática que actualmente se presenta es la falta de equipo especializado para la determinación satisfactoria de la DTC. El operador en turno es el encargado y recibe toda la responsabilidad de indicar el momento en el cual se alcanza la DTC esperada, empleando únicamente su experiencia y pruebas visuales rápidas. Esto genera gran variabilidad de la calidad del producto final entre cada lote, e incluso, imposibilita a la industria el producir cristales de azúcar de caña con tamaño específico que satisfagan requerimientos particulares de diversas industrias de bebidas. Como estrategia de solución, se desarrolló una estrategia para la determinación de la DTC a través de adquisición de imágenes empleando MATLAB 2017b. El operador únicamente requerirá tomar una muestra de solución + cristales de azúcar de caña, llevarla a un microscopio (la industria azucarera cuenta con ellos) y tomar imágenes con un objetivo 4x o 10x. Posteriormente, se cargan las imágenes al software desarrollado y entrega como resultados la DTC en % número, % longitud, % área y % volumen. Esta estrategia actúa como una alternativa a los equipos analizadores de partículas por difracción laser, pero debido a su elevado costo no son factibles de implementar en la presente industria.

Para el estudio a nivel macroscópico de las trayectorias programadas de operación, se desarrollaron dos modelos matemáticos a partir de la solución del balance de población con respecto al tiempo, empleando cinéticas de nucleación y crecimiento adecuadas, las cuales tradicionalmente son modeladas usando ecuaciones semi-empíricas de tipo ley de potencias (TLP) (Qiu y Rasmuson, 1994; Quintana *et al.*, 2004) y recientemente con modelos teórico-rigurosos (modelos mecanísticos) (Mersmann, 2001). El primer modelo matemático se basa en el método de momentos. El segundo modelo matemático se basa en la discretización de la variable espacial L del tamaño del cristal. Además, se desarrollaron los balances de materia y energía. Debido a que la cristalización de azúcar de caña emplea presiones de vacío y evaporación de solvente, propicia que el volumen del sistema cambie de forma dinámica, por lo que tal consideración fue incluida en la derivación de los modelos matemáticos. A partir de datos experimentales y la solución de los modelos matemáticos fue posible analizar las trayectorias de enfriamiento en términos de presión de vacío y tiempo de evaporación de solvente, que actualmente se emplean a nivel planta piloto e industrial, obteniendo la mejor condición de operación (óptima).

Finalmente, se desarrolló una aplicación de software en MATLAB 2017b, denominada SoftCrystal 1.0, en donde se incluyen cada una de las herramientas generadas en este trabajo, entre las cuales se encuentra la aplicación de determinación de DTC a través de imágenes (ImDTC), la herramienta de preparación de soluciones saturadas de azúcar de caña (SolSat), así como un simulador dinámico (CrystDynamic 2.0) en donde se pueden especificar diversas condiciones de operación, selección del modelo matemático y tipo de ecuaciones cinéticas. El objetivo de la presente aplicación es el de la transferencia del

conocimiento y tecnología desarrollada en este trabajo hacia el sector industrial y se vea beneficiado directamente. Actualmente, se encuentra en código bajo licencia de Mathworks, Inc., posteriormente puede desarrollarse en lenguajes de programación de distribución libre, como C++ o JuliaLang.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	i
Índice General	vi
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	xi
Capítulo 1. Generalidades	13
1.1 Objetivos	13
1.1.1 Objetivo general	13
1.1.2 Objetivos específicos	13
1.2 Planteamiento del problema	14
1.3 Justificación	14
1.4 Hipótesis	15
Capítulo 2. Efectos de la velocidad de agitación en la amplitud de las zona metaestable (MSZW) en la cristalización de azúcar de caña	16
2.1 Resumen	17
2.2 Introducción	17
2.3 Antecedentes científicos	19
2.4 Metodología	21
2.4.1 Infraestructura	21
2.4.2 Sistema de adquisición de imágenes	23
2.4.3 Conversión de curva de solubilidad	24
2.4.3.1 Aplicación para la preparación de soluciones saturadas	25
2.4.4 Obtención de las zonas de concentración	25
2.4.4.1 Desarrollo de corridas experimentales	27
2.4.4.2 Ajuste de modelos polinomiales	29
2.4.5 Implementación de zonas de concentración en LabVIEW 2014	30
2.5 Resultados	31
2.5.1 Conversión de curva de solubilidad	31
2.5.2 Aplicación SolSat 1.0	32
2.5.3 Zonas de concentración	33

2.5.3.1	Análisis de la concentración en función de temperaturas de enfriamiento y velocidades de agitación	33
2.5.3.2	Análisis de la DTC y secuencias micrográficas	35
2.5.3.3	Límites de la zonas metaestable y lábil	39
2.5.4	Análisis estadístico del diseño de experimentos	42
2.5.5	Instrumentación virtual	45
2.5.6	Diseño, fabricación y puesta en marcha de un cristalizador de acero inoxidable	46
2.6	Conclusiones	48
2.7	Productividad científica	48
Capítulo 3. Medición de DTC a partir de secuencias micrográficas y segmentación de líneas divisorias		49
3.1	Resumen	50
3.2	Introducción	50
3.3	Antecedentes científicos	53
3.4	Metodología	54
3.4.1	Infraestructura	54
3.4.2	Algoritmo de medición de DTC a partir de microscopia electrónica	56
3.4.2.1	Captura de imágenes	57
3.4.2.2	Conversión a escala de grises	58
3.4.2.3	Preprocesado	59
3.4.2.4	Detección de bordes	60
3.4.2.5	Extracción de marcadores	61
3.4.2.6	Segmentación de partículas	62
3.4.3	Cálculo de parámetros de la DTC	63
3.4.3.1	Factor de conversión	64
3.4.3.2	Media y desviación estándar de la DTC	65
3.4.3.3	Curva log-normal	67
3.4.4	Validación experimental	67
3.4.5	DTC a partir de velocidad de sedimentación	68
3.5	Resultados	69
3.5.1	DTC a partir de microscopia electrónica	69
3.5.2	Reconstrucción de la DTC	73

3.5.2.1	Factor de conversión	73
3.5.2.2	Comparación de resultados para DTC	74
3.5.3	Validación experimental	77
3.5.4	Interfaz gráfica y servicio en línea	78
3.5.5	DTC a partir de velocidad de sedimentación	79
3.5.5.1	Análisis de perfiles de transmisión	79
3.5.5.2	Cálculo de velocidad de sedimentación y DTC	80
3.6	Conclusiones	83
3.7	Productividad científica	84
Capítulo 4. Modelo matemático de un cristizador por lotes a vacío		85
4.1	Resumen	86
4.2	Introducción	86
4.3	Antecedentes científicos	88
4.4	Solución de la ecuación de balance de población	89
4.4.1	Método de momentos (MM) para resolver la EBP	89
4.4.1.1	Extensión del método de momentos (MM)	92
4.5	Método de líneas	93
4.6	Balance de materia	96
4.7	Balance de energía	98
4.8	Cinéticas de cristalización	99
4.8.1	Velocidad de nucleación a partir de ecuaciones tipo ley de potencias (TLP)	99
4.8.2	Velocidad de nucleación mediante ecuaciones mecanísticas	100
4.8.3	Crecimiento de cristal a partir de ecuaciones tipo ley de potencias (TLP)	101
4.8.4	Crecimiento de cristal a partir de ecuaciones mecanísticas	102
4.10	Solución del modelo y validación experimental	102
4.11	Conclusiones	110
4.11	Productividad científica	111
Capítulo 5. Aplicación de software para transferencia de tecnología		113
5.1	Resumen	114
5.2	SoftCrystal 1.0	114
5.2.1	Aplicación SolSat 1.0	116
5.2.2	ImDTC 1.0	117

5.2.3 CrystDynamic 2.0	119
5.3 Conclusiones	122
Bibliografía	123
Anexo A1. Datos de densidad complementarios	129
Anexo A2. Gráficas de DTC complementarias (replica 2)	131
Anexo B1. ParDImg 1.0 y px2dtc 1.0	133
Anexo B2. ImDTC	136
Anexo C1. Análisis dimensional del método de momentos (MM)	138
Anexo C2. Análisis dimensional del método de líneas (ML)	138
Anexo C3. Análisis dimensional del balance de materia	139
Anexo C4. Análisis dimensional del balance de energía	140
Anexo D. Código fuente para solución de EBP	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Página
2.1	Cristalizador por lotes de vidrio por enfriamiento de contacto directo	21
2.2	Densímetro digital DMA-4500	22
2.3	Microscopio electrónico de 4 objetivos Carl Zeiss	23
2.4	Editor de interfaz gráfica (<i>GUIDE</i>)	25
2.5	Identificación de las zonas de concentración por micrográficas	29
2.6	Asistente de MATLAB 2014a para ajuste de curvas	29
2.7	Módulo <i>formula node</i>	30
2.8	Módulo <i>mathscript</i>	31
2.9	Ajuste de g_e - °Brix	31
2.10	Ajuste de densidad - °Brix para la curva de solubilidad	32
2.11	Aplicación SolSat 1.0	33
2.12	Datos experimentales de densidad para: a) 150 rpm, b) 250 rpm y c) 350 rpm	34
2.13	DTC en % volumen a 150 rpm para soluciones saturadas con: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C	36
2.14	DTC en % volumen a 250 rpm para soluciones saturadas con: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C	37
2.15	DTC en % volumen a 350 rpm para soluciones saturadas con: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C	38
2.16	Secuencia micrográfica de la formación y crecimiento de cristales para una solución saturada a 70 °C y 150 rpm	39
2.17	Diagrama concentración vs temperatura	41
2.18	Gráfica de medias para línea intermedia	44
2.19	Gráfica de medias para línea lábil	45
2.20	Diagrama de bloques de la instrumentación virtual	46
2.21	Panel frontal desarrollado en LabVIEW 2014	46
2.22	Diseño del cristalizador de acero inoxidable	47
2.23	Cristalizador de acero inoxidable	47
3.1	Cambio del número de cristales por unidad de volumen para el rango de tamaño de cristal de L y L+dL	52
3.2	MasterSizer 2000®	55
3.3	Analizador de separaciones LumiReader® 4131-3	56

3.4	Diagrama del algoritmo de medición de DTC	56
3.5	Esquema secuencial de la erosión de partículas para extracción de marcadores	62
3.6	Tamaño de las celdas de la cámara de Neubauer mejorada	64
3.7	Celdas de la cámara de Neubauer mejorada: a) 0.25 mm con enfoque de 10X. b) 0.25 mm con enfoque de 4X, c) 0.05 mm con enfoque de 10X. d) 0.05 mm con enfoque de 4X	65
3.8	Micrografías de semilla de cristal sin procesar: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm .	70
3.9	Micrografías de semilla de cristal en escala de grises y con filtro de mediana: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm .	70
3.10	Micrografías de semilla de cristal con bordes identificados y áreas rellenadas: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm .	71
3.11	Micrografías de semilla de cristal identificadas: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm .	71
3.12	Tiempo computacional para análisis de imágenes	72
3.13	Áreas en píxeles: a) 0.25 mm con enfoque de 10X. b) 0.25 mm con enfoque de 4X, c) 0.05 mm con enfoque de 10X. d) 0.05 mm con enfoque de 4X	73
3.14	DTC para semilla de 150 μm	75
3.15	DTC para semilla de 180 μm	75
3.16	DTC para semilla de 212 μm	76
3.17	Reporte para semilla de cristal de 180 μm	77
3.18	Reporte para semilla de cristal de 212 μm	77
3.19	Interfaz gráfica de ImDTC	78
3.20	Perfiles de transmisión (%): a) 150 μm , $\Theta = 0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta = 15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta = 0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta = 15^\circ$	79
3.21	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 , $\Theta = 15^\circ$	81
4.1	Simulación de D(4,3) para E4.	105
4.2	Simulación de S(4,3) para E4.	106
4.3	Velocidad de nucleación con MM-TLP para E4.	107
4.4	Velocidad de nucleación con ML para E4.	108
4.5	Velocidad de crecimiento para E4.	108
4.6	Masa de cristal formada (MCF) para E4.	109
4.7	Concentración para E4.	110

5.1	SoftCrystal 1.0	115
5.2	Arquitectura de SoftCrystal 1.0	115
5.3	Aplicación SolSat 1.0	117
5.4	Interfaz gráfica de ImDTC	118
5.5	Interfaz de aplicación ACM	118
5.6	CrystDynamic 2.0	119
5.7	Asistente para perfil de temperatura de chaqueta	120
5.8	Asistente para perfil de velocidad de agitación	120
5.9	Asistente para perfil de presión de vacío	120
5.10	Asistente de MM	121
5.11	Asistente de ML	122
A.1	DTC en % volumen a 150 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C	131
A.2	DTC en % volumen a 250 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C	131
A.3	DTC en % volumen a 350 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C	132

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
2.1 Dispositivos electrónicos del cristalizador por lotes de vidrio por enfriamiento de contacto directo	22
2.2 Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de imágenes	23
2.3 Diseño de experimentos para la identificación de zonas de concentración	26
2.4 Preparación de las soluciones a cada temperatura de saturación para la obtención de las zonas de concentración	27
2.5 Rangos de temperatura de enfriamiento y concentración experimentales	35
2.6 Identificación de los puntos críticos	40
2.7 Análisis de varianza para la línea intermedia	43
2.8 Análisis de varianza para la línea lábil	43
3.1 Especificaciones del equipo MasterSizer®	55
3.2 Especificaciones del equipo LUMiReader®	56
3.3 Definición de K y X	66
3.4 Parámetros de configuración para LUMiReader®	68
3.5 Parámetros para solución de la ley de Stokes	69
3.6 DTC calculada y validación	82
4.1 Condiciones de operación para validación experimental	103
4.2 Propiedades de la solución saturada y semilla	103
4.3 Resultados experimentales	104
4.4 Parámetros cinéticos ajustados	104
A.1 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 40 °C	129
A.2 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 50 °C	129
A.3 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 60 °C	130
A.4 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 70 °C	130
C.1 Descripción de variables, unidades y dimensiones del MM	138
C.2 Descripción de variables, unidades y dimensiones del ML	139
C.3 Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de materia	139
C.4 Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de energía	140

CAPÍTULO 1

1. Generalidades

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Realizar el estudio para la optimización de condiciones de operación en la industria azucarera mediante la implementación de trayectorias programadas en la cristalización de azúcar de caña en zonas de concentración dinámicas e inciertas, para satisfacer requerimientos de DTC y MCF específicos, para lograr la disminución de mermas por presencia de soluto en mieles finales.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Desarrollar un algoritmo de medición de cristales empleando herramientas de procesamiento de imágenes de MATLAB, para la determinación de la DTC.
- Caracterización y evaluación de parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento a través de modelos: semi-empíricos de tipo ley de potencias y rigurosos (teóricos), para su implementación en el problema de optimización de las trayectorias programadas.
- Determinar la variación en amplitud de la zona metaestable por efectos de velocidad de agitación, presión de vacío y enfriamiento e identificar sus regiones inciertas.
- Resolver el modelo matemático de un cristalizador por lotes a vacío mediante el método de líneas y momentos, empleando zonas de concentración con amplitud variable y el modelo más viable del comportamiento cinético.
- Analizar la interacción de velocidad de agitación, presión de vacío y enfriamiento en la optimización de trayectorias programadas de operación robustas para satisfacer diferentes especificaciones de DTC y MCF en la industria azucarera, minimizando las mieles finales del proceso.
- Desarrollar un paquete tecnológico de transferencia de tecnología hacia el sector industrial evaluando la rentabilidad de la implementación de las trayectorias programadas óptimas generadas en un cristalizador escala planta piloto hacia un cristalizador industrial.

1.2 Planteamiento del Problema

A pesar del gran esfuerzo realizado en investigación enfocado en el estudio de trayectorias programadas en la cristalización por lotes en años recientes, aún no ha sido posible lograr un conocimiento profundo del efecto que tienen todas las variables involucradas en dicha operación. Solamente se ha estudiado a profundidad el efecto de la temperatura (enfriamiento), dejando en segundo término la presión de vacío y en menor proporción la velocidad de agitación, las cuales también tienen efectos significativos sobre la amplitud de la zona metaestable (MSZW) y la variación de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento. Debido a esto, las trayectorias de operación calculadas sufren una disminución en su efectividad en aplicaciones industriales, generando de igual forma una disminución en el rendimiento (cantidad de masa formada) y pobre calidad del producto cristalino (distribución aleatoria).

La determinación satisfactoria de la DTC y MCF en la operación es sustancialmente compleja aun en la actualidad, existiendo pocos equipos especializados para efectuar el análisis de la calidad del producto en cuanto a su distribución y masa formada, a un costo desproporcionado comparado con los beneficios que se obtienen al adquirir tales equipos. Actualmente, en gran parte de la industria azucarera mexicana, este análisis determinante se efectúa aun por operadores con experiencia en el manejo de los cristalizadores industriales. Sin embargo, el factor humano (determinaciones empíricas y heurísticas) incrementa la variabilidad, teniendo la consecuencia de un producto difícil de comercializar por su alto costo de producción. Por tal motivo, se requiere del desarrollo de una metodología y el desarrollo de estrategias de medición para la optimización de las condiciones de operación del proceso a través de trayectorias programadas de velocidad de agitación, presión de vacío y enfriamiento; con el fin de producir una DTC y MCF deseada que pueda satisfacer diversos requerimientos por parte de los clientes.

1.3 Justificación

Para mejorar la competitividad de la industria azucarera en México e incrementar el conocimiento de la fenomenología de la cristalización a nivel mundial, es de vital importancia desarrollar técnicas de vanguardia sobre la operación y cuantificación en la cristalización por lotes que permitan aumentar la MCF y disminuir la variabilidad en la DTC, que son parámetros indicativos determinantes de la calidad del producto final.

El estudio de la optimización de las trayectorias de operación para manipular la DTC y MCF resultan de gran interés principalmente por dos motivos: (1) la generación de conocimiento, análisis de datos provenientes del proceso y desarrollo tecnológico de la cristalización por lotes operada al vacío, permitiendo mejorar la medición de variables y control efectivo durante el proceso y (2) obtención del tamaño y forma del cristal deseado (DTC), incrementando la cantidad de azúcar producida (MCF) por la industria mediante el agotamiento de soluto (sacarosa cristalizable) en las mieles finales del proceso (miel C).

La especificación de trayectorias óptimas en la operación de la cristalización a menudo se obtiene mediante la solución y optimización de modelos matemáticos que resuelven la ecuación de balance de población (EBP) y el acoplamiento de cinéticas de cristalización rigurosas (nucleación y crecimiento). Sin embargo, para asegurar una DTC y MCF específicas, se requiere de conocer la amplitud de la zona metaestable (MSZW) para ser incluida como restricción del problema de optimización, asegurando que el proceso se lleve a cabo dentro de la zona que favorece el crecimiento (zona metaestable 1) y evitar la nucleación (zona metaestable 2).

La obtención de la DTC y MCF es fundamental ya que permite retroalimentar información en el sistema de control para ajustar las trayectorias programadas de operación, lo que permitirá a la industria satisfacer los requerimientos solicitados por los clientes y evitar mermas en su proceso de producción. Para lograr lo anterior, se requiere de un proceso sistematizado que vincule nuevas tecnologías para la cuantificación y seguimiento de partículas en suspensión (cristales), como lo es el análisis de la DTC y MCF a través de sistemas de adquisición de datos e imágenes. Esto minimizará costos en la operación industrial al evitar recristalizaciones por no obtener un producto específico en la primera etapa de cristalización.

1.4 Hipótesis

Satisfacer requerimientos específicos de distribución de tamaño de cristal (DTC) y masa de cristal formado (MCF) para lograr la disminución de mermas por presencia de soluto cristalizable en mieles finales de proceso, a través del estudio de las condiciones de operación óptimas para cristalización de azúcar de caña industrial mediante la implementación de trayectorias programadas de velocidad de agitación, presión de vacío y enfriamiento. La generación del conocimiento de la amplitud de la zona metaestable (MSZW) permitirá efectuar un análisis riguroso de la viabilidad de la cristalización en función de las cinéticas del proceso (nucleación y crecimiento de cristal).

CAPÍTULO 2

2. Efectos de la velocidad de agitación en la amplitud de la zona de metaestable (MSZW) para la cristalización de azúcar de caña

2.1 Resumen

Este capítulo presenta un estudio de los efectos de la temperatura y velocidad de agitación sobre la amplitud de la zona metaestable (MSZW) para la cristalización por lotes de azúcar de caña a partir de una solución acuosa. Las variables mencionadas fueron seleccionadas por su importante efecto en la operación de la cristalización debido a su alto impacto en las propiedades del cristal (diámetro promedio, forma, color, etc.). Se aplicó un diseño de experimentos de tipo parcelas subdivididas empleando tres velocidades de agitación: 150 rpm, 250 rpm y 350 rpm, en un rango de temperatura de 40 °C – 70 °C. La MSZW fue determinada mediante la aplicación de un método politérmico y de una trayectoria de enfriamiento lineal con cambios en la temperatura de 1 °C (ΔT) y haciendo uso de adquisición y procesamiento de imágenes para la detección del primer núcleo formado, mientras que la concentración (variable de respuesta) fue medida en términos de densidad empleando un densímetro digital. Finalmente, se obtuvo como resultado que la velocidad de agitación no afecta la amplitud de la zona metaestable (MSZW) a diferencia de lo reportado por otros autores (Akrap *et al.*, 2010; Frawley *et al.*, 2012) para distintos solutos con diferentes propiedades orgánicas. Un análisis estadístico ANOVA permitió validar estadísticamente las conclusiones obtenidas. Este resultado es de alto impacto en la operación de cristalización, ya que se puede especificar una velocidad de agitación basándose en el efecto directo sobre la distribución de tamaño de cristal (DTC) sin presentar afectaciones sobre la MSZW.

2.2 Introducción

La cristalización por lotes es una operación unitaria clave para la mayoría de los métodos más efectivos de obtención de productos químicos, farmacéuticos, agroquímicos, bioquímicos, petroquímicos y alimenticios (Hojjati *et al.*, 2007; Aamir *et al.*, 2010; Kalbasenka *et al.*, 2011; Nagy *et al.*, 2012). Este es a menudo el modo operación de plantas multiproducto, con una capacidad de producción de bajo volumen y productos finales de alto valor (Hu *et al.*, 2007; Binev *et al.*, 2015), además ofrece varias ventajas sobre otras técnicas de separación, tales como bajos costos de operación, productos de alta pureza en una etapa simple y atractivo producto final para propósitos comerciales. El principal reto de

esta operación es aumentar la productividad al mismo tiempo de satisfacer la calidad del producto, tal como la pureza, el tamaño, morfología, así como los requisitos de reproducibilidad entre lote y lote (Aamir *et al.*, 2010; Mesbah *et al.*, 2010; Mesbah *et al.*, 2012).

A nivel industrial, los productos de la cristalización por lotes deben satisfacer estrictos requerimientos de calidad, los cuales generalmente están determinados por la distribución de tamaño de cristal (DTC), que resulta de la competencia entre la velocidad de nucleación y crecimiento (Randolph y Larson, 1988). La DTC es medida por el diámetro promedio en % volumen ($D(4,3)$) del cristal y su desviación estándar en % volumen ($S(4,3)$). Estas propiedades del cristal son directamente afectadas por algunos aspectos de operación tales como el tiempo al cual la semilla de cristal es introducida en el cristalizador, su DTC característica, la velocidad de agitación (Kim *et al.*, 2002; Kalbasenka *et al.*, 2004; Akrap *et al.*, 2010; Ni y Liao, 2010; Sander *et al.*, 2012, Chianese y Kramer, 2012; Bolaños *et al.*, 2014) y a la trayectoria de enfriamiento impuesta (Bolaños, 2000; Bolaños *et al.*, 2008).

Típicamente, el principal objetivo de la cristalización por lotes es el de producir una DTC uniforme y reproducible, en donde se desean obtener tamaños de cristal grandes con angosta DTC, para simplificar las operaciones posteriores, como lo es el lavado, el filtrado y el secado (Mitchell *et al.*, 2011; Qamar *et al.*, 2011). De acuerdo a lo discutido por Aamir *et al.*, (2010), la mayoría de los procesos de cristalización por lotes involucran el sembrado, el cual puede variar de 0.5 % hasta 10 % del volumen de la solución total. Las técnicas de sembrado son ampliamente aceptadas para producir DTC mas uniformes y consistentes (Kim *et al.*, 2013). Sin embargo, la semilla de cristal es usualmente producida a través de un proceso de re-cristalización, tamizado, cribado y cizallamiento, lo cual puede introducir variaciones en las propiedades de la semilla o pueden ser incluso no reproducibles, generando variaciones en las propiedades de los productos cristalizados (Hermanto *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2015). La masa de cristal formada (MCF) es otra medida de rendimiento usada en la cristalización por lotes que depende de la trayectoria de enfriamiento, el perfil de presión de vacío y las propiedades de la semilla introducida en el cristalizador por lotes. La DTC y MCF están influenciadas por fenómenos fisicoquímicos tal como la nucleación, el crecimiento y aglomeración de cristales que surgen debido a la presencia de una fase continua y una fase dispersa (Mesbah *et al.*, 2012).

La cristalización industrial de azúcar de caña está dividida en dos etapas secuenciales. En la primera etapa, el cristalizador es llenado con jugo rico en sacarosa (licor madre). Este licor es después concentrado mediante evaporación para obtener una concentración de saturación definida (1.3594 - 1.3614 g/cm³). En esta etapa, la semilla de cristal es introducida para inducir el crecimiento a bajos

niveles de sobresaturación para reducir el efecto de la nucleación espontánea, el cual produce una DTC indeseable resultando en una pérdida de calidad del producto final (Genk, 2000). Una práctica común es iniciar el proceso con el cristalizador no lleno en el total de su capacidad, para que después de un determinado tiempo de proceso se introduzca una segunda carga de solución saturada libre de cristales. El beneficio obtenido por esta metodología es el de promover el incremento de la velocidad de crecimiento, forzando al proceso a alcanzar el equilibrio termodinámico, debido a que la densidad de cristales por volumen de solución disminuye, evitando la presencia de aglomeraciones y generando un gradiente de concentración. Posteriormente, en la segunda etapa, la solución es enfriada siguiendo una trayectoria predefinida, manipulando la concentración en una ruta específica dentro de la primera zona metaestable (zona de crecimiento). Las zonas de concentración (MSZW) están relacionadas con la cinética de nucleación y han sido definidas como la temperatura y la concentración a la cual aparece el primer cristal, cuando la solución se enfría a una velocidad constante (Kobari *et al.*, 2010).

Usualmente, la operación de la cristalización se enfoca en el control de la sobresaturación (S_r), la cual es conocida como la fuerza impulsora de la velocidad de nucleación y crecimiento. Estas propiedades pueden ser optimizadas si la S_r es mantenida dentro de la primera zona metaestable, la cual favorece el crecimiento de los cristales sembrados, ubicada entre la curva de saturación y la de nucleación (Hojjati *et al.*, 2007). Ya que la S_r está en función de la temperatura del cristalizador, esta es frecuentemente empleada como la variable manipulada para mantener el sistema en sobresaturación. La mayoría de los sistemas de control son desarrollados a través de la implementación de perfiles de temperatura en función del tiempo con el objetivo de mantener el sistema dentro de la primera zona metaestable. Los perfiles de temperatura son calculados basados en el uso de experimentación prueba y error (Quintana *et al.*, 2004; Bolaños *et al.*, 2008), modelado matemático (Hu *et al.*, 2005; Nagy *et al.*, 2008; Mesbah *et al.*, 2010) y en el enfoque de diseño directo (Fujiwara *et al.*, 2005; Nagy *et al.*, 2009; Velázquez *et al.*, 2010). Aunque los esfuerzos hechos en esta área, las condiciones óptimas de operación para las variables clave involucradas en la cristalización de azúcar de caña no están bien definidas y permanecen como un área activa para la investigación.

2.3 Antecedentes científicos

Akrap *et al.* (2010), estudiaron el efecto de la velocidad de agitación sobre la amplitud de la zona metaestable, el nivel de sobresaturación, el crecimiento del cristal y la distribución de tamaño de los

cristales del bórax decahidratado. Concluyeron que los parámetros mencionados anteriormente se ven influidos significativamente por el régimen hidrodinámico en el sistema.

Velázquez *et al.* (2010), evaluó experimentalmente los límites de las zonas de concentración para azúcar de caña refinada en términos de densidad. Obtuvo los modelos matemáticos que describen dichas zonas mediante el análisis de la distribución de tamaño de cristal (DTC), de secuencias micrográficas y cinéticas de crecimiento.

Frawley *et al.* (2012), estudiaron el efecto de la agitación sobre la nucleación y la sobresaturación observando que para velocidades de agitación elevadas existe una mayor área de cristal para la deposición de soluto lo que promueve el crecimiento acelerado del cristal. Emplearon el método de momentos para resolver el balance de población.

Sander *et al.* (2012), observaron que las condiciones del proceso de obtención del pentaeritritol mediante cristalización en lotes por enfriamiento, influyen en la distribución de tamaño de cristal. Determinaron que un perfil óptimo de enfriamiento, menor tiempo de retención, mayor velocidad de mezclado y menor área superficial de la semilla mejoran la distribución del tamaño del cristal (DTC).

Kaćunić *et al.* (2013), realizaron un estudio detallado sobre el efecto y posición del agitador en la cristalización de bórax decahidratado, presentando como resultado que ambos factores afectan la sobresaturación de la solución. Además, la forma del cristal al final del lote también se ve afectado, ya que cada tipo de agitador presenta diferentes regímenes dentro del cristalizador, por lo que el cristal sufre atrición y desgaste en sus contornos.

Wong *et al.* (2013), realizaron un estudio para refinar las líneas que delimitan las zonas de concentración para α -lactosa monohidratada, empleando microscopía electrónica para la detección del primer núcleo visible. Reportaron que la temperatura y concentración de aparición del primer núcleo visible fue independiente de la velocidad de agitación. En contra parte, la velocidad de agitación presentó efectos significativos para la amplitud de la zona de nucleación, incrementando conforme la velocidad de agitación aumenta.

Bolaños *et al.* (2014), estudiaron los efectos del tipo de agitación en el diámetro medio (% de volumen D(4,3)) en la cristalización por lotes de caña de azúcar en el proceso a escala piloto. El modelo matemático presentado en este trabajo incluye la ecuación de balance de población (EBP), los balances

de materia y energía, y las ecuaciones de la cinética de nucleación y crecimiento. Encontraron que la velocidad de agitación modifica el comportamiento dinámico del crecimiento del cristal, pero no la formación de masa de cristal formado (MCF).

2.4 Metodología

2.4.1 Infraestructura

El equipo empleado para el desarrollo experimental fue un cristizador por lotes de vidrio tipo tanque agitado con chaqueta de calentamiento - enfriamiento aislado con 2 capas de fibra de vidrio, dotado de un sistema de regulación de la velocidad de agitación y dispositivos para la adquisición de temperatura del interior y de la chaqueta (termopar tipo J). El cristizador se encuentra instalado en una estructura metálica anclada al suelo para evitar vibraciones que afecten la estructura del equipo y generen ruido en las mediciones. La Figura 2.1 presenta el esquema del cristizador por lotes.

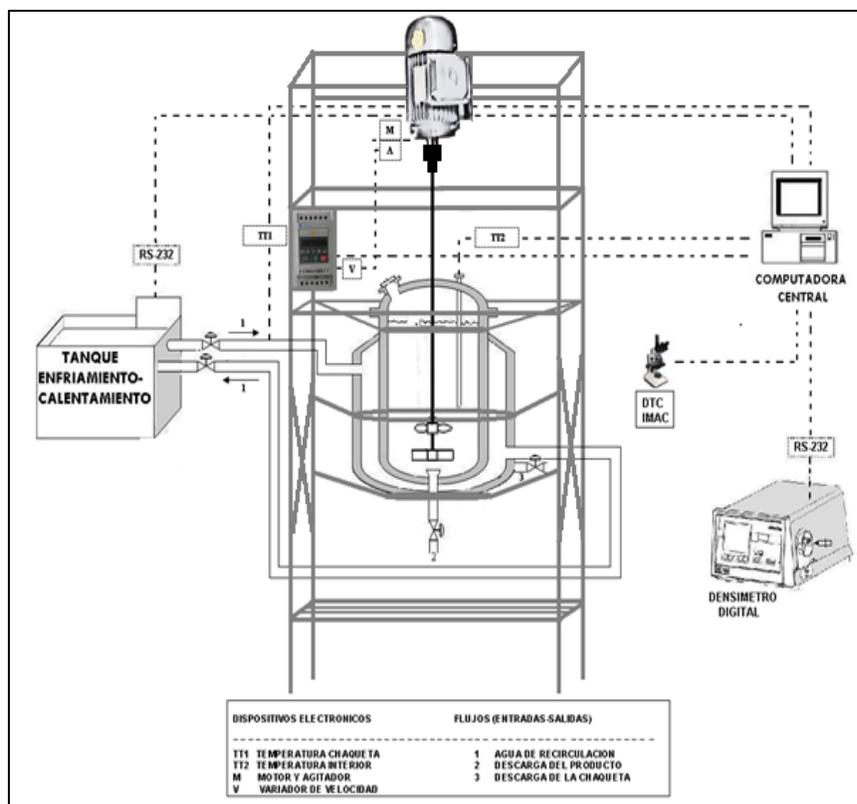


Figura 2.1 Cristizador por lotes de vidrio por enfriamiento de contacto directo

El equipo cuenta con baño de recirculación programable marca JULABO modelo F34, motor de agitación acoplado a un variador de frecuencia Allen-Bradley para la regulación de la velocidad de

agitación, medidor de concentración (densidad) y un sistema de adquisición de imágenes a través de un microscopio y una cámara digital de alta resolución. Los equipos, dispositivos electrónicos e instrumentación del cristalizador se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Dispositivos electrónicos del cristalizador por lotes de vidrio por enfriamiento de contacto directo

Cant.	Dispositivos
1	Cristalizador de vidrio de 6 L, chaqueta de calentamiento-enfriamiento de 2.55 L, dimensiones del cristalizador: altura 35 cm y diámetro interno de 14.4 cm, altura domo inferior de 1.8 cm y altura domo superior (tapa hermética) de 5 cm.
1	Motor genérico trifásico de velocidad variable, transmisión directa de 0 a 3,495 rpm, 60 Herz, Cp 0.5.
1	Variador de frecuencia marca Allen-Bradley con rango de operación de 220 – 440 V.
1	Agitador de acero inoxidable 316 con flecha agitadora de 14 in de longitud y 1/4 in de diámetro, cuenta con impulsor de 4 hélices tipo propela marina e 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 (longitud) y 1/2 in de diámetro.
1	Aislante térmico para alta temperatura de fibra de vidrio con 1/2 in de espesor, recubierto con papel aluminio foil.
1	Baño de recirculación programable JULABO F-34, con rango de temperatura de -34 at 200 °C, con bomba de recirculación de 15 L/min, volumen del baño de 14 a 20 L, 120 VCA/60 Hz.

Para medir la concentración (densidad en g/cm^3) fue utilizado el densímetro digital DMA-4500 de alta precisión que se muestra en la Figura 2.2, el cual basa su medición en el método de oscilación armónica de tubo en U (Stabinger *et al.*, 1967), su rango de medición va de 0 a 3 g/cm^3 , alimentación de muestra en la celda de 1 ml de solución, error de medición en la temperatura 0.1 °C y $1 \cdot 10^{-5} \text{ g}/\text{cm}^3$ en densidad, con tiempo de medición por muestreo usualmente de 5 minutos.



Figura 2.2 Densímetro digital DMA-4500

Este equipo también cuenta con conectividad con PC a través del puerto RS-232, o con adaptador RS-232 – USB 2.0. Es importante remarcar que también se permite la medición de los grados Brix de la solución, pero únicamente son expresados en 20 °C y no se hace la corrección de temperatura, por lo que únicamente se determinó la densidad.

2.4.2 Sistema de adquisición de imágenes

Para el análisis del primer núcleo visible y de los cristales se utilizó un sistema de adquisición de imágenes el cual consiste en la captura de micrografías tomadas con una cámara digital de 5 Mp de tipo CMOS acoplada a un microscopio de 4 objetivos que se presenta en la Figura 2.3 y mediante el uso del software AxioVision Rel. 4.8.2 de Carl Zeiss Vision. Cabe destacar que el objetivo utilizado fue el Plan - ACHROMAT10x/0,25 debido a que permite obtener imágenes de muestras con o sin recubrimiento. Las características de los dispositivos electrónicos usados se presentan en la Tabla 2.2.



Figura 2.3 Microscopio electrónico de 4 objetivos

Tabla 2.2 Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de imágenes

Cant.	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	Microscopio profesional: Carl Zeiss, Modelo 37081, Primo Star iLED con 4 objetivos
1	Cámara digital de microscopio AxioCamERC5s, sensor MicronMT9P031, 5 Mp tipo CMOS, conectividad USB y HDMI

La metodología para la adquisición de las micrografías es la siguiente:

1. Se toma una muestra de solución empleando una manguera reforzada y se deposita sobre un porta objetos. Dependiendo de la DTC esperada se emplea el objetivo de 4x o 10x.
2. Se toman 10 imágenes de cristales de diferentes partes de la muestra.
3. Proceder a realizar una medición manual de las áreas con ayuda del software Vision Assistant 2016 de *National Instruments*.
4. Realizar la conversión de pixeles a micras empleando un factor de conversión calculado mediante cámara de Neubauer mejorada.
5. Emplear la técnica reportada por Córdova (2004) para el cálculo de la DTC a partir de diámetros de partículas.

2.4.3 Conversión de curva de solubilidad

Velázquez *et al.* (2010) reportan una ecuación que describe la curva de solubilidad en función de la temperatura para azúcar refinada en términos de densidad. Sin embargo, para la preparación de dichas soluciones, es necesario conocer la concentración en °Brix (gr de azúcar en 100 ml de solución), por lo que se realizó una conversión de la ecuación de densidad a °Brix. A continuación, se presenta dicho algoritmo:

1. Se tomaron datos en °Brix y gravedad específica (ge) de la tabla de conversión de sacarosa reportados por el U.S.D.A (1981), los cuales se ajustaron a un polinomio de segundo orden empleando MATLAB 2017b. El modelo obtenido (sección 2.5) está en función de la gravedad específica (ge), la cual resulta de dividir la densidad de la solución entre la densidad del agua. En este estudio en particular, la gravedad específica se calculó con la ecuación de la curva de solubilidad (Velázquez *et al.*, 2010) y una ecuación que predice el cambio de densidad del agua (Damour *et al.*, 2011), ambas en función de la temperatura, obteniéndose la Ec. (2.1).

$$ge = \frac{\rho_{sustancia}}{\rho_{agua}} = \frac{1.28522 + (0.00146)(T) - (5.7875 \times 10^{-6})(T^2)}{1016.7 - (0.57)(T)} \quad (2.1)$$

2. Los datos calculados con la Ec. (2.1) se sustituyeron en el modelo polinomial obtenido en el punto 1 generando de esta manera los datos de solubilidad en términos de °Brix, los cuales se ajustaron nuevamente a un polinomio de segundo grado, produciendo una ecuación en términos

de temperatura que calcula la curva de solubilidad de la solución de azúcar refinada en °Brix. Cabe aclarar que dicha ecuación es funcional dentro del rango de 40 a 70°C.

2.4.3.1 Aplicación para preparación de soluciones saturadas SolSat 1.0

Se realizó un programa en MATLAB 2017b mediante el asistente *GUIDE*, el cual permite la programación de una interfaz gráfica, con el fin de realizar el cálculo de las cantidades de azúcar y agua, además de las propiedades de la solución de azúcar refinada en estado de saturación. Primeramente, se accedió al editor de interfaz gráfica mediante el comando *GUIDE*, después se diseñó toda la interfaz, es decir, se colocaron botones, cuadros para introducir texto y etiquetas, de igual forma se editaron los colores y emplazamiento de los mismos, como se muestra en la Figura 2.4.

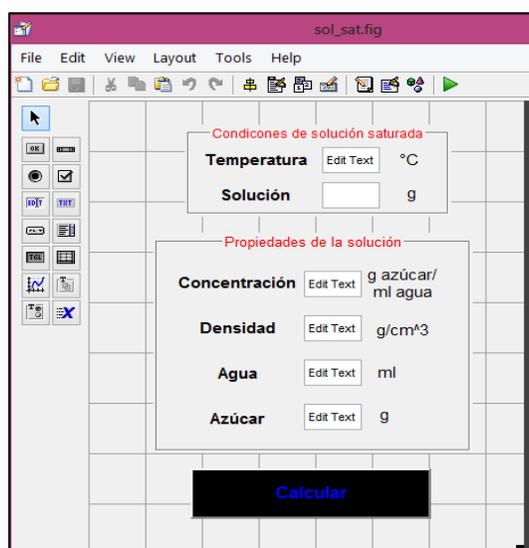


Figura 2.4 Editor de interfaz gráfica (*GUIDE*)

Posteriormente, se generó el código de la interfaz y se le anexó la programación para la entrada y salida de datos, así como las ecuaciones para la obtención de las cantidades y propiedades ya mencionadas, en donde se incluyó la ecuación corregida de la curva de solubilidad en °Brix en la Sección 2.4.3.

2.4.4 Obtención de las zonas de concentración

Para el cálculo de las zonas de concentración, el diseño de experimentos por parcelas subdivididas fue seleccionado debido a que permite evaluar todos los niveles de la velocidad de agitación de forma secuencial y únicamente los niveles de la temperatura en forma aleatoria. Por lo que se deben realizar pocas cargas y descargas de la solución saturada en el cristizador, reduciendo el tiempo experimental y el consumo de materias primas (azúcar refinada comercial y agua tridestilada).

En la Tabla 2.3 se presenta el diseño de experimentos por parcelas subdivididas empleado para la identificación de las zonas de concentración, las variables de respuesta fueron (y_{ij}) la densidad y la distribución del tamaño de cristal (DTC) y se consideraron 2 factores, la temperatura (τ_i) con cuatro niveles (40,50, 60 y 70 °C), y la velocidad de agitación (β_j) con 3 niveles (150, 250 y 350 rpm), donde la temperatura fue el factor aleatorizado, los experimentos se realizaron por duplicado con lo que se tuvo un total de 24 experimentos.

Tabla 2.3 Diseño de experimentos para la identificación de zonas de concentración

		Temperatura (°C)							
		Replica 1				Replica 2			
		40	50	60	70	40	50	60	70
Velocidad de Agitación (rpm)	150	y_{11}	y_{12}	y_{13}	y_{14}	y_{11}	y_{12}	y_{13}	y_{14}
	250	y_{21}	y_{22}	y_{32}	y_{24}	y_{21}	y_{22}	y_{32}	y_{24}
	350	y_{31}	y_{32}	y_{33}	y_{34}	y_{31}	y_{32}	y_{33}	y_{34}

Prueba de hipótesis:

- Efecto del tratamiento del factor (τ_i) (temperatura):

Hipótesis nula: El efecto de la temperatura es igual sobre la amplitud de las zonas de concentración.

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_4 = 0 \tag{2.2}$$

Hipótesis alterna: El efecto de la temperatura es diferente sobre la amplitud de las zonas de concentración.

$$H_1: \tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3 \neq \tau_4 \neq 0 \tag{2.3}$$

- Efecto del tratamiento del factor β_j (velocidad de agitación):

Hipótesis nula: La velocidad de agitación no modifica la amplitud de las zonas de concentración.

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0 \tag{2.4}$$

Hipótesis alterna: La velocidad de agitación modifica la amplitud de las zonas de concentración.

$$H_1: \beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3 \neq 0 \tag{2.5}$$

➤ Efecto de la interacción $(\tau\beta)_{ij}$:

Hipótesis nula: La interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación no modifica la amplitud de las zonas de concentración.

$$H_0: (\tau\beta)_{ij} = 0 \quad \text{para todas las } i, j \quad (2.6)$$

Hipótesis alterna: La interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación modifica la amplitud de las zonas de concentración.

$$H_1: \text{al menos una } (\tau\beta)_{ij} \neq 0 \quad (2.7)$$

2.4.4.1 Desarrollo de corridas experimentales

La metodología que se siguió para el desarrollo de las corridas experimentales se obtuvo de lo reportado por Akrap *et al.*, (2010) y Velázquez *et al.*, (2010), la cual se describe a continuación. Primeramente, para cada temperatura de saturación el cristizador fue cargado con una solución saturada de miel ideal (azúcar refinada comercial y agua tridestilada), realizando con dicha carga las corridas experimentales para las tres velocidades de agitación. El peso de cada solución establecido fue de 4500 g, con el fin de que el volumen no fuera una variable de importancia a considerar y poder manejar el sistema como una solución a volumen constante.

En la Tabla 2.4, se presentan las condiciones de preparación de las soluciones saturadas a su respectiva temperatura. El cálculo de la preparación de las soluciones se basó en la ecuación de °Brix de saturación e implementada en el software SolSat 1.0. Cabe aclarar que el tipo de cristizador utilizado fue un cristizador de vidrio (por lotes) a presión atmosférica (1 atm) con chaqueta de calentamiento-enfriamiento (ver Sección 2.4.1).

Tabla 2.4 Preparación de las soluciones a cada temperatura de saturación para la obtención de las zonas de concentración

Temperatura de saturación (°C)	Solución saturada (g _{azúcar} / ml _{agua})	Azúcar(g)	Agua(ml)
70	4500	3440.83	1059.17
60	4500	3334.97	1165.03
50	4500	3220.32	1279.68
40	4500	3096.91	1403.09

La disolución se llevó a cabo 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, 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 lineal hasta que la solución alcanzara su respectiva temperatura de saturación.

En el momento en que la solución dentro del cristalizador se disolvió completamente y llegó a la temperatura de saturación, con una densidad igual o ligeramente menor a la de saturación, dió inicio la corrida experimental en donde la solución fue enfriada lentamente en intervalos de 1 °C y en cada estado estacionario de temperatura se tomó una muestra de la solución con ayuda de una manguera reforzada para medir la densidad y realizar la captura de las imágenes. Los muestreos finalizaron cuando la densidad alcanzó un estado estacionario. Para lograr enfriar la solución se utilizó un baño de recirculación marca JULABO, que fue controlado desde la computadora central del proceso a través de un puerto de comunicación RS-232.

Para la medición de la densidad se tomaron 5 ml de solución (fase continua + cristales) la cual se filtró con papel azucarero estándar con porosidad de 19 μm y se introdujo 2 ml en el densímetro digital DMA-4500 Anton Paar (ver Sección 2.4.1). El empleo de un densímetro digital para la realización de las mediciones de concentración de mieles (miel ideal, licor concentrado o meladura) por el método de densidad es un gran avance, debido a que los resultados experimentales obtenidos tienen mayor precisión y confiabilidad comparados con los obtenidos en la mayoría de los procesos industriales, en los cuales no se cuenta con instrumentos digitales para llevar a cabo mediciones precisas. Para la obtención de las micrografías se tomaron 3 ml de solución sin filtrar y se adquirieron imágenes de los núcleos y/o cristales existentes con un microscopio Zeiss Primo Star, una cámara digital de 5 MP de tipo CMOS y el software AxioVision Rel. 4.8.2 de Carl Zeiss Vision (ver sección 2.4.2).

Para el cálculo de los límites de las zonas de concentración se analizaron las micrografías para la identificación del primer núcleo visible, proporcionando la temperatura y densidad en donde se ubica el límite de la zona de crecimiento o metaestable 1. Posteriormente, de las mismas micrografías se cuantificó la aparición de aglomerados y la dispersión de la DTC (Ver Figura 2.5) mediante la técnica de medición de cristales (Córdoba, 2004; Bolaños *et al.*, 2008) donde la conversión de las áreas de cristales en píxeles a micras se realizó mediante una calibración a través del conteo directo usando una cámara o celda de Neubauer. El cálculo del factor de conversión se presenta en la sección 3.4.3.1 Factor de conversión, así como la validación del sistema contra equipo especializado MasterSizer 2000 de *Malvern Instruments*. Con esto se obtuvieron los diámetros promedios relativos de los cristales en % número, % longitud, % área y % volumen, a una temperatura y densidad específica, lo que indicó el

límite de la zona de nucleación o metaestable 2. Finalmente, se realizó un análisis estadístico de los datos experimentales usando NCSS 2007 con el fin de cuantificar el efecto de la temperatura, velocidad de agitación y su interacción sobre la amplitud de las zonas de concentración.

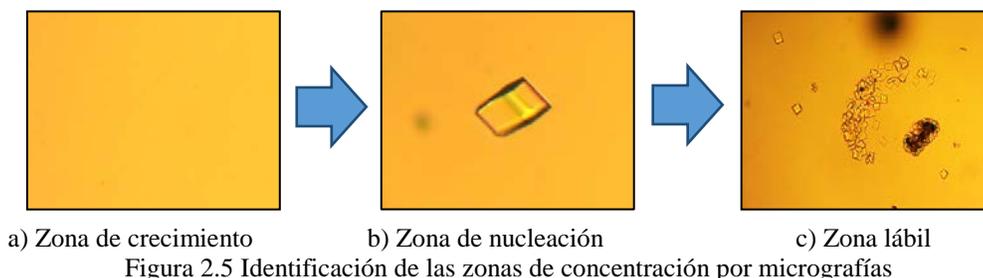


Figura 2.5 Identificación de las zonas de concentración por micrografías

2.4.4.2 Ajuste de modelos polinomiales

Los modelos polinomiales para las zonas de concentración determinadas experimentalmente se obtuvieron empleando el asistente de ajuste de curvas de MATLAB R2017b (ver Figura 2.4). El modelo de polinomios que ajusta de mejor forma a los datos experimentales se determinó mediante la selección de la R^2 más cercana a la unidad y fue de tipo:

$$y = a + b \cdot T + d \cdot T^2 \tag{2.6}$$

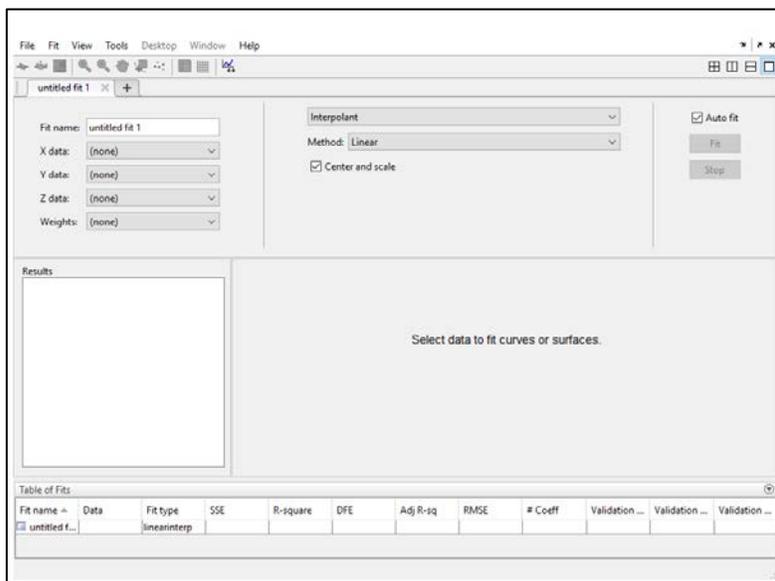


Figura 2.6 Asistente de MATLAB 2017b para ajuste de curvas

De igual forma se desarrolló el diagrama concentración vs temperatura–velocidad de agitación con el fin de poder evaluar y graficar los modelos obtenidos y observar la variabilidad en la amplitud de las zonas de concentración, como también realizar la comparación contra otros autores.

2.4.5 Implementación de zonas de concentración en LabVIEW

Se programaron instrumentos virtuales en LabVIEW 2016 de National Instruments, Inc., para la implementación de los modelos polinomiales obtenidos al panel de control del cristalizador (ver Figura 2.1), haciendo uso del módulo *Formula Node* y *Mathscript*, con el objetivo de tener un monitoreo gráfico del estado de la cristalización en tiempo real, es decir, conocer si el proceso se encuentra dentro de la zona metaestable durante una corrida experimental. Se acoplaron las variables de temperatura del interior del cristalizador que se adquieren mediante un termopar tipo J para poder evaluar las zonas de concentración ante cada cambio de temperatura.

El módulo de *Formula Node* (ver Figura 2.7) permite la programación de fórmulas simples, e inclusive de código programado en lenguaje C o C++. Lo que brinda portabilidad de código entre distintos softwares. Este módulo fue seleccionado y programado para cuando las zonas de concentración serán evaluadas en tiempo real generando el diagrama concentración vs temperatura, ya que los tiempos de solución son menores a 1 s.

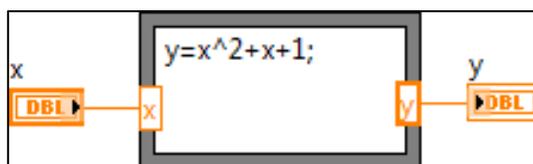


Figura 2.7 Módulo *Formula Node*

LabVIEW 2016 de National Instruments, Inc., también cuenta con el módulo *Mathscript* (ver Figura 2.8), el cual es más avanzado en comparación con *Formula Node*, ya que permite la vinculación de LabVIEW directamente con código escrito en MATLAB. Debido a que los modelos polinomiales calculados en la Sección 2.4.4.2 se obtuvieron con MATLAB, este código brinda la posibilidad de usar funciones matemáticas avanzadas para el posterior procesamiento de las curvas de sobresaturación sin la necesidad o tarea de realizar una adaptación de código. Un inconveniente del uso de *Mathscripts* es que su tiempo de solución es considerablemente mayor al de *Formula Node*, por lo que este módulo sólo es empleado cuando no se requieren cálculos en tiempo real, por ejemplo, determinar los límites de las zonas de concentración en función de temperatura y velocidad de agitación conocidas previo del inicio de la corrida experimental.

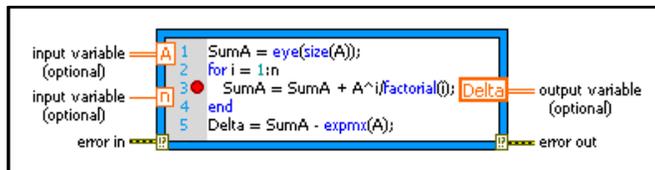


Figura 2.8 Módulo *Mathscript*

Con lo anterior, el panel de control contará con la información necesaria para determinar si el proceso se encuentra dentro de la zona de concentración deseada y usar dicha información para retroalimentar diversos sistemas de control.

2.5 Resultados

2.5.1 Conversión de curva de solubilidad

El modelo resultante del ajuste por polinomios de 2° orden para convertir gravedad específica (ge) a $^{\circ}$ Brix se muestra a continuación en la Ec. (2.7). Cabe resaltar que dicho modelo es funcional dentro de un rango de 60 a 80 $^{\circ}$ Brix.

$$Brix = -284.5 + (365.9)(ge) - (76.52)(ge^2) \tag{2.7}$$

Los resultados entregados por el asistente de ajuste de curvas de MATLAB 2017a se muestran en la Figura 2.9. Como es posible observar, la suma de los cuadrados de los errores (SSE) es igual a 0.04797, por lo que se considera que es un ajuste adecuado, además, el valor de R^2 es 1, por lo que el modelo elegido de segundo orden es el que mejor predice el comportamiento de los datos.

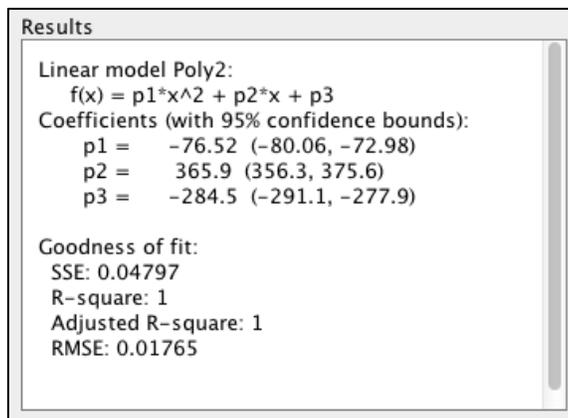


Figura 2.9 Ajuste de $ge - ^{\circ}$ Brix

Posteriormente, los resultados obtenidos para la conversión de la ecuación de densidad reportada por Velázquez *et al.* (2010) se muestran a continuación en la Ec. (2.8).

$$Brix = 55.9 + (0.362)(T) - (0.0009749)(T^2) \quad (2.8)$$

Dicha ecuación representa la curva de solubilidad expresada en °Brix. Cabe recalcar que se encuentra ajustada para un rango de 40 a 70 °C de temperatura. De igual forma ésta ecuación permite calcular las condiciones de preparación de soluciones saturadas (g de agua y g de azúcar), así como la concentración de las mismas en °Brix correctamente. La Figura 2.10 muestra los resultados obtenidos por MATLAB 2017b en donde se observa nuevamente que el ajuste es adecuado y el modelo de segundo orden obtenido puede emplearse.

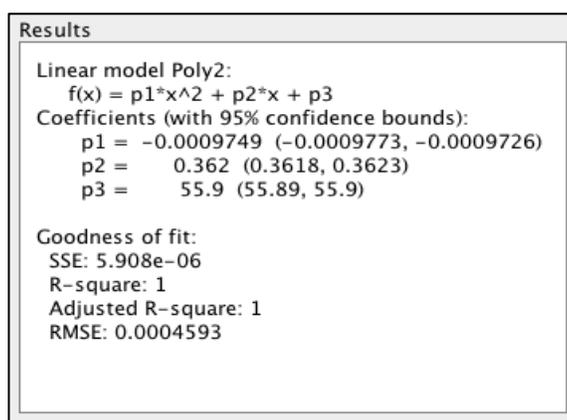


Figura 2.10 Ajuste de densidad – °Brix para la curva de solubilidad

2.5.2 Programa de preparación de soluciones

El programa desarrollado en MATLAB 2017b, mediante la herramienta *GUIDE* permite calcular la cantidad de azúcar y agua en gramos necesaria para la preparación de soluciones de miel ideal en estado de saturación, además de tres de sus propiedades: densidad, concentración y °Brix. Es importante mencionar que la aplicación requiere como datos de entrada sólo la temperatura y la cantidad de solución deseada para poder realizar su función.

En general es una herramienta con grandes beneficios ya que obtiene los resultados rápida y eficientemente, teniendo la ventaja de ser una aplicación de fácil manejo, instalación y distribución tanto

para estudiantes e investigadores. Al programa se le asignó el nombre de SolSat 1.0 y la interfaz gráfica se presenta en la Figura 2.11.

The screenshot shows the SolSat 1.0 application interface with three main sections:

- Condiciones de solución saturada** (Saturated solution conditions):
 - Temperatura: °C
 - Solución: g
- Cantidades requeridas** (Required quantities):
 - Agua: ml
 - Azúcar: g
- Propiedades de la solución** (Solution properties):
 - Concentración: g azúcar/ml agua
 - Densidad: g/cm³
 - °Brix:

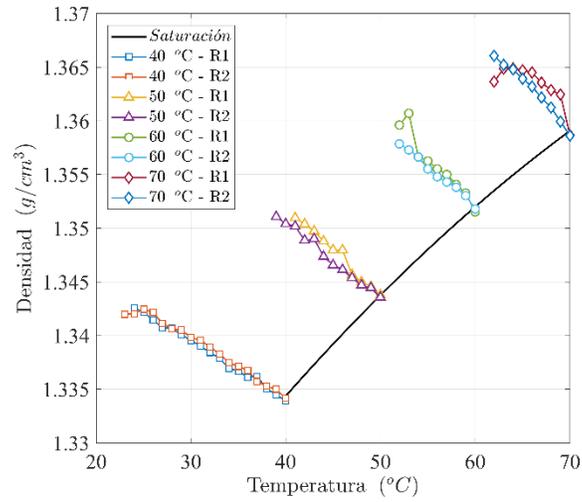
At the bottom center is a **Calcular** (Calculate) button.

Figura 2.11 Aplicación SolSat 1.0

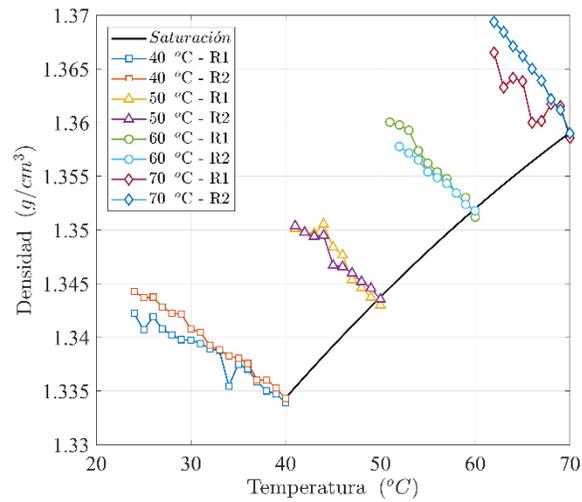
2.5.3 Zonas de concentración

2.5.3.1 Análisis de la concentración (en densidad) en función de temperaturas de enfriamiento y velocidades de agitación

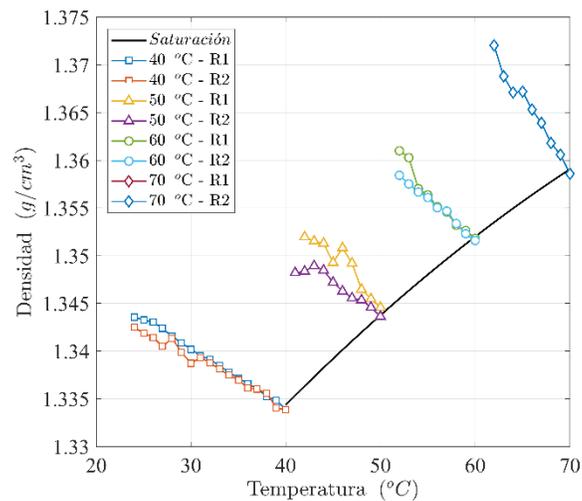
La Figura 2.12 presentan todos los datos de densidad obtenidos de las corridas experimentales por cada temperatura de saturación (40, 50, 60 y 70 °C) y velocidad de agitación (150, 250 y 350 rpm). La prueba consistió en aplicar gradientes de enfriamiento de 1 °C hasta alcanzar un estado estacionario, se realizaron en promedio 10 determinaciones de concentración por cada prueba, de acuerdo a lo descrito en la Sección 2.4.4. Es posible apreciar que el comportamiento de la densidad es uniforme para todas las temperaturas de saturación. Se tuvo especial cuidado en evitar la presencia de cristales formados, o remanentes de la etapa de disolución en las soluciones saturadas antes de iniciar la corrida experimental. También, se buscó iniciar la corrida cuando la densidad estuviera lo más cercano posible de la curva de solubilidad, por tal fin también se agregó la curva de solubilidad corregida por Velázquez (2010).



a)



b)



c)

Figura 2.12 Datos experimentales de densidad para: a) 150 rpm, b) 250 rpm y c) 350 rpm

En las Figuras anteriores se observa que las densidades para cada temperatura de saturación y velocidad de agitación tienden a aumentar conforme la temperatura disminuye, lo que confirma que mediante la disminución de la temperatura se incrementa la densidad, provocando que el sistema encuentre el equilibrio mediante la generación de cristalización. A pesar de ello igualmente se observan ciertos puntos donde la densidad disminuye, esto puede deberse a que conforme se va concentrando la solución y disminuyendo la temperatura, se van formando y creciendo núcleos teniendo un efecto contrario, es decir, disminuye la densidad por la presencia de transferencia de masa hacia las caras de los núcleos formados.

Los rangos de temperatura de enfriamiento y concentración para cada solución saturada se presentan en la Tabla 2.5. En el Anexo A1 se presenta el conjunto de los resultados obtenidos.

Tabla 2.5 Rangos de temperatura de enfriamiento y concentración experimentales

		Solución saturada 40 °C		Solución saturada 50 °C		Solución saturada 60 °C		Solución saturada 70 °C	
		Temp. (°C)	Dens. (g/cm ³)						
Agitación (rpm)	150	40 - 23	1.33402	50 - 39	1.34366	60 - 52	1.35165	70 - 62	1.35864
			-		-		-		
	250	40 - 24	1.34197	50 - 41	1.35106	60 - 51	1.35873	70 - 62	1.36485
			1.33409		1.34327		1.35150		1.35879
	350	40 - 24	-	50 - 41	-	60 - 52	-	70 - 62	-
			1.34327		1.35025		1.36004		1.36795
			1.33386		1.34410		1.35170		1.35858
			-		-		-		-
			1.34303		1.34821		1.35971		1.37204

En promedio, para la solución saturada a 40 °C se obtuvo un rango de temperatura de enfriamiento de 40 a 23 °C y densidad de 1.33399 a 1.34275 g/cm³, para 50 °C un rango de temperatura de enfriamiento de 50 a 39 °C y densidad de 1.34367 a 1.34984 g/cm³, para 60 °C un rango de temperatura de enfriamiento de 60 a 51 °C y densidad de 1.35161 a 1.35949 g/cm³ y para 70 °C un rango de temperatura de enfriamiento de 70 a 62 °C y densidad de 1.35867 a 1.36828 g/cm³. Estos rangos de concentración y temperatura son primordiales para la determinación de los límites de concentración (puntos críticos) de las zonas metaestable y lábil, complementando la determinación de la última con las mediciones y análisis de la DTC.

2.5.3.2 Análisis de la DTC y secuencias micrográficas

Las Figuras 2.13 – 2.15 presentan la DTC en % volumen para cada solución saturada (40, 50, 60 y 70 °C) y velocidad de agitación (150, 250 y 350 rpm), respectivamente. Se muestran sólo los resultados de la réplica 1, los datos experimentales completos se presentan en el Anexo A2.

Estas imágenes y en combinación con el análisis de las micrografías para la aparición de aglomerados, permiten determinar la localización de la línea lábil. En las gráficas de DTC, cuando el % volumen cae bruscamente puede considerarse que la cristalización se ubica en la zona lábil, y por lo tanto permite delimitar la amplitud de la zona metaestable 2 (nucleación).

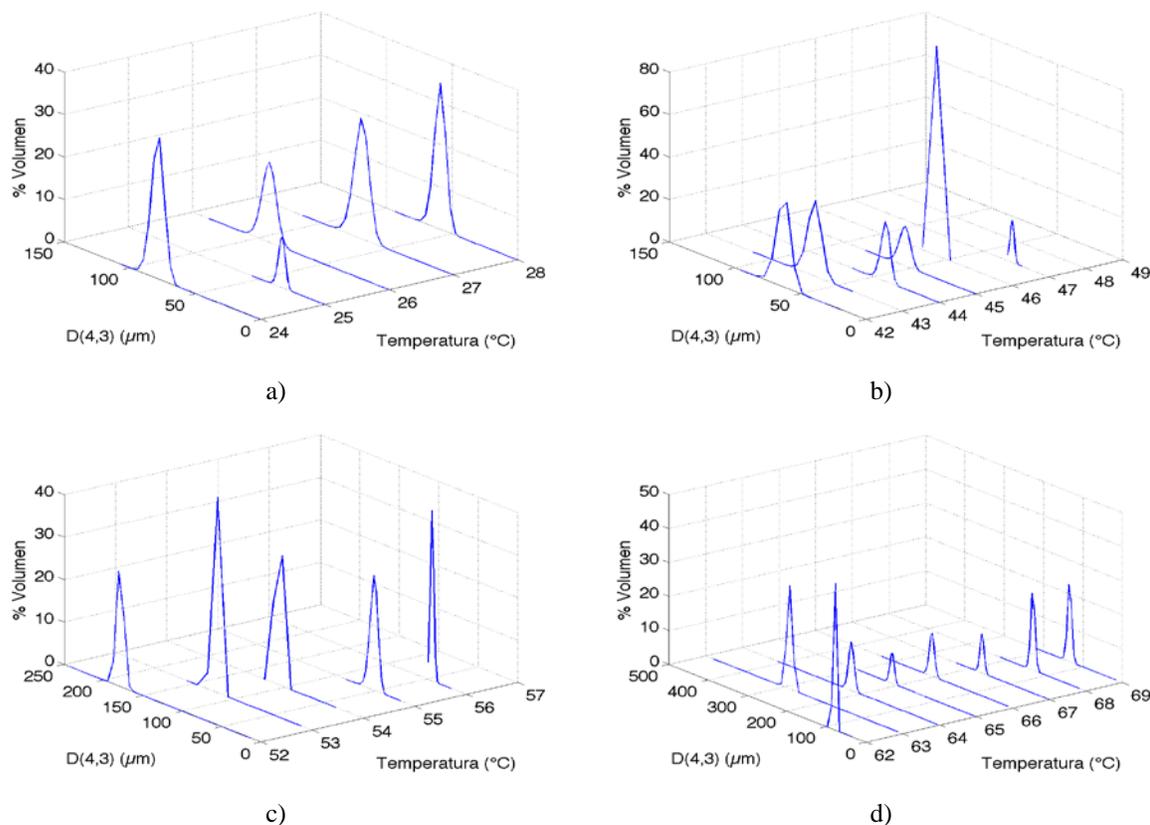


Figura 2.13 DTC en % volumen a 150 rpm para soluciones saturadas con: a) 40 $^{\circ}\text{C}$, b) 50 $^{\circ}\text{C}$, c) 60 $^{\circ}\text{C}$ y d) 70 $^{\circ}\text{C}$

En la Figura 2.13a, la cual representa la corrida experimental iniciando con 40 $^{\circ}\text{C}$ y 150 rpm, se identifica la aparición de núcleos en la temperatura de 26 $^{\circ}\text{C}$ con una $D(4,3) = 31.1061 \mu\text{m}$ y una $S(4,3) = 5.7581$, para finalizar con 24 $^{\circ}\text{C}$ con una $D(4,3) = 33.14$ y $S(4,3) = 7.4673$. Es notorio el cambio en el % volumen entre las temperaturas de 27 $^{\circ}\text{C}$ y 26 $^{\circ}\text{C}$, en donde el % volumen pasa de 28 a 19, este punto de temperatura y su densidad experimental correspondiente representan un punto crítico para la línea lábil. Posteriormente, en la Figura 2.13b, la cual representa la corrida experimental iniciando con 50 $^{\circ}\text{C}$ y 150 rpm, se identifican núcleos en la temperatura de 47 $^{\circ}\text{C}$ con una $D(4,3) = 57.9968 \mu\text{m}$ y una $S(4,3) = 1.5293$, para finalizar con 24 $^{\circ}\text{C}$ con una $D(4,3) = 54.4697 \mu\text{m}$ y $S(4,3) = 18.6679 \mu\text{m}$. Aquí el cambio súbito en el % volumen entre las temperaturas de 46 $^{\circ}\text{C}$ y 45 $^{\circ}\text{C}$, en donde el % volumen pasa de 52 a 18, representa el punto crítico para la línea lábil.

En la Figura 2.14a, la cual representa la corrida experimental iniciando con 40 °C y 250 rpm, se identifica la aparición de núcleos en la temperatura de 26 °C con una $D(4,3) = 32.0897 \mu\text{m}$ y una $S(4,3) = 8.6513$, para finalizar con 24 °C con una $D(4,3) = 100.6491 \mu\text{m}$ y $S(4,3) = 34.9226 \mu\text{m}$. Nuevamente, es simple observar donde existe la caída del % volumen para identificar el punto crítico de la línea lábil.

El análisis de DTC es una herramienta útil para la identificación del estado de los cristales a través de la variación de la temperatura. Sin embargo, y como se puede observar en la Figura 2.14c, en ciertas ocasiones el % volumen aumenta considerablemente cuando la temperatura disminuye. Esto puede atribuirse a la falta de cristales en las micrografías tomadas en dichas temperaturas, lo que hace que la DTC tienda a darle mayor ponderación a los cristales de mayor tamaño, incrementando drásticamente el % volumen, haciendo difícil la identificación del punto crítico.

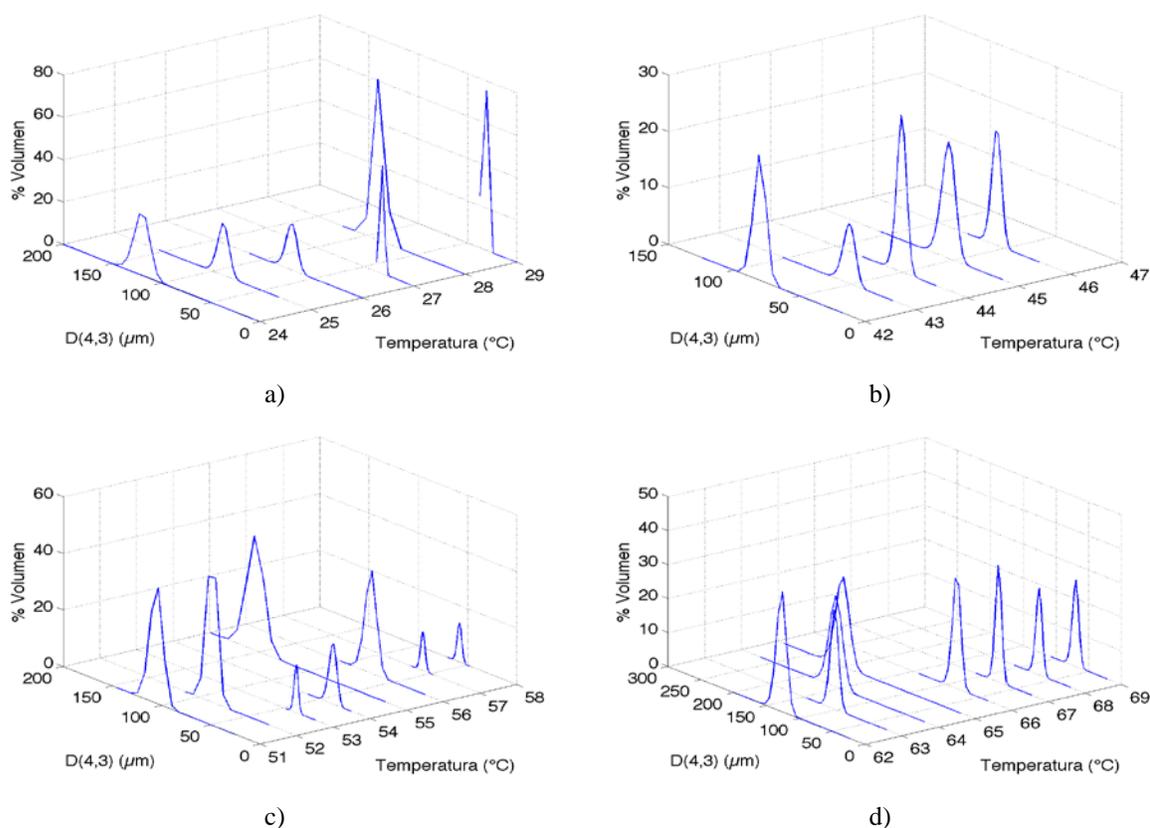


Figura 2.14 DTC en % volumen a 250 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C

Por último, en la Figura 2.15b, la cual representa la corrida experimental iniciando con 50 °C y 350 rpm, se identifica la aparición de núcleos en la temperatura de 47 °C con una $D(4,3) = 48.7765 \mu\text{m}$ y una $S(4,3) = 15.5444$, para finalizar con 44 °C con una $D(4,3) = 43.2112 \mu\text{m}$ y $S(4,3) = 10.3921 \mu\text{m}$. En este

caso, el cambio en % volumen se produjo hasta 44 °C. De igual forma, para la Figura 2.15d el punto crítico se ubica en 67 °C.

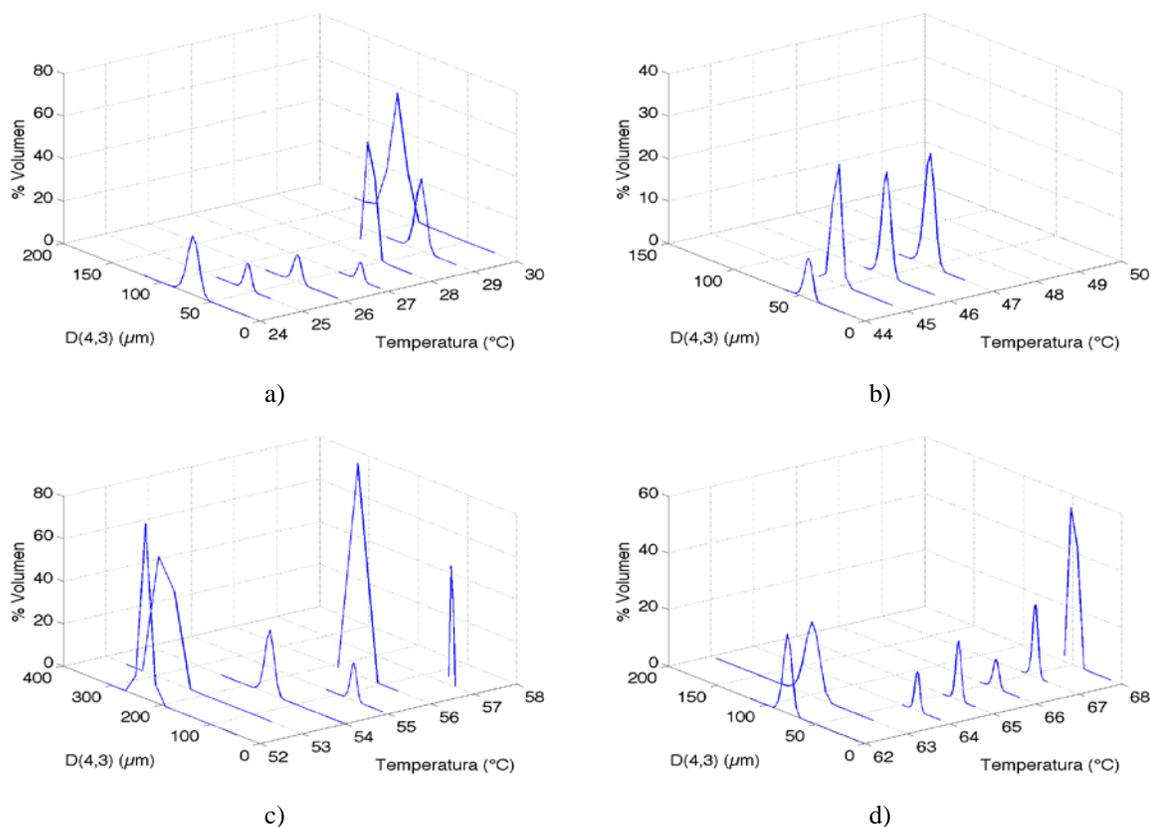


Figura 2.15 DTC en % volumen a 350 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C

Es importante mencionar que durante las corridas experimentales se observó que, para temperaturas mayores a 60 °C, durante la toma de muestra para la captura de micrografías, había nucleación inmediata por contacto de la miel caliente y la superficie fría del portaobjetos. Por tal motivo, se buscó la forma de mantener los portaobjetos a la misma temperatura que la miel, logrando dicho objetivo al mantener los portaobjetos sobre la superficie limpia del baño de recirculación JULABO (Tabla 2.1), evitando cambios bruscos de temperatura y asegurando la correcta identificación de los núcleos.

Cuando el análisis de DTC no arroja resultados definitivos, se requiere de analizar las micrografías tomadas para la identificación de aglomerados, ya que es un fenómeno característico de la zona lábil en la cristalización. Para ejemplificar este fenómeno, en la Figura 2.16 se presenta una secuencia micrográfica de 70 a 62 °C, en donde es posible apreciar la evolución de la aparición de núcleos, crecimiento de los mismos y formación de aglomerados, para posteriormente observar la identificación de cristales de tamaño mayor que han crecido en el seno de la solución saturada.

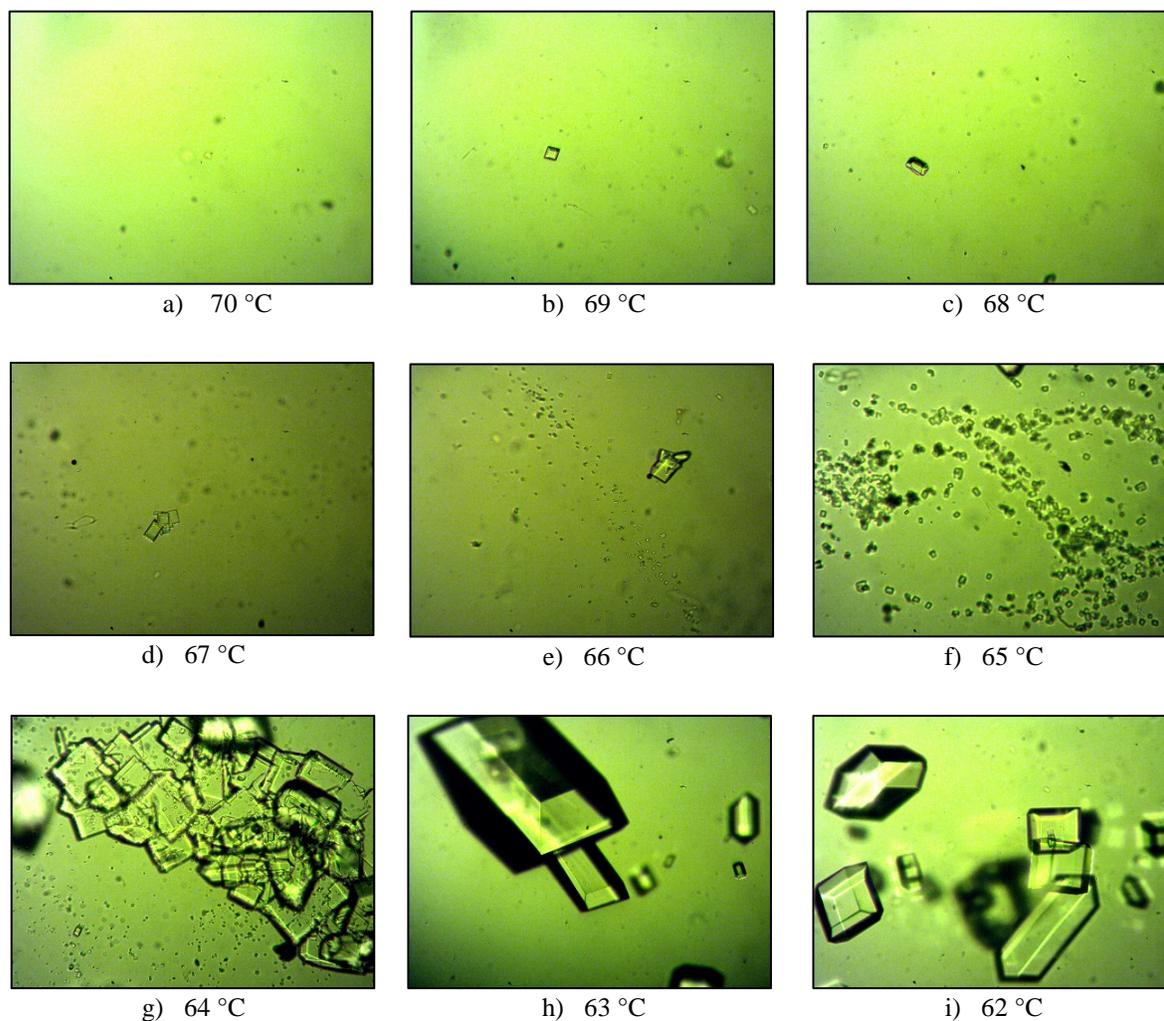


Figura 2.16 Secuencia micrográfica de la formación y crecimiento de cristales para una solución saturada a 70 °C y 150 rpm

2.5.3.3 Límites de las zonas metaestable y lábil

En la Tabla 2.6 se presentan los puntos críticos de concentración – temperatura que fueron empleados para la identificación de línea intermedia y lábil en términos de densidad para cada temperatura de saturación y velocidad de agitación, según el análisis presentado en la Sección 2.5.3.3. Se aplicó una regresión no lineal de segundo orden a los datos experimentales, obteniéndose las Ecs. (2.9) - (2.11) que describen la línea intermedia de la zona metaestable y las Ecs. (2.12) - (2.14) y Ec. (3.8) que describen la línea inicial de la zona lábil.

Tabla 2.6 Identificación de los puntos críticos

		Solución saturada 40 °C		Solución saturada 50 °C		Solución saturada 60 °C		Solución saturada 70 °C		
		Temp. (°C)	Dens. (g/cm ³)							
Línea intermedia	Agitación (rpm)	150	27.5	1.34089	47	1.34551	56.5	1.35491	69	1.36118
		250	30	1.34013	46	1.34711	58	1.35343	68.5	1.36185
		350	31	1.33949	47	1.34738	57.5	1.35427	68	1.3618
Línea lábil	Agitación (rpm)	150	26	1.34178	44.5	1.34765	54.5	1.35607	67.5	1.36251
		250	27.5	1.34202	44	1.35001	56.5	1.35483	66.5	1.36258
		350	29	1.34085	45.5	1.34900	55.5	1.35569	67	1.36390

Línea intermedia a 150 rpm con $R^2 = 0.9652$

$$\rho_{intermedia, 150rpm} = 1.341 - 0.0002087 \cdot T + 7.474E - 06 \cdot T^2 \quad (2.9)$$

Línea intermedia a 250 rpm con $R^2 = 0.9986$

$$\rho_{intermedia, 250rpm} = 1.337 - 9.672E - 05 \cdot T + 6.64E - 06 \cdot T^2 \quad (2.10)$$

Línea intermedia a 350 rpm con $R^2 = 0.9999$

$$\rho_{intermedia, 350rpm} = 1.331 + 0.000119 \cdot T + 4.909E - 06 \cdot T^2 \quad (2.11)$$

Donde $\rho_{intermedia}$ es la densidad en la línea intermedia de la zona metaestable en g/cm³. Para un rango de temperatura de 70 a 40 °C, el intervalo de densidad del modelo a 150 rpm es de 1.36301 a 1.34461 g/cm³, del modelo a 250 rpm es de 1.36277 a 1.34376 g/cm³ y del modelo a 350 rpm es de 1.36338 a 1.34361 g/cm³, respectivamente.

Línea lábil a 150 rpm con $R^2 = 0.9810$

$$\rho_{labil, 150rpm} = 1.336 + 6.835E - 05 \cdot T + 4.802E - 06 \cdot T^2 \quad (2.12)$$

Línea lábil a 250 rpm con $R^2 = 0.9908$

$$\rho_{labil, 250rpm} = 1.335 + 0.0001389 \cdot T + 3.954E - 06 \cdot T^2 \quad (2.13)$$

Línea lábil a 350 rpm con $R^2 = 0.9998$

$$\rho_{labil, 350rpm} = 1.332 + 0.0001492 \cdot T + 4.79E - 06 \cdot T^2 \quad (2.14)$$

Donde $\rho_{l\acute{a}bil}$ es la densidad en la línea inicial de la zona lábil en g/cm^3 . Para un rango de temperatura de 70 a 40 °C el intervalo de densidad del modelo a 150 rpm es de 1.36431 a 1.34642 g/cm^3 , del modelo a 250 rpm es de 1.36410 a 1.34688 g/cm^3 y del modelo a 350 rpm es de 1.36592 a 1.34563 g/cm^3 , respectivamente.

Para los 6 modelos obtenidos se presentan ajustes satisfactorios, siendo todos ellos superiores al 95 %. Esto establece que el modelo polinomio de segundo orden es adecuado para el ajuste de los datos experimentales obtenidos, y que existe buena correlación entre ellos. Con estos modelos ajustados se procedió la construcción del diagrama concentración vs temperatura (ver Figura 2.17), con el fin de observar la variabilidad presente en la amplitud de las zonas de concentración producida por efectos de la velocidad de agitación. Se decidió incluir ambas líneas (intermedia y lábil) para observar el comportamiento general de la sobresaturación.

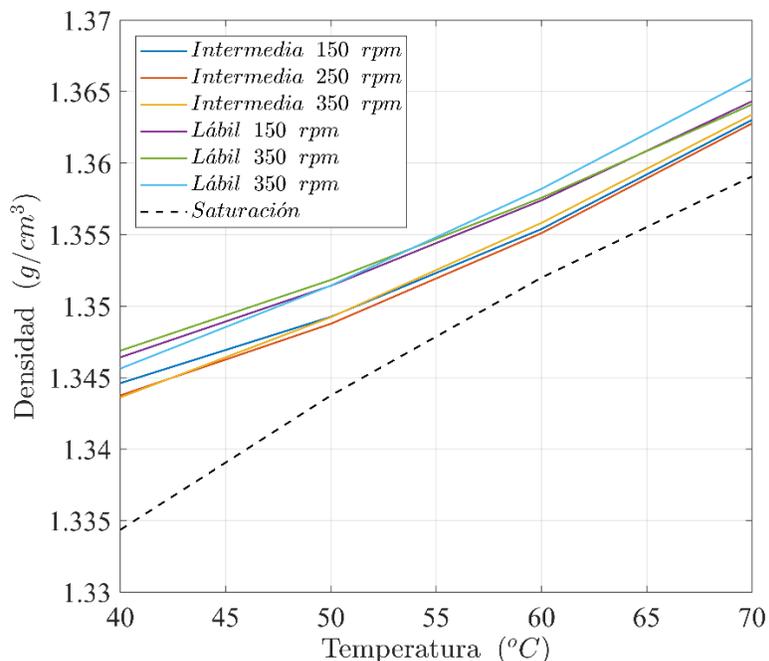


Figura 2.17 Diagrama densidad vs temperatura

Como resultado se obtiene que las líneas intermedia y lábil descritas por los modelos polinomiales se ubican dentro de una región cercana, traslapándose en la mayoría del intervalo de temperatura (45 – 70 °C). Lo que se observa es que no existe un efecto claro y significativo de la velocidad de agitación sobre la amplitud de las zonas de concentración.

Para el caso de la línea intermedia, los 3 modelos tienen la misma tendencia, inician y terminan en valores similares de densidad (1.34399 – 1.36605 g/cm^3) y, sobre todo, no es posible identificar una tendencia

del efecto de la velocidad de agitación. En el caso de la línea lábil, el modelo correspondiente para una velocidad de agitación de 350 rpm presenta una ligera desviación positiva (0.12 %) con respecto a los modelos de 150 y 250 rpm. De igual forma, no se observa una variabilidad significativa.

Lo observado anterior difiere a lo reportado por Akrap *et al.*, (2010) y también Sander *et al.*, (2012) para bórax decahidratado y pentaeritritol, respectivamente, en donde el efecto de la velocidad de agitación fue sumamente significativo. Esto puede atribuirse a que cada soluto empleado en la cristalización tiene diferentes propiedades fisicoquímicas y orgánicas, por lo que responde de forma distinta, como lo mencionan Chianese y Kramer (2012). Otro factor importante que debe ser considerado, es la geometría del cristalizador y el tipo de agitador (Kačunić *et al.*, 2013), en donde Akrap *et al.*, (2010) emplearon un agitador con 4 paletas planas y Sander *et al.*, (2012) un impulsor de flujo axial con 4 paletas inclinadas, mientras que en la presente investigación se usó un agitador con 4 paletas planas en conjunto con uno de tipo propela. Lo anterior debido a que distintos tipos de agitadores generan distintos regímenes dentro de la solución, modificando la viscosidad, aumentando o disminuyendo los choques de cristal – agitador, etc., de acuerdo a lo reportado por Akrap *et al.*, (2012).

Los resultados obtenidos son comparables a los reportados por Velázquez *et al.*, (2010), en donde se identificaron las mismas tendencias para el mismo soluto. Dichos datos muestran una desviación de 0.11 % contra los obtenidos en este trabajo, los cuales presentan datos de temperatura y densidades menores a los reportados en la literatura. Esto puede deberse a que, en Velázquez *et al.*, (2010) se utilizó un objetivo 4X, y un tamaño de imagen de 640 x 480 px, lo que imposibilita la observación de núcleos pequeños. En cambio, en este trabajo se usó un microscopio de mayor resolución de imagen (ver Tabla 2.2) con un objetivo 10X y tamaño de imagen de 1280 x 960 px, lo que permitió analizar detalladamente cada muestra en busca de núcleos, logrando así identificar los que en 4X pueden pasar desapercibidos.

2.5.4 Análisis estadístico del diseño de experimentos

En la Tabla 2.6 se presentó el diseño en subparcelas divididas con los resultados obtenidos para la densidad y temperatura de los puntos críticos para las líneas intermedia y lábil. Las hipótesis planteadas fueron presentadas en la Sección 2.4.4.

A partir de los resultados del ANOVA de ambas líneas (Tablas 2.7 y 2.8) para los datos mostrados en la Tabla 2.5 se observa que no hay un valor de F_0 para los bloques (réplica) ya que este valor es excluido por presentar restricciones de aleatorización (Montgomery, 2013), también se observa que no se tiene un valor de F_0 para las interacciones: AB, AC y ABC, esto es debido a que no hay interacción entre el

bloque y los factores. El bloque extrae la variabilidad del error experimental para hacer más sensible la homogeneidad en el diseño experimental. El factor de temperatura (B) presentó un efecto significativo para la variación en la amplitud de las zonas de concentración. Este resultado es acorde a las pruebas experimentales que se llevaron a cabo en distintas temperaturas, la cual afecta la densidad durante el proceso de cristalización del azúcar de caña.

El factor de velocidad de agitación (C) y la interacción (BC) son no significativos, por lo que es indistinto estadísticamente trabajar en 150, 250 o 350 rpm, debido a que no presenta efectos sobre la línea intermedia. Por lo tanto, la selección de la velocidad de agitación es independiente de las zonas de concentración y debe basarse a partir de su influencia sobre otras variables como lo es la DTC.

Tabla 2.7 Análisis de varianza para la línea intermedia

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F ₀	Nivel de probabilidad	P
A: Bloque	1	3.248704E-06	3.248704E-06			
B: Temperatura	3	1.551387E-03	5.171291E-04	811.16	0.000073*	1.000000
AB	3	1.912546E-06	6.375153E-07			
C: Agitación	2	6.815834E-08	3.407917E-08	0.03	0.970120	0.051462
AC	2	2.212908E-06	1.106454E-06			
BC	6	8.954642E-06	1.49244E-06	1.65	0.279995	0.288189
ABC	6	5.439492E-06	9.065819E-07			
S	0	0				
Total (Ajustado)	23	1.573224E-03				
Total	24					

Tabla 2.8 Análisis de varianza para la línea lábil

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F ₀	Nivel de probabilidad	P
A: Bloque	1	2.012604E-06	2.012604E-06			
B: Temperatura	3	1.541882E-03	5.139606E-04	278.61	0.000363*	1.000000
AB	3	5.534246E-06	1.844749E-06			
C: Agitación	2	1.172708E-06	5.863542E-07	0.10	0.907906	0.054806
AC	2	1.156111E-05	5.780554E-06			
BC	6	1.322386E-05	2.203976E-06	1.73	0.260503	0.302129
ABC	6	7.633592E-06	1.272265E-06			
S	0	0				
Total (Ajustado)	23	1.58302E-03				
Total	24					

En lo que respecta a la línea intermedia, los resultados obtenidos en el ANOVA se pueden corroborar con las gráficas de comparación de medias en la Figura 2.18. Para el caso de la temperatura (factor B),

(Figura 2.18a) se aprecia la alta variación que tiene sobre la densidad, ya que, al incrementarse la temperatura de 40 a 70 °C, la densidad aumenta de 1.34399 a 1.36605 g/cm³. Por lo anterior, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna, para establecer que la temperatura tiene un efecto significativo sobre la amplitud de la zona metaestable de crecimiento.

En contra parte, en la Figura 2.18b se observa, que en el caso de la velocidad de agitación (factor C), al aumentar de 150 a 350 rpm, los valores de la densidad son similares entre sí, resultando una línea horizontal, lo que indica que no hay una variación de la agitación sobre la densidad. Por lo anterior la agitación no tiene un efecto significativo sobre la amplitud de la zona metaestable de crecimiento, aceptando la hipótesis nula.

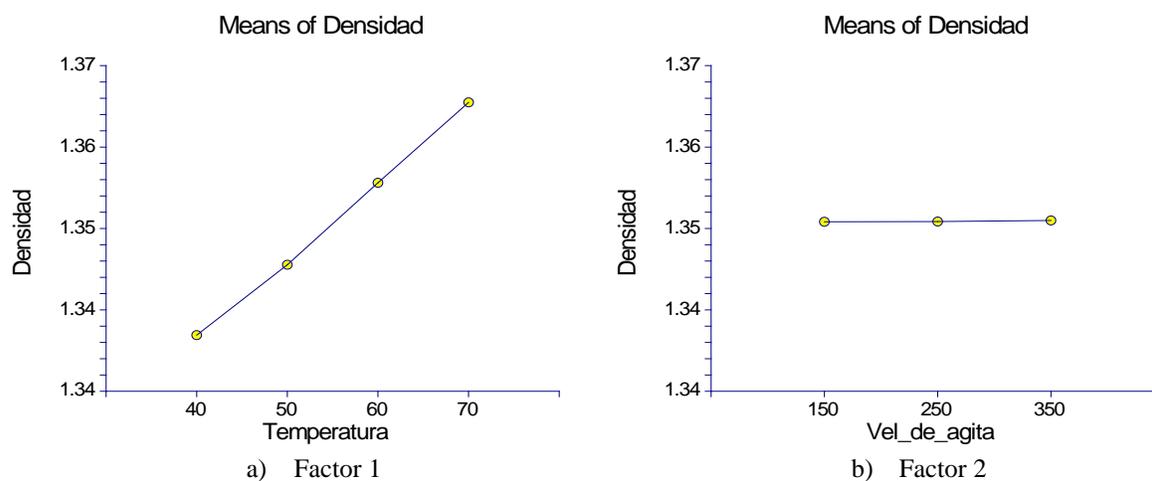


Figura 2.18 Gráfica de medias para línea intermedia

De igual forma, para la línea lábil los resultados obtenidos en el ANOVA se logran confirmar mediante la Figura 2.19, la cual muestra las gráficas de comparación de medias. En la Figura 2.19a se observa que el factor temperatura, tiene una variación considerable sobre la densidad, debido a que, con el aumento de la temperatura de 40 a 70 °C, la densidad también se incrementa de 1.34631 a 1.36477. Lo anterior conlleva a definir que la temperatura tiene un efecto significativo sobre la amplitud de la zona metaestable de nucleación, rechazando la hipótesis nula y aceptando la hipótesis alterna.

Por último, la Figura 2.19b bosqueja la velocidad de agitación (factor C), donde al aumentar de 150 a 350 rpm, los valores de la densidad tienen un comportamiento estático entre sí resultando una línea casi horizontal, permitiendo conocer de esta forma que la densidad no se ve afectada ante cambios en la velocidad de agitación. Por lo anterior se acepta la hipótesis nula.

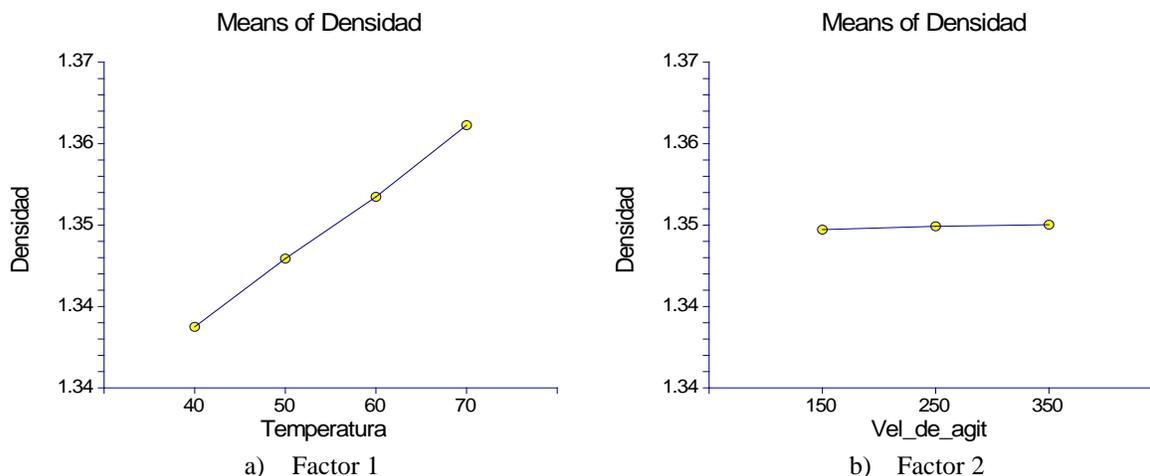


Figura 2.19 Gráfica de medias para línea lábil

2.5.5 Instrumentación virtual

Los modelos polinomiales obtenidos en la Sección 2.5.3.3 (Ecs. 2.9 – 2.14) fueron implementados en la programación el panel de control del cristalizador por lotes a vacío, el cual se encuentra desarrollado en LabVIEW 2016. Dicha implementación se realizó con el fin de evaluar en tiempo real las regiones de concentración, delimitadas por las líneas intermedia y lábil. A diferencia de lo reportado por Velázquez *et al.* (2010), en este trabajo de investigación se desea evaluar las zonas constantemente (en línea) en función de los cambios de temperatura realizados en el sistema, así como de la velocidad de agitación impuesta.

El diagrama de bloques fue modificado para evaluar los modelos en línea, el cual es mostrado en la Figura 2.20. El diagrama cuenta con módulos de *formula node* donde se encuentran contenidos los modelos polinomiales antes calculados (Ecs. 2.9 – 2.14). Se incluye un menú de tipo *ring* que permite seleccionar la velocidad de agitación deseada, lo cual activa automáticamente el trazado de las zonas en el diagrama concentración vs temperatura del panel frontal (pestaña de concentración). Cuenta con una configuración de modo automático, en donde a partir de datos de velocidad de agitación suministrados por un tacómetro digital a la computadora central del proceso, el programa selecciona el modelo polinomial más adecuado para la línea intermedia y lábil. Para la adquisición de la densidad se emplearon módulos VISA incluidos en el paquete de controladores de *National Instruments*, dichos módulos permiten la comunicación a través del puerto paralelo RS-232 empleado por el densímetro digital DMA-4500 Anton Paar.

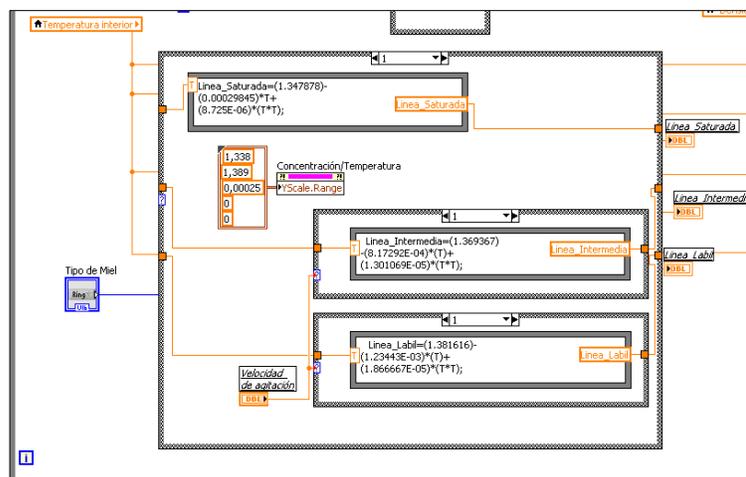


Figura 2.20 Diagrama de bloques de la instrumentación virtual

La Figura 2.21 representa el trazado de las 3 líneas de concentración en un intervalo de 30 a 56 °C. Las líneas se encuentran graficadas en ese intervalo, y únicamente cuando se presente algún cambio de operación, temperatura o velocidad de agitación, las líneas serán actualizadas por el modelo más adecuado acorde a las nuevas condiciones de operación.

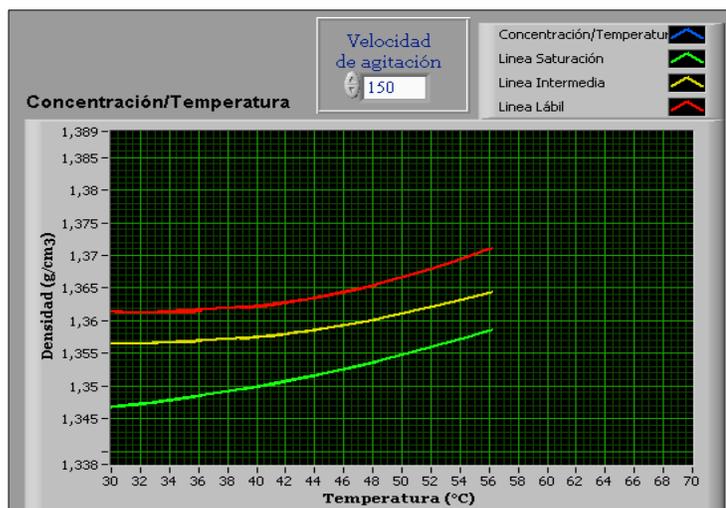


Figura 2.21 Panel frontal desarrollado en LabVIEW 2016

2.5.6 Diseño, fabricación y puesta en marcha de un cristizador de acero inoxidable

Posterior a la obtención de las zonas de concentración, se procedió al diseño, construcción e instalación de un cristizador de acero inoxidable, con el fin de hacerlo más robusto y factible a grandes jornadas de trabajo. El cristizador en acero inoxidable cuenta con las mismas capacidades y dimensiones (ver Figura 2.22) del cristizador de vidrio descrito anteriormente.

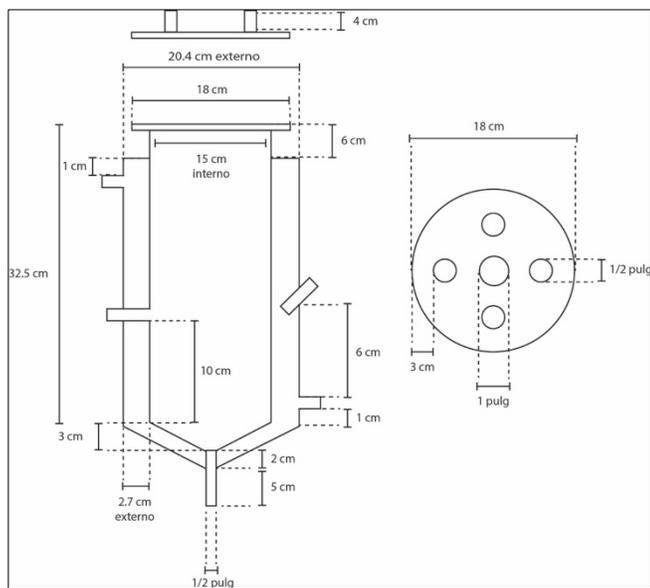


Figura 2.22 Diseño del cristizador en acero inoxidable

El equipo fue aislado con una capa de fibra de vidrio y recubierto con un material de protección plastificado, posteriormente fue montado en una base metálica y acoplado al baño termostático JULABO F34 mediante la conexión de mangueras reforzadas en la entrada y salida de agua. Además, se instaló el agitador regulando la altura para evitar choques con las paredes internas del cristizador. El equipo completamente instalado se presenta en la Figura 3.20.



Figura 2.23 Cristizador de acero inoxidable

2.6 Conclusiones

De los resultados obtenidos en el análisis del diseño de experimentos se concluye que la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo sobre la amplitud de las zonas de concentración. Lo anterior se confirma con las densidades de los puntos críticos que delimitan las zonas, ya que no varían significativamente para las diferentes velocidades de agitación estudiadas, únicamente siendo afectadas por cambios en la temperatura.

Los ajustes polinomiales de los datos experimentales para la línea intermedia y lábil tuvieron coeficientes de correlación cercanos a la unidad, por lo que se considera que los modelos obtenidos se acoplan adecuadamente a la realidad. Cabe destacar que el uso de los modelos polinomiales de segundo orden en la realidad es indistinto, al no tener influencia la velocidad de agitación sobre las zonas de concentración.

El programa desarrollado como auxiliar para la preparación de soluciones saturadas de miel ideal (azúcar refinada) es completamente funcional, fácil de utilizar, con agradable interfaz gráfica y amable con el usuario. Tiene la ventaja de brindar rápidamente las propiedades de saturación, así como las cantidades requeridas de preparación de forma precisa. Es portable y de fácil distribución al no requerir características especiales para poder ejecutarse.

Con el montaje y puesta en marcha del cristizador de acero inoxidable es posible realizar experimentos de forma más fácil y segura, además cabe resaltar la simplicidad que tiene el manejo de equipos de tal resistencia.

2.7 Productividad científica

- **EFFECTS OF AGITATION RATE ON THE METASTABLE ZONE WIDTH IN SUGAR CANE BATCH CRYSTALLIZATION.** (2015). K. B. Sánchez-Sánchez, E. Bolaños-Reynoso, L. S. Galicia-Contreras, J. Li, P. A. Quintana- Hernández. *Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ*. Cancún, México, 2015.

CAPÍTULO 3

3. Medición de DTC a partir de secuencias micrográficas y segmentación de líneas divisorias

3.1 Resumen

En este capítulo se presenta el desarrollo de un algoritmo de medición de distribución de tamaño de cristal (DTC) a partir de secuencias micrográficas (imágenes adquiridas a través de un microscopio), empleando técnicas de procesamiento digital para el reconocimiento de bordes y segmentación de partículas. El algoritmo de Canny (1996) fue empleado para la detección de bordes debido a su rendimiento eficiente y velocidad de cálculo. El algoritmo de segmentación de líneas divisorias “*watershed*” fue implementado para la segmentación de partículas individuales a través de marcadores, el cual está basado en el reconocimiento de relieves a partir de una imagen en escala de grises para el cálculo de límites de cuencas hidrodinámicas adyacentes. El algoritmo desarrollado requiere de pocos parámetros para su apropiado funcionamiento y deben ser especificados de acuerdo al rango de tamaño (D(4,3)) de los cristales esperados, obteniendo el conteo del área en pixeles de cada partícula individual identificada. Posteriormente, las áreas de los cristales obtenidas fueron transformadas a micras mediante un factor de conversión calculado para el sistema de adquisición de imágenes empleado, seguido de una metodología validada para la reconstrucción de la DTC en % número, % longitud, % superficie y % volumen. Finalmente se presenta una validación experimental de la DTC calculada con el algoritmo propuesto contra la obtenida empleando un equipo especializado MasterSizer® 2000 de *Malvern Instruments*.

3.2 Introducción

Actualmente la industria azucarera en México (Ingenios) presenta un importante rezago en investigación y desarrollo tecnológico, propiciando que su productividad se vea disminuida constantemente a través del tiempo, llegando al grado de no ser sostenible económicamente provocando el cierre gradual de varios Ingenios año con año, en donde para la Zafra 2016/2017, únicamente iniciaron operaciones 51 Ingenios en México (CONADESUCA, 2017). Una de las áreas más importantes que requieren atención inmediata es en el control de la calidad de los productos generados (cristales de azúcar), de los cuales

uno de los indicadores más importantes es el tamaño de la partícula y en donde actualmente no se cuenta con una metodología o equipo que lleve a cabo esta tarea, siendo el operador del cristalizador el encargado de determinarla empleando reglas heurísticas, provocando alta variabilidad en la calidad entre lote y lote. El tamaño de las partículas influye en muchas propiedades de los materiales cristalizados, así como su indicador de calidad y rendimiento (Costodes *et al.*, 2006; Schneider *et al.*, 2007; He *et al.*, 2007). A menudo cuando se trabaja con sistemas con partículas se desea conocer cuáles son las características del producto final en términos de tamaño, forma y distribución. A nivel industrial los cristales obtenidos son raramente monodispersos, es decir, que se agrupan en un tamaño específico y es más común encontrar cristales de tipo polidispersos, que ocupan un rango de tamaños. Para definir adecuadamente la región de tamaño que ocupa cierto producto cristalino se emplea una distribución de tamaño de cristal (DTC), que en su definición matemática es a menudo caracterizada por 1 o 2 simples parámetros representando la media y la amplitud de la distribución (Jones, 2002). La DTC es la manera como los cristales se encuentran presentes en el proceso de separación. Es 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 (Bolaños, 2000; Hu *et al.*, 2005; Velázquez *et al.*, 2010).

Desde el punto fisicoquímico, la DTC es el resultado de la competencia entre las cinéticas de nucleación y crecimiento (Randolph y Larson, 1988), la cual es medida mediante el diámetro promedio de cristal $D(4,3)$ en % volumen y su desviación estándar $S(4,3)$ en % volumen; existiendo también % número, % longitud y % superficie. Estas propiedades están directamente afectadas por el tiempo la cual la semilla de cristal es introducida al cristalizador, su DTC característica y la trayectoria de temperatura impuesta en el sistema. El control de la DTC es particularmente importante en la industria de químicos finos, donde la cristalización es realizada para obtener productos con alto valor agregado y debe ser regular en lo posible y reproducible en cada operación. Una buena DTC significa que su $D(4,3)$ se encuentra en el valor deseado (generalmente alto) y si $S(4,3)$ se encuentra tan pequeño como sea posible, lo que significa que existe poca variabilidad en el producto final. A nivel industrial, obtener una $D(4,3)$ alta es preferible ya que se mejoran las operaciones de separación posteriores como la centrifugación, secado y transporte.

La DTC está regida fuertemente por 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 (ver Figura 3.1) son la temperatura de la solución, la concentración, la agitación, tipo de agitador empleado, la presión que exista en el sistema, geometría del sistema y el

contenido de impurezas; si se logra un buen control de estas variables se podrá alcanzar una distribución de cristal uniforme, lo que dará como resultado un producto (cristal) con una mayor pureza, un tamaño uniforme de cristales y una estabilidad en los sistemas de cristalización (Rohani *et al.*, 1999; Bolaños, 2000; Akrap *et al.*, 2010; Velázquez *et al.*, 2010; Chianese y Kramer, 2012).

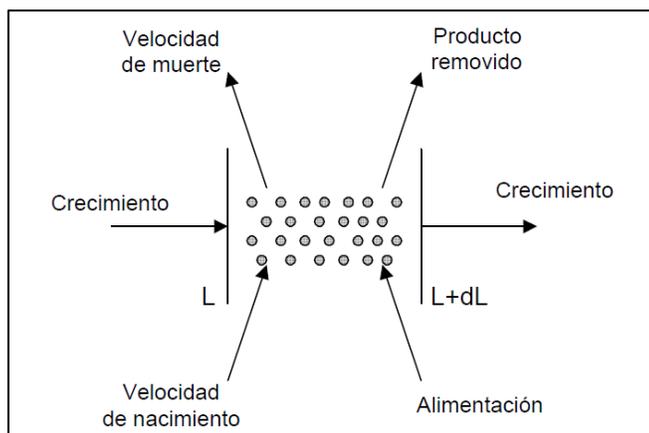


Figura 3.1 Cambio del número de cristales por unidad de volumen para el rango de tamaño de cristal de L y $L+dL$

El monitoreo de la DTC es de vital importancia para la mejorada productividad y la calidad del producto. La técnica de tamizado ha sido tradicionalmente usada para la determinación de la DTC, sin embargo, requiere de elevado tiempo de análisis y gran cantidad de muestra para obtener resultados confiables (Ko *et al.*, 2011). El estándar más ampliamente usado en la determinación de la DTC es la difracción laser, la cual presenta algunas desventajas: a) requiere soluciones con bajas densidades de partículas (soluciones ideales) y que no presenten opacidad (Shukla *et al.*, 2010) y b) los equipos que emplean esta técnica son de un costo muy elevado que imposibilita su aplicación en las líneas de producción de la industria azucarera. Otra técnica que ha tomado relevancia recientemente es el empleo de la secuencias micrográficas y herramientas de procesamiento digital en donde la aplicación más relevante es en Bolaños *et al.*, (2008) y Bolaños *et al.*, (2014), donde se reporta la aplicación de una técnica manual de medición de cristales de azúcar y reconstrucción de la DTC. Sin embargo, este análisis involucra un gran tiempo de procesamiento y es propenso a introducir error experimental proveniente del operador, por lo que su implementación en línea ha sido discutida fuertemente. Para superar esta desventaja se han implementado técnicas de reconocimiento automático de bordes y segmentación de partículas (Wan *et al.*, 2008) lo que evita el error experimental del operador y reduce considerablemente el tiempo de análisis. Entre las más empleadas se tienen los algoritmos de Canny, Sobel y Prewitt, siendo el primero con el que mejores resultados se han obtenido y que se basa en el análisis de valles y crestas mediante la

intensidad de color de una imagen aplicando un análisis diferencial. Esta técnica ha sido aplicada para la identificación de partículas en soluciones con alta concentración, entregando buenos resultados comparada contra la difracción laser. Actualmente, existen investigaciones para la cuantificación de la DTC en línea empleando una gran variedad de métodos provenientes de diferentes áreas investigación. Una de las más recientes es la técnica denominada *watershed* que se basa en el cálculo de límites de cuencas hidrodinámicas, lo que permite identificar y segmentar aglomeraciones partículas de individuales sin importar que compartan bordes entre sí (adjuntas) (Chen *et al.*, 2014).

Por lo anterior, el área de la cuantificación de la DTC en línea permanece como un área activa de investigación, en donde pocos resultados han sido reportados que funcionen adecuadamente para altas concentraciones de partículas (soluciones reales), bajos costos de operación y reducido tiempo de análisis. En este trabajo se presenta una metodología formal empleando la técnica de secuencias micrográficas (imágenes adquiridas a través de un microscopio) que ha tomado un reciente impulso con el surgimiento de cámaras de alta resolución que permiten capturar más información y a bajo costo, acoplado al algoritmo de segmentación de partículas basado en la detección de cuencas hidrodinámicas adyacentes para dotar a la metodología propuesta de mayor robustez ante imágenes con alta concentración de partículas. Los algoritmos obtenidos como resultado de este trabajo son de fácil implementación no sólo en líneas de producción de la industria azucarera debido a su bajo costo, sino también para cualquier industria que requiera el cálculo de la DTC de partículas específicas.

Debido a lo anterior, se desarrolló un servicio a través de internet empleando protocolos de comunicación TCP/FTP, que brinda la capacidad de recibir archivos de imágenes de partículas para llevar a cabo su análisis de manera automatizada. Se realizó una validación experimental empleando datos de un equipo MasterSizer® 2000 de *Malvern Instruments*, que emplea la técnica de difracción laser. También, se desarrolló una metodología para la medición de la DTC a partir de la velocidad de sedimentación de partículas empleando un equipo LUMiReader® que emplea perfiles de transmisión luminosa.

3.3 Antecedentes científicos

Calderón de Anda *et al.* (2005), desarrollaron e implementaron una metodología para la segmentación multiescala aplicando el algoritmo de Canny con diferentes valores para la desviación estándar, lo que permite la identificación de diferentes zonas, para posteriormente realizar una combinación de todas las

imágenes analizadas. Optimizaron el algoritmo para la la detección en línea de partículas cuando se presentan variaciones en la intensidad luminosa.

Wan *et al.* (2008), implementaron una metodología de segmentación multiescala para la detección de partículas. Mediante la metodología de cálculo de concavidad identificaron cristales aglomerados y realizaron una metodología de fraccionamiento. Obtuvieron que su metodología mide eficientemente la distribución de tamaños de cristales incluso cuando se presenta una moderada densidad de cristales aglomerados.

Shukla *et al.* (2010), desarrollaron una estrategia novedosa para la determinación de la DTC a partir de soluciones de paracetamol-isopropanol-agua empleando espectroscopia ultrasónica. Las mediciones fueron llevadas a cabo en línea en un cristizador por lotes a presión atmosférica. Los resultados mostraron que los resultados obtenidos con la metodología propuesta son comparables contra la técnica de difracción laser.

Ahmad *et al.* (2011), propusieron un método basado en formas geométricas para el reconocimiento de partículas traslapadas con diferentes formas geométricas. A partir de las propiedades de las esquinas de cada partícula y su ubicación, se realizó una clasificación de formas para después ser comparadas contra patrones definidos. Los resultados obtenidos mostraron que el método propuesto es eficiente en el reconocimiento de partículas traslapadas con diferentes tamaños y formas.

Ko *et al.* (2011), reportaron el desarrollo de un sensor basado en redes neuronales para la cuantificación de la distribución de tamaño de cristal (DTC) en operaciones industriales. El sensor es basado en la captura de imágenes superficiales de cristales y un análisis posterior de uniformidad de partículas para el desarrollo de un modelo no lineal de predicción. Los resultados mostraron que la metodología propuesta entrega resultados confiables en la determinación de la DTC.

Chen *et al.* (2014), presentaron una metodología experimental para la determinación de la DTC, la cual cuenta con una cámara digital de alta resolución y un sistema de adquisición y procesamiento de imágenes. Partículas no uniformes (1 – 3 mm) fueron empleadas para el análisis tomadas directamente de una línea de producción. Hicieron uso del algoritmo de *watershed* acoplado a la técnica de marcadores para la identificación y segmentación de partículas. Obtuvieron errores absolutos de 1 % contra valores obtenidos con un equipo comercial.

3.4 Metodología

3.4.1 Infraestructura

Los materiales y equipos empleados para en este trabajo para la adquisición de imágenes son los presentados de manera detallada en la sección 2.4.2, así como en el trabajo reportado por Bolaños *et al.*, (2008) y Bolaños *et al.*, (2014), el cual cuenta con un microscopio Carl Zeiss con 4 objetivos y una cámara de 5 MB de resolución con comunicación USB – HDMI.

La validación experimental se llevó a cabo empleando un equipo especializado MasterSizer® 2000 de *Malvern Instruments*, ubicado en la empresa Clariant Puebla, la cual brindó las facilidades de acceso y medición de muestras de cristales de azúcar. En la Figura 3.2 se presenta el esquema del equipo y en la Tabla 3.1 las características detalladas del mismo.



Figura 3.2 MasterSizer® 2000

Tabla 3.1 Especificaciones del equipo MasterSizer®

Modelo	2000
Principio de medición	Difracción laser
Fuente de luz	Laser de neón-helio (rojo) y fuente de estado sólido (azul)
Detector	Luz azul y roja
Resolución y rango del detector	0.02-2000 μm
Rango de temperatura	T. ambiental hasta 100 °C

El equipo empleado en este estudio para la medición de la velocidad de sedimentación empleando de perfiles de transmisión-extinción fue un analizador de separaciones LUMiReader® (*L.U.M. GmbH, Berlin, Germany*) (ver Figura 3.3), que emplea la tecnología STEP® (*Space-and Time-resolved Extinction Profiles*), la cual permite obtener estos perfiles a través de la longitud total de la celda empleada, hasta 3 celdas simultáneamente. En la Tabla 3.2 se presenta una descripción del equipo. Este equipo se encuentra ubicado en el Instituto Tecnológico de Orizaba, Laboratorio de Cristalización, por lo que se buscó validar los resultados para contar un un equipo confiable en el cálculo de la DTC.



Figura 3.3 Analizador de separaciones LUMiReader® 4131-3

Tabla 3.2 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 , 45 mm
Rango de temperatura	T. ambiental + 5°C – 60 °C
Rango de ángulo de inclinación	0° - 30°

3.4.2 Algoritmo de medición de DTC a partir de microscopía electrónica

Los pasos que comprende el algoritmo desarrollado (denominado ParDIImg 1.0) se presentan en el diagrama mostrado en la Figura 3.4. Se incluyen las secciones en donde se describe cada etapa.

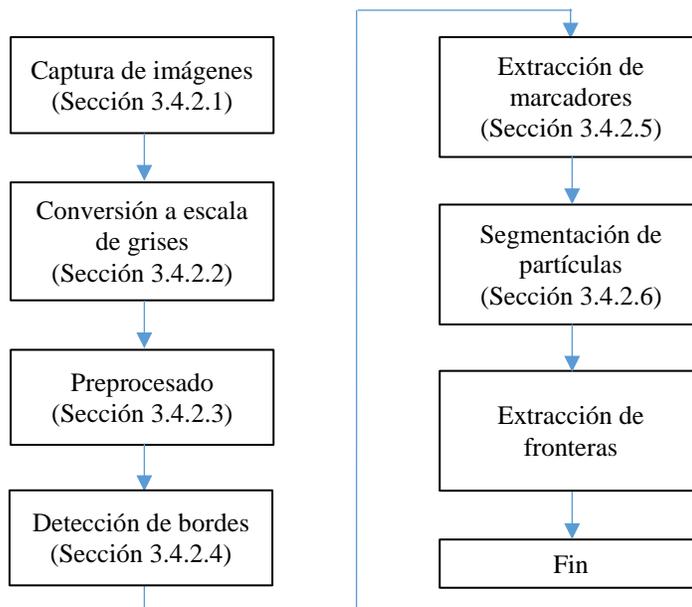


Figura 3.4 Diagrama del algoritmo de medición de DTC (ParDIImg 1.0)

Cabe destacar que el diagrama sólo comprende hasta la obtención de las áreas en píxeles de las partículas segmentadas, ya que para la reconstrucción de la DTC se requiere de una sección independiente donde se detalle la metodología de cálculo, así como la obtención del factor de conversión del sistema de adquisición de imágenes empleado (ver sección 3.4.3.1). Cada una de las etapas comprendidas en la Figura 3.4 fueron implementadas en MATLAB 2017b, ya que cuenta con las herramientas necesarias para el procesamiento digital de imágenes, reduciendo el tiempo de programación.

3.4.2.1 Captura de imágenes

Esta es la primera etapa comprendida en el algoritmo de medición de DTC, en donde las imágenes son adquiridas y cargadas al programa desarrollado en MATLAB 2017b. Esta etapa es primordial para el análisis de DTC, ya que, si la captura de imágenes no se lleva a cabo de forma correcta, el algoritmo no obtendrá datos que representen adecuadamente la DTC experimental. La muestra de cristales puede estar dispersa en una solución de algún solvente (etanol anhidro, cloroformo, etc.) que no disuelva los cristales de azúcar o modifique su tamaño, o pueden ser muestras obtenidas directamente del interior del cristizador, en donde los cristales se encuentran en equilibrio termodinámico con la solución, por lo que no se afectará su tamaño si la muestra se mantiene sin cambios en la temperatura. Por tal motivo, se presentan algunas directrices que facilitan el llevar a cabo esta tarea de manera adecuada.

1. Si la muestra es obtenida del interior del cristizador, procurar mantenerla a la misma temperatura o evitar la captura de imágenes por largos períodos de tiempo (10 min).
2. Colocar la muestra en un portaobjetos limpio y distribuirla sobre toda el área empleando otro portaobjetos limpio disponible sin realizar demasiada presión o esfuerzo mecánico. El portaobjetos debe estar libre de incrustaciones o rayones, ya que producen ruido durante el análisis automatizado.
3. Seleccionar el objetivo (aumento) adecuado. Si los cristales son núcleos formados se recomienda emplear 10X, por el contrario, si los cristales son semillas o cristales en formación se recomienda usar 4X.
4. Tomar en promedio de 10 a 20 imágenes de distintas zonas del portaobjetos sin realizar modificaciones en la intensidad de la luz. Esto facilita la identificación de las partículas y evita una etapa de calibración de histograma.

La configuración de la cámara digital debe ser elegida con la mayor resolución y no ser modificada para análisis posteriores, ya que esto modifica el factor de conversión específico para el sistema de adquisición

de imágenes. En este trabajo se emplea un tamaño de imagen de 1920 x 1080 px. Esto permite la captura de mayores detalles en las imágenes, mejorando el análisis de DTC. Además, se requiere que la imagen cuente con las 3 capas de colores comprendidas en el esquema RGB.

Finalmente, el formato de las imágenes no afecta la capacidad del algoritmo, por lo que los formatos pueden ser jpg, png, bmp, tiff, eps, etc., y debe seleccionarse el formato adecuado acorde a la capacidad de almacenamiento del equipo de cómputo, o se debe tener en consideración si las imágenes serán analizadas mediante el servicio a través de internet desarrollado en la sección 3.4.4 en donde se desea el menor tamaño posible debido a la limitación de la velocidad de carga y descarga de la red.

3.4.2.2 Conversión a escala de grises

La conversión a escala de grises de una imagen es la etapa inicial en muchos algoritmos de análisis de imágenes, y esencialmente simplifica (reduce) la cantidad de información en la imagen al convertirla de una matriz en 3D a 2D. Aunque una imagen en escala de grises contiene menor información que una imagen en color RGB, la mayoría de información característica es mantenida, como lo son bordes, regiones, manchas, uniones, etc. Por lo tanto, los algoritmos de procesamiento y detección de partículas usualmente operan sobre imágenes en escala de grises, por lo cual, el algoritmo de medición de DTC desarrollado en este trabajo incluye la etapa de conversión a escala de grises de cada imagen suministrada al sistema al programa (Solomon y Breckon, 2011). La Ec. (3.1) fue aplicada para la transformación a escala de grises, la cual hace una suma ponderada de los valores en píxeles (0 - 255) de cada plano de color: R= rojo, G = verde y B = azul.

$$I_{eg}(x, y) = \alpha I_{color}(x, y, r) + \beta I_{color}(x, y, g) + \gamma I_{color}(x, y, b) \quad (3.1)$$

en donde I_{eg} representa la imagen en escala de grises, los índices (x,y) representan la localización de un pixel en el plano de escala de grises y (n,m,c) representa la localización de un pixel en cada plano de color RGB.

Los coeficientes de ponderación α , β y γ deben ser especificados en proporción a la respuesta perceptual del ojo humano para cada canal de color RGB. En este trabajo los coeficientes fueron tomados del estándar de televisión NTSC en donde $\alpha = 0.2989$, $\beta = 0.5870$ y $\gamma = 0.1140$. Como puede observarse, el coeficiente para el color azul (B) es substancialmente menor debido a que el ojo humano es mas sensitivo al color rojo (R) y verde (G) (Solomon y Breckon, 2011). Además, experimentalmente fue

probado que el color azul es el que presenta ruido y distorsión de bordes. Finalmente, se debe tener en consideración que la transformación a escala de grises es no reversible, por lo que no puede reconstruirse la imagen original.

3.4.2.3 Preprocesado

En el proceso de captura, transmisión y almacenamiento de imágenes la calidad es fácilmente influenciada (afectada) por la complejidad de los ambientes industriales, por ejemplo, la contaminación del lente e interferencia electromagnética, lo que disminuye la calidad de la imagen. Existen diversas herramientas que pueden aplicarse para eliminar aberraciones en las imágenes, entre las cuales se destacan el empleo de filtros los cuales se encargan de eliminar puntos finos generados por la cámara digital al emplear un valor de sensibilidad (ISO) elevado (8000), transformación logarítmica y exponencial, ecualización de histograma, entre otros.

Para reducir las afectaciones y mejorar las características de las regiones de las imágenes en este trabajo se aplicó un filtro de mediana, el cual se describe en la Ec. (3.2) (Chen *et al.*, 2014):

$$I_f(x, y) = med\{I_{eg}(x - k, y - l), (k, l \in W)\} \quad (3.2)$$

en donde $g(x, y)$ y $I_{eg}(x, y)$ son la imagen filtrada y la imagen original en escala de grises, respectivamente, k y l son los valores de la mediana de la plantilla 2D comprendida por la matriz W , la cual fue especificada como una matriz conteniendo la unidad en todos sus elementos de tamaño 5×5 . En MATLAB 2017b existe una función denominada *medfilt2* la cual realiza este filtro de manera automática, recibe como argumentos la imagen a ser filtrada y la plantilla W .

Posterior al filtrado se aplicó una transformación logarítmica, que tiene como característica más importante la de incrementar el valor de los píxeles de las regiones más oscuras de la imagen, y disminuir el valor de los píxeles que comprenden el fondo, esto facilita la identificación de bordes implementada en la sección 3.4.2.4. La transformación fue aplicada empleando la Ec. (3.3).

$$I_t(x, y) = c * \ln[1 + (e^\sigma - 1) * I_f(x, y)] \quad (3.3)$$

donde el factor de escalamiento σ debe ser especificado de acuerdo a las características propias de intensidad luminosa de la imagen. En este trabajo se empleo $\sigma = 1$ ya que se observaron los mejores

resultados. La constante de escalamiento c puede ser calculada basándose en el valor máximo de salida permitido de la imagen transformada y el valor máximo presente en la imagen de entrada (imagen filtrada) (Solomon y Breckon, 2011), este cálculo es expresado en la Ec. (3.4) y fue programado en MATLAB 2017b para ser calculado de manera automática basado en la intensidad de la imagen a analizar.

$$c = \frac{255}{\log[1+\max(I_f(x,y))]} \quad (3.4)$$

3.4.2.4 Detección de bordes

La etapa de detección de bordes es otra etapa importante en el análisis de imágenes ya que extrae pequeños y precisos bordes a partir de un gran número de píxeles provenientes de la imagen filtrada. Para la detección de cristales mediante análisis de imágenes es necesario contar con un algoritmo adecuado y robusto que identifique fronteras o formas de objetos mediante el cambio de intensidad en cada pixel que compone la imagen.

En este trabajo se adopta la metodología de segmentación multi-escala desarrollada por Calderón de Anda *et al.*, (2005), la cual hace uso del algoritmo de Canny (1986) realizando una modificación de la nitidez de la imagen original (suavizado) para un posterior análisis de fronteras con distintos niveles de enfoque. Esta metodología genera dos imágenes con diferentes fronteras identificadas, que al ser sobrepuestas, completan los perímetros o fronteras de los cristales y permiten la medición de su áreas de forma simple. El algoritmo de Canny hace que la imagen original $f(x,y)$ sea suavizada mediante convolución (ver Ecs. 3.5 y 3.6) con una función núcleo de tipo gaussiana en dos dimensiones (G):

$$F = G * f(x,y) \quad (3.5)$$

$$G = \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right), x = 1, \dots, N; y = 1, \dots, M \quad (3.6)$$

donde F es la imagen suavizada, x y y son las coordenadas del pixel a ser procesado en una imagen de dimensión $N \times M$ y σ es la desviación estándar del núcleo gaussiano, normalmente se emplean valores de 1 y 2, los cuales fueron los empleados en este trabajo.

Para encontrar los puntos con variación definida, que corresponde a los bordes de las partículas, un operador de primera derivada es aplicado a la imagen suavizada F para determinar la magnitud y

dirección del vector gradiente correspondiente. El vector gradiente $\vec{\nabla}F$ es determinado mediante las siguientes ecuaciones:

$$\vec{\nabla}F = \begin{bmatrix} G_x \\ G_y \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

donde G_x y G_y corresponden a las pendientes vertical y horizontal, respectivamente, el modulo $|\vec{\nabla}F|$ y la dirección φ de el gradiente es estimado por:

$$|\vec{\nabla}F| = \sqrt{G_x^2 + G_y^2} \quad (3.8)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{G_y}{G_x} \right) \quad (3.9)$$

Cuando el módulo del gradiente es un máximo local en un determinado punto, por ejemplo (x_0, y_0) , en una dirección de una dimensión paralela a la dirección definida por Ec. (3.9), el pixel (x_0, y_0) es marcado como una parte de un borde, de lo contrario es marcado como fondo. Un análisis de umbral de histéresis posterior es realizado para desechar múltiples fragmentos de bordes. Se emplean dos valores, generalmente 0.9 y 0.1, o un valor medio de 0.5. En este trabajo se hizo uso del filtro Sobel previo al algoritmo de Canny para el cálculo automatizado de este par de valores. Este cálculo es más adecuado ya que está basado en las características propias de cada imagen y no son constantes, en donde podrían ser óptimos para una imagen, pero no para otras tantas. Este método de detección de bordes es fácilmente implementado en MATLAB 2017b para realizar la operación en múltiples imágenes y acelerar los cálculos mediante la aplicación de funciones en paralelo (*parfor*).

3.4.2.5 Extracción de marcadores

Los puntos ubicados en el centro de cada partícula pueden ser vistos como un marcador. Esta estrategia facilita la tarea de segmentación de partículas debido a que el algoritmo desarrollado únicamente segmentará las partículas que contengan un marcador y se encuentren dentro de algún borde identificado en la sección 2.4.2.4, de esta forma se evita generar una sobre segmentación de partículas, lo que identificaría menores tamaños de partículas, e incluso, produciría el conteo de mayor número de partículas a las existentes realmente en las imágenes obtenidas por microscopia electrónica.

Para la obtención de los marcadores, se parte de la imagen producida en la sección 2.4.2.4, se realiza el llenado de los bordes cerrados identificados y posteriormente se realiza una erosión con alguna plantilla estructural definida. En este trabajo se usa una matriz cuadrada de 5 x 5 píxeles. El tamaño de la plantilla no afecta considerablemente, ya que para lograr un punto únicamente en el centro de cada borde identificado se debe realizar esta tarea repetidamente (3 veces en este trabajo) y depende nuevamente del elemento estructural utilizado. Uno de los grandes beneficios generados por esta metodología es que permite identificar zonas o cúmulos con partículas adheridas de manera simple. En la Figura 3.5 se presenta un ejemplo de la erosión de manera secuencial.

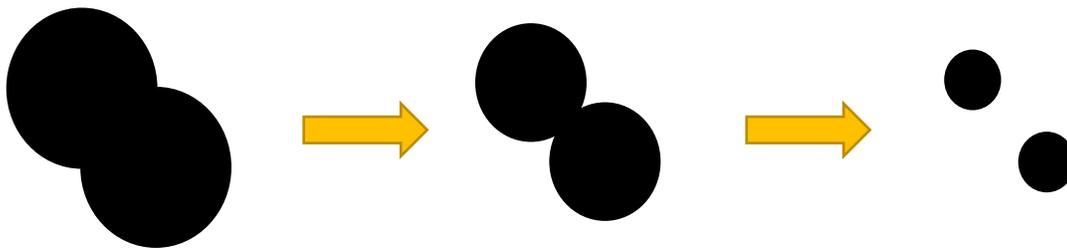


Figura 3.5 Esquema secuencial de la erosión de partículas para extracción de marcadores

Como se puede apreciar en el esquema representativo de la erosión secuencial de partículas, gradualmente va disminuyendo su tamaño de la partícula global identificada por el algoritmo de Canny, posterior a la erosión secuencial se puede observar que las partículas disminuyen su tamaño hasta ser posible la identificación de dos partículas separadas. Esta información es conocida como marcadores, que indican al algoritmo de segmentación de cuencas hidrodinámicas (*watershed*) donde realizar la segmentación y donde no.

3.4.2.6 Segmentación de partículas

La última etapa del algoritmo ParDImg 1.0 es la segmentación de las partículas adheridas. La primera etapa consta de una transformación de distancias (Chen *et al.* 2014), la cual convierte la imagen binaria generada en la sección 2.4.2.5 a una imagen en escala de grises, en donde el marcador extraído equivale al color negro (valor de 1) y el fondo es el color blanco (valor de 0). Esta transformación se realiza mediante un ajuste de mínimos cuadrados sobre la suma mínima de las distancias de los bordes de una elipse hipotética, lo cual genera una degradación de grises en forma gradual, iniciando en el color negro hasta alcanzar el color blanco que se encuentra en las cercanías del marcador extraído.

Una vez obtenida la imagen mediante transformación de distancia, la cual contiene regiones de valores máximos y mínimos, lo que corresponde a crestas y valles, respectivamente. La intersección de cada borde (cuenca hidrodinámica) es identificado como una línea divisoria de una partícula individual. En el proceso de inmersión (Meyer, 1992), el agua fluye hacia fuera a partir de diferentes marcadores y define la región sumergida con un número o etiqueta. Cuando la región sumergida contiene dos etiquetas diferentes, una nueva etiqueta, que marca las fronteras de cada región, será dada a esa región la cual también representa los contornos de las partículas (Belaid *et al.* 2009).

Una etapa importante en la segmentación de partículas es la especificación del parámetro que define el valor de pixeles conectados (parámetro de entrada de la función *imextendedmax*), en el que se basa la identificación de líneas divisorias, el cual debe ser especificado de acuerdo al valor esperado de las partículas en pixeles, limitando la flexibilidad del algoritmo ParDImg. Para superar esta dificultad, se deben especificar el parámetro de acuerdo al tipo de cristal a analizar, y sobre todo el rango del tamaño esperado, 0 – 1000 μm para cristales de azúcar.

Finalmente, el valor de las áreas de cada partícula identificada se extrae mediante la aplicación de la función *regionprops*, la cual calcula las áreas de cada partícula, el área convexa y el perímetro, que posteriormente se deben analizar para convertir los pixeles a una unidad de longitud adecuada. Todas las etapas comprendidas en el desarrollo del algoritmo ParDImg 1.0 fueron desarrolladas en MATLAB 2017b empleando herramientas de procesamiento en paralelo (*parfor*) para acelerar la velocidad de análisis. Además, se desarrolló una interfaz gráfica aprovechando las herramientas proporcionadas disponibles en MATLAB 2017b para simplificar el uso y distribución del algoritmo para realizar los análisis de DTC en pseudolínea. Esta interfaz gráfica fue desarrollada para poder ser usada en diferentes sistemas operativos, tener la capacidad de cambiar los colores de cada elemento que la compone (botones, menús, etc.), requerir poca capacidad de cómputo y ser de fácil distribución.

3.4.3 Cálculo de parámetros de la DTC

La etapa de conversión de pixel a micras, así como de la obtención de los parámetros de la DTC y su curva log-normal incluyendo las curvas de ojiva mayor y menor (*undersize* y *oversize*) fueron programados en MATLAB 2017b, generando un programa denominado px2dtc 1.0. Este programa es empleado posterior a ParDImg 1.0 para generar los datos de la DTC.

3.4.3.1 Factor de conversión

Para realizar la equivalencia de pixeles a micras se utilizó el software Vision Assistant 2016, que permite adquirir, visualizar, registrar y monitorear imágenes, de la compañía *National Instruments*, para obtener las mediciones de las áreas en pixeles de las celdas de la cámara de Neubauer mejorada (Figura 3.6), las cuales cuentan con un tamaño definido en micras (μm), y que permite realizar una conversión directa de pixeles a μm .

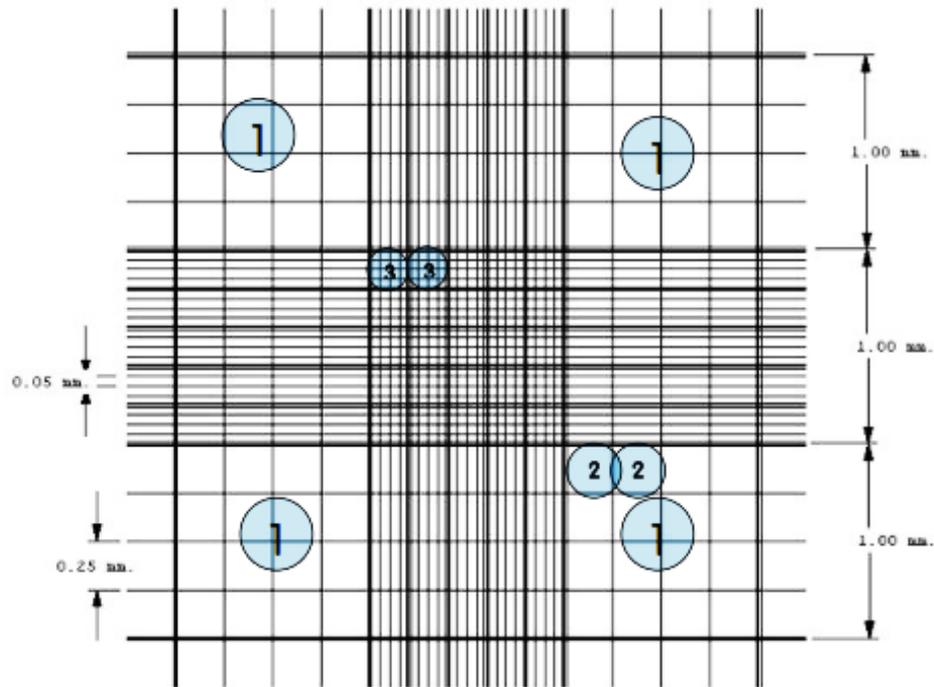


Figura 3.6 Tamaño de las celdas de la cámara de Neubauer mejorada

La metodología llevada a cabo se muestra a continuación:

- Colocar en el microscopio PRIMO Star la cámara de Neubauer mejorada.
- Con el enfoque de 10X enfocar las celdas de 0.25 mm de la cámara de Neubauer mejorada.
- Ejecutar el software Vision Assistant 2016 y dar clic en la opción adquirir imagen el cual se comunica con la cámara AxioCamERc5s descrita en la Tabla 2.2.

Con la función *Measure* obtener el valor del área de la celda y mediante la Ec. (3.10) obtener el valor en micras. Donde x es el valor obtenido del área en pixeles.

$$1[px] = \frac{.25}{\sqrt{x}} * 1000 \left[\frac{\text{micras}}{\text{mm}} \right] \quad (3.10)$$

- Se realiza el mismo la misma metodología para un enfoque de 10X con la celda 0.05 mm y enfoque de 4X con celda de 0.05 mm y la celda de .25 mm (ver Figura 3.7).
- Con los valores obtenidos hacer una media aritmética para determinar el factor de conversión para 10X y 4X.

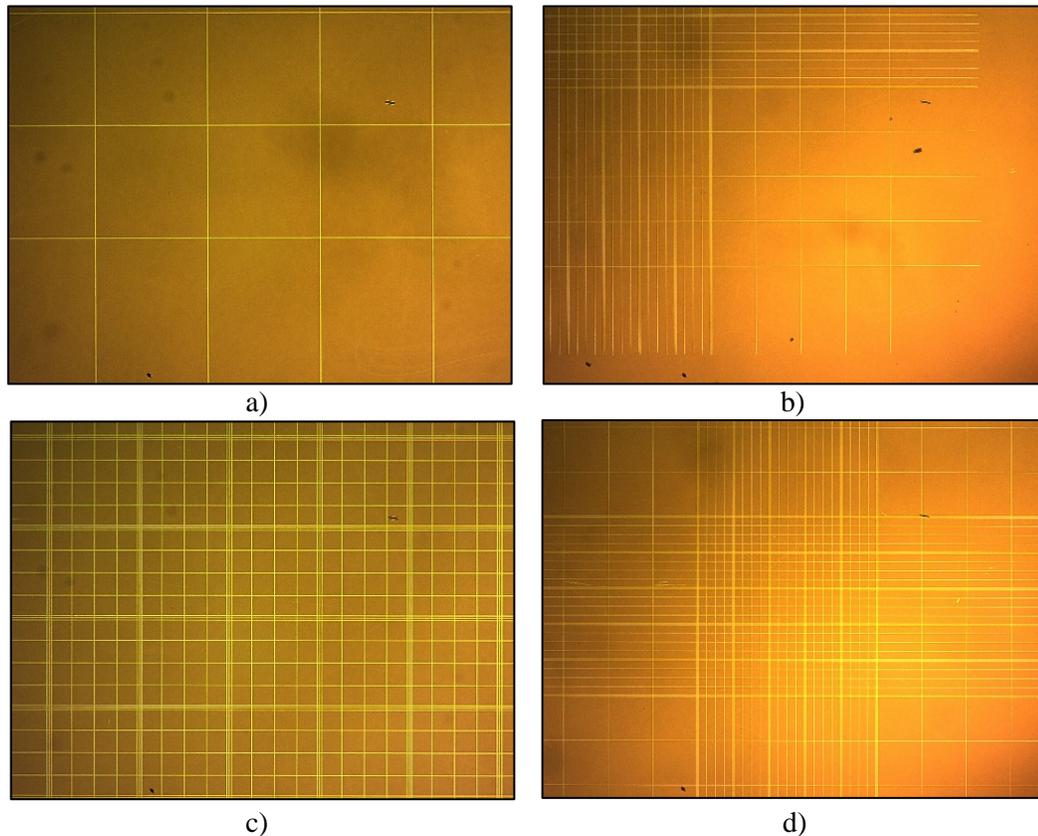


Figura 3.7 Celdas de la cámara de Neubauer mejorada: a) 0.25 mm con enfoque de 10X. b) 0.25 mm con enfoque de 4X, c) 0.05 mm con enfoque de 10X. d) 0.05 mm con enfoque de 4X

El valor obtenido será utilizado de la sección 3.5.3.2 para el cálculo de los parámetros de la DTC. Es importante remarcar que el factor de ajuste calculado únicamente es aplicable para sistemas de adquisición de imágenes con los mismos dispositivos y empleando el mismo tamaño de imágenes, la cual para este trabajo fue de 1920 x 1080 px.

3.4.3.2 Media y desviación estándar de la DTC

Para definir los diámetros promedio (media) y las desviaciones estándar para los cuatro primeros momentos distribución (volumen, superficie, longitud y número) a partir de los datos experimentales de pixeles, primero debe realizarse la conversión a μm , dividiendo cada área en pixeles por el factor de

conversión obtenido en la sección 3.5.3.2. Posteriormente, el diámetro promedio (\bar{d}) y la desviación estándar, son determinados empleando la metodología reportada por Córdova (2004), aplicando las Ecs. (3.11) y (3.12):

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i X_i}{\sum X_i} = D[K + 1, K] \tag{3.11}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum X_i (d_i - \bar{d})^2}{\sum X_i}} = \sqrt{D[K + 2, K]^2 + D[K + 1, K]^2} \tag{3.12}$$

Donde d_i es el tamaño de partícula, $D[m,n]$ relaciona a los diámetros derivados por la Ec. (3.13), K y X dependen de la distribución calculada (Malvern Instruments, 1997) como se muestra en la Tabla 3.3

$$D[m, n]^{m-n} = \frac{D[m,0]^m}{D[n,0]^n} \tag{3.13}$$

Tabla 3.3 Definición de K y X

Distribución	K	X_i
Volumen	3	V_i
Superficie	2	V_i/d_i
Longitud	1	V_i/d_i^2
Número	0	V_i/d_i^3

Donde V_i es la distribución del tamaño de cristal en volumen experimental.

Una metodología alternativa es presentada en Jillavenkatesa *et al.* (2001), en donde se presenta una forma simplificada de obtener el diámetro promedio (\bar{d}) mediante la aplicación de la Ec. (3.14):

$$D[m, n]^{m-n} = \frac{\sum_{i=1}^r X_i^m}{\sum_{i=1}^r X_i^n} \tag{3.13}$$

Esta técnica evita el cálculo de frecuencias de la técnica de Córdova (2004) y disminuye el tiempo de análisis. Por lo tanto, se realizó un estudio comparativo de ambas técnicas para cuantificar el error experimental contra datos de DTC obtenidos en un equipo especializado MasterSizer® 2000 de *Malvern Instruments*.

3.4.3.3 Curva log-normal

Generalmente las partículas cristalizadas tienden a formar una distribución de tipo log-normal cuya distribución de la frecuencia relativa se define partir de Ec. (3.14). Esto además evita errores en los cálculos al permitir únicamente la existencia de cristales con tamaño positivo (Bolaños, 2000).

$$F(d) = \frac{1}{\sigma_y \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(d)-\mu_y)^2}{2(\sigma_y)^2}\right) \quad (3.14)$$

Donde $F(d)$ es la frecuencia relativa para el tamaño de y x y n son parámetros característicos de la distribución y μ_y y σ_y son la media y desviación estándar de Y . La relación entre estos parámetros y los de la variable original X son (Ecs. 3.15 y 3.16):

$$\mu_x = D(4, 3) = e^{\mu_y + 0.5\sigma_y^2} \quad (3.15)$$

$$\sigma_x^2 = (S(4, 3))^2 = e^{2\mu_y + \sigma_y^2}(e^{\sigma_y^2} - 1) \quad (3.16)$$

La solución de las Ecs. (3.15) y (3.16) se realizó empleando un ciclo iterativo de ajuste para igualar ambos extremos de las expresiones matemáticas. Se especificó un valor inicial de 0.5 para ambos parámetros y se empleó un ciclo *while*. La solución se obtiene después de 25 iteraciones aproximadamente con un error de 0.0001 y un tiempo de 0.01 seg.

3.4.4 Validación experimental

Para realizar la validación experimental de se optó por preparar 3 muestras de semilla de cristales de azúcar refinada comercial (alta pureza). Se seleccionaron los tamaños de 150 μm , 180 μm y 212 μm debido a que son los comúnmente empleados a nivel industrial, por lo que el azúcar comercial (450 - 550 μm) fue triturada y posteriormente clasificada empleando tamices de tamaño 150 UM (unidades métricas del ASTM), 180 UM y 212 UM. Se usó el tamiz de 250 UM en la parte superior para limitar el rango de tamaño de las partículas presentes en el tamiz de 212 UM. Se obtuvieron 20 g de semilla.

Las áreas de los cristales obtenidos fueron medidas de manera manual empleando la técnica reportada por Córdova (2004) y se enviaron 10 gr de muestra para su análisis mediante difracción laser en un equipo especializado MasterSizer® 2000 de *Malvern Instruments*, el cual se encuentra localizado en la empresa Clariant Puebla.

3.4.5 DTC a partir de velocidad de sedimentación

Es bien conocido que el tamaño de una partícula modifica su velocidad de sedimentación cuando viaja a través de un material viscoso. Por tal motivo, se realizó una propuesta alternativa de cuantificación de DTC empleando un equipo analizador de separaciones LUMiReader® (*L.U.M. GmbH, Berlin, Germany*) (ver Figura 3.2), que emplea la tecnología STEP® (*Space- and Time- resolved Extinction Profiles*), la cual permite obtener perfiles dinámicos de transmisión de luz a través de la longitud total de una celda empleada de poliamida (50 mm), hasta 3 celdas simultáneamente. Dicho equipo se encuentra instalado en el Laboratorio de Cristalización. Sección Plantas Piloto del Instituto Tecnológico de Orizaba.

Se prepararon 2 muestras para ser introducidas al equipo LUMiReader®, se seleccionaron los tamaños de semilla de 150 y 180 μm sin haber recibido algún proceso de lavado y eliminación de polvo residual de la etapa de trituración, por lo que es de esperarse que se obtenga una DTC dispersa. Se empleó una celda tipo PA 110-135XX fabricada en poliamida con 10 mm de ancho y volumen de 6 ml. Se realizaron 2 réplicas por cada medición (canal 1 y 3), pesando 0.25 g de semilla en cada celda. Para dispersar las partículas se requiere de un medio que no disuelva el azúcar de caña, por lo que se seleccionó el alcohol etílico anhidro, llenando un volumen de 5 ml cada celda. En la Tabla 3.4 se presentan los detalles de todos los experimentos realizados. Cabe resaltar que se empleó una temperatura de 40 °C debido a que se encuentra dentro del rango (40 °C - 70 °C) en que se lleva a cabo la cristalización de azúcar de caña y se probaron dos ángulos de inclinación: 0 y 15 °, para observar el comportamiento dinámico en la sedimentación de las partículas.

Tabla 3.4 Parámetros de configuración para LUMiReader®

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

Los datos experimentales obtenidos permiten observar y entender diversos comportamientos de estabilidad de una solución con el software SEPVIEW 5.2® proporcionado por *L.U.M. GmbH, Berlin, Germany*. Diferentes componentes del programa brindan resultados para un análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra como la velocidad de sedimentación de las partículas (v_{st}), la cual se calcula extrayendo los datos de posición de la interfaz en función del tiempo y realizando un ajuste lineal por mínimos cuadrados en MATLAB 2017b 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 (Ec. 3.17), despejando el diámetro de la partícula (x), lo que representa el diámetro promedio en % volumen D(4,3). Mediante análisis estadístico es posible obtener una desviación estándar de la pendiente del modelo ajustado, lo que representa la variabilidad de la distribución en % volumen S(4,3). En la Tabla 3.5 se presentan las propiedades necesarias para la solución de la Ec. (3.17).

$$v_{st} = \frac{(\rho_d - \rho_c) * x^2 * g}{18 \mu} \quad (3.17)$$

Tabla 3.5 Parámetros para solución de ley de Stokes

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

La Ec. (3.17) presentada puede ser usada para partículas con forma esférica o cerca de ella. Debido a que las partículas empleadas durante el análisis fueron trituradas, su forma es redondeada en la mayor parte de la población, por lo que no se requieren modificaciones. Sin embargo, cuando las partículas que se desean medir provienen de un proceso de cristalización, es necesario modificar la Ec. (3.17) de la ley de Stokes para incorporar el factor de forma $K_v = \pi/6$ (Beckman, 1994).

3.5 Resultados

3.5.1 DTC a partir de microscopia electrónica

Para el desarrollo del algoritmo ParDÍmg 1.0 se obtuvieron 50 imágenes de cada tamaño de semilla empleada. En la Figura 3.7 se presentan las imágenes adquiridas. Se observa que el tamaño cambia entre cada imagen, además de que se presenta elevada densidad de partículas, como es el caso de la Figura 3.8a y 3.8b. Además, se aprecia que una gran cantidad de partículas se encuentran adheridas entre si y aunque menos evidente, existe una variación de luminosidad en la imagen debido a la curvatura del lente, lo que incrementa la dificultad de realizar un análisis automatizado con las estrategias reportadas en la actualidad.

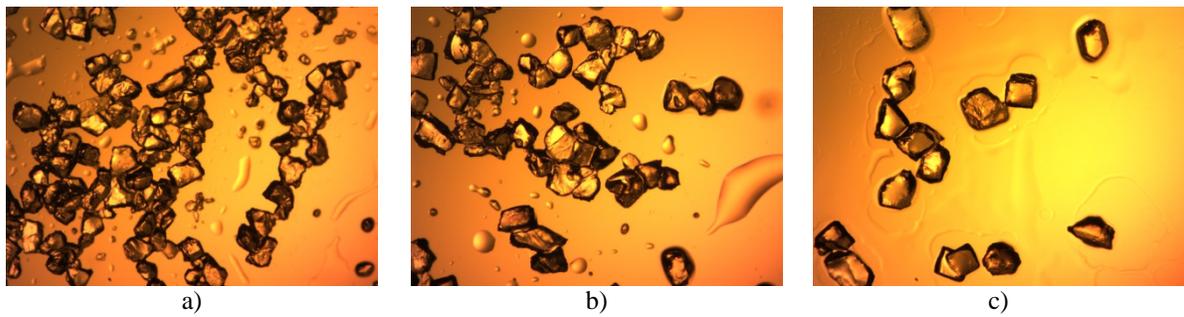


Figura 3.8 Micrografías de semilla de cristal sin procesar: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm

La Figura 3.9 muestra el resultado obtenido mediante la transformación a escala de grises y la aplicación de un filtro de mediana (2 veces). Se puede observar que se eliminan las aberraciones monocromáticas producidas por distorsión de la luz, los puntos generados por la sensibilidad ISO también son eliminados y en general se obtiene una imagen clara sin perder nitidez o eliminar características de las partículas.

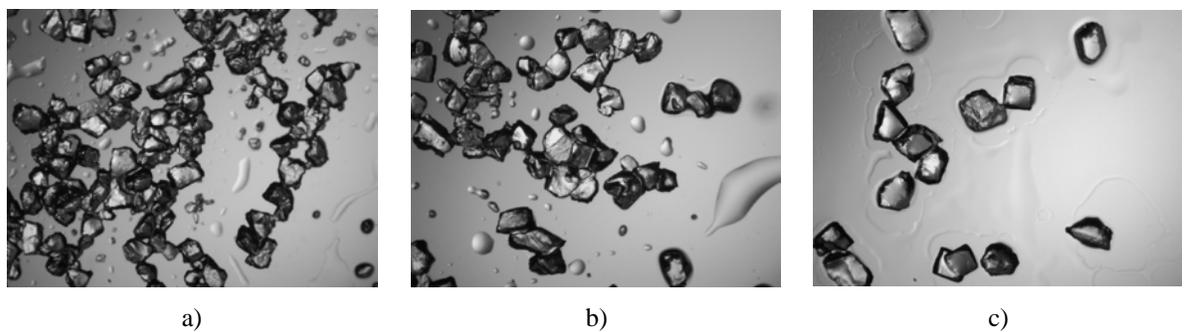


Figura 3.9 Micrografías de semilla de cristal en escala de grises y con filtro de mediana: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm

Posteriormente, con la aplicación del algoritmo de Canny y el rellenado de las bordes encontrados, se obtiene la Figura 3.10. En ciertas ocasiones algunos bordes identificados se ubican sobre los límites de la imagen, lo cual hace imposible predecir cuál es el tamaño real de la imagen, por tal motivo se empleó la función *imclearborder* disponible en el *Image Processing Toolbox* de MATLAB 2017b, el cual elimina cualquier área que este adherida en el borde de la imagen. Por este motivo, en la Figura 3.10a no se encuentran la mayor parte de las partículas presentes, sin embargo, para el proceso de segmentación, la eliminación de las partículas se realizó en la última etapa, permitiendo identificar mayor número de partículas. Para las Figuras 3.10b y 3.10c se puede observar que se identifican zonas en blanco conteniendo una o más partículas. Otro aspecto importante de resaltar es el hecho de que el algoritmo es

robusto ante la presencia de burbujas o zonas de variación de densidad del medio acuoso en el que se encuentren los cristales, en donde un claro ejemplo se presenta en 3.10b.

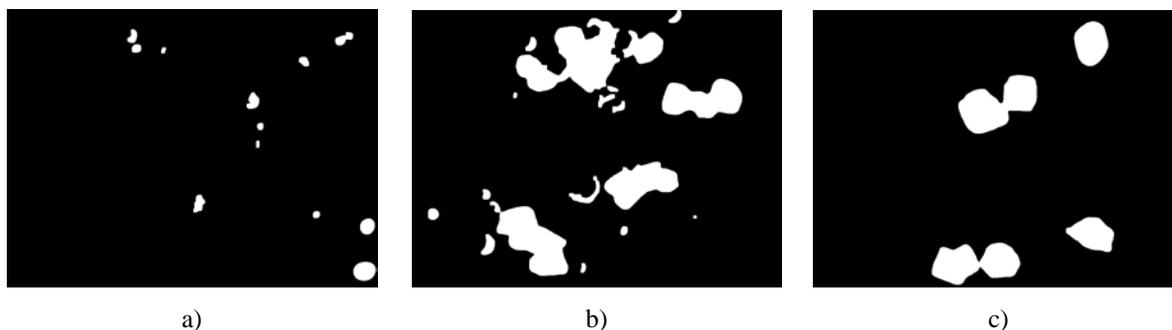


Figura 3.10 Micrografías de semilla de cristal con bordes identificados y áreas rellenas: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm

Finalmente, con la aplicación del algoritmo de segmentación se obtiene la Figura 3.11. Se incluyó un etiquetado individual de partículas que consiste en fijar un color distinto para cada partícula identificada, lo que simplifica la observación de la efectividad del algoritmo desarrollado en este trabajo. Como se presenta en la Figura 3.11a, a pesar de encontrarse una gran cantidad de partículas adheridas, el algoritmo es capaz de reconocer gran cantidad de ellas y cuantificar sus áreas para análisis subsecuentes. Esta misma discusión se puede extender para las Figuras 3.11b y 3.11c, en donde se observa el mismo comportamiento efectivo de identificación de partículas.

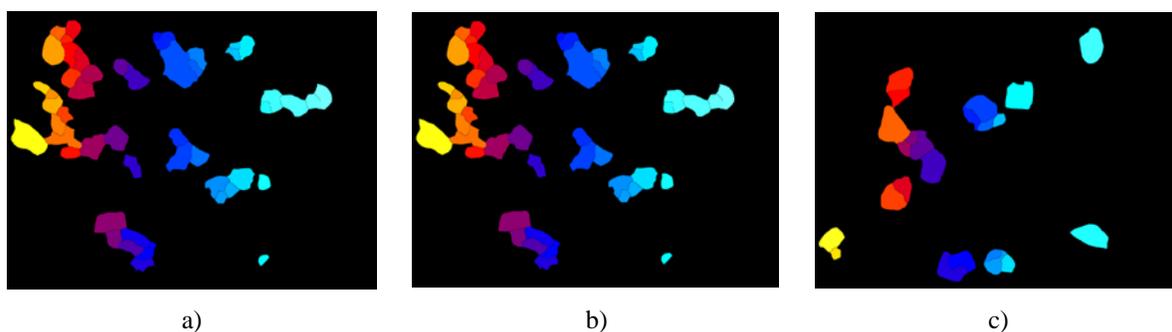


Figura 3.11 Micrografías de semilla de cristal identificadas: a) 150 μm , b) 180 μm y c) 212 μm

Para la medición de las áreas de las partículas identificadas se hace uso de la función *regionprops* que permite extraer gran cantidad de propiedades de las áreas identificadas, sin embargo, para este trabajo únicamente se extrae el área en píxeles, ya que son los únicos datos requeridos por el programa px2dtc 1.0 para reconstruir la DTC característica de la muestra analizada. Los programas desarrollados para ParDImg 1.0 y px2dtc 1.0 se presentan en el Anexo B1 y B2, respectivamente.

El algoritmo desarrollado busca además ser eficiente en cuanto el tiempo computacional requerido para analizar las imágenes. Por tal motivo, se diseñó e implementó un algoritmo en MATLAB 2017b que hace uso del ciclo *parfor* en donde se analizaron de manera gradual 1, 2, 3, ... 50, imágenes, cuantificando el tiempo de análisis para cada paso. En la Figura 3.12 se presenta la gráfica obtenida de tiempo de análisis vs número de imágenes. También, se varió el número de núcleos empleados en el procesamiento de cada una de los paquetes de imágenes, siendo 1, 2, 4, 6 y 8. Como se puede observar, todas las curvas obtenidas presentan el mismo comportamiento creciente hasta alcanzar un máximo y disminuir considerablemente el tiempo, este efecto se presenta debido a que en cada ciclo de ejecución MATLAB 2017b hace uso del algoritmo JIT (justo a tiempo) para acelerar el procesamiento, lo que provoca la liberación de memoria después de determinadas ejecuciones del mismo ciclo de iteración.

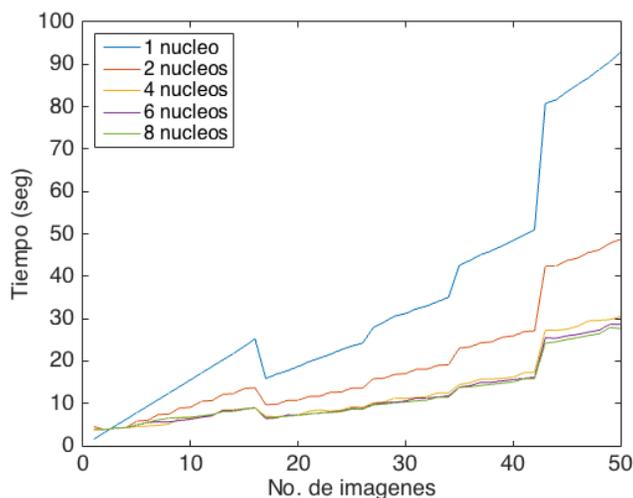


Figura 3.12 Tiempo computacional para análisis de imágenes

De manera particular, el empleo de un sólo núcleo de procesamiento requiere de 93 segundos para analizar 50 imágenes, mientras que 2 núcleos requieren 39 segundos, representando un ahorro del 58 % en el tiempo de ejecución. Posteriormente, el empleo de 4, 6 y 8 núcleos presentan una diferencia significativa entre ellos, requiriendo de 29 segundos en promedio para el análisis de las 50 imágenes. Sin embargo, comparado contra el tiempo de 1 núcleo, la reducción es del 68.8 %. El motivo de que no exista una variación significativa entre el empleo de 4, 6 y 8 núcleos es que la memoria Cache L3 se está usando en su totalidad desde 4 núcleos, por lo que el agregar más núcleos de procesamiento no se obtiene una disminución en el tiempo de ejecución.

3.5.2 Reconstrucción de la DTC

3.5.2.1 Factor de conversión

En esta sección se muestran los cálculos y resultados para obtener el factor de conversión que fueron empleados en el programa px2dtc 1.0. Se calcularon factores de conversión para un enfoque de 4 X y 10 X. Los resultados fueron obtenidos a partir de la Ec. (3.10) y los valores de las áreas en pixeles de las diferentes celdas de la cámara de Neubauer mejorada. Enseguida se presenta a detalle los cálculos realizados. La Figura 3.13 muestra el resultado obtenido del valor del área de la celda de 0.25 mm con un enfoque de 10X.

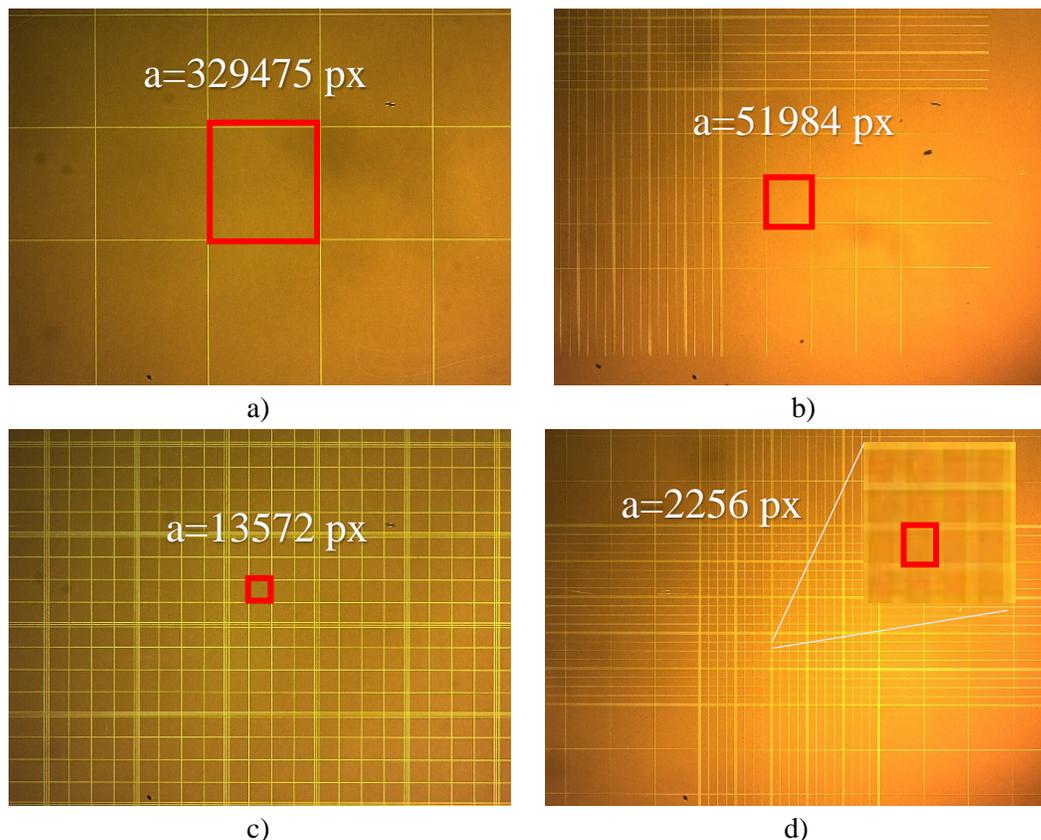


Figura 3.13 Áreas en pixeles: a) 0.25 mm con enfoque de 10X. b) 0.25 mm con enfoque de 4X, c) 0.05 mm con enfoque de 10X. d) 0.05 mm con enfoque de 4X

Cálculo para 10 X:

$$1[px] = \frac{0.25 [mm]}{\sqrt{329475}} * 1000 \left[\frac{micras}{mm} \right] = 0.43554073 micras \quad (3.18)$$

$$1[px] = \frac{0.05 [mm]}{\sqrt{13572}} * 1000 \left[\frac{micras}{mm} \right] = 0.4291885 micras \quad (3.19)$$

Cálculo para 4 X:

$$1[px] = \frac{0.25 [mm]}{\sqrt{51984}} * 1000 \left[\frac{micras}{mm} \right] = 1.09649123 micras \quad (3.20)$$

$$1[px] = \frac{0.25 [mm]}{\sqrt{2256}} * 1000 \left[\frac{micras}{mm} \right] = 1.0526899 micras \quad (3.21)$$

Se obtuvo una media aritmética para 4 X de $1 px \rightarrow 0.43236461 \mu m$, mientras que para el caso de 10 X se obtuvo $1 px \rightarrow 1.07459056 \mu m$. Estos factores de conversión son particulares del sistema de adquisición de imágenes empleado en este trabajo.

3.5.2.2 Comparación de resultados para DTC

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación del algoritmo ParDImg 1.0 y px2dtc 1.0, los cuales fueron combinados en una sola aplicación denominada ImDTC (ver Anexo B3), este término será empleado para hacer referencia al algoritmo de medición presentado en este trabajo, el cual también produce la curva log-normal. También se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica reportada por Córdova (2004) (Córdova ahora en adelante), así como la metodología alterna descrita en la sección 3.4.3.2.

La Figura 3.14 presenta los resultados de DTC en % volumen para la semilla de $150 \mu m$. Es claramente notoria la similitud entre las 3 curvas presentadas. La curva obtenida con ImDTC presenta una $D(4,3) = 120.0634 \mu m$, Córdova obtiene una $D(4,3) = 128.5864 \mu m$ y finalmente la metodología alterna obtiene $D(4,3) = 128.4300 \mu m$. Con lo anterior se puede comprobar que la técnica de reconstrucción de la DTC de Córdova y la metodología alterna obtienen el mismo valor para la $D(4,3)$. Se obtiene un error de 6.5146 % contra la $D(4,3)$ obtenida de manera automática con ImDTC. La variación en el % volumen (altura) de la curva es debido a la dispersión de la distribución, ya que cuanto menor sea la dispersión, cuanto mayor es la altura de la distribución. Se identificaron 2172 partículas.

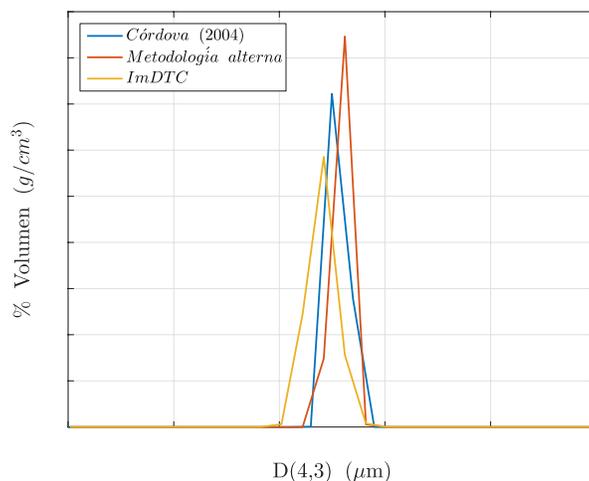


Figura 3.14 DTC para semilla de 150 μm

La Figura 3.15 muestra los resultados para la semilla de 180 μm , y de igual forma con los resultados para la semilla de 150 μm , las curvas son similares. En el caso de la D(4,3) se obtiene 171.1781 μm , 178.8866 μm y 179.1903 μm para ImDTC, Córdoba y la metodología alterna, con un error de 4.3092 % entre Córdoba e ImDTC. Se identificaron 988 cristales. Sin embargo, la variación de la altura es significativa, por lo que la dispersión de las curvas debe ser analizada. ImDTC obtiene una $S(4,3) = 35.1408 \mu\text{m}$, Córdoba con $S(4,3) = 13.3160 \mu\text{m}$ y la metodología alterna una $S(4,3) = 13.0304 \mu\text{m}$. La diferencia entre los valores de $S(4,3)$ puede deberse a que ImDTC es capaz de analizar mayor cantidad de cristales en las micrografías, por lo que si existen partículas pequeñas o incluso polvos, estos serán cuantificados, no afectando significativamente la D(4,3) pero si incrementando la dispersión de la DTC.

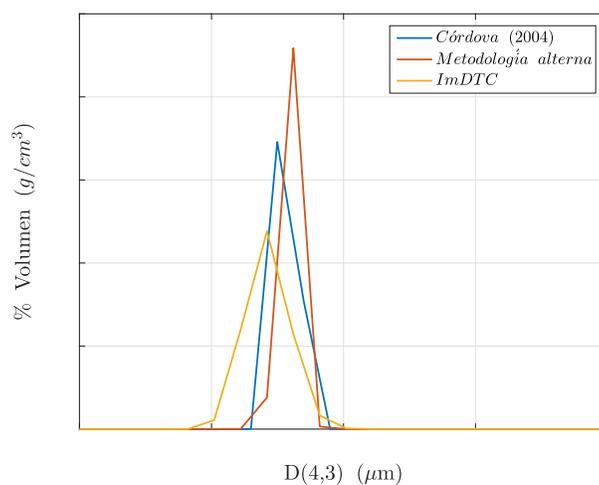


Figura 3.15 DTC para semilla de 180 μm

Finalmente, la Figura 3.16 contiene los resultados para la semilla de 212 μm , presentando el mismo comportamiento para las curvas de DTC para 150 μm y 180 μm . Esta gráfica no presenta diferencias significativas para el valor de la $D(4,3)$, en donde ImDTC obtiene una $D(4,3) = 213.6184 \mu\text{m}$, Córdoba una $D(4,3) = 210.3103 \mu\text{m}$ y la metodología alterna una $D(4,3) = 210.2756 \mu\text{m}$, presentando un error de 1.5730 %. Nuevamente, la diferencia entre el % volumen se debe a que ImDTC es capaz de analizar mayor cantidad de cristales en las micrografías inclusive evita el error de medición introducido por el usuario, por lo que, si existen partículas pequeñas como polvos, o partículas muy grandes, también serán cuantificados, no afectando.

Para la $S(4,3)$ se obtiene 26.0776 μm , 14.3052 μm y 13.9998 μm para ImDTC, Córdoba y la metodología alterna; con un error de 4.3092 % entre Córdoba e ImDTC. Se identificaron 106 cristales.

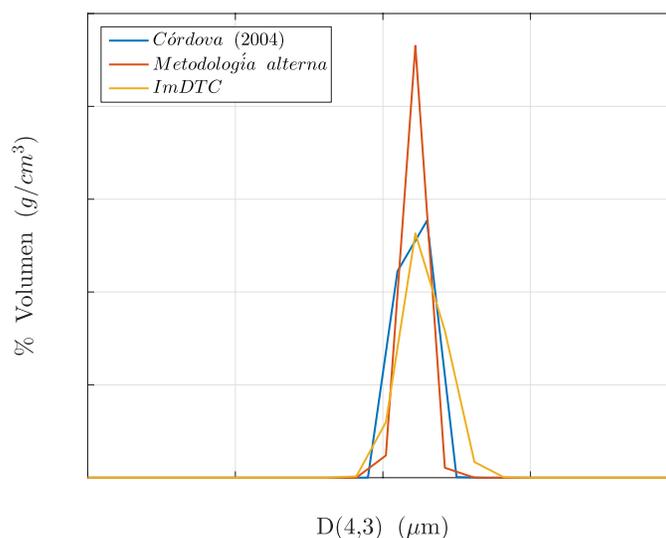


Figura 3.16 DTC para semilla de 212 μm

Con estos resultados se aprecia que el algoritmo de medición de DTC automatizado desarrollado en esta investigación es representativo de la metodología propuesta por Córdoba (2004), la cual ha sido empleada para el reporte datos experimentales de DTC en Quintana *et al.* (2004) y Bolaños *et al.* (2008) y Bolaños *et al.*, (2014), obteniéndose errores máximos de 6.5146 %. Los tiempos de ejecución de ImDTC para 10 imágenes es de 1 min, que es el número de imágenes comúnmente tomadas durante cada tiempo de muestreo (15 min) en una corrida experimental, por lo que este algoritmo representa una excelente alternativa para la cuantificación de la DTC en pseudolínea.

3.5.3 Validación experimental

En esta sección se desarrolla una comparativa y validación de datos experimentales de DTC contra los reportados empleando un equipo MasterSizer® 2000. Los resultados obtenidos presentan la D(4,3) y el Span, que es una medida alternativa de la dispersión de la DTC y está basada en un promedio del % volumen al 10 % y 90 % del total de la curva acumulativa de la DTC por lo que no es comparable con la S(4,3) calculada en este trabajo. Por este motivo, únicamente se presenta el análisis y errores empleando los datos de D(4,3).

La Figura 3.17 presenta el reporte generado por Clariant Puebla para la semilla de 180 µm. Se obtiene una $D(4,3) = 179.352 \mu\text{m}$, por lo que al compararla contra la obtenida con ImDTC, se obtiene un error de 4.5575 %. Este resultado permite confirmar que la metodología de medición automatizada de DTC presentada en este trabajo es representativa de un equipo especializado y puede ser usada con confiabilidad para la cuantificación en pseudolínea de DTC en la operación de cristalización de azúcar de caña.



Figura 3.17 Reporte para semilla de 180 µm

La Figura 3.18 presenta el reporte generado para la semilla de 212 µm. Se obtiene una $D(4,3) = 236.427 \mu\text{m}$, lo que representa un error de 9.6472 %, concluyendo de igual forma a lo discutido anteriormente.

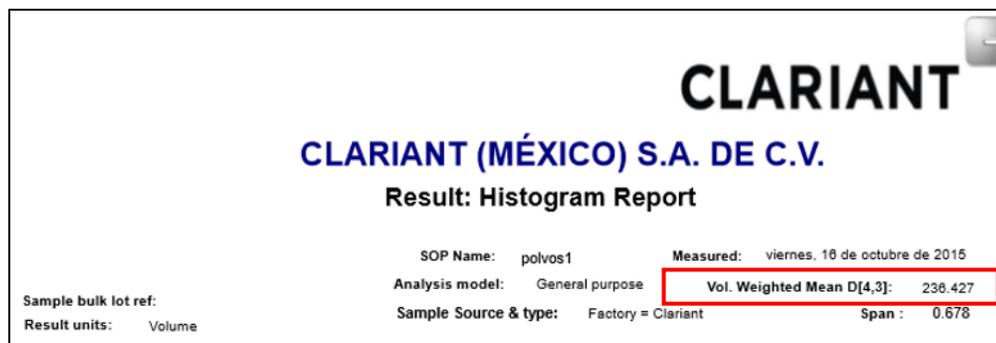


Figura 3.18 Reporte para semilla de 212 µm

3.5.4 Interfaz gráfica y servicio en línea

Se diseñó una aplicación con interfaz gráfica que se comunica con ImDTC para la simplificación de los análisis de cuantificación de DTC. Esta aplicación permite la carga interactiva de las imágenes, la definición de parámetros particulares y la exportación de los mismos para futuros análisis. También cuenta con la capacidad de modificar colores de todos los elementos de la aplicación, mejorando la experiencia del usuario final. Además, cuenta con un módulo con la capacidad de envío de resultados a través de correo electrónico. La interfaz desarrollada se presenta en la Figura 3.19.

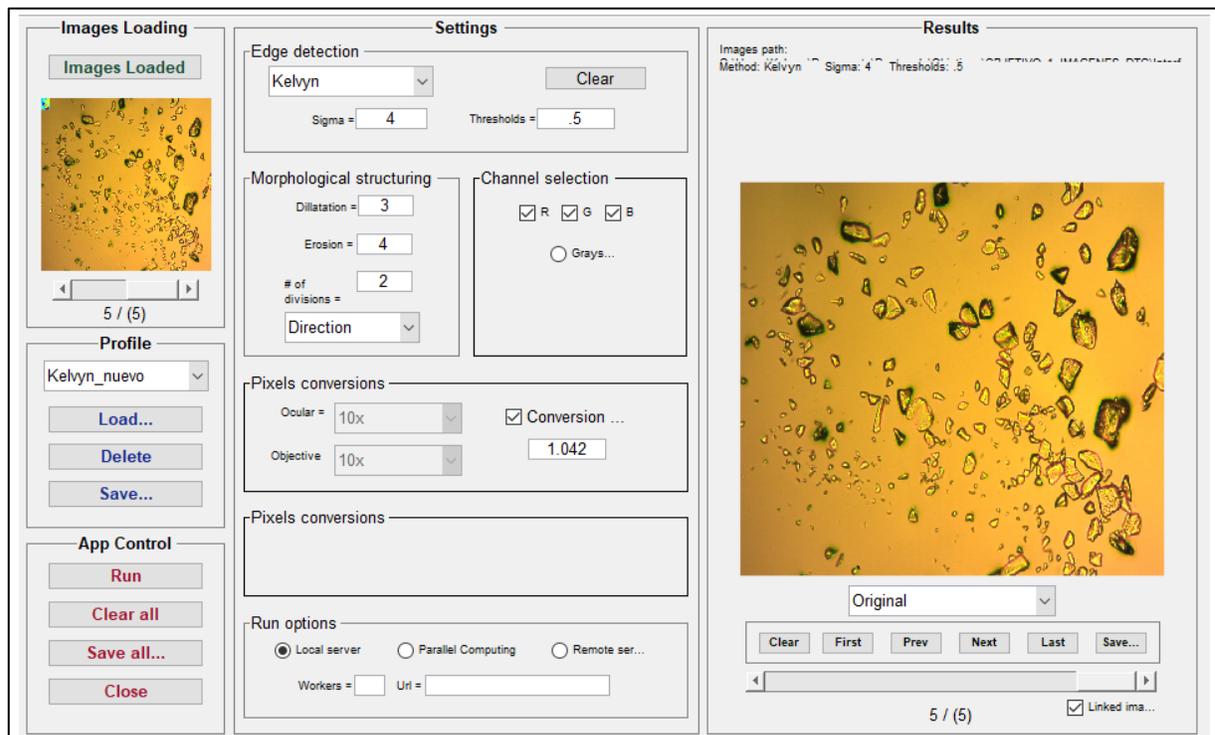


Figura 3.18 Interfaz gráfica de ImDTC

Por otro lado, se desea que el algoritmo desarrollado sea accesible a través de internet para brindar el servicio de medición a diversas industrias o laboratorios de investigación. Esto producirá un beneficio económico. Para llevar a cabo esta implementación se registró el dominio itoppserver1.no-ip.org, que se encuentra instalado en el equipo de cómputo descrito en la sección 3.4.1. Se hace uso del protocolo FTP puerto 70 para transmisión de archivos de imágenes y TCP puerto 80 para la transmisión de resultados de análisis. El servicio se encuentra disponible las 24 hrs, con tiempos de entrega de resultados no mayores a 2 min.

3.5.5 DTC a partir de velocidad de sedimentación

3.5.5.1 Análisis de perfiles de transmisión

Los resultados para el % de transmisión normalizada obtenidos para las muestras de semilla de cristal de azúcar se presentan en la Figura 3.20. La tonalidad roja representa los primeros datos obtenidos, posteriormente la tonalidad cambia a verde, lo cual indica que son los datos obtenidos hacia el final del tiempo de medición. Los perfiles se encuentran en función de la posición de la celda, en donde 0 mm y 45 mm corresponden a la parte superior e inferior (acumulación de partículas) de la celda, respectivamente. En las gráficas se observa una caída repentina del % de transmisión cerca del fondo de la celda, representando la interfaz entre la solución y las partículas sedimentadas, siendo posible el cálculo de la fracción volumen de las partículas, lo que en cristalización se denomina masa de cristal formado (MCF). Los perfiles de % transmisión pueden convertirse a extinción mediante la expresión $-\ln(I/I_0)$ para su uso en la ecuación de la ley de Lambert-Beer.

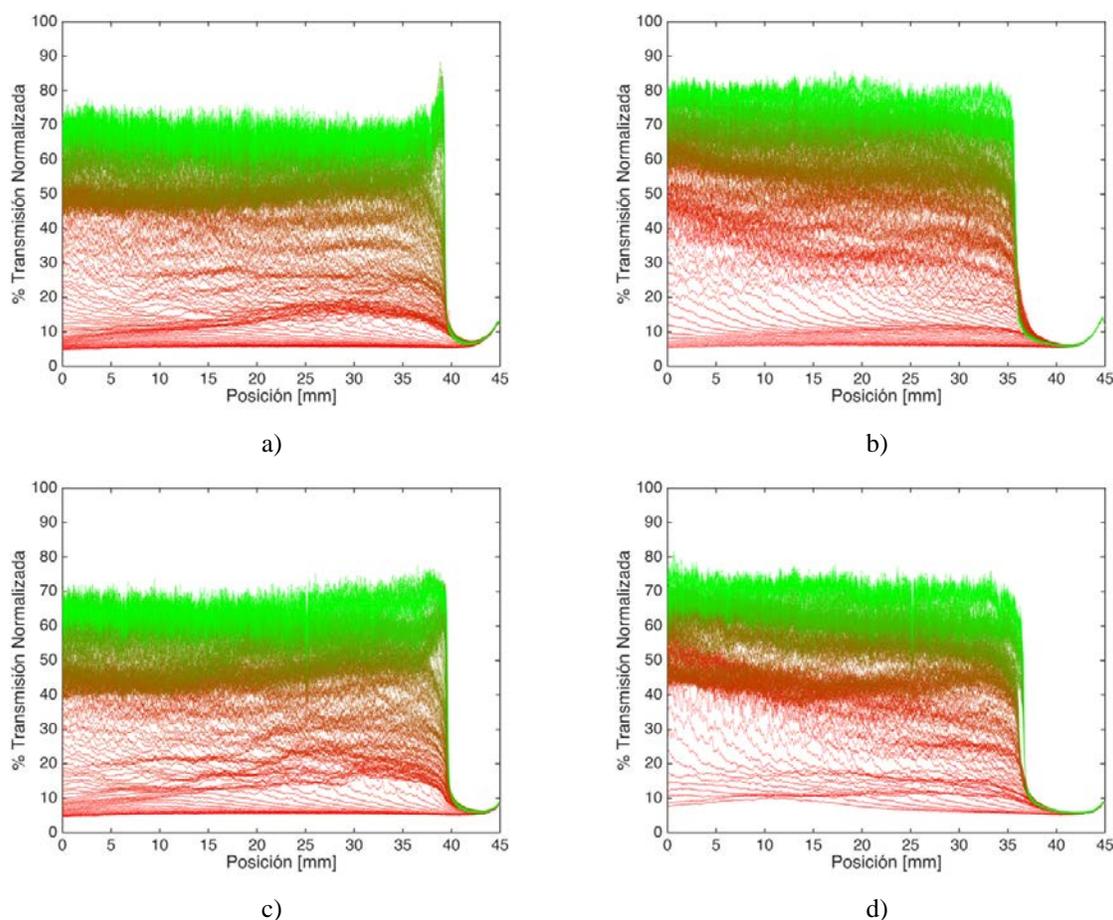


Figura 3.20 Perfiles de transmisión (%): a) 150 μm , $\Theta = 0^\circ$, b) 150 μm , $\Theta = 15^\circ$, c) 180 μm , $\Theta = 0^\circ$, d) 180 μm , $\Theta = 15^\circ$

En las Figuras 3.20a y 3.20b correspondientes a la semilla de 150 μm con 0° y 15° de inclinación, puede observarse que el % de transmisión normalizada alcanza un valor de 70 % para 0° y 80 % para 15°, resaltando que existe una mayor transmisión de luz a través de la muestra, indicando que se incrementa la sedimentación de las partículas. Debido al efecto observado por el ángulo de inclinación, el volumen de la fracción de las partículas sedimentadas aumenta, por lo que su posición se encuentra en 36 mm, mientras que con 0° de inclinación se ubica en 40 mm. Por último, durante la primera etapa del tiempo de medición, que corresponde a un rango de 10 – 40 % de transmisión, la separación entre los perfiles es mayor con una inclinación de 15° en la parte superior de la celda, demostrando nuevamente que el ángulo de inclinación favorece la sedimentación de las partículas. Las semillas empleadas para este análisis no son las mismas a las empleadas en las secciones 3.5.1 - 3.5.3, por lo que se espera que la D(4,3) difiera a las reportadas en las secciones mencionadas.

En el caso de la semilla de 180 μm con 0° y 15° de inclinación (Figuras 3.20c y 3.20d), el mismo efecto de los ángulos es observado, alcanzando 70 y 75 % de transmisión para 0° y 15°, respectivamente. De igual forma, el volumen de la fracción de partículas sedimentadas es mayor con un ángulo de 15°. Además, la clarificación de la parte superior de la celda (0 – 10 mm) es mayor en los primeros minutos de la medición (correspondientes a un rango de 10 – 40 % de transmisión) en comparación con la semilla de 150 μm .

3.5.4.2 Cálculo de velocidad de sedimentación y DTC

Los datos experimentales obtenidos para la evolución dinámica de la interfaz continua-dispersa fueron analizados en MATLAB 2017b, ajustando un modelo lineal (Ecs. 3.22 – 3.29) (ver Figura 3.21) de la etapa dinámica (0 – 50 s). La etapa estable indica que las partículas han alcanzado el fondo de la celda (fracción volumen de las partículas), por lo que no se deben incluir dichos datos en el análisis.

$$P_{150 \mu\text{m},0^\circ,R1} = 0.6654 * t + 1.9802 \quad R^2 = 0.9708 \quad (3.22)$$

$$P_{150 \mu\text{m},0^\circ,R2} = 0.6590 * t + 5.2981 \quad R^2 = 0.9266 \quad (3.23)$$

$$P_{150 \mu\text{m},15^\circ,R1} = 0.6100 * t + 5.3977 \quad R^2 = 0.9488 \quad (3.24)$$

$$P_{150 \mu\text{m},15^\circ,R2} = 0.6543 * t + 4.9323 \quad R^2 = 0.9543 \quad (3.25)$$

$$P_{180 \mu\text{m},0^\circ,R1} = 0.7656 * t + 2.8183 \quad R^2 = 0.9180 \quad (3.26)$$

$$P_{180 \mu\text{m},0^\circ,R2} = 0.6813 * t + 9.7344 \quad R^2 = 0.8187 \quad (3.27)$$

$$P_{180 \mu\text{m},15^\circ,R1} = 0.6717 * t + 4.7219 \quad R^2 = 0.9384 \quad (3.28)$$

$$P_{180 \mu\text{m},15^\circ,R2} = 0.7189 * t + 3.7560 \quad R^2 = 0.9658 \quad (3.29)$$

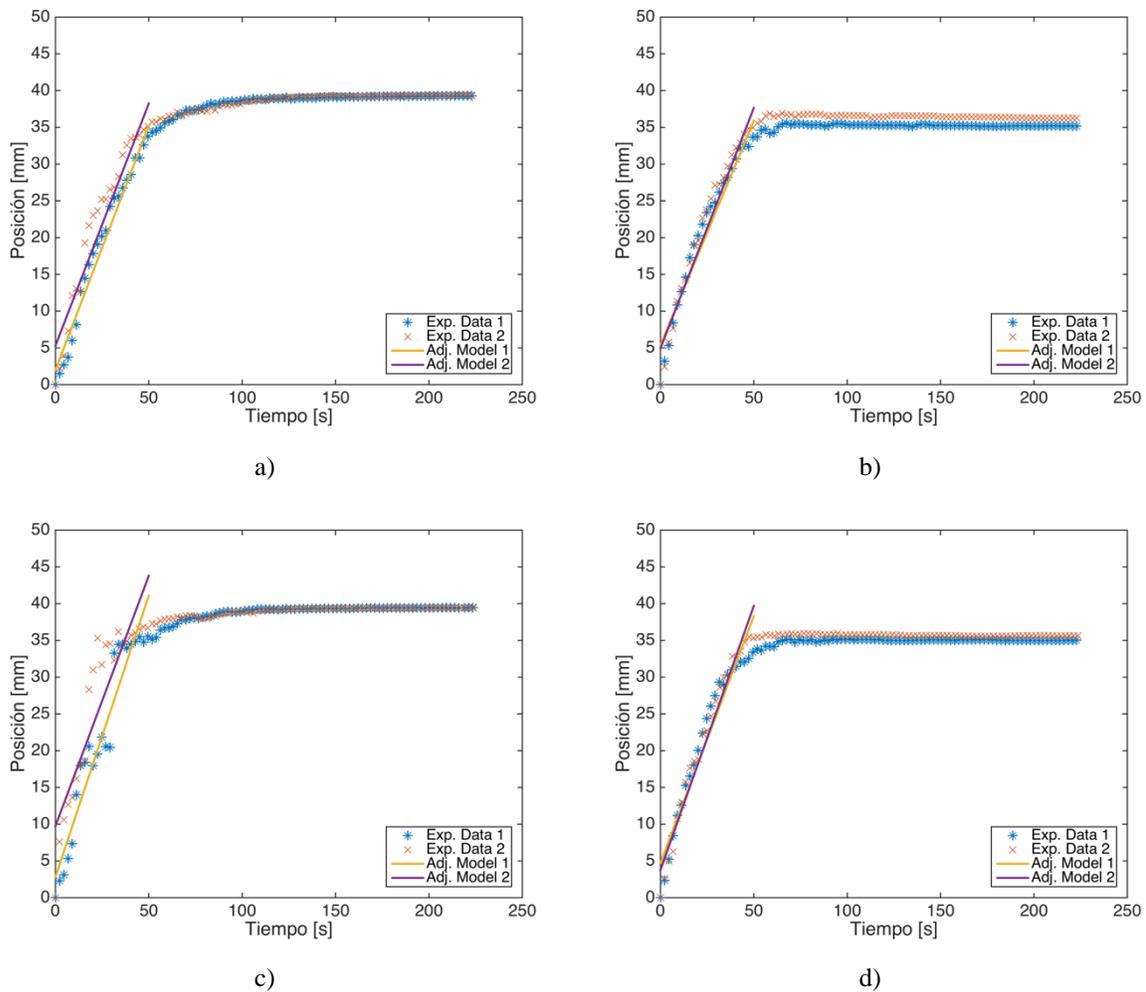


Figura 3.21 Ajuste lineal de los datos experimentales del seguimiento de interfaz: a) 150 μm, $\Theta = 0^\circ$, b) 150 μm, $\Theta = 15^\circ$, c) 180 μm, $\Theta = 0^\circ$, d) 180 μm, $\Theta = 15^\circ$

En la Figura 3.21 se aprecia una diferencia importante en la evolución dinámica de la interfaz, en donde para los ángulos de 0° (Figuras 3.21a y 3.21c) se observa que los datos experimentales no presentan una uniformidad adecuada, además de requerir un tiempo de 100 s para alcanzar el estado estable en 40 mm, dificultando la tarea de ajustar un modelo lineal de los datos experimentales que realmente representan a las partículas moviéndose a través de la fase continua. Por el contrario, para los ángulos de 15° (Figuras 3.21c y 3.21d), los datos experimentales siguen un comportamiento uniforme para ambas replicas, alcanzando el estado estable con sólo 50 s en 35 mm, lo que permite reducir el tiempo de análisis en un 50 %. De forma similar que con los datos de la Figura 3.19 de % transmisión, la fracción volumen de las partículas puede ser calculada de forma sencilla, al calcular la integral del % de transmisión del fondo de la celda y compararlo contra la parte superior (fase continua).

Con respecto a los modelos lineales ajustados (Ecs. 3.22 – 3.29), se obtienen coeficientes de correlación R^2 adecuados, siendo los mejores (cercaos a la unidad) los correspondientes a los ángulos de 15° , corroborando que los datos experimentales siguen una tendencia uniforme. Las pendientes calculadas son menores para el caso de la semilla de $150 \mu\text{m}$ 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 3.21, las líneas sólidas correspondientes a los modelos ajustados se encuentran traslapadas para 15° y ambos tamaños de semilla, confirmando que no existe diferencia entre los datos experimentales de ambas replicas, a diferencia del caso de 0° , en donde claramente pueden observarse diferencias entre los datos experimentales, lo que provoca trayectorias distintas de cada modelo ajustado. El mismo fenómeno se aprecia para ambos tamaños de semilla.

Finalmente, despejando el tamaño de la partícula de la Ec. (3.17) se obtiene el tamaño promedio en % volumen $D(4,3)$. MATLAB 2017b calcula también la desviación estándar de la pendiente del modelo, la cual se emplea en el cálculo de la $S(4,3)$. En la Tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos para la velocidad de sedimentación (v_{st}), $D(4,3)$ y $S(4,3)$ calculadas con la metodología propuesta. También se presentan $D(4,3)$ y $S(4,3)$ obtenidas empleando el equipo MasterSizer® 2000. Se obtienen en promedio una $D(4,3)$ de $107.50 \mu\text{m}$ y $S(4,3)$ de $34.4 \mu\text{m}$, lo cual corresponde a los valores esperados del tamaño de los cristales de azúcar retenidos en el tamiz número 150 UM (unidades métricas, ASTM). Para los cristales de azúcar retenidos en el tamiz 180 UM, se obtiene una $D(4,3)$ de $112.50 \mu\text{m}$ y $S(4,3)$ de $40 \mu\text{m}$.

Tabla 3.6 DTC calculada y validación

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

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

3.6 Conclusiones

Los resultados obtenidos para la cuantificación de la DTC a través de secuencias micrográficas permiten confirmar que la metodología de medición automatizada presentada en este trabajo empleando el algoritmo de Canny y la segmentación de líneas divisorias *watershed* (cuencas hidrodinámicas) es representativa de un equipo especializado MasterSizer® 2000 y puede ser usada con confiabilidad para la cuantificación en pseudolínea de DTC en la operación de cristalización de azúcar de caña. Se obtienen errores menores al 9.6472 % para todas las determinaciones realizadas y tiempos de cálculo de 1 min para 10 imágenes. El uso de los análisis en paralelo reduce considerablemente el tiempo de ejecución hasta un 68.8 %, cuando se emplean 4 núcleos, pero no se observaron mayores reducciones al incrementar el número de núcleos a 6 u 8.

La interfaz de usuario desarrollada facilita el empleo del algoritmo y permite la modificación de los parámetros del mismo, como lo es el factor de conversión. Estos parámetros pueden ser exportados para la creación de distintos perfiles de análisis para diferentes tipos de partículas, incrementando la flexibilidad al poder analizar imágenes provenientes de distintos sistemas de adquisición de datos, o inclusive, adaptar el propio algoritmo.

La determinación de la distribución de tamaño de cristal (DTC) mediante la metodología de seguimiento de interfaz usando la tecnología STEP® (*Space- and Time- resolved Extinction Profiles*), presentada en este trabajo es adecuada al obtenerse errores en el rango de 0.55 – 1.75 % contra mediciones realizadas en un equipo especializado MasterSizer® 2000. La técnica es de bajo costo al requerir poco volumen de muestra y de solvente dispersante (6 ml), además de que no se requiere de calibraciones o ingreso de parámetros previo al análisis. Por otra parte, la posibilidad del equipo LUMiReader® de aplicar un ángulo a la celda (0° – 30°) permite acelerar el tiempo de medición hasta en un 50 % sin afectar los resultados. Sin embargo, se requiere de un material dispersante con viscosidad adecuada que permita la suspensión de las partículas el tiempo suficiente para poder llevar a cabo la medición de los perfiles de transmisión. Esta metodología es factible de emplearse durante corridas experimentales, ya que las muestras de cristales estarán en equilibrio con su licor madre, que contiene una densidad y viscosidad semejante, permitiendo realizar el análisis de manera exitosa.

3.7 Productividad científica

- 1. ESTUDIO DE TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE DTC A TRAVÉS DE ADQUISICIÓN DE IMÁGENES Y VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN.** (2017). Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez, Eusebio Bolaños Reynoso. *Memorias del XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*. Ixtapa-Zihuatanejo, México.

- 2. MEDICIÓN DE DTC A PARTIR DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EMPLEANDO SEGMENTACIÓN DE IMÁGENES.** (2016). Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez, Eusebio Bolaños Reynoso, Galo Rafael Urrea García, J. Li. *Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*. Puerto Vallarta, México.

- 3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE CRISTAL (DTC) A PARTIR DE VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN.** (2015). K. B. Sánchez Sánchez, E. Bolaños Reynoso, M. Elizondo Sánchez, A. Cervantes Flores, G. R. Urrea García. *Memorias del Coloquio de Investigación Multidisciplinaria*. Orizaba, Veracruz, México.

CAPÍTULO 4

4. Modelo matemático y solución de un cristalizador por lotes a vacío

4.1 Resumen

Se presenta la derivación del modelo matemático y su solución para un cristalizador por lotes, considerando la variación del volumen del sistema propiciado por la evaporación de solvente a través de la generación de presión de vacío. Se presentan dos técnicas matemáticas para la solución de la ecuación de balance de población (EBP): a) transformación analítica mediante el método estándar de momentos (MM) y b) solución numérica mediante diferencias finitas (método de líneas, ML). Para dar solución al problema de reconstrucción de la distribución de tamaños de cristal (DTC) unimodal que entrega el MM, se propone un conjunto independiente de ecuaciones diferenciales ordinarias, lo que permite reconstruir dos DTC, una para semillas sembradas y una para los núcleos formados, en caso de presentarse. El método de líneas emplea diferencias finitas centrales de 6° orden para la discretización de la variable espacial L y se considera la variación del volumen de solvente. Ambas metodologías consideradas permiten reconstruir la curva característica de la DTC, en % número, % longitud, % área y % volumen. Para complementar el modelo matemático, se resuelven el balance de materia para la fase continua (solución) y el balance de energía, considerando las variaciones en el volumen del sistema. Además, se emplea un marco de tipo ley de potencias (TLP) y mecanístico de modelado para las cinéticas de nucleación y crecimiento de cristales. Finalmente, se aplica el marco mecanístico para el estudio macroscópico de 4 condiciones de operación a partir de datos experimentales, permitiendo la selección óptima de la ruta de enfriamiento que mejoren la calidad del producto final basándose en los parámetros estadísticos de la DTC.

4.2 Introducción

La cristalización por lotes es un proceso de separación donde moléculas se transfieren a partir de un soluto disuelto en un líquido o un gas, hacia una fase sólida, y puede generarse mediante dos fenómenos: 1) nucleación y 2) crecimiento. El rendimiento del proceso es a menudo determinado en términos de las propiedades de la población de cristales al final del tiempo del lote, por ejemplo: la distribución de

tamaño de cristal (DTC), la cual comprende el diámetro promedio del cristal en % volumen ($D(4,3)$) y su desviación estándar ($D(4,3)$), así también la masa de cristales (masa de cristales formada, MCF). Fenómenos que producen DTC amplias, tal como la nucleación secundaria son indeseables ya que propician un producto con características de forma dispersa, resultando en propiedades de transferencia de masa no satisfactorias, que afectan las operaciones de separación de producto posteriores, tal como la filtración y el secado (Ouiazzane *et al.*, 2008; Nagy *et al.*, 2013).

El desarrollo de modelos matemáticos que describan el comportamiento dinámico no lineal de la cristalización por lotes es crítico para determinar condiciones de operación que generen productos con alta calidad, por ejemplo: DTC y forma específica. En mayor parte, la calidad del modelo matemático depende de las suposiciones consideradas durante su desarrollo analítico, la precisión de los datos experimentales empleados para la estimación de parámetros cinéticos desconocidos, así como el algoritmo numérico empleado para dar solución a las ecuaciones del modelo (Gerstlauer *et al.*, 2002, Motz *et al.*, 2002). Un enfoque aceptado y ampliamente usado para describir la cristalización es la ecuación de balance de población (EBP) introducida por Randolph y Larson (1988). Su desarrollo matemático generalmente arroja modelos matemáticos complejos que requieren de esquemas de discretización de un gran número de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ramkrishna, 2000; Ma *et al.*, 2002, Samad *et al.*, 2011). Además, el modelado matemático de la cristalización también requiere de una descripción detallada de las cinéticas de nucleación y crecimiento de cristales.

Actualmente, existen muchos modelos matemáticos dinámicos reportados por diversos autores y empleados para diferentes áreas de mejora en la cristalización por lotes. Entre las principales técnicas de solución se encuentran el método de momentos (MM) (Samad *et al.*, 2011) y el método de discretización por diferencias finitas (método de líneas, ML) (Bolaños, 2000; Quintana *et al.*, 2004). Ambos métodos difieren en el enfoque que da solución a la EBP. El MM aplica una transformación analítica para encontrar los primeros momentos de la DTC, obteniendo un conjunto de 6 EDOs, que son suficientes para reconstruir una DTC en % volumen. Sin embargo, dicho método de transformación no permite la completa reconstrucción de la DTC de la población de cristales, siendo mayormente afectada cuando se presenta nucleación (primaria y secundaria), ya que cada momento de la distribución considera de manera global los aportes del crecimiento de los cristales sembrados y también de los cristales generados por nucleación, por lo que la principal desventaja es la reconstrucción de una DTC unimodal. Para superar esta desventaja, en este trabajo se propone una solución del MM de manera simultánea bajo dos esquemas: 1) MM para semillas donde no se considera el término de la nucleación de cristales, teniendo como condiciones iniciales los momentos de la semilla empleada y 2) MM para núcleos formados, en

donde se consideran todos los términos del MM original, pero empleado valores de 0 para condiciones iniciales. Por otro lado, el ML emplea una discretización de la variable espacial L (tamaño de partícula), transformando la EBP en un conjunto de EDOs, una para cada intervalo en L . El aporte del presente trabajo es la derivación del ML considerando la variación del volumen de solvente. La principal desventaja se presenta en el esquema de discretización, ya que intervalos muy amplios restan precisión en la solución de la EBP, mientras que una sobre segmentación de L entrega gran número de EDOs, propiciando tiempos de simulación en orden de horas, haciendo poco factible su aplicación. Un adecuado esquema de discretización debe ser seleccionado de manera específica para la solución bajo estudio.

4.3 Antecedentes científicos

Gerstlauer *et al.* (2002), presentaron el desarrollo de un modelo matemático para la cristalización por lotes y continua mediante método de líneas. En tal modelo, se considera un parámetro constante relacionado con la nucleación primaria heterogénea. No se considera variación de volumen de solvente en la EBP, y es despreciado en la formulación de la EDO para la temperatura y concentración de la solución.

Choong y Smith (2004) presentaron por primera vez la solución de la EBP aplicando el método de momentos (MM) considerando la variación del volumen de solvente. Sin embargo, el MM presenta el problema de reconstrucción de DTC unimodal. Consideran una velocidad de evaporación constante independiente de la presión del sistema.

Mesbah *et al.* (2009), realizaron un estudio comparativo entre diversas técnicas de solución de la EBP: 1) método de características, 2) método de volumen finito y 3) método del elemento finito. Los resultados de simulación demostraron que el método de características obtiene las predicciones numéricas más acertadas. Los datos empleados para comparación de precisión fueron resultados de simulación de la EBP mediante método de momentos (MM).

Samad *et al.* (2011), desarrollaron un marco de modelado genérico para el estudio de varios aspectos de las operaciones de cristalización por lotes. Emplearon el MM para la solución de la EBP y el método de características. Reportan ecuaciones tipo ley de potencias (TLP) para las cinéticas de cristalización. Reportaron una aplicación de caso de estudio en la cristalización de paracetamol.

Wohlgemuth y Schembecker (2013) modelaron el proceso de nucleación inducida en la cristalización por lotes. Resolvieron la EBP mediante la aplicación del método Koren. Emplearon cinéticas tipo ley de potencias (TLP) para el modelado de la nucleación, crecimiento, aglomeración y rompimiento de cristales.

Vetter *et al.* (2014), reportaron una metodología para la construcción de regiones factibles de cristalización, en donde es posible satisfacer escenarios de calidad de producto final. Resolvieron la EBP aplicando el método de momentos y ecuaciones tipo ley de potencias (TLP)

Lakatos y Szilágyi (2015) analizaron la influencia del calor latente de cristalización y la transferencia de calor entre cristal y solución. El análisis fue basado en la comparación de dos modelos de balance de población de un cristizador por lotes en caso exotérmico y endotérmico. Los modelos incluyeron nucleación primaria y secundaria, además de crecimiento de cristal. La solución numérica de los balances de población se llevó a cabo mediante la aplicación del método de momentos (MM).

Jha *et al.* (2017), emplearon el método de momentos para dar solución a la EBP para realizar un estudio y comparación del rendimiento de controladores convencionales y avanzados, para manipular la ruta de enfriamiento en un cristizador para la mezcla nitrato de potasio – agua.

4.4 Solución de la ecuación de balance de población (EBP)

4.4.1 Método de momentos (MM) para resolver la EBP

La ecuación de balance de población (EBP) expresada en términos generales con respecto al tiempo es (Mersmann, 2001):

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nG)}{\partial L} + n \frac{dV_w}{V_w dt} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0 \quad (4.1)$$

donde el término $\partial n/\partial t$ representa el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo en un cristizador por lotes y tiene el valor de cero en un equipo operado en continuo o en estado estable. La expresión $\partial(nG)/\partial L$ describe la diferencia entre cristales creciendo dentro y fuera de un intervalo de tamaño de cristal ∂L debido a la velocidad de crecimiento del cristal $G = \partial L/\partial t$. V_w representa el volumen de solución o de solvente dentro del cristizador. El término $n (dV_w)/(V_w dt)$ toma en

cuenta los cambios en el volumen con respecto al tiempo. Los parámetros $D(L)$ y $B(L)$ representan la velocidad de muerte y velocidad de nacimiento, respectivamente; las cuales surgen debido a la aglomeración de los cristales, a su agotamiento o a su rompimiento.

Simplificados términos en la EBP (Ec. 4.1) para el caso considerado de un cristalizador por lotes a vacío en donde la suma de todos los flujos de partículas entrando y saliendo del cristalizador es anulado $\left(\sum_k \frac{n_k Q_k}{V}\right)$ y tomando en cuenta la evaporación de solvente (cambios dinámicos en la fase continua) se obtiene la Ec. (4.2). No se consideran los términos $D(L)$ y $B(L)$ debido que no es posible obtener su representación matemática en termino de momentos.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nG)}{\partial L} + n \frac{dV_w}{V_w dt} = 0 \quad (4.2)$$

La reducción de la EBP a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias es posible considerando que no se requiere conocer toda la información de la DTC, siendo suficientes los primeros momentos de la distribución (numero, longitud, área y volumen) en función de un único parámetro (L^j) que represente el tamaño de la partícula (largo). Así, multiplicando cada término de la Ec. (4.2) por L^j e integrando sobre el rango de tamaño de cristal se obtiene la siguiente expresión:

$$\int_{L_0}^{\infty} \frac{\partial n}{\partial t} L^j dL + \int_{L_0}^{\infty} \frac{\partial(nG)}{\partial L} L^j dL + \int_{L_0}^{\infty} n \frac{dV_w}{V_w dt} L^j dL = 0 \quad (4.3)$$

El primer término de la Ec. (4.3) por definición representa el j-momento de la distribución (m_j) :

$$m_j = \int_{L_0}^{\infty} \frac{\partial n}{\partial t} L^j dL \quad (4.4)$$

El segundo término que comprende el componente hiperbólico de la EBP, y debe ser integrado por partes (ver Ec. 4.5). En este punto, la velocidad de crecimiento de cristales G es considerada independiente del tamaño de los cristales a través del tiempo de proceso (lote), lo que infiere que las partículas crecen a la misma velocidad sin importar el tamaño particular de cada una. Esta consideración simplifica la solución del segundo término, como se presenta a continuación:

$$G \int_{L_0}^{\infty} \frac{\partial n}{\partial L} L^j dL = G \left(nL^j \Big|_{L_0}^{\infty} - j \int_{L_0}^{\infty} nL^{j-1} dL \right) \quad (4.5)$$

Como la distribución de partículas no contiene cristales de tamaño infinito, únicamente es evaluada con L_0 . Además, tomando la condición frontera del balance de población para n (Ec. 4.6) (Mersmann, 2001), se obtiene la Ec. (4.7).

$$n(L_0, t) = \frac{B^0}{G_{L=L_0}} \quad (4.6)$$

$$G \int_{L_0}^{\infty} \frac{\partial n}{\partial L} L^j dL = -B^0 L_0^j - jGm_{j-1} \quad (4.7)$$

B^0 representa la velocidad de nucleación primaria y L_0 es el tamaño de los núcleos; puede tomar el valor de 0 cuando se desconoce dicho valor. Para la integración del segundo término se emplea la definición de momento (Ec. 4.4), se toma en consideración que los cambios dinámicos del volumen únicamente son producidos por el tiempo e independiente del tamaño de la partícula L . La integración se realiza en forma directa obteniendo la Ec. (4.8).

$$\int_{L_0}^{\infty} n \frac{dV_w}{V_w dt} L^j dL = m_j \frac{dV_w}{V_w dt} \quad (4.8)$$

Finalmente, sustituyendo las Ecs. (4.7) y (4.8) en (4.1) se obtiene:

$$\frac{dm_j}{dt} = jGm_{j-1} + B^0 L_0^j - m_j \frac{dV_w}{V_w dt} \quad \text{con } j = 0, 1, \dots, 5 \quad (4.9)$$

La Ec. (4.9) considera la evaporación de solvente, por lo que mejora la precisión en la predicción de DTC experimentales. Representa un conjunto de 6 EDOs simultaneas, que son suficientes para reconstruir la DTC, en % número, % longitud, % área y % volumen. Sin embargo, la DTC que se obtiene no es capaz de reproducir por separado la curva característica de las semillas sembradas y la de los cristales generados por la nucleación (B^0). Para superar esta problemática en la Sección 4.4.1.1 se presenta una extensión del método de momentos (MM).

4.4.1.1 Extensión del método de momentos (MM)

La solución de la EBP mediante el MM permite reconstruir únicamente una DTC, que engloba la evolución dinámica de la semilla de cristal sembrada y en caso de presentarse, los núcleos formados por nucleación homogénea debido a la sobresaturación del sistema. Cuando existe nucleación, se propicia que la media estadística de la DTC de las semillas de cristal sembradas sea afectada, dando como resultado un valor menor, además de que no es posible cuantificar la evolución dinámica de la DTC de los núcleos. Contar con un modelo matemático que permita cuantificar ambos tipos de cristales (semillas y núcleos) proporciona información del comportamiento macroscópico del proceso.

Por lo anterior, la Ec. (4.9) puede resolverse bajo dos enfoques distintos: 1) para los nuevos cristales generados por nucleación y 2) para las semillas sembradas al inicio del lote. Para el primer caso, el MM para los cristales generados por nucleación es idéntico al original presentado en Ec. (4.9), agregando el subíndice n . Las condiciones iniciales para Ec. (4.10) son 0, ya que no existen núcleos en la solución al inicio del lote. En caso de presentarse cristales o impurezas, están deben de considerarse semillas.

$$\frac{dm_{j,n}}{dt} = \underbrace{jGm_{j,n-1}}_{\text{Incremento por crecimiento}} + \underbrace{B^0 L_0^j}_{\text{Incremento por nucleación}} - \underbrace{m_{j,n} \frac{dV_w}{V_w dt}}_{\text{Corrección por cambios en volumen}} \quad \text{con } j = 0, 1, \dots, 5 \quad (4.10)$$

Para el segundo caso, los momentos de la distribución de las semillas únicamente son afectados por el crecimiento de cristal, por lo que la velocidad de nucleación primaria (B^0) no debe ser considerada. Por lo que se obtiene la Ec. (4.11). A diferencia de las condiciones iniciales para resolver la Ec. (4.10), aquí tales condiciones se deben obtener de la DTC de la semilla a emplear durante la simulación o la empleada para realizar una corrida experimental. Los momentos de los cristales se pueden obtener conociendo la cantidad de masa de semilla, así como los parámetros estadísticos de la DTC.

$$\frac{dm_{j,s}}{dt} = \underbrace{jGm_{j,s-1}}_{\text{Incremento por crecimiento}} - \underbrace{m_{j,s} \frac{dV_w}{V_w dt}}_{\text{Corrección por cambios en volumen}} \quad \text{con } j = 0, 1, \dots, 5 \quad (4.11)$$

En conjunto, las Ecs. (4.10) y (4.11) representan una solución extendida para el MM, permitiendo simular y estudiar cristalizaciones con DTC bimodales, ampliando el rango de aplicación del MM. En el Anexo C1 se presenta en análisis dimensional correspondiente.

4.5 Método de líneas

El método de líneas (ML) es una técnica numérica bien establecida, a menudo referida como método semi-analítico. Tal método se basa en un método de diferencia finita espacial, pero más efectivo con respecto a precisión y tiempo computacional que los métodos regulares de diferencias finitas. Involucra básicamente la discretización de una ecuación diferencial dada en uno o dos dimensiones, usando una solución analítica en la dirección restante, generalmente el tiempo. El ML posee en su misma formulación un método analítico y un método de diferencia finita (numérico).

El ML cuenta con las siguientes propiedades que justifican su uso en la solución de la EBP:

- Eficiencia computacional: el carácter semi-analítico de su formulación entrega un algoritmo simple y compacto, que produce resultados precisos con menos esfuerzo computacional comparado contra otras técnicas como el método de características.
- Estabilidad numérica: mediante la separación de la discretización de espacio y tiempo, es simple establecer la estabilidad y convergencia para una amplia variedad de problemas.
- Simple de resolver al requerir únicamente algoritmos de solución de EDOs disponibles en gran variedad de softwares matemáticos, por ejemplo: MATLAB o JuliaLang.

Para aplicar el ML, usualmente se emplean las 4 etapas siguientes (Sadiku y Abiozor, 2000):

1. Segmentar la región de solución en capas.
2. Discretizar la ecuación diferencial parcial, EBP en este caso en particular, en una dirección (se recomienda sea la variable espacial).
3. Obtención de un conjunto de EDOs mediante su transformación empleando diferencias finitas.
4. Incluir las condiciones fronteras.

Siguiendo las etapas presentadas anteriormente, la segmentación del término espacial L se recomienda desarrollarla de acuerdo a lo reportado por Bolaños (2000). Para la segmentación de la región de solución se debe considerar el rango del tamaño de cristal esperado para la simulación. Para el caso particular de cristalización por lotes de azúcar de caña, una región factible de simulación sería 0 – 1000 μm . Es importante mencionar que el número de capas se debe especificar adecuadamente, un número demasiado bajo reduce la precisión del método, mientras que un número muy elevado de segmentaciones o capas produce inestabilidad en el algoritmo numérico de solución. Se recomienda seleccionar de 100 a 500 capas.

Para la etapa dos, en este trabajo se propone un esquema de discretización usando 7 puntos para obtener una ecuación de diferencias finitas centrales de sexto orden (alta precisión) (Ec. 4.12):

$$\frac{\partial n_{i,j+1}}{\partial L} = \frac{-n_{i-3,j} + 9n_{i-2,j} - 45n_{i-1,j} + 45n_{i+1,j} - 9n_{i+2,j} + n_{i+3,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.12)$$

La ecuación discretizada (Ec. 4.12) es aplicable a todos los puntos de la malla producida por la segmentación en la etapa 1, excepto los que se encuentran a 3 puntos fuera de la frontera y los valores de las fronteras. Este problema surge del empleo del método de diferencias finitas centrales, por lo cual deben de emplearse 3 valores imaginarios fuera de cada frontera (6 valores en total) de la malla en dirección del tamaño del cristal (L), dichos valores pueden ser obtenidos empleando fórmulas de extrapolación. De manera general, las Ecs. (4.12)-(4.17) describen término espacial L a 3 puntos fuera de la frontera inferior y superior.

$$\frac{\partial n_{0,j+1}}{\partial L} = \frac{-125n_{0,j} + 240n_{1,j} - 180n_{2,j} + 80n_{3,j} + 15n_{4,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial n_{1,j+1}}{\partial L} = \frac{-15n_{0,j} - 50n_{1,j} + 90n_{2,j} - 30n_{3,j} + 5n_{4,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial n_{2,j+1}}{\partial L} = \frac{4n_{0,j} - 35n_{1,j} - 10n_{2,j} + 50n_{3,j} - 10n_{4,j} + 5n_{5,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial n_{L_{max-2},j+1}}{\partial L} = \frac{-4n_{L,j} + 35n_{L-1,j} + 10n_{L-2,j} - 50n_{L-3,j} + 10n_{L-4,j} - 5n_{L-5,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial n_{L_{max-1},j+1}}{\partial L} = \frac{15n_{L,j} + 50n_{L-1,j} - 90n_{L-2,j} + 30n_{L-3,j} - 5n_{L-4,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial n_{L_{max},j+1}}{\partial L} = \frac{125n_{L,j} - 240n_{L-1,j} + 180n_{L-2,j} - 80n_{L-3,j} - 15n_{L-4,j}}{60\Delta L} + O(h^6) \quad (4.17)$$

Para evitar el cálculo de puntos imaginarios fuera de la malla se pueden emplear 3 diferencias finitas hacia delante (inicio de la malla) y 3 hacia atrás (final de la malla), quedando definido completamente el término espacial.

La etapa 3 se obtiene sustituyendo las Ecs. (4.12) – (4.17) en la Ec. (4.1), generando la solución por ML del balance de población, representado en la Ec. (4.18). Teóricamente este método de solución permite realizar simulaciones con mayor precisión en comparación con el método de momentos, sin embargo, no es aplicable para la solución de problemas de optimización de trayectorias de operación debido al elevado tiempo computacional requerido. Por lo tanto, se recomienda emplearse para etapas de simulación y estudio de condiciones de operación, sin la integración de un algoritmo de optimización. En contraparte, pueden ajustarse los parámetros cinéticos, ya que esto no implica realizar gran número de iteraciones en donde se resuelva continuamente el modelo matemático.

$$\dot{\mathbf{n}}_{j+1} = \mathbf{n}(t) \left[\mathbf{A}(t) - \frac{dV_w}{V_w dt} \right] \quad (4.18)$$

en donde el vector $\mathbf{n}(t)$ y la matriz $\mathbf{A}(t)$ están dados por las Ecs. (4.19) y (4.20), respectivamente:

$$\mathbf{n}(t) = [n_1 \ n_2 \ n_3 \ \dots \ n_{L_{max}}]^T \quad (4.19)$$

$$A(t) = -\frac{G(t)}{60\Delta L} \begin{bmatrix} -125 & 240 & -180 & 80 & 15 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -15 & -50 & 90 & -30 & 5 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & -35 & -10 & 50 & -10 & 5 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 9 & -45 & 0 & 45 & -9 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 9 & -45 & 0 & 45 & -9 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 9 & -45 & 0 & 45 & -9 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 9 & -45 & 0 & 45 & -9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & -5 & 10 & -50 & 10 & 35 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -5 & 30 & -90 & 50 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -15 & -80 & 180 & -240 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Finalmente, para dar solución a la Ec. (4.18) se requiere incluir las condiciones fronteras definidas en las Ecs. (4.21) y (4.22). De manera práctica, estas ecuaciones se deben resolver y sustituyen los valores extremos de la malla de segmentación para L (Bolaños, 2000). La Ec. (4.21) representa el incremento en la densidad de cristales debido a la nucleación en el límite inferior de L , mientras que la Ec. (4.22) asegura evitar errores de cálculo debido a que no se esperan cristales de tamaño infinito, además de que evita que la respuesta presente oscilaciones indeseadas en el límite superior de la malla de discretización.

$$n(L_0, t) = \frac{B^0}{G_{L=L_0}} \quad (4.21)$$

$$n(L = \infty, t) = 0 \quad (4.22)$$

Como puede apreciarse, el término que cuantifica los cambios en el volumen de licor está definido en la formulación de la Ec. (4.18). En este trabajo se resuelve por primera vez la EBP considerando tales cambios en el volumen de solvente. Además, la velocidad de nucleación primaria se toma en consideración mediante la condición frontera en Ec. (4.21). El correspondiente análisis dimensional se presenta en el Anexo C2.

4.6 Balance de materia

Para el cálculo de la concentración es necesario contar con el balance de materia, tomando en cuenta el efecto de la variación dinámica del volumen del licor en el cristalizador. A continuación, se presenta su derivación matemática basándose en específico para la cristalización de azúcar de caña, por lo que las constantes de factor de forma y densidad son reportadas para tal soluto. El primer término de la Ec. (4.23) representa la cantidad de soluto disuelto en la solución, mientras que el segundo término es la cantidad de soluto cristalizado, en conjunto describen la cantidad de soluto total dentro del cristalizador.

$$\frac{d(C_s M_w)}{dt} + \frac{dW_C}{dt} = 0 \quad (4.23)$$

C_s es la concentración de soluto en solución (kg de azúcar / kg de agua), W_C es la masa de sólidos en suspensión (kg de cristales de azúcar) y finalmente M_w es la masa del solvente. Todas las cantidades son basadas en unidad de masa de solvente (Choong y Smith, 2004). Resolviendo la Ec. (4.23):

$$M_w \frac{dC_s}{dt} + C_s \frac{dM_w}{dt} + \frac{dW_C}{dt} = 0 \quad (4.24)$$

Despejando para C_s :

$$\frac{dC_s}{dt} = -\frac{dW_C}{M_w dt} - C_s \frac{dM_w}{M_w dt} \quad (4.25)$$

La definición de W_C de acuerdo a lo reportado por Randolph y Larson (1988) se expresa de la siguiente forma:

$$W_C = \rho_c k_v m_3 M_w \quad (4.26)$$

En donde ρ_c es la densidad del cristal de azúcar ($1,587 \text{ kg/m}^3$), $k_v = \pi/6$ es el factor volumétrico de forma del cristal de azúcar (Beckman, 1994), y m_3 es el tercer momento de la distribución (*no. m^j / kg de agua*). Sustituyendo la Ec. (4.26) en (4.25):

$$\frac{dC_s}{dt} = -\frac{\rho_c k_v d(m_3 M_w)}{M_w dt} - C_s \frac{dM_w}{M_w dt} \quad (4.27)$$

Resolviendo el primer término del lado derecho de la Ec. (4.27):

$$\frac{dC_s}{dt} = -\rho_c k_v \left[\frac{dm_3}{dt} + m_3 \frac{dM_w}{M_w dt} \right] - C_s \frac{dM_w}{M_w dt} \quad (4.28)$$

El término derivativo del tercer momento de la distribución dm_3/dt puede obtenerse a partir de la solución del método estándar de momentos considerando la variación de masa del solvente M_w . Finalmente, realizando las simplificaciones pertinentes, el balance de masa para la fase continua queda expresado con la Ec. (4.29).

$$\frac{dC_s}{dt} = - \underbrace{\frac{3\rho_c k_v (Gm_2 + B^0 L_0^3)}{M_w dt}}_{\text{Pérdida de concentración por transferencia de masa hacia los cristales suspendidos}} - \underbrace{C_s \frac{dM_w}{M_w dt}}_{\text{Corrección de concentración debido a cambios el volumen de solvente}} \quad (4.29)$$

El primer término del lado derecho de la Ec. (4.29) representa la pérdida de concentración (kg de azúcar / kg de agua) debido a la transferencia de masa hacia las caras de los cristales suspendidos (crecimiento) así como a la nucleación de nuevas partículas de tamaño L_0 . El segundo término es una corrección a la concentración debido a la variación de la masa de solvente M_w . El término es negativo debido a que cuando existe una disminución en M_w en un intervalo de tiempo, la derivada de dicho cambio es negativa, por lo que resulta en un aporte positivo al incremento de C_s . Es importante remarcar que el balance de materia desarrollado en este trabajo se encuentra en base al volumen del solvente o su masa M_w , esto con motivos de simplicidad ya que tal volumen puede ser calculado de manera simple al considerar la velocidad de evaporación.

En caso de emplearse el MM propuesto en las Ecs. (4.10) y (4.11), el momento m_2 debe ser calculado como la contribución de las semillas y núcleos, respectivamente. El Anexo C3 incluye el análisis dimensional.

4.7 Balance de energía

El balance de energía es requerido para el cálculo de la concentración de saturación y por consiguiente conocer el grado de sobresaturación del sistema. En la literatura se encuentran publicados algunos modelos de balance de energía (Bolaños, 2000, Quintana *et al.*, 2004), sin embargo, no incluyen todos los efectos conocidos para el caso de cristalización con evaporación de solvente y vacío. Por lo tanto, se debe desarrollar un balance de energía que contemple todos los efectos que alteren la temperatura dentro del cristalizador. La Ec. (4.30) es el balance general del cristalizador.

$$\underbrace{\frac{dU_{sys}}{dt}}_{\text{cambios en energía interna}} = - \underbrace{\dot{H}_{out}}_{\text{pérdida de energía por evaporación}} - \underbrace{\dot{H}_c}_{\text{energía liberada por cristalización}} + \underbrace{\dot{Q}_{suministrado}}_{\text{calor suministrado por chaqueta}} \quad (4.30)$$

Reemplazando términos conocidos en cristalización la Ec. (4.30) es expresada como:

$$\underbrace{\frac{dH_{sys}}{dt}}_{\text{cambios en entalpía}} - \underbrace{\frac{d(PV)_{sys}}{dt}}_{\text{cambios en energía de flujo}} = - \underbrace{\dot{F}_{evap} \Delta H_{evap}}_{\text{energía perdida por evaporación}} - \underbrace{\Delta H_c \rho_c k_v V_{sys} \frac{dm_3}{dt}}_{\text{energía liberada por cristalización}} + \underbrace{\dot{Q}_{suministrado}}_{\text{calor suministrado por chaqueta}} \quad (4.31)$$

Resolviendo el término a la izquierda de la Ec. (4.31), considerando volumen variable y reemplazando H_{sys} por variables medibles se obtiene:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{dH_{sys}}{dt}}_{\text{cambios en entalpía}} \\ & \underbrace{\rho_{sys} C_{p_{sys}} \frac{d(VT)_{sys}}{dt}}_{\text{energía sensible}} \\ & = - \dot{F}_{evap} \Delta H_{evap} - \Delta H_c \rho_c k_v V_{sys} \frac{dm_3}{dt} + UA(T_{sys} - T_j) \\ & \quad + P_{sys} \frac{dV_{sys}}{dt} + V_{sys} \frac{dP_{sys}}{dt} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Reemplazando la derivada del tercer momento a partir de la definición de la Ec. (4.9) se obtiene el balance de energía considerando cambios dinámicos en el volumen de solución además de cuantificar la pérdida de energía por el vapor eliminado por efectos de vacío.

$$\frac{dT_{sys}}{dt} = - \underbrace{\frac{F_{evap}\Delta H_{evap}}{\rho_{sys}C_{p_{sys}}V_{sys}}}_{\text{pérdida de energía por evaporación}} - \underbrace{\frac{\Delta H_c\rho_c k_v}{\rho_{sys}C_{p_{sys}}}\left(3Gm_2 + B^0L_0^3 - m_3\frac{dV_{sys}}{V_{sys}dt}\right)}_{\text{energía liberada por cristalización}} + \underbrace{\frac{UA(T_{sys} - T_j)}{\rho_{sys}C_{p_{sys}}V_{sys}}}_{\text{calor suministrado por chaqueta}} \quad (4.33)$$

$$+ \underbrace{\frac{P_{sys}}{\rho_{sys}C_{p_{sys}}V_{sys}}\frac{dV_{sys}}{dt} + \frac{1}{\rho_{sys}C_{p_{sys}}}\frac{dP_{sys}}{dt} - \frac{T_{sys}}{V_{sys}}\frac{dV_{sys}}{dt}}_{\text{cambios por presión y volumen}}$$

El balance de energía desarrollado contempla la variación dinámica del volumen de solvente, sin embargo, este balance también es aplicable cuando se trabaja con un cristizador a presión atmosférica y enfriamiento, ya que cuando no existen cambios en la presión y en el volumen, los términos de la Ec. (4.33) se anulan (ver Anexo C4 para el análisis dimensional).

4.8 Cinéticas de cristalización

4.8.1 Velocidad de nucleación a partir de ecuaciones tipo ley de potencias (TLP)

Para completar adecuadamente el modelado matemático de la cristalización es necesario conocer que pasa en la escala microscopía del proceso, que involucra el entendimiento de la velocidad de nucleación y crecimiento del cristal (Gerstlauer *et al.*, 2002). La velocidad de nucleación determina la cantidad de nuevas partículas generadas dentro de la fase continua (solvente) cuando la concentración se localiza dentro de una zona de alta sobresaturación. Se clasifica en primaria y secundaria. La nucleación primaria esta además dividida en homogénea y heterogénea, lo que representa a) la formación de partículas únicamente debido al cambio de concentración y b) por la presencia de partículas extrañas (impurezas) que sirven como núcleos, respectivamente (Mersmann A., 2001). A menudo, únicamente se considera la nucleación primaria homogénea, debido a que la nucleación heterogénea es indeseada y evitada mediante un correcto tratamiento de filtración y purificación de la solución saturada. Debido a la evaporación, burbujas de aire se desarrollan y proveen una superficie que podría provocar nucleación heterogénea. Sin embargo, la influencia de burbujas de aire puede ser despreciado debido a su corto tiempo presente durante la evaporación.

Para modelar matemáticamente la velocidad de nucleación homogénea, diferentes enfoques han sido reportados, incluyendo las ecuaciones de tipo ley de potencias TLP (empírico), ampliamente usadas para caracterizar el efecto de la temperatura y velocidad de agitación cristalización (Mesbah *et al.*, 2010; Bolaños *et al.*, 2014). La Ec. (4.34) representa la velocidad de nucleación homogénea.

$$B^0 = K_b S^b M_T^j N_r^p \quad (4.34)$$

S representa la sobresaturación relativa de la solución, M_T es la masa total de cristales y N_r es la velocidad de agitación. Como se puede apreciar, la Ec. (4.34) cuenta con 4 parámetros cinéticos que deben ser ajustados a partir de datos experimentales y un algoritmo numérico. En se propone el problema de optimización representado en la Ec. (4.35) y empleado por Bolaños *et al.*, (2014), el cual puede resolverse mediante la función de optimización con restricciones *fmincon* disponible en MATLAB 2017b.

$$\theta = \arg \min_{\theta} \left(\frac{DTC_{Exp} - DTC_{Modelo}}{\max(DTC_{Exp})} \right) \quad (4.35)$$

4.8.2 Velocidad de nucleación mediante ecuaciones mecánicas

Otro esquema de modelado para la velocidad de nucleación es el llamado mecánico, el cual representa un marco termodinámico (Gerstlauer *et al.*, 2002), basado en propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de la solución bajo estudio. Por lo tanto, su capacidad de representar el comportamiento macroscópico del proceso es superior comparado contra el enfoque TLP. Este esquema de modelado permite el cálculo de la velocidad de agitación bajo diferentes condiciones de operación, e incluso, a diferentes escalas de volumen del cristizador. Por tal motivo, es considerado un esquema riguroso para el cálculo de las cinéticas de cristalización.

La Ec. (4.36) es la representación matemática de la nucleación primaria homogénea. Su solución requiere de únicamente propiedades específicas de la solución, tales como la difusividad, viscosidad, densidad y temperatura. En este trabajo se emplea el esquema de modelado mecánico para la simulación de la escala microscopía en la sección 4.10.

$$B^0 = 1.5 D_{AB} (C N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{kT} \frac{1}{C_C \cdot N_A}} \exp \left[-\frac{16}{3} \pi \left(\frac{\gamma_{CL}}{kT} \right)^3 \left(\frac{1}{C_C \cdot N_A} \right)^2 \frac{1}{\ln(S_r)^2} \right] \quad (4.36)$$

Las propiedades de soluciones agua – azúcar de caña pueden ser predichas a partir de las siguientes expresiones matemáticas, reportadas por Mersmann *et al.* (2001):

$$D_{AB} = \frac{kT}{2\pi\eta_L d_m} \quad (4.37)$$

$$\gamma_{CL} = kTK(C_C N_A)^{2/3} \ln\left(\frac{C_C}{C^*}\right) \quad (4.38)$$

$$S_r = \frac{c}{c^*} \quad (4.39)$$

$$C_C = \frac{\rho_C}{MW} \quad (4.40)$$

donde $\rho_C = 1.588 \text{ g/cm}^3$ y $PM = 342.29 \text{ g/mol}$, $k = 1.38064 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ es la constante de Boltzmann y $K = 0.414$ (Mersmann *et al.* 2002). Los parámetros restantes se encuentran descritos en la sección de Nomenclatura.

Finalmente, para calcular la viscosidad, se desarrolló un modelo matemático (Ec. 4.41) a partir de datos experimentales reportados por Swindells *et al.*, (1958), obteniendo una adecuada predicción con $R^2 = 0.9960$ en el rango de 65 – 75 Bx y 40 – 80 °C. El término w_{DS} representa el % en peso del soluto en la solución (Bx).

$$\eta_L = \exp(0.9831 \cdot \exp(0.0145 \cdot w_{DS})) + \exp(0.0828 \cdot \exp(0.0358 \cdot w_{DS})) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.41)$$

4.8.3 Crecimiento de cristal a partir de ecuaciones tipo ley de potencias (TLP)

A pesar de que el crecimiento del cristal es la cinética de mayor importancia para la cristalización, no se ha establecido adecuadamente un marco de modelado que describa detalladamente todos los pasos que involucra la transferencia de masa de soluto disuelto hacia las caras del cristal. Como se mencionó en la sección 4.8.1, existen mayormente 2 enfoques ampliamente aceptados. Las ecuaciones tipo ley de potencias (TLP) han sido exitosamente aplicadas para obtener regiones factibles de cristalización, como fue discutido en la sección 4.3. La Ec. (4.42) es la forma extendida TLP, debido a que considera la velocidad de agitación.

$$G = K_g S^g N_r^h \quad (4.42)$$

Cuenta con 3 parámetros cinéticos, de los cuales K_g representa la constante pre-exponencial, g es el factor de ajuste para la sobresaturación y h para la velocidad de agitación. No existe asociado una representación física para tales parámetros cinéticos, solamente representan el grado de afectación que tiene cada variable considerada en el crecimiento del cristal.

4.8.4 Crecimiento de cristal a partir de ecuaciones mecánicas

De acuerdo a lo discutido por Mersmann *et al.*, (2002), la velocidad de crecimiento de cristal puede estar dominada por:

- Transferencia de calor
- Difusión de soluto
- Integración de superficie

La cristalización de azúcar de caña está dominada por el mecanismo de integración de superficie (Quintana *et al.*, 2008), el cual es un proceso complejo y puede ser descrito por tres mecanismos:

- BCF (Burton, Cabrera, Frank):

$$v_{BCF} = 2.25 \times 10^{-3} v^2 \frac{D_{AB}}{d_m} \frac{\left(\frac{C^*}{C_C}\right)^{4/3}}{\ln\left(\frac{C_C}{C^*}\right)} \sigma^2 \quad (4.43)$$

- B+S (Birth and Spread):

$$v_{B+S} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3} \frac{D_{AB}}{d_m} \left(\frac{C^*}{C_C}\right)^{3/2} \sigma^{3/2} [\ln(1 + \sigma)]^{1/6} \exp\left\{-\frac{\pi [K \ln\left(\frac{C_C}{C^*}\right)]^2}{v \ln(1 + \sigma)}\right\} \quad (4.44)$$

- PN (Poly-Nuclear):

$$v_{PN} = \frac{D_{AB}}{3d_m} \left(\frac{C^*}{C_C}\right)^{2/3} \sigma^{3/2} \exp\left\{-\frac{\pi [K \ln\left(\frac{C_C}{C^*}\right)]^2}{v \ln(1 + \sigma)}\right\} \quad (4.45)$$

En general, la velocidad de crecimiento de cristal dominada por integración de superficie puede ser predicha por las tres contribuciones:

$$v_{int} = v_{BCF} + v_{B+S} + v_{PN} \quad (4.46)$$

4.10 Solución del modelo y validación experimental

Para llevar a cabo la validación experimental del modelo matemático desarrollado, se realizaron 4 corridas experimentales bajo diferentes condiciones de presión de vacío y tiempo de total de evaporación, realizando por duplicado cada experimento (8 corridas en total) para contar con suficientes grados de libertad en el ajuste de los parámetros cinéticos de las ecuaciones TLP mediante Ec. (4.35). La Tabla 4.1 presenta las condiciones de operación para cada experimento.

Tabla 4.1 Condiciones de operación para validación experimental

Experimento	Presión de vacío	Tiempo total de evaporación
E1	72.80 kPa	30 min
E2	72.80 kPa	40 min
E3	76.20 kPa	30 min
E4	76.20 kPa	40 min

A continuación, también es necesario especificar las condiciones iniciales del soluto (azúcar de caña) además de la cantidad de solvente (agua destilada), la DTC de la semilla empleada, masa de la semilla y velocidad de agitación. La Tabla 4.2 presenta las propiedades y condiciones experimentales complementarias, que permiten la solución del modelo matemático.

Tabla 4.2 Propiedades de la solución saturada y semilla

Propiedad	E1-E4
Concentración inicial	1.3594 g/cm ³
Temperatura inicial	70 °C
Carga inicial azúcar	6464.92 g
Carga inicial de agua	2046.03 ml
Segunda carga de azúcar	2770.68 g
Segunda carga de agua	876.87 ml
Trayectoria de temperatura de enfriamiento	Natural hasta alcanzar 84.6 kPa
Tiempo de muestreo	15 min
Tiempo de proceso	90 min
Velocidad de agitación	225 rpm
Tiempo de ensemillamiento	t = 1 min
Masa de semilla	3 g
DTC de la semilla	D(4,3) = 192.21 μm, S(4,3) = 11.20 μm

Los datos experimentales para la DTC (D(4,3) y S(4,3)) además de la MCF se presentan en la Tabla 4.3. Se incluyen los resultados individuales para cada corrida y su réplica. Es fácil apreciar que el experimento E1 obtiene los menores resultados promediados, con D(4,3) = 942.08 μm y S(4,3) = 133.44 μm. Para que un producto cristalino sea de alta calidad, debe contar con elevada D(4,3) y un valor pequeño de S(4,3). Es importante remarcar que la S(4,3) siempre va a contar con un valor positivo debido a que existe cierto grado de nucleación. Siguiendo esto, el experimento E4 es el que entrega mejores resultados, obteniendo en promedio una D(4,3) = 1089.51 μm y S(4,3) = 112.14 μm.

Tabla 4.3 Resultados experimentales

Exp.	$D(4,3)_{t_f}, \mu\text{m}$	$S(4,3)_{t_f}, \mu\text{m}$	FCM_{t_f}, g
E1	974.39	135.70	5018.78
	909.77	131.82	4991.28
E2	1060.95	132.18	4921.01
	1026.61	106.36	4919.96
E3	928.92	151.82	5091.58
	1017.69	176.95	5205.64
E4	1149.49	88.10	4944.13
	1029.54	136.19	4957.83

Empleando los datos experimentales de la Tabla 4.3 y la solución del problema de optimización Ec. (4.35), se obtuvieron los parámetros cinéticos ajustados para cada experimento E1-E4 y se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos ajustados

Parámetro	E1	E2	E3	E4
$k_b \left[\frac{\text{No.de Part.}}{\text{cm}^3 \cdot \text{min} \cdot (\text{g cm}^3)^j \cdot (\text{rpm})^p} \right]$	0.0235	0.0226	0.0256	0.0157
b	5.43×10^{-4}	5.23×10^{-4}	5.2386×10^{-4}	6.27×10^{-4}
j	0.0022	0.0022	0.022	0.0020
p	1.4851	1.5111	1.5111	1.4175
$k_g \left[\frac{\text{cm}}{\text{min} \cdot (\text{rpm})^h} \right]$	1.21×10^{-5}	9.51×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.32×10^{-4}
g	1.2706	1.4944	1.2737	1.0349
h	1.0471	1.4264	1.0279	0.8499

Como se puede observar, los valores ajustados para los parámetros cinéticos son similares en orden de magnitud, sin embargo, puede apreciarse que para el parámetro k_b (constante pre-exponencial de velocidad de nucleación), el experimento E4 es el que presenta menor valor, por lo que se espera que la nucleación haya sido menor en comparación con los experimentos restantes. Además, cuando la nucleación ha sido menor, es esperado que el crecimiento en dicho experimento sea mayor, lo cual puede corroborarse al analizar el parámetro k_g (constante pre-exponencial de velocidad de crecimiento) en donde E4 obtiene el mayor valor en comparación con los restantes experimentos.

El análisis de la escala macroscópica (nucleación y crecimiento) mediante TLP es una prueba rápida que permite extraer información descriptiva del comportamiento de cada experimento. Por otro lado, no es posible definir un conjunto de parámetros cinéticos que representen la cristalización de azúcar de caña bajo la gran cantidad y diversidad de condiciones experimentales que se pueden aplicar a nivel planta piloto o industrial. Mencionando esto, el cambio en escala del experimento también afecta a estos

parámetros, toda vez que la velocidad de agitación es distinta a escala planta piloto ya nivel industrial, además del volumen de operación.

Por lo anterior, las ecuaciones TLP únicamente permiten predecir resultados para condiciones de operación cercanas a las cuales los parámetros fueron obtenidos, por lo que el estudio de nuevas estrategias de cristalización no es recomendado, toda vez que no se cuenta con la certeza de que los resultados sean representativos de lo experimental.

Basándose en los resultados obtenidos en la Tabla 4.3 y Tabla 4.4, se realizó la simulación para el experimento E4, resolviendo los modelos matemáticos que incluyen el método de momentos (MM) y método de líneas (ML). Se emplearon las funciones *ode45* (método de Runge-Kutta de 5° orden) y *fmincon* (optimización con restricciones, método del punto interior) disponibles en MATLAB 2017b. Se aplicó la siguiente estrategia: para el método de momentos se emplearon cinéticas tipo ley de potencias (TLP) (Ec. 4.34 y 4.42). Para el ML, se emplearon las ecuaciones mecanísticas presentadas en Ecs. (4.36) y (4.46). Parte de la programación desarrollada se presenta en el Anexo D.

La Figura 4.1 presenta los resultados de la simulación para la $D(4,3)$ (μm) empleando el MM y el ML, además de los resultados experimentales. Es fácil de observar que ambos modelos matemáticos presentan buena correlación contra los datos experimentales con $R^2 = 0.9933$ para MM y 0.9932 para ML. Las tendencias de ambas simulaciones siguen adecuadamente la de los datos experimentales.

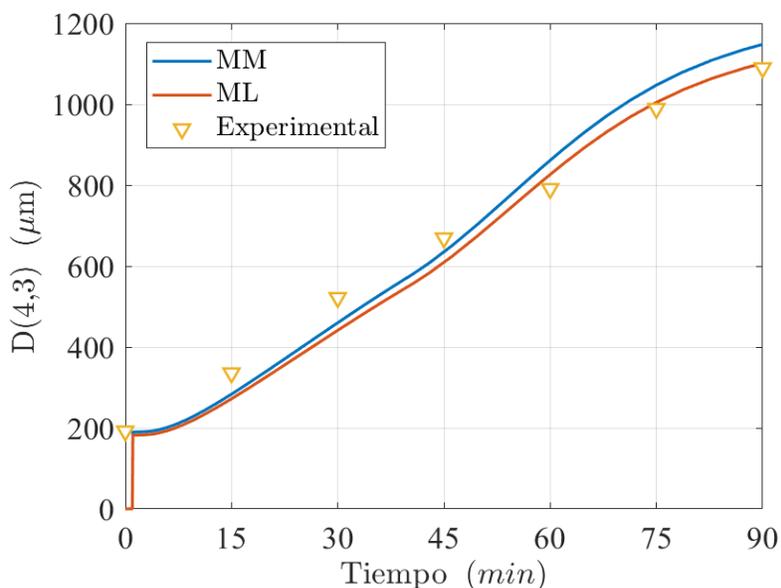


Figura 4.1 Simulación de $D(4,3)$ para E4.

El haber obtenido R^2 similares se debe a que el MM tiene un mejor ajuste en el intervalo de tiempo de 0 – 45 min, mientras que el ML ajusta de mejor forma el rango de 45 – 60 min. Con esto, se debe resaltar que el MM, al emplearse con cinéticas TLP predice un mayor tamaño de $D(4,3) = 1147.6765 \mu\text{m}$ (error = 5.07 %) en el final del proceso, esto es resultado de que las cinéticas TLP predicen un crecimiento independiente del tamaño de cristal, mientras que ML emplea las ecuaciones mecanísticas (crecimiento dependiente del tamaño de cristal), obteniendo $D(4,3) = 1022.6765 \mu\text{m}$ (error = 1.08 %).

En el caso de la desviación estándar del tamaño de cristal en % volumen ($S(4,3)$), la Figura 4.2 presenta los resultados por simulación para MM y ML. Aquí, ML presenta una mejor predicción de los datos en comparación contra MM. Esto es resultado de la cinética TLP empleada para la velocidad de nucleación en MM (Ec. 4.34) (ver Figura 4.3), en donde por su formulación, existe nucleación en todo momento durante la corrida experimental, por lo que la $S(4,3)$ aumenta conforme el tiempo de proceso se aproxima hacia el final. Para ML, la ecuación mecanístico empleada (Ec. 4.36) (ver Figura 4.4), toma en consideración las zonas de concentración en donde el proceso se encuentra, por lo que la nucleación únicamente se presenta al inicio del proceso.

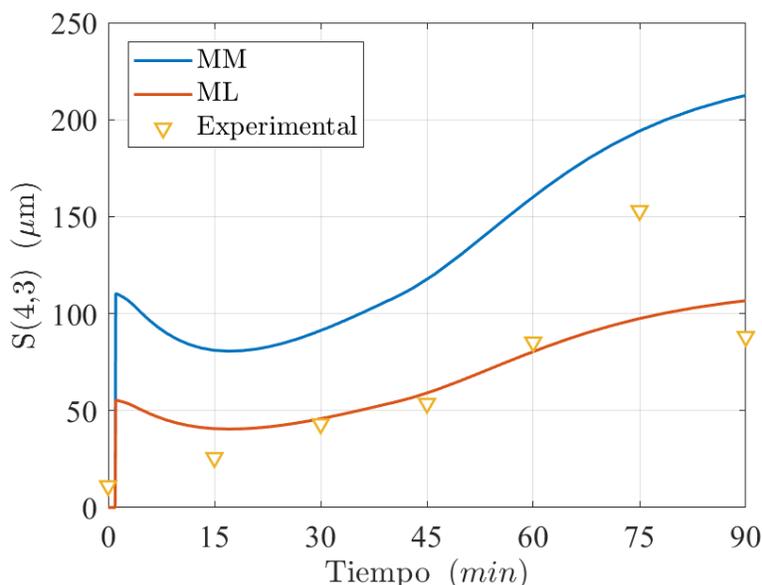


Figura 4.2 Simulación de $S(4,3)$ para E4.

Las Figuras 4.3 y 4.4 representan la velocidad de nucleación para MM (TLP) y ML (mecanística). El comportamiento dinámico de cada una es distinto, ya que la Ec. (4.34) considera la masa total de cristales, por lo que su tendencia se rige por el incremento en la masa de cristal formada (MCF) (ver Figura 4.6). La Ec. (4.36) está regida por la sobresaturación del sistema, por lo que cuando tiende a 0, la nucleación es también suprimida.

La Figura 4.3 presenta una tendencia creciente, indicando que se presenta velocidad de nucleación durante todo el tiempo de proceso (simulación). Se debe tomar en consideración que no es posible obtener datos experimentales de velocidad de nucleación, por lo que únicamente se presentan datos simulados.

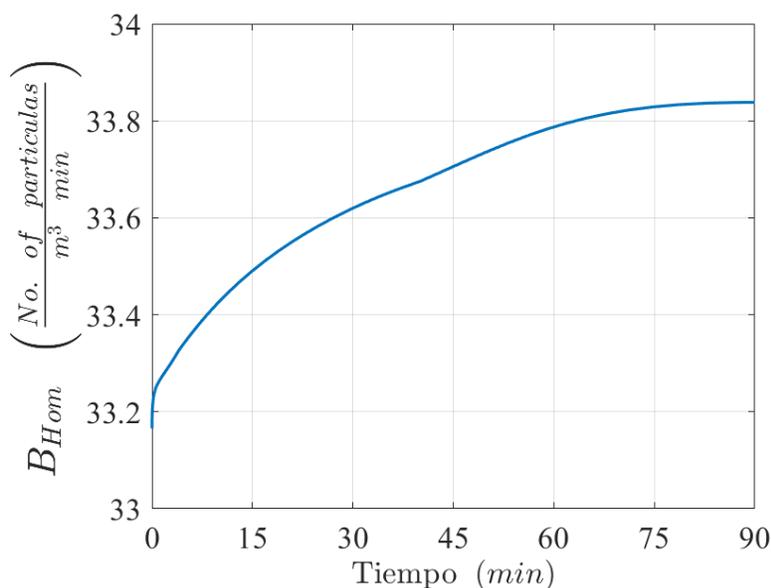


Figura 4.3 Velocidad de nucleación con MM-TLP para E4.

La velocidad de nucleación simulada por la ecuación mecanística (Ec. 4.36) se presenta en la Figura 4.4. De nueva cuenta, no es posible obtener datos experimentales de velocidad de nucleación, por lo que los análisis de resultados únicamente se basan en los resultados de simulación y observado de manera indirecta en la concentración del sistema. El comportamiento es característico de la ruta de concentración del sistema, en donde al inicio (0 min de proceso) se presenta un incremento en la concentración debido a la evaporación del solvente, provocando que el proceso alcance la zona de nucleación (ver Figura 4.6), por lo que se presenta un pulso de nucleación en el intervalo de 0 – 30 min. Posteriormente, la concentración desciende hasta ubicarse dentro de la primera zona metaestable (zona de crecimiento), por lo que no existe nucleación, lo que también puede confirmarse al observar en Figura 4.4 el comportamiento de la velocidad de nucleación en el intervalo 30 – 90 min.

De lo discutido hasta ahora, se puede apreciar que el ML que emplea cinéticas mediante ecuaciones mecanísticas, representa de mejor forma los datos experimentales comparado contra MM, prediciendo eficientemente los datos experimentales para D(4,3), S(4,3) y la velocidad de nucleación.

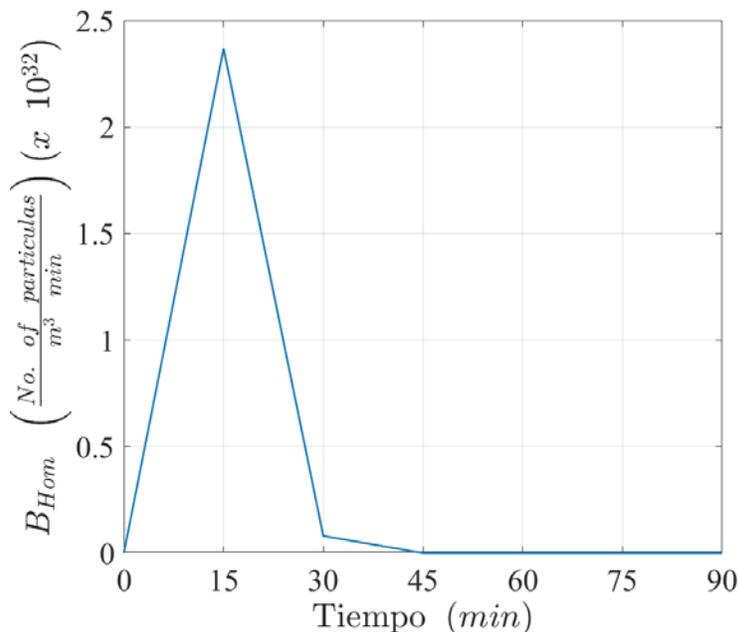


Figura 4.4 Velocidad de nucleación con ML para E4.

A continuación, se presenta la velocidad de crecimiento para TLP y mecánica (Figura 4.5). TLP y mecánico presentan resultados muy distintos entre sí. El primer enfoque presenta una velocidad de crecimiento casi constante durante el rango de tiempo de 0 – 40 min. Mientras que el segundo enfoque presenta su pico máximo en este mismo rango de tiempo. Posteriormente, MM presenta un aumento súbito para decaer hacia el final del experimento, sin alcanzar el valor de 0, lo que representa que aún existe soluto disuelto en la solución para ser cristalizado.

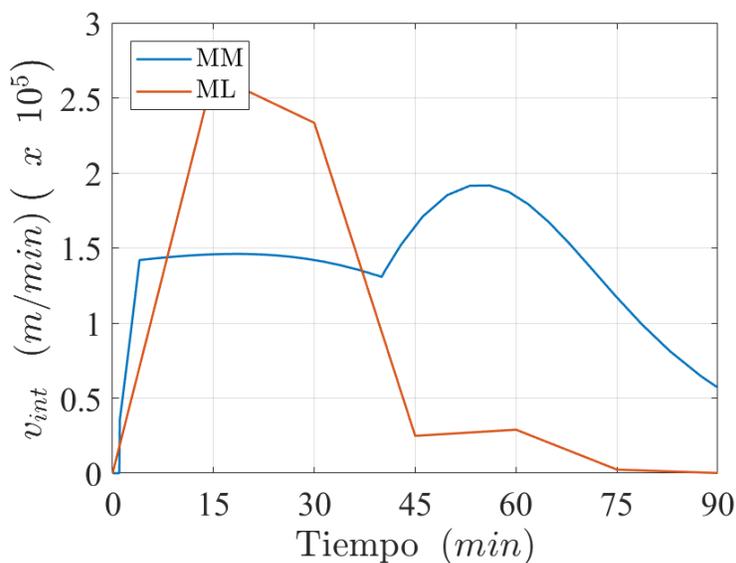


Figura 4.5 Velocidad de crecimiento para E4.

ML con el enfoque mecanístico disminuye la predicción en la velocidad de agitación hacia el final del tiempo experimental, alcanzando el valor de 0. Este comportamiento es el que rige el crecimiento del cristal D(4,3), y comprueba lo observado para los resultados de simulación en la Figura 4.1, en donde el MM predice mayores tamaños de cristal debido a que su velocidad de crecimiento es mayor hacia el final del tiempo, incrementando el error contra los datos experimentales.

La masa de cristal formada (MCF) es otro parámetro de gran importancia en la industria de la cristalización, ya que resulta ser la cantidad de producto obtenido por cada lote. Conocer adecuadamente el comportamiento dinámico es indispensable para mantener buena productividad, mientras se realizan pruebas a diferentes condiciones de operación. La Figura 4.5 muestra los resultados obtenidos por simulación y experimentalmente para la MCF.

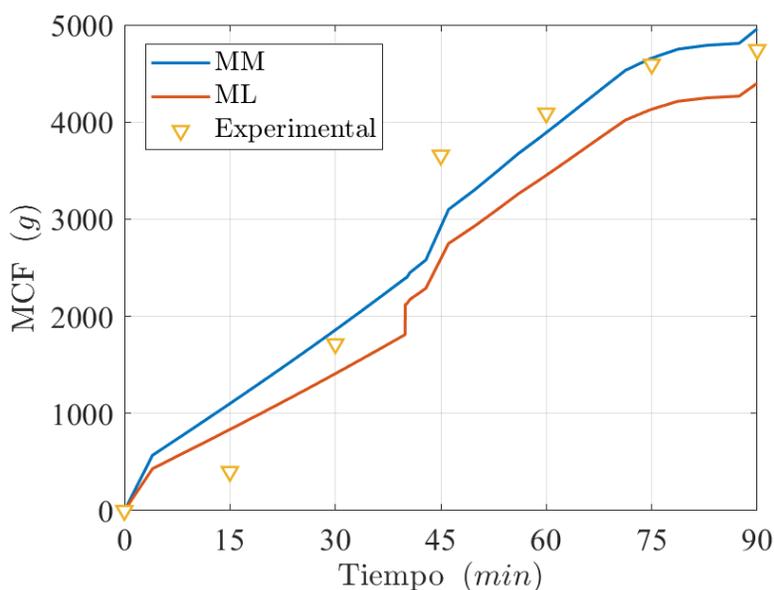


Figura 4.6 Masa de cristal formada (MCF) para E4.

Es claramente, que el MM predice de manera más efectiva la MCF en comparación contra ML, obteniendo $R^2 = 0.8218$ y 0.7685 para MM y ML, respectivamente. El mejor ajuste obtenido por MM se debe a que las cinéticas TLP emplean los datos experimentales, por lo que la predicción esperada es adecuada, mientras que ML no requiere de datos experimentales, además de permitir predecir diferentes condiciones de operación.

La Figura 4.7 es el diagrama de concentración – temperatura, en donde se encuentran indicadas las curvas que delimitan las zonas metaestables de concentración, donde límite MSZW 1 es la curva que delimita la zona de crecimiento de cristal y límite MSZW 2 es la curva que delimita la zona de nucleación. A 70

°C, la concentración de la solución (en términos de densidad) se encuentra en una zona insaturada, con forme se evapora agua y se aplica el enfriamiento, la concentración aumenta hasta alcanzar la zona lábil, posteriormente, cuando la solución alcanza 53 °C, la concentración se ubica finalmente dentro de la zona de crecimiento, disminuyendo la nucleación (comprobando lo observado en Figura 4.4). Tanto MM como ML predicen adecuadamente el comportamiento de la concentración durante todo el experimento.

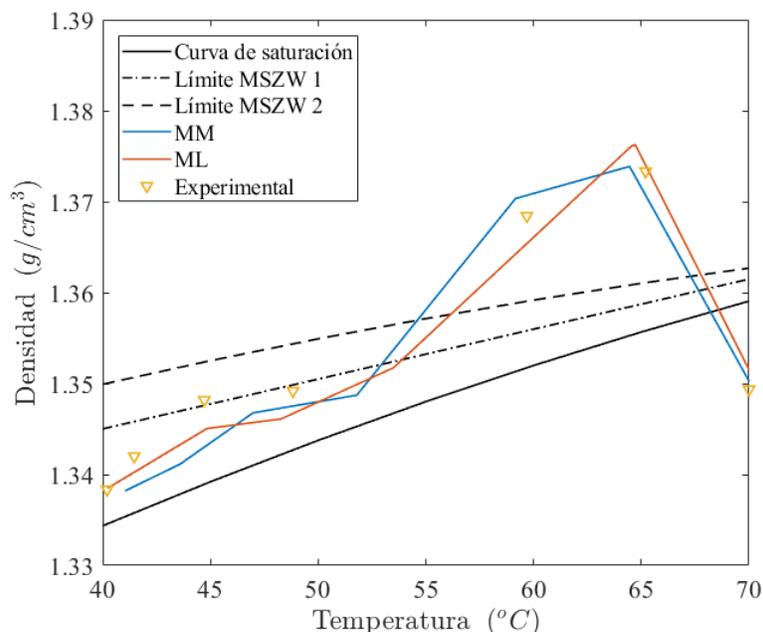


Figura 4.7 Concentración para E4.

4.11 Conclusiones

La solución de la EBP por el método de momentos (MM) y el método de líneas (ML) presentado en este trabajo permite realizar simulaciones rigurosas en un amplio rango de aplicaciones de la cristalización, ya que por su formulación es flexible de simular cristalizaciones por enfriamiento, con presiones de vacío y evaporación de solvente. La selección del método de solución de la EBP puede basarse en el tipo de análisis que se desea realizar de la cristalización, en donde el MM es adecuado cuando se busca realizar un estudio detallado de la evolución de las semillas de cristal sembradas y se cuenta con un control adecuado de temperatura y presión de vacío, que evite la nucleación no controlada del proceso, que produzca una distribución multimodal. Con el desarrollo del MM extendido se resuelve el problema de la falta de precisión en el resultado de la DTC bimodal generada por la nucleación de cristales.

El ML se recomienda cuando se desea estudiar a detalle la escala microscopía de la cristalización, ya que por su formulación discretizada, permite el empleo de cinéticas de nucleación y crecimiento

independiente de tamaño del cristal L . Además, puede emplearse para simulaciones donde no se cuenta con un adecuado control de temperatura y presión de vacío, ya que permite representar adecuadamente una DTC multimodal.

La selección del esquema de modelado de las cinéticas de cristalización debe basarse de acuerdo a lo siguiente:

- TLP será el esquema adecuado cuando se cuente con suficientes datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de operación del sistema que se desea simular, para realizar exitosamente los parámetros cinéticos.
- Mecanístico cuando sea complejo obtener datos experimentales, o se desee estudiar la cristalización en condiciones de operación fuera del rango normal de operación.

A partir de los resultados presentados en esta sección, el ML acoplado a ecuaciones mecanísticas representa una mejor estrategia para la simulación de la cristalización por lotes de azúcar de caña, ya que predice de mejor forma el comportamiento macroscópico sin requerir de datos experimentales para el ajuste de parámetros. Es recomendable que, para evitar la nucleación repentina al inicio del proceso, el cambio escalón de la presión de vacío aplicado al sistema debe de realizarse de manera moderada, siguiendo una función rampa en vez de escalón. Esto permitirá que la solución alcance el equilibrio termodinámico, ya que de acuerdo con Quintana *et al.* (2008), la cristalización de azúcar es lenta debido al mecanismo difusión-integración que lo domina.

La mejor estrategia de cristalización para maximizar el tamaño promedio del cristal $D(4,3)$ es operar el cristizador con un tiempo de evaporación constante de 40 min, a una presión de vacío de 76.20 kPa, seguido de un enfriamiento de tipo natural hasta alcanzar 40 °C (84.6 kPa). Esto permite incrementar el tamaño $D(4,3)$ hasta 1089.5150 μm , representando un incremento de 631.5150 μm con respecto al tamaño del cristal de azúcar comercial.

4.11 Productividad científica

1. AN STUDY ON EMPIRICAL AND MECHANISTIC APPROACHES FOR MODELLING CANE SUGAR CRYSTALLIZATION. (2018). E. Bolaños-Reynoso, K. Sánchez-Sánchez, L. López-Zamora, L. Ricardez-Sandoval. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 17(2), 389-406.

2. **ANALYSIS OF OPERATING CONDITIONS FOR CANE SUGAR BATCH CRYSTALLIZATION BASED ON MSZW COUPLED WITH MECHANISTIC KINETIC MODELS.** (2017). K.B. Sánchez-Sánchez, E. Bolaños-Reynoso, G.R. Urrea-García. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 16(3), 1031-1054.

3. **ON THE SOLUTION OF THE POPULATION BALANCE EQUATION FOR THE SUGAR CANE BATCH CRYSTALLIZATION USING SMOM AND FINITE DIFFERENCES COUPLED WITH A MECHANISTIC KINETIC APPROACH.** (2017). Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez, Eusebio Bolaños Reynoso, Guadalupe Luna Solano, Saul Alejandro Cabrera Palacios, Héctor Alfredo Aguilar Donis. *Memorias del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals, Tabasco*. 9(3), 2905-2910.

4. **Dynamic Modeling and Optimization of Batch Crystallization of Sugar Cane under Uncertainty.** (2014). Eusebio Bolaños-Reynoso, Kelvyn B. Sánchez-Sánchez, Galo R. Urrea-García, Luis Ricardez-Sandoval. *Ind. Eng. Chem Res.* 53, 13180-13194.

CAPÍTULO 5

5. Aplicaciones de software para transferencia de tecnología

5.1 Resumen

Se presenta el desarrollo de una aplicación de software en MATLAB 2017b, denominada SoftCrystal 1.0, en donde se incluyen cada una de las herramientas generadas en este trabajo, entre las cuales se encuentra la herramienta de preparación de soluciones saturadas de azúcar de caña (SolSat 1.0), la aplicación de determinación de DTC a través de adquisición de imágenes (ImDTC 1.0), así como un simulador dinámico (CrystDynamic 2.0) en donde se pueden especificar diversas condiciones de operación, selección del modelo matemático y tipo de ecuaciones cinéticas. El objetivo de la presente aplicación es el de agrupar diversas herramientas relacionadas con la cristalización de azúcar de caña y facilitar la transferencia del conocimiento y tecnología hacia el sector industrial, viéndose beneficiado directamente. Actualmente, se encuentra desarrollado en código bajo licencia de Mathworks, Inc., posteriormente puede desarrollarse en lenguajes de programación de distribución libre, como C++ o JuliaLang.

5.2 SoftCrystal 1.0

El desarrollo de las aplicaciones de software fue en MATLAB 2017b, debido a que es un potente lenguaje de programación diseñado para la computación científica. El tipo de dato básico que gestiona es una matriz (*array*). Puede ser utilizado en computación matemática, modelado y simulación, análisis y procesamiento de datos, visualización y representación de gráficos, así como para el desarrollo de algoritmos. El programa estándar de MATLAB comprende una serie de herramientas (funciones) que pueden ser utilizadas para resolver problemas comunes; incorpora, además, otras librerías llamadas cajas de herramientas (*toolboxes*), que son colecciones de funciones especializadas y diseñadas para resolver problemas de aplicaciones específicas (Gilat, A., 2006).

Incluye además una Interfaz Gráfica de Usuario (GUI por sus siglas en inglés) es una pantalla gráfica que despliega una o más ventanas que pueden contener controladores, llamados componentes, lo que habilita al usuario para realizar múltiples tareas. El usuario de la GUI no tiene que escribir ciertos tipos de comandos para completar ciertas tareas. Por tal motivo, la aplicación SoftCrystal 1.0 fue desarrollada

empleando el asistente de desarrollo de interfaz gráfica denominado “GUIDE” (*Graphical User Interface Development*). La Figura 5.1 presenta la pantalla principal de la aplicación. Tal ventana únicamente enlaza a las pantallas principales de cada subprograma desarrollado. Si se requiere de emplear por separado cada programa es posible realizar su ejecución sin involucrar a la herramienta SoftCrystal 1.0. La Figura 5.2 presenta su arquitectura.

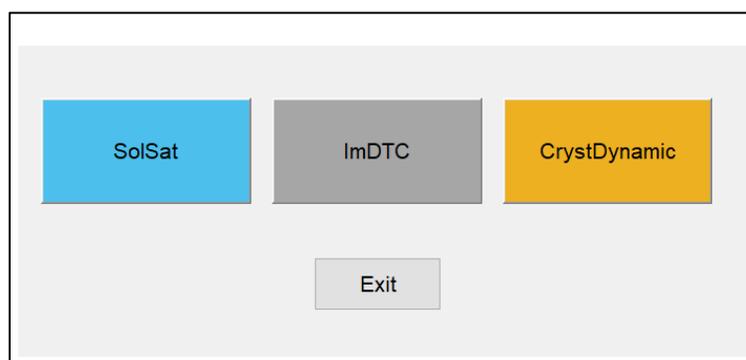


Figura 5.1 SoftCrystal 1.0.

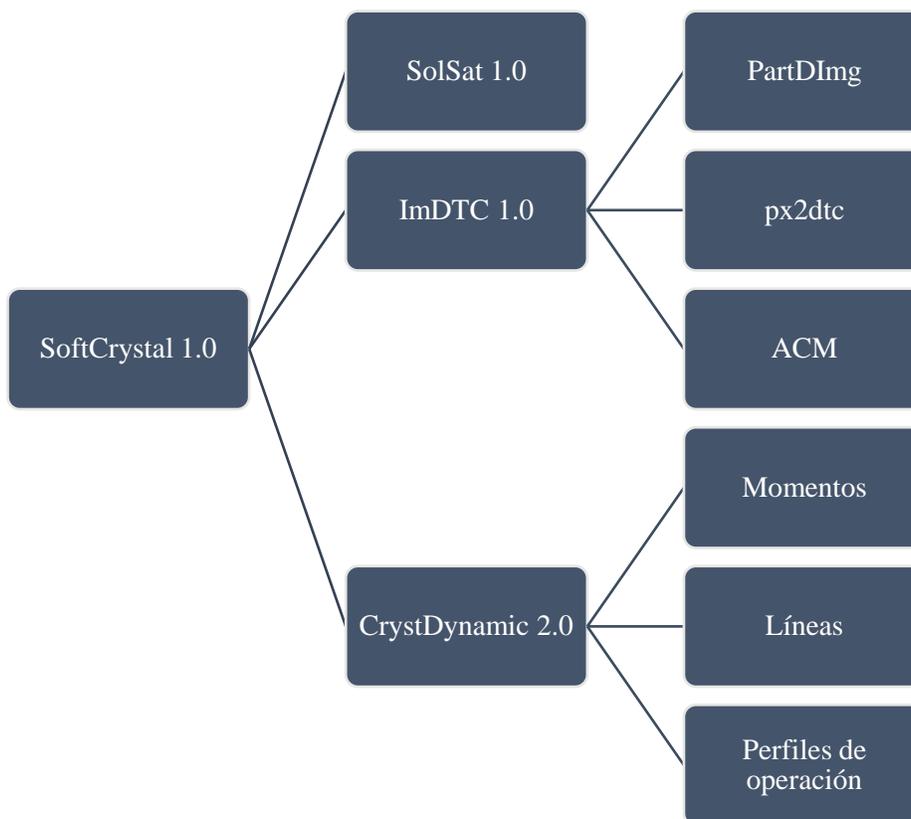


Figura 5.2 Arquitectura de SoftCrystal 1.0.

Una breve descripción de cada componente se da a continuación. El módulo px2dtc permite convertir los datos de las imágenes de píxeles a micras, se hace uso de un factor de conversión calculado específicamente para el sistema de adquisición de imágenes que se emplee. PartDImg, es el algoritmo presentado en el Capítulo 3, donde se identifican partículas a partir de imágenes. ACM (*automatic crystal measurement*) es un módulo desarrollado especialmente para análisis de DTC de manera remota, enviando las imágenes y recibiendo datos de DTC en % número, % longitud, % área y % volumen.

Momentos y Líneas, representan subprogramas asistentes para la configuración de la simulación matemática mediante ambas técnicas de solución de la ecuación de balance de población. Es aquí donde se definen las condiciones iniciales de la simulación. Perfiles de operación representa asistentes para la configuración de la velocidad de agitación, presión de vacío y temperatura de la chaqueta, aquí es posible definir una trayectoria constante o especificar una ruta programada, definiendo cuantos intervalos se requieren y el valor independiente para cada intervalo.

5.2.1 Aplicación SolSat 1.0

El programa desarrollado en MATLAB 2017b, mediante la herramienta *GUIDE* permite calcular la cantidad de azúcar y agua en gramos necesaria para la preparación de soluciones de miel ideal en estado de saturación, además de tres de sus propiedades: densidad, concentración y °Brix. Esta herramienta facilita la capacitación de los operadores en el sector industrial debido a que es intuitiva en el cálculo de las propiedades de la solución saturada. Está diseñada para operar a cualquier escala (planta piloto o industrial). El operador únicamente debe proporcionar la temperatura de la solución que desea preparar y la cantidad, el programa regresa el agua necesaria como solvente y el azúcar requerido.

Otra alternativa de su funcionamiento es que se puede especificar la densidad de la solución deseada, concentración o °Brix y la cantidad de solución, dando como resultado la temperatura a la cual dicha solución se encuentra saturada. Esta alternativa es ampliamente utilizada en pruebas experimentales de laboratorio, para conocer las temperaturas adecuadas para lograr la completa disolución de los cristales de azúcar, en la etapa de concentración de la solución, previo a la cristalización.

En general es una herramienta con grandes beneficios ya que obtiene los resultados rápida y eficientemente, teniendo la ventaja de ser una aplicación de fácil manejo, instalación y distribución tanto para estudiantes e investigadores. Al programa se le asignó el nombre de SolSat 1.0 y la interfaz gráfica se presenta en la Figura 5.3.

The image shows the graphical user interface of the SolSat 1.0 application. It is organized into three main sections, each enclosed in a colored box:

- Condiciones de solución saturada (pink box):** Contains two input fields: 'Temperatura' with a unit of °C and 'Solución' with a unit of g.
- Cantidades requeridas (blue box):** Contains two input fields: 'Agua' with a unit of ml and 'Azúcar' with a unit of g.
- Propiedades de la solución (green box):** Contains three input fields: 'Concentración' with a unit of g azúcar/ml agua, 'Densidad' with a unit of g/cm³, and '°Brix'.

At the bottom center of the interface is a grey button labeled 'Calcular'.

Figura 5.3 Aplicación SolSat 1.0.

5.2.2 ImDTC 1.0

Se diseñó una aplicación con interfaz gráfica que se comunica con el algoritmo ImDTC (desarrollado en el Capítulo 3) para la simplificación de los análisis de cuantificación de DTC. Esta aplicación permite la carga interactiva de las imágenes, la definición de parámetros particulares y la exportación de los mismos para futuros análisis. También cuenta con la capacidad de modificar colores de todos los elementos de la aplicación, mejorando la experiencia del usuario final. Además, cuenta con un módulo con la capacidad de envío de resultados a través de correo electrónico. La interfaz desarrollada se presenta en la Figura 5.4.

Por otro lado, si no se desea incluir la herramienta ImDTC 1.0 y los algoritmos desarrollados, en el programa principal SoftCryst 1.0, se diseñó una aplicación alternativa denominada ACM (*automatic crystal measurement*), que permite enviar imágenes a un servidor remoto, en donde los algoritmos desarrollados reciben las imágenes, las procesan, generan la DTC y devuelven los resultados a través de internet. De esta forma, el algoritmo permanece privado, pero se amplían el alcance de usuarios potenciales de la tecnología desarrollada. Para llevar a cabo esta implementación se hace uso del protocolo FTP puerto 70 para transmisión de archivos de imágenes y TCP puerto 80 para la transmisión de resultados de análisis. El servicio opera eficientemente, con tiempos de entrega de resultados no mayores a 2 min, procesando 10 imágenes.

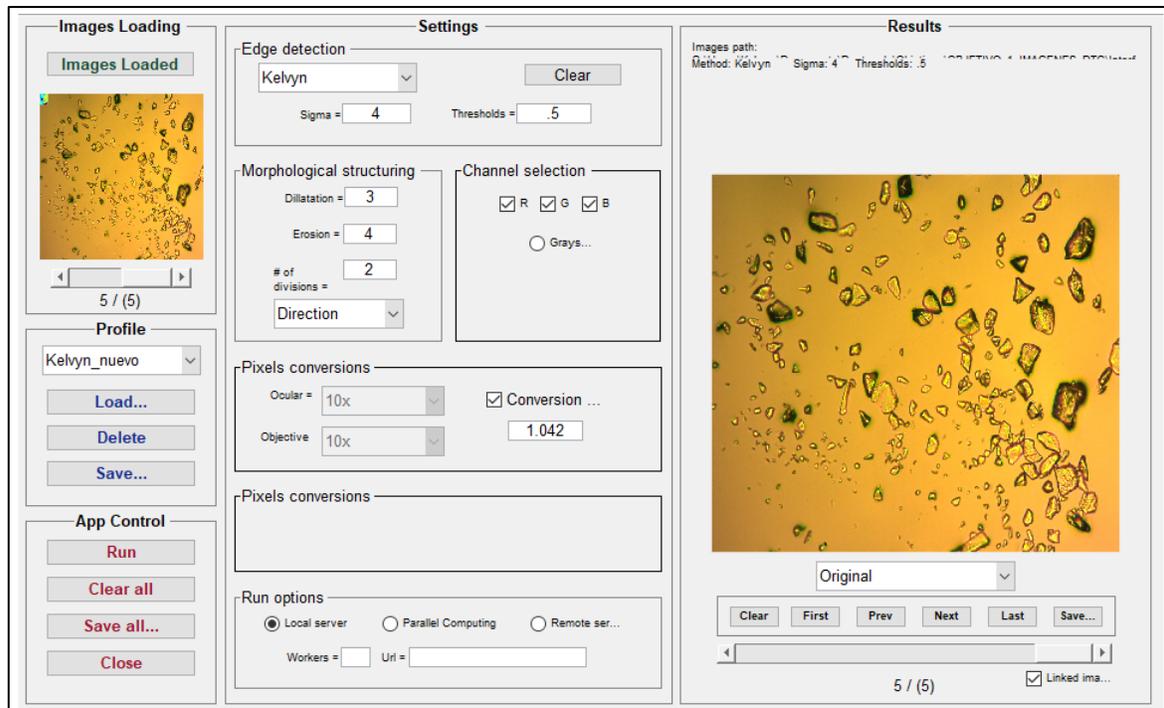


Figura 5.4 Interfaz gráfica de ImDTC.

Para el uso de la aplicación ACM, se requiere de contar con la dirección del servidor donde se encuentre ejecutando ImDTC 1.0, además de un usuario y contraseña. Se puede o no especificar un folder para guardar las imágenes enviadas por internet, con el objetivo de realizar futuros análisis o mantener un respaldo. Cuando los resultados son devueltos por ImDTC 1.0 se activan las casillas de D(4,3) y S(4,3) mostrando los resultados.

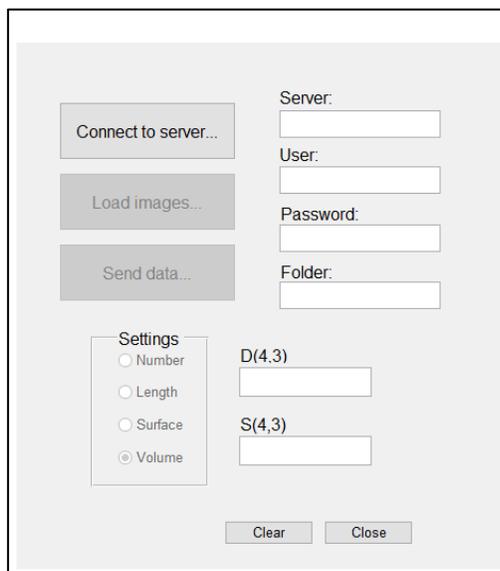


Figura 5.5 Interfaz de aplicación ACM.

5.2.3 CrystDynamic 2.0

Se realizó una aplicación gráfica denominada CrystDynamic 2.0 (ver Figura 5.6), el cual se comunica con el código presentado en el Anexo D. Cuenta diversas secciones en donde se pueden especificar parámetros cinéticos, selección del método de solución MM o ML, además de tener la capacidad de especificar diferentes condiciones de operación para la velocidad de agitación, temperatura de la chaqueta y presión de vacío.

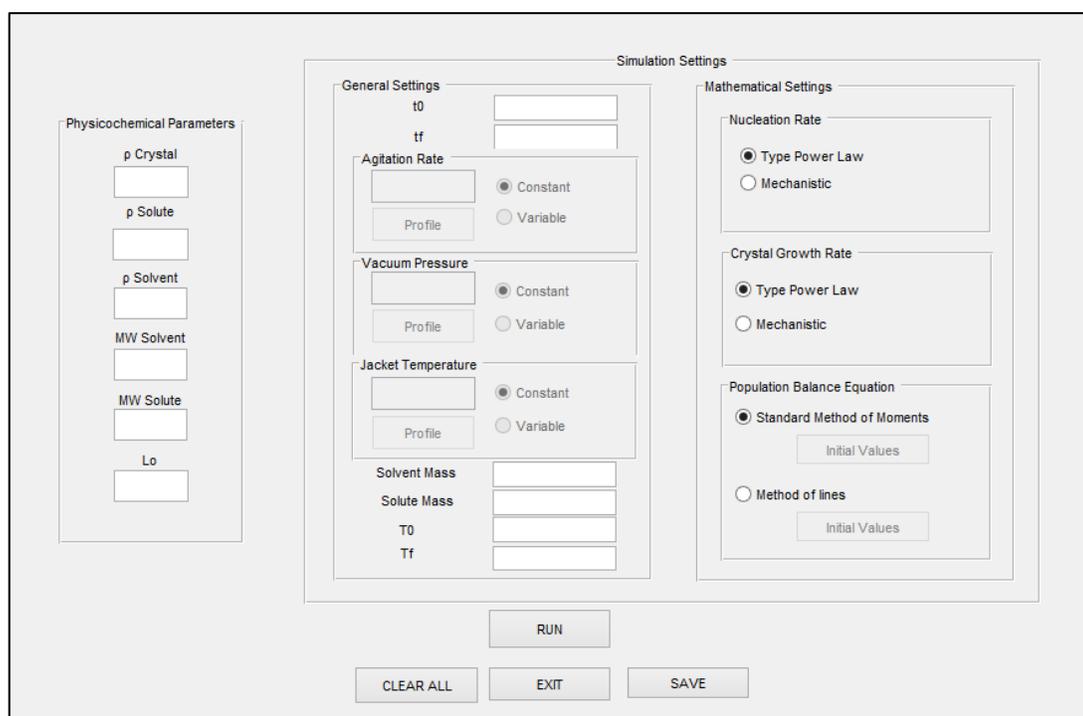


Figura 5.6 CrystDynamic 2.0.

Se buscó que la aplicación fuera simple y que el usuario no requiera de conocimientos de programación previos, por lo que todas las condiciones de operación se especifican empleando asistentes especialmente diseñados. Permiten especificar condiciones constantes o definir perfiles dinámicos, variando el número de intervalos. En la Figura 5.7 se presenta el asistente para el perfil de temperatura de la chaqueta. Para mejorar su uso, se incluyeron mensajes de error y advertencias, que se activan cuando el usuario introduce letras en vez de números o cuando ha dejado en blanco algún intervalo de temperatura.

De igual forma, las Figuras 5.8 y 5.9 presentan los asistentes de configuración para la velocidad de agitación y la presión de vacío. Nótese que cada uno incluye un botón de exportar, que guarda la gráfica del perfil de operación en formato .pdf.

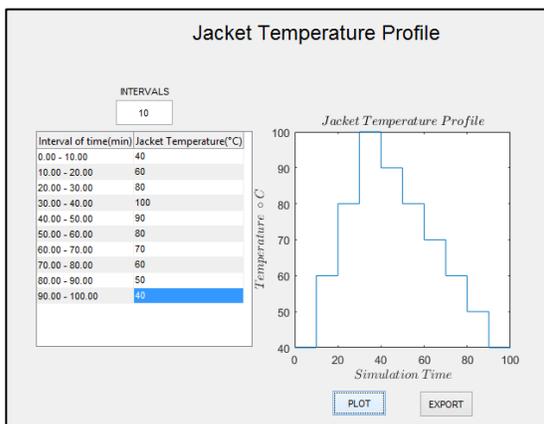


Figura 5.7 Asistente para perfil de temperatura de chaqueta.

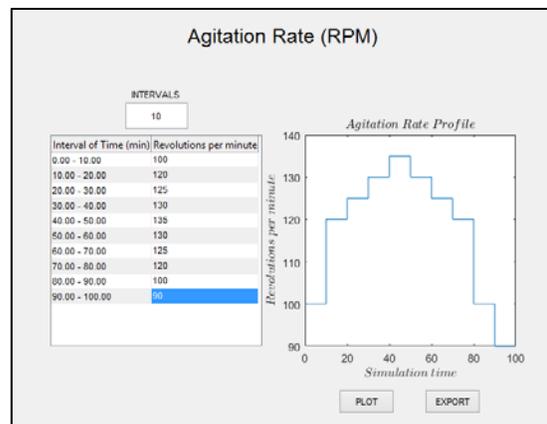


Figura 5.8 Asistente para perfil velocidad de agitación.

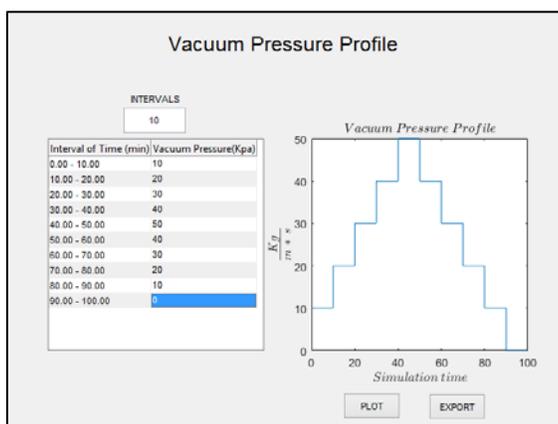


Figura 5.9 Asistente para perfil de presión de vacío.

Para la configuración de las condiciones iniciales de MM y ML, se encuentra una sección llamada “Population Balance Equation” (ver Figura 5.6), en donde se debe seleccionar el método de solución deseado, posteriormente se activa el botón de “Initial Values” y despliega un asistente específico para cada método.

El asistente para MM se muestra en la Figura 5.10, cuenta con una celda para indicar el número de momentos que se desea trabajar, posteriormente se despliega una lista donde se deben introducir los momentos de la semilla empleada, o en su caso especificar 0 para cuando se trabaja sin semilla. El asistente automáticamente calcula los parámetros de la distribución de la semilla y muestra la curva log-normal característica (definiendo el rango e intervalos del tamaño de cristal esperado), la cual también puede ser exportada en formato pdf.

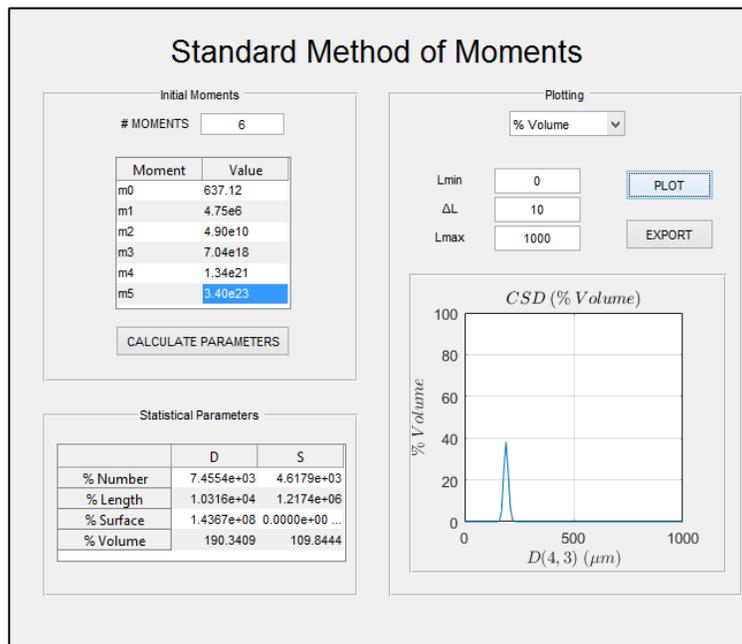


Figura 5.10 Asistente de MM.

Como se mencionó previamente, se encuentra diseñado para simplificar su uso, por lo que, si el usuario introduce un número menor a 3 momentos, recibe una advertencia indicando que el número 3 es el mínimo valor requerido para el cálculo de la DTC en % número. Al indicar un valor inicial de 0 para cualquier momento, automáticamente los demás valores reciben el valor de 0, toda vez que se está indicando que no se empleará semilla.

Finalmente, la Figura 5.11 muestra el asistente para la configuración del ML. A diferencia del asistente para MM, aquí se requiere indicar el intervalo de simulación y sus intervalos. Posteriormente, se despliega una lista en donde se debe indicar el valor del % número, % longitud, % área o % volumen. La gráfica muestra la curva característica de la semilla, de igual forma, en caso de no emplear semilla se debe indicar un valor de 0 para todos los intervalos.

Es importante destacar que este asistente puede incluir diferentes esquemas de discretización e incluso, contar con la posibilidad de seleccionar el orden de aproximación empleado para las ecuaciones por diferencias finitas, esto conlleva a contar con un simulador con mayor flexibilidad al ampliar la variedad de simulaciones que puede realizar, no quedando especificado para la cristalización por lotes de azúcar de caña.

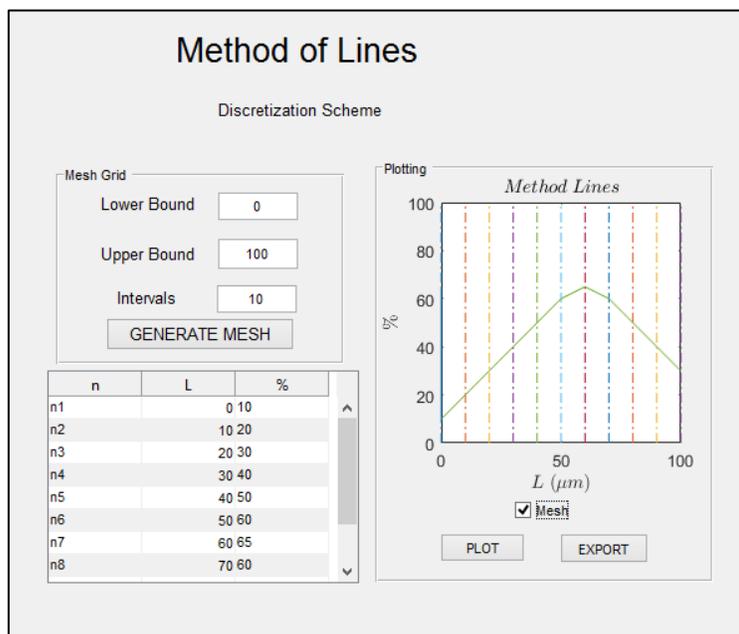


Figura 5.11 Asistente de ML.

5.3 Conclusiones

El desarrollo de la aplicación de software SoftCryst 1.0 que engloba diversas herramientas es de gran utilidad en la cristalización por lotes de azúcar de caña y facilita la transferencia de conocimiento y tecnología hacia el sector industrial, disminuyendo la brecha existente entre la tecnología que se desarrolla a partir de investigaciones en el sector educativo y la empleada actualmente en la industria.

El simulador desarrollado CrystDynamic 2.0 cuenta con la flexibilidad adecuada que lo capacitan para modelar procesos de cristalización no solamente enfocados al azúcar de caña sino a muchos otros solutos utilizados en experimentación y en la industria, permite modificar parámetros cinéticos, propiedades fisicoquímicas del solvente y el soluto, lo que amplía su rango de aplicación. El contar con una interfaz gráfica de usuario disminuye el tiempo de capacitación en el correcto uso, además, evita la posibilidad de alterar el código fuente.

Bibliografía

1. Aamir, E., Nagy, Z. K., Rielly, C. D. Evaluation of the effect of seed preparation method on the product crystal size distribution for batch cooling crystallization processes. *Crystal Growth Des.* 2010;10 (11):4728–4740.
2. Ahmad, O. S.; Debayle, J.; Gherras, N.; Preales, B.; Fevotte, G.; Pinoli, J. C. Quantification of overlapping polygonal-shaped particles based on a new segmentation method of in situ images during crystallization. *J. Electron. Imaging.* 2012;21:21115-21121.
3. Akrap, M.; Kuzmanić, N.; Prlić-Kardum J. Effect of mixing in the crystal size distribution of bórax decahydrate in a por lotes cooling crystallizer. *J. Crystal Growth.* 2010;312:3603-3608.
4. Akrap, M.; Kuzmanić, N.; Kardum, J. P. Impeller geometry effect on crystallization kinetics of bórax decahydrate in batch cooling crystallizer. *Chemical Engineering Research and Design.* 2012;90:793-802.
5. Antonio, A. A. Determinación experimental de las zonas de concentración de mieles de azúcar de caña para su implementación experimental a través de instrumentos virtuales. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. I. T. Orizaba, México, 2011.
6. Belaid, L. J.; Mourou, W. Image segmentation: A watershed transformation algorithm. *Image Anal Stereol.* 2009;28:93-102.
7. Beckman JR. Handbook of Chemical Engineering Calculations. McGraw-Hill, New York, 1994.
8. Binev, D., Seidel-Morgenstern, A., Lorenz, H. Study of crystal size distributions in a fluidized bed crystallizer. *Chemical Engineering Science.* 2015;133:116-124.
9. Bolaños, R. E. Control y optimización de las condiciones de operación de cristalizadores por lotes por enfriamiento. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química. I.T. de Celaya, México, 2000.
10. Bolaños, R. E.; Xaca, X. O.; Álvarez, R. J.; López, Z. L. Effect analysis from dynamic regulation of vacuum pressure in an adiabatic por lotes crystallizer using data and image acquisition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(23):9426-9436.
11. Bolaños, R. E., Sánchez, S. K. B., Urrea, G. G. R., Ricardez, S. L. A. Dynamic Modeling and Optimization of Batch Crystallization of Sugar Cane under Uncertainty. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53:13180-13194.
12. Chen, A. L.; Chen, B. Z.; Feng, C. A. Image Analysis algorithm and verification for n-line molecular sieve size and shape inspection. *Advanced Powder Technology,* 2014;25:508-513.

-
13. Chianese, A., Kramer, M. J. H. Industrial crystallization process monitoring and control. WILEY-VCH, 2012.
 14. Calderon De Anda, J., Wang, X. Z., Roberts, K. J. Multi-scale segmentation image analysis for the in-process monitoring of particle shape with batch crystallizers. *Chemical Engineering Science*. 2005;60:1053-1065.
 15. Canny J. A computational approach to edge detection. *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*. 1986;8:679-698.
 16. Chianese A, Kramer MJH. Industrial crystallization process monitoring and control. WILEY-VCH, 2012.
 17. Choong, K. L., Smith, R. Optimization of por lotes cooling crystallization. *Chem. Eng. Sci.* 2004;59:313-327.
 18. Córdova, P. N. Determinación de las condiciones de siembra para maximizar el crecimiento de partículas obtenidas mediante cristalización por lotes por enfriamiento. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. I. T. de Orizaba, México, 2004.
 19. Costodes, T. V. C.; Mause, C. F.; Molala, K.; Lewis, A. E. A simple approach for determining particle enlargement mechanisms in nickel reduction. *Int. Journal Miner. Process.* 2006;78(2):93-100.
 20. Damour C.; Benne M.; Boillereaux L.; Grondin P. B.; Pierre C. J. Multivariable linearizing control of an industrial sugar crystallization process, *Journal of Process Control*. 2011;21:46-54.
 21. Díaz, N. R. Estudio comparativo del tamaño y masa de cristal formados provenientes del proceso de cristalización industrial (área de crudo y refinado) y de una planta piloto. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. I. T. De Orizaba, México, 2011.
 22. Frawley J. P., Mitchell A. N., Ó'Ciardhá T. C., Hutton W. K. The effects of supersaturation, temperature, agitación and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions. *Chem. Eng. Sci.* 2012;75:183-197.
 23. Fujiwara, M.; Nagy, Z. K.; Chew, J. W.; Braatz, R. D. First- principles and direct design approaches for the control of pharmaceutical crystallization. *J. Process Control*. 2005;15:493-504.
 24. Gerstlauer, A., Motz, S., Mitrović, A., & Gilles, E. D. Development, analysis and validation of population models for continuous and batch crystallizers. *Chemical Engineering Science*, 2002;57(20), 4311-4327.
 25. He, G.; Mao, Y. P.; Ni, W. A new fractal modification of ultrasonic attenuation model for measuring particle size in mineral slurries. *Int. Journal Miner. Process.* 2007;82(3):119-125.
 26. Hermanto, M.W.; Chiu, M.S.; Woo, X.Y.; Braatz, R. D. Robust optimal control of polymorphic transformation in batch crystallization. *AIChE J.* 2007;53:2643-2650.

-
27. Genk, W. J. Better Growth in batch crystallizers. *Chem. Eng.* 2000;90-95.
 28. Hojjati, H.; Sheikhzadeh, M.; Rohani, S. Control of supersaturation in a semipor lotes antosolvent crystallization process using a fuzzy logic controller. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46:1232-1240.
 29. Hu, Q., Rohani, S., Jutan, A. Modelling and optimization of seeded batch crystallizers. *Comp. & Chem. Eng.*, 2005;29:911-918.
 30. Jha, S. K.; Karthika, S.; Radhakrishnan, T. S. Modelling and control of crystallization processes. *Resource-Efficient Technologies*, 2017 (Article in Press).
 31. Jones AG. Crystallization process systems. Butterworth- Heinemann, 2002.
 32. Kaćunić, A., Akrap, M., Kuzmanić, N. Effect of impeller type and position in a batch cooling crystallizer on the growth of borax decahydrate crystals. *Chem Eng. Res. & Des.* 2013;91:274-285.
 33. Kalbasenka, A., Huesman, A., Kramer, H. Impeller frequency as a process actuator in suspension crystallization of inorganic salts from aqueous solutions. *In: 11th International Workshop on Industrial Crystallization.* 2004;135-143.
 34. Kalbasenka, A. Model-Based control of industrial por lotes crystallizers. Experiments on enhanced controllability by seeding actuation. *GVO Drukkers & Vormgevers B. V.* 2009.
 35. Kalbasenka, A., Huesman, A., Kramer, H. Modeling batch crystallization processes: Assumption verification and improvement of the parameter stimation quality through empirical experiment design. *Chemical Engineering Science.* 2011; 66:4867-4877.
 36. Kim, Y.H.; Lee, K.; Koo, K. K.; Shul, Y. G.; Haam, S. Comparison study of mixing effect on por lotes cooling crystallization of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) using mechanical stirrer and ultrasound irradiation. *Cryst. Res. Technol.* 2002;37(9): 928–944.
 37. Kim, D. Y.; Yang, D. R. A novel method for measurement of crystal growth rate. *J. Cryst. Growth* 2013;373:54–58.
 38. Ko, Y. D.; Shang, H. A neural network-based soft sensor for particle size distribution using image analysis. *Powder Technology.* 2011;212:359-366.
 39. Kobari, M.; Kubota, N.; Hisawara, I. Simulation of metastable zone width and induction time for a seeded aqueous solution of potassium sulfate. *Journal of Crystal Growth.* 2010;312:2734-2739.
 40. Lakatos, B. G.; Szilagyi, B. Modeling crystallization from solution with heat effects. *Crystal Growth and Design*, 2015;15:5726-5737.
 41. Ma, D. L., Tafti, D. K., & Braatz, R. D. High-resolution simulation of multidimensional crystal growth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002;41(25), 6217-6223.
 42. Mersmann A. Crystallization Technology Handbook. Segunda Edicion. Marcel Dkker. 2001.
 43. Mersmann, A., Braun, B., & Löffelmann, M. Prediction of crystallization coefficients of the population balance. *Chemical Engineering Science*, 2002;57(20), 4267-4275.

-
- 44.
45. Mesbah, A.; Landlust, J.; Versteeg, C.; Huesman, A. E. M.; Kramer, H. J. M.; Ludlage, J. H. A.; Van den Hof, P. M. J. Model-based optimal control of industrial batch crystallizers. *Proceedings of the 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering; Elsevier B.V.* 2010:1563–1568.
46. Mesbah, A.; Kramer, M. J. H.; Huesman, M. E.; Van Den Hof, J. M. P. A control oriented study on the numerical solution of the population balance equation for crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, 2009;64:4262-4277.
47. Mesbah, A.; Nagy, K. Z.; Huesman, M. E.; Kramer, M. J. H.; Van Den Hof, J. M. P. Nonlinear model-based control of a semi-industrial por lotes crystallizer using a population balance modeling framework. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2012;20:1188-1201.
48. Meyer, F. Color image segmentation. *Int. Conf. Image Process Appl.* 1992:303-306.
49. Mitchell, A. N.; Ó'Ciardhá, T.; Frawley, J. P. Estimation of the growth kinetics for the cooling crystallization of paracetamol and ethanol solutions. *Journal of Crystal Growth*. 2011;328:39-49.
50. Mohd, R.; Bakar, A.; Nagy, N. S.; Saleemi, N. A.; Rielly, D. C. The impact of direct nucleation control on crystal size distribution in pharmaceutical crystallization process. *Crystal Growth & Design*, 2008;9:1378-1384.
51. Motz, S., Mitrović, A., & Gilles, E. D. Comparison of numerical methods for the simulation of dispersed phase systems. *Chemical Engineering Science*, 2002;57(20), 4329-4344.
52. Nagy, Z. K.; Fujiwara, M.; Braatz, R. D. Modelling and control of combined cooling and antisolvent crystallization processes. *J. Process Control*. 2008;18:856-864.
53. Nagy, Z. K. Model based robust control approach for por lotes crystallization product design. *Comput. Chem. Eng.* 2009;33:1685-1691.
54. Nagy, Z.; Aamir, E. Systematic design of supersaturation controlled crystallization processes for shaping the crystal size distribution using an analytical estimator. *Chemical Engineering Science*. 2012;84:656-670.
55. Nagy, Z. K., Fevotte, G., Kramer, H., & Simon, L. L. Recent advances in the monitoring, modelling and control of crystallization systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013;91(10), 1903-1922.
56. Ni, X.; Liao, A. 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*. 2010;156:226-233.

-
57. Ouiazzane, S., Messnaoui, B., Abderafi, S., Wouters, J., & Bounahmidi, T.. Estimation of sucrose crystallization kinetics from batch crystallizer data. *Journal of Crystal Growth*, 2008;310(4), 798-803.
58. Qamar, S.; Hussain, Iltaf.; Seidel-Morgenstern, A. Application of discontinuous Galerkin scheme to batch crystallization models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50:4113-4122.
59. Qiu, Y.; Rasmuson, A. C. Estimation of Crystallization Kinetics from Por lotes Cooling Experiments. *AIChE J.* 1994;40: 799.
60. Quintana, H. P.; Bolaños, R. E.; Miranda, C. B.; Salcedo, E. L. Mathematical modeling and kinetic parameter estimation in por lotes crystallization. *ALChE J.* 2004;50:1407-1417.
61. Quintana, H. P. A., Uribe, Martinez. B., Rico, R. V., Bolaños, R. E. Comparative analysis of power low type and diffusion-integration kinetic equations in batch cooling of sugar cane. *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* 2008;7:171-182.
62. Ramkrishna, D. Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering, Academic Press, Inc., 2000.
63. Randolph, A. D.; Larson, M. A. Theory of particulate processes. Editorial Academic Press, New York. USA, 1988.
64. Rohani, S., Haeri, M.; Wood, H. C. Modeling and Control of a continuous crystallization process. Part 1: Linear and no linear modeling. Part 2: Model predictive control. *Comp. & Chem. Eng.* 1999;23(3):273-286.
65. Rohani, S.; Horne, S.; Murthy, K. Control of product quality in por lotes crystallization of pharmaceuticals and fine chemical. Part 1: Design of the crystallization process and the effect of solvent. *Org. Process. Res. Dev.* 9, 2005;6:858-872.
66. Sadiku, M. N. O.; Obiozor, C. N. A simple introduction to the method of lines. *International Journal of Electrical Engineering Education*, 2000;37(3):282-296.
67. Samad, A.; Singh, R.; Sin, G.; Gernaey, K. V.; Gani, R. A generic multi-dimensional model-based system for por lotes cooling crystallization process. *Comp. & Chem. Eng.* 2011;35(5):828-843.
68. Sander, A.; Kardum, P. Pentaerythritol crystallization. Influence of the process conditions on the granulometric properties of crystals. *Advanced Powder Tech.* 2012;23:191-198.
69. Sarkar, D.; Rohani, S.; Jutan, A. Multi-objetive optimization of seeded por lotes crystallization process. *Chem. Eng. Science.* 2006;61:5282-5295.
70. Sánchez, S. K. B., Desarrollo de estrategias de control lógico difuso acopladas a modelos de predicción estocástica en un cristalizador por lotes a vacío, *Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.* Instituto Tecnológico de Orizaba, México, 2013.

-
71. Schneider, C. L.; Neumann, R.; Souza, A. S. Determination of the distribution of size of irregularly shaped particles from laser diffractometer. *Int. Journal Miner. Process.* 2007;81(1):30-40.
72. Stabinger, H.; Leopold, H.; Kratky, O. A new precision method for determination of density of liquids (Short Communication). *Monatshefte Fur Chemie/Chemical Monthly.* 1967;98(2). 436-438.
73. Shukla, A.; Prakash, A.; Rohani, S. Online measurement of particle size distribution during crystallization using ultrasonic spectroscopy. *Chemical Engineering Science.* 2010;65:3072-3079.
74. Solomon, C.; Breckon, T. Fundamentals of digital processing. A practical approach with examples in Matlab, First Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
75. Swindells, J. F., Snyder, C. F., Hardy, R. C., Golden, P. E. Viscosities of sucrose at various temperatures: tables of recalculated values. UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE, National Bureau of Standards, 1958.
76. Velazquez, C. O.; Bolaños, R. E.; Zamora, L. L. Alvarez, R. J. Experimental evaluation of the concentration widths in cane sugar crystallization using data and image acquisition. *Proceedings of the World Congress on Engineering Vol. I. WCE. London, U. K,* 2010.
77. Vetter, T.; Burcham, C. L.; Doherty M. F. Regions of attainable particle sizes in continuous and batch crystallization processes. *Chemical Engineering Science,* 2014;106:167-180.
78. Wan, J.; Ma, C. Y.; Wang, Z. X. A method for analyzing on-line video images of crystallization at high-solid concentrations. *Particuology.* 2008;6:9-15.
79. Wang, Y. H.; Ward, D. F. Seeding and optimization of batch reactive crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(38):9360-9368.
80. Widenski, D. J.; Abbas, A.; Romagnoli, J. A. A model-based nucleation study of the combined effect of seed properties and cooling rate in cooling crystallization. *Comp. & Chem. Eng.* 2011;35(12):2696-1705.
81. Wohlgemuth, K.; Schembecker, G. Modeling induced nucleation processes during batch cooling crystallization: A sequential parameter determination procedure. *Computers and Chemical Engineering,* 2013;52:216-229.
82. Wong, S. Y.; Bund, R. K.; Connelly, R. K.; Hartel, R. W. Determination of the dynamic metastable limit for α -lactose monohydrate crystallization. *International Dairy Journal.* 2011;21:839-837.
83. U.S.D.A. 1981. Sucrose conversion table. Technical inspection procedures. File code 135-A-50.

Anexo A1. Datos de densidad complementarios

En este anexo se presentan los datos experimentales de la concentración (densidad) en forma numérica de las gráficas de la Sección 2.5.3, obtenidos durante las corridas experimentales para las 4 temperaturas de saturación y las 3 velocidades de agitación, así como sus respectivas réplicas.

Tabla A.1 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 40 °C

Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)					
	150		250		350	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
40	1.3339	1.33413	1.33389	1.33429	1.33388	1.33383
39	1.33449	1.33501	1.33473	1.3353	1.33484	1.33406
38	1.33504	1.33527	1.335	1.33603	1.33524	1.3356
37	1.33617	1.33572	1.33584	1.33604	1.33603	1.336
36	1.3361	1.33676	1.33704	1.33759	1.33659	1.33615
35	1.3367	1.33712	1.33751	1.33807	1.33716	1.33698
34	1.33694	1.33747	1.33547	1.33825	1.3378	1.33748
33	1.3379	1.33829	1.33876	1.33887	1.33847	1.33811
32	1.33841	1.33894	1.33895	1.33924	1.33911	1.3388
31	1.33903	1.33956	1.33942	1.34047	1.33953	1.33933
30	1.33953	1.33981	1.33974	1.34076	1.34018	1.33872
29	1.34008	1.34052	1.33979	1.34215	1.34089	1.33987
28	1.34067	1.34062	1.34021	1.34225	1.34155	1.34135
27	1.34072	1.34112	1.34077	1.3428	1.34238	1.34049
26	1.34143	1.34214	1.3419	1.34375	1.34303	1.34143
25	1.34217	1.34245	1.34069	1.34368	1.34328	1.34188
24	1.34257	1.34203	1.34223	1.3443	1.34356	1.34249
23	-----	1.34197	-----	-----	-----	-----

Tabla A.2 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 50 °C

Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)					
	150		250		350	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
50	1.34376	1.34355	1.343	1.34354	1.34457	1.34363
49	1.34455	1.34443	1.34371	1.34457	1.34547	1.34458
48	1.34498	1.34469	1.34463	1.34519	1.34646	1.34535
47	1.34566	1.34537	1.34536	1.34597	1.3492	1.34556
46	1.34796	1.34613	1.34766	1.34657	1.35081	1.34628
45	1.34796	1.34656	1.34839	1.3467	1.34928	1.3472
44	1.34878	1.34735	1.35054	1.34949	1.35129	1.34847
43	1.34972	1.34901	1.34964	1.34939	1.35152	1.34893
42	1.35038	1.34887	1.34981	1.34977	1.35195	1.34836
41	1.35096	1.35017	1.35011	1.35038	-----	1.34821
40	-----	1.3504	-----	-----	-----	-----
39	-----	1.35106	-----	-----	-----	-----

Tabla A.3 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 60 °C

Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)					
	150		250		350	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
60	1.35151	1.35179	1.3512	1.35179	1.35181	1.35159
59	1.35327	1.35303	1.35302	1.35238	1.35263	1.3523
58	1.35406	1.35381	1.35343	1.35344	1.35318	1.35336
57	1.35499	1.3543	1.35478	1.35434	1.35457	1.35467
56	1.25552	1.35479	1.35539	1.35488	1.35513	1.35502
55	1.35626	1.35552	1.35621	1.35541	1.35636	1.35609
54	1.35663	1.35663	1.35738	1.35652	1.35701	1.35666
53	1.3607	1.35729	1.35928	1.35716	1.36027	1.35752
52	1.3596	1.35785	1.35978	1.35777	1.36099	1.35842
51	-----	1.35179	1.36004	-----	-----	-----

Tabla A.4 Datos experimentales de densidad a temperatura de saturación de 70 °C

Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)					
	150		250		350	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
70	1.35866	1.35862	1.35858	1.359	1.35858	1.35858
69	1.36244	1.35993	1.36152	1.36118	1.36057	1.36057
68	1.36286	1.36124	1.36173	1.36218	1.3618	1.3618
67	1.36355	1.36216	1.36015	1.36392	1.3639	1.3639
66	1.36449	1.36319	1.35999	1.36501	1.3653	1.3653
65	1.36469	1.36392	1.36384	1.36621	1.36719	1.36719
64	1.36487	1.36479	1.36415	1.36712	1.3671	1.3671
63	1.36486	1.3652	1.36328	1.36843	1.36879	1.36879
62	1.36364	1.36605	1.36652	1.36938	1.37204	1.37204

Anexo A2. Gráficas de DTC complementarias (réplica 2)

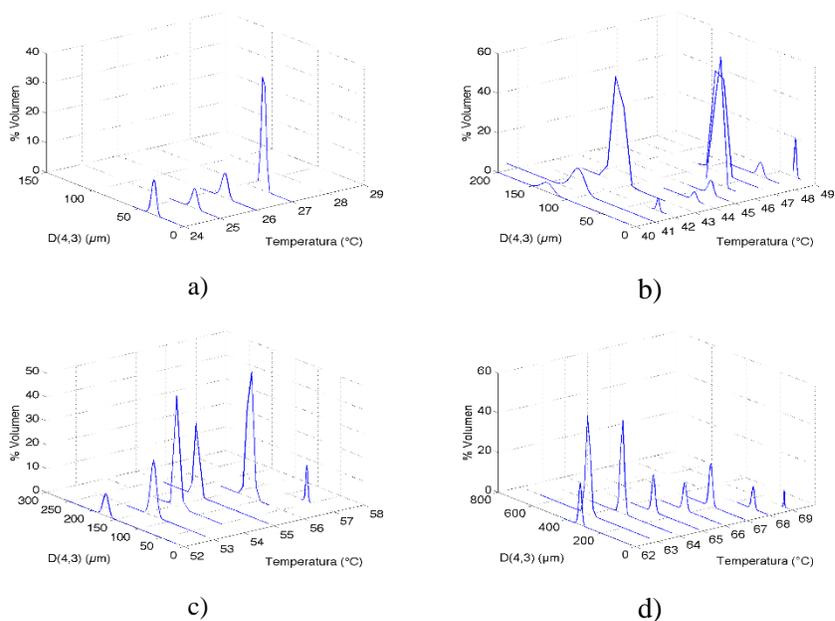


Figura A.1 DTC en % volumen a 150 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C

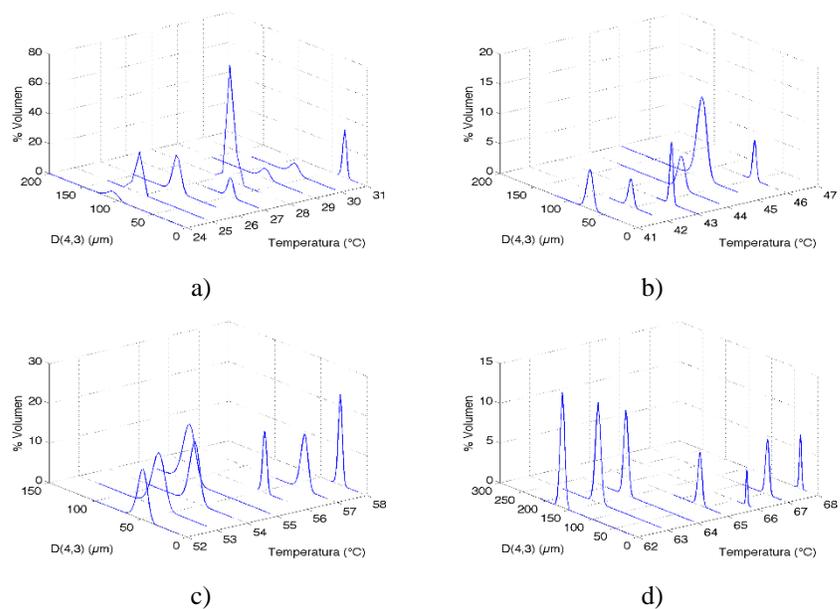
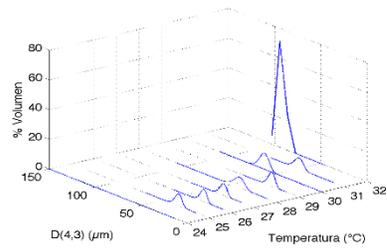
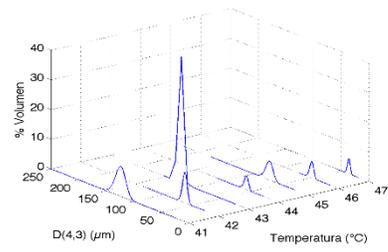


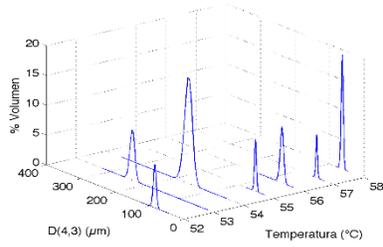
Figura A.2 DTC en % volumen a 250 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C



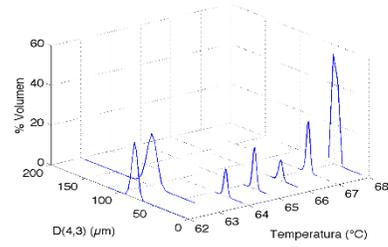
a)



b)



c)



d)

Figura A.3 DTC en %volumen a 350 rpm para soluciones saturadas a diferentes temperaturas: a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C y d) 70 °C

Anexo B1. ParDImg 1.0 y px2dtc 1.0

A continuación, se presenta la programación desarrollada en MATLAB 2017a para la aplicación ParDImg 1.0.

```
function prop = ParDImg(I)
% Instituto Tecnológico de Orizaba
% Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
% M.C. Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez
% Module used for main program ACM to detect particles using canny edge
% The algorithm includes image enhancement
% detection.
% ParDImg 1.0
close all

I_bw = rgb2gray(I);

I_eq = medfilt2(I_bw);
I_eq = medfilt2(I_eq);
H = fspecial('gaussian', [100 100], 10);
I_eq = imfilter(I_eq, H, 'replicate');

bw = im2bw(imcomplement(I_eq), ...
    graythresh(imcomplement(I_eq)));

bw2 = imfill(bw, 'holes');
bw3 = imopen(bw2, ones(20,20));

se1 = strel('line',3,0);
bw3 = imdilate(bw3, se1);
bw4 = bwareaopen(bw3, 10);

mask_em = imextendedmax(I_eq, 100);

mask_em = imclose(mask_em, ones(20,20));
mask_em = imfill(mask_em, 'holes');
mask_em = bwareaopen(mask_em, 10);

I_eq_c = imcomplement(I_eq);
I_mod = imimposemin(I_eq_c, ~bw4 | mask_em);
L = watershed(I_mod);
L = imclearborder(L);

prop = regionprops(L, 'all');
part_zero = [prop.EquivDiameter] == 0;
prop(part_zero) = [];

end
```

El siguiente código transforma los datos en píxeles obtenidos por ParDImg 1.0 y obtiene la D(4,3), S(4,3) y el % volumen. También puede generar la distribución en % área, % longitud y % número.

```
function [D43, S43, di, density] = px2dtc_simplified(data)
% Instituto Tecnológico de Orizaba
% Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
% M.C. Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez
% Module used for main program ACM to detect particles using canny edge
% The algorithm includes image enhancement
% detection.
% px2dtc 1.0 (23/11/2015)

close all
diametro = sqrt(data)/1.07459;
sum_num_D = 0;
sum_den_D = 0;
sum_num_S = 0;
sum_den_S = 0;

flag = 4;

if flag == 4 || flag == 3 || flag == 2 || flag == 1
    for i = 1:length(diametro)
        sum_num_D = diametro(i)^flag + sum_num_D;
    end
    for i = 1:length(diametro)
        sum_den_D = diametro(i)^(flag-1) + sum_den_D;
    end
    D43 = sum_num_D/sum_den_D;

    for i = 1: length(diametro)
        sum_num_S = (diametro(i)^(flag-1) *(diametro(i) - D43)^2) + sum_num_S;
    end

    for i = 1: length(diametro)
        sum_den_S = sum(diametro(i).^(flag-1)) + sum_den_S;
    end
    S43 = sqrt(sum_num_S/sum_den_S);

end

[x1, y1] = lognorm_sol(D43, S43);

di = 1:10:400;
% COMPUTE % LENGTH FOR DTC CURVE
fd = pdf('Lognorm', di, x1, y1);
density = (fd * 100) ./ sum(fd);
```

```

function [mean, sd] = lognorm_sol(D, S)
% ITERATIVE SOLUTION FOR LOGNORMAL DISTRIBUTION PARAMETERS
x0=6; y0=0.6;
error = 1;

while error > 0.0001
    df1x = exp(x0+0.5*y0^2);
    df1y = y0*exp(x0+0.5*y0^2);
    df2x = 2.0*exp(2*x0+y0^2)*(exp(y0^2)-1.0);
    df2y = 2*y0*exp(2*x0+y0^2)*(exp(y0^2)-1)+2*exp(2.0*x0+y0^2)*y0*exp(y0^2);
    f1 = exp(x0+0.5*y0^2) - D;
    f2 = (exp(2*x0+y0^2))*(exp(y0^2)-1.0)- S;
    A = [df1x df1y; df2x df2y];
    b = [-f1; -f2];
    hj = A\b;
    x1 = x0+hj(1); y1=y0+hj(2);
    error = ((x1-x0)^2+(y1-y0)^2)^0.5;
    x0 = x1;
    y0 = y1;
end

mean = x1;
sd = y1;

```

Anexo B2. ImDTC

El siguiente programa combina la aplicación de ParDImg 1.0 y px2dtc 1.0, para realizar un análisis automatizado. Muestra un entorno interactivo para la selección de las imágenes a analizar y genera como resultados los datos de DTC y su curva.

```
%% Im_DTC v1.0
% Instituto Tecnológico de Orizaba
% Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
% Asesor: Dr. Eusebio Bolaños Reynoso
% Alumno: M.C. Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez
% Version 1.0 (23/11/2015)

clear, clc

% Choose files for analysis
[filename, pathname, filterindex] = uigetfile({'*.*','All Files (*.*)'},...
    'Choose Files','MultiSelect','on');

% Index == 1 means that at least a file was choose
if filterindex == 1

    filename_1 = cellstr(filename);
    num_files = numel(filename_1);

    if num_files <= 4
        file = sprintf('%s%s',pathname,filename);
        prop = ParDImg(imread(file));
    else
        pool = parpool; % Open a parralel pool (NumWorkers = Default)
        file = cell(num_files,1);

        for i=1:num_files
            file{i,1} = sprintf('%s%s',pathname,filename{i});
        end

        % Cell to collect data from parallel evaluation
        props = cell(num_files,1);

        parfor i=1:num_files
            % Automated image analysis for particle detection and measurement
            props{i,1} = ParDImg(imread(file{i}));
        end

        delete(pool);
    end
end

% Collect areas form ParDimg 1.0
Areas_px = [];
```

```
for i=1:num_files
    if ~isempty(props{i,1})
        Area = [props{i,1}.Area];
        Areas_px = [Areas_px; Area];
    end
end

% Transform px to ?m and DTC
[D, S, di, density] = px2dte_simplified(Areas_px);

save ImDTC212
```

Anexo C. Análisis dimensional

C.1 Análisis dimensional del método de momentos (MM)

A continuación, se presenta el análisis dimensional de la Ec. (4.9), para validar la consistencia de magnitudes y su correcta derivación. La Tabla C.1 presenta la descripción de variables, unidades y dimensiones.

Tabla C.1 Descripción de variables, unidades y dimensiones del MM

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
m_j	Momento j	$\frac{m_{soluto}^3}{m_w^3}$	$\frac{L^3}{L^3}$
G	Velocidad de crecimiento	$\frac{m}{min}$	$\frac{L}{\theta}$
B^0	Velocidad de nucleación primaria	$\frac{1}{m^3 \cdot min}$	$\frac{1}{L^3 \cdot \theta}$
L_0	Tamaño de núcleo	m	L
V_w	Volumen de solvente	m_w^3	L^3
t	Tiempo	min	θ

Sustituyendo las dimensiones de la Tabla C.1 en la Ec. (4.18), se comprueba que el análisis dimensional es correcto.

$$\frac{L^3}{L^3 \cdot \theta} = \frac{L^3 L^3}{\theta L^3} + \frac{L^3}{L^3 \cdot \theta} - \frac{L^3 L^3}{L^3 L^3 \cdot \theta} \quad (C.1)$$

$$\frac{L^3}{L^3 \cdot \theta} = \frac{L^3}{L^3 \cdot \theta} \quad (C.2)$$

C.2 Análisis dimensional del método de líneas (ML)

A continuación, se presenta el análisis dimensional de la Ec. (4.21), para validar la consistencia de magnitudes y su correcta derivación. La Tabla C.2 presenta la descripción de variables, unidades y dimensiones. Los coeficientes de la matriz $\mathbf{A}(t)$ son adimensionales.

Tabla C.2 Descripción de variables, unidades y dimensiones del ML

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
n	Densidad de población (número)	$\frac{1}{m_w^3 \cdot \text{min}}$	$\frac{1}{L^3 \cdot \theta}$
G	Velocidad de crecimiento	$\frac{m}{\text{min}}$	$\frac{L}{\theta}$
V_w	Volumen de solvente	m_w^3	L^3
ΔL	Intervalo de tamaño de cristal	m	L

Sustituyendo las dimensiones de la Tabla C.2 en la Ec. (4.21), se comprueba que el análisis dimensional es correcto.

$$\frac{1}{L^3 \cdot \theta} = \frac{1}{L^3} \cdot \left[\frac{L}{\theta \cdot L} - \frac{L^3}{L^3 \cdot \theta} \right] \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{1}{L^3 \cdot \theta} = \frac{1}{L^3 \cdot \theta} \quad (\text{C.4})$$

C.3 Análisis dimensional del balance de materia

A continuación, se presenta el análisis dimensional de la Ec. (4.29), para validar la consistencia de magnitudes y su correcta derivación. La Tabla C.3 presenta la descripción de variables, unidades y dimensiones.

Tabla C.3 Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de materia

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
C	Concentración del soluto	$\frac{kg_{\text{soluto}}}{kg_w}$	$\frac{M_{\text{soluto}}}{M_w}$
ρ_c	Densidad del cristal	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{M}{L^3}$
m_2	Momento 2	$\frac{m_{\text{soluto}}^2}{m_w^3}$	$\frac{L_{\text{soluto}}^2}{L_w^3}$
G	Velocidad de crecimiento	$\frac{m}{\text{min}}$	$\frac{L}{\theta}$
B^0	Velocidad de nucleación primaria	$\frac{1}{m^3 \cdot \text{min}}$	$\frac{1}{L_w^3 \cdot \theta}$
L_0	Tamaño de núcleo	m	L
V_w	Volumen de solvente	m_w^3	L_w^3
t	Tiempo	min	θ

Sustituyendo las dimensiones de la Tabla C.2 en la Ec. (4.29), se comprueba que el análisis dimensional es correcto.

$$\frac{M_{soluta}}{M_w \cdot \theta} = -\frac{M}{L^3} \cdot \left(\frac{L}{\theta} \cdot \frac{L_{soluta}^2}{L_w^3} + \frac{1}{L_w^3 \cdot \theta} \cdot L^3 \right) - \frac{M_{soluta}}{M_w} \cdot \frac{L_w^3}{L_w^3 \cdot \theta} \quad (C.5)$$

$$\frac{L_{soluta}^3}{L_w^3 \cdot \theta} = \frac{L_{soluta}^3}{L_w^3 \cdot \theta} \quad (C.6)$$

C.4 Análisis dimensional del balance de energía

A continuación, se presenta el análisis dimensional de la Ec. (4.33), para validar la consistencia de magnitudes y su correcta derivación. La Tabla C.4 presenta la descripción de variables, unidades y dimensiones.

Tabla C.4 Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de energía

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	T
ρ_c	Densidad del cristal	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{M}{L^3}$
ρ	Densidad del solvente	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{M}{L^3}$
C_p	Capacidad calorífica del solvente	$\frac{kJ}{kg \cdot ^{\circ}\text{C}}$	$\frac{M * L^2}{\theta^2 * M * T}$
ΔH_c	Entalpia de cristalización del solvente	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{M * L^2}{\theta^2 * M}$
L	Longitud del cristal	m	L
U	Coficiente de transferencia de calor	$\frac{kg \cdot m^2}{s^2 * T \cdot s \cdot m^2}$	$\frac{M}{\theta^3 * T}$
m_2	Momento 2	$\frac{m_{soluta}^2}{m_w^3}$	$\frac{L_{soluta}^2}{L_w^3}$
G	Velocidad de crecimiento	$\frac{m}{min}$	$\frac{L}{\theta}$
B^0	Velocidad de nucleación primaria	$\frac{1}{m^3 \cdot min}$	$\frac{1}{L_w^3 \cdot \theta}$
L_0	Tamaño de núcleo	m	L
V_{sys}	Volumen del sistema	m^3	L^3
t	Tiempo	min	θ

$$\frac{T}{\theta} = \frac{\overbrace{\frac{F_{evap} \Delta h_{evap}}{\rho_{sys} C_{p_{sys}} V_{sys}}}}^{\text{pérdida de energía por evaporación}} \rightarrow - \frac{\left(\frac{M}{\theta}\right) \left(\frac{M * L^2}{\theta^2 M}\right)}{\left(\frac{M}{L^3}\right) \left(\frac{M * L^2}{M * T}\right) (L^3)} \rightarrow - \frac{T}{\theta} \quad (C.7)$$

$$\frac{T}{\theta} = \frac{\overbrace{\frac{\Delta H_c \rho_c k_v \frac{dm_3}{dt}}{\rho_{sys} C_{p_{sys}}}}^{\text{energía liberada por cristalización}} \rightarrow \frac{\left(\frac{M * L^2}{\theta^2 M}\right) \left(\frac{M}{L^3}\right) \left(\frac{L^3}{L^3 \theta}\right)}{\left(\frac{M}{L^3}\right) \left(\frac{M * L^2}{M * T}\right)} \rightarrow \frac{T}{\theta} \quad (C.8)$$

$$\frac{T}{\theta} = \frac{\overbrace{\frac{UA(T_{sys} - T_j)}{\rho_{sys} C_{p_{sys}} V_{sys}}}^{\text{calor suministrado por chaqueta}} \rightarrow \frac{\left(\frac{M}{\theta^3 * T}\right) (L^2) (T - T)}{\left(\frac{M}{L^3}\right) \left(\frac{M * L^2}{M * T}\right) (L^3)} \rightarrow \frac{\frac{M * L^2}{\theta^3}}{\frac{M * L^2}{\theta^2 * T}} \rightarrow \frac{T}{\theta} \quad (C.9)$$

$$\frac{T}{\theta} = \frac{\overbrace{\frac{P_{sys} \frac{dV_{sys}}{dt}}{\rho_{sys} C_{p_{sys}} V_{sys}} + \frac{\frac{dP_{sys}}{dt}}{\rho_{sys} C_{p_{sys}}} - \frac{T_{sys} \frac{dV_{sys}}{dt}}{V_{sys}}}}^{\text{cambios por presión y volumen}} \rightarrow \frac{\left(\frac{M}{L * \theta^2}\right) \left(\frac{L^3}{\theta}\right)}{\left(\frac{M}{L^3}\right) \left(\frac{M * L^2}{M * T}\right) (L^3)} + \frac{\left(\frac{M}{L * \theta^2}\right)}{\left(\frac{M}{L^3}\right) \left(\frac{M * L^2}{M * T}\right)} + \frac{\left(T * \frac{L^3}{\theta}\right) T}{L^3 \theta} \rightarrow \frac{T}{\theta} + \frac{T}{\theta} + \frac{T}{\theta} \quad (C.10)$$

Anexo D. Código fuente para solución de EBP

```
#####  
##### CrystDynamic V2 Simulator #####  
#####  
##### Instituto Tecnológico de Orizaba #####  
##### Ph D in Engineering Sciences #####  
##### Dr. Eusebio Bolaños Reynoso #####  
##### M.C. Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez #####  
##### September, 2016 #####  
#####
```

```
#:.....  
#:..... SIMULATION SETTING :.....  
#:.....
```

```
time = 90          # Process time [min]  
tspan = 1         # Step time [min]  
rpm = 250         # Agitation rate [rpm]  
flag1 = 1         # 1 = TLP, 2 = Mechanistic  
flag2 = 1         # Plots, 1 = Yes, 2 = No
```

```
#:.....  
#:..... PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES :.....  
#:.....
```

```
p_w = 1.0          # Density of water (gr/cm^3)  
p_cris = 1.58      # Density of solid crystal (gr/cm^3)  
Kv = pi / 6.0     # Crystal shape factor (dimensionless)  
Lo = 0.0019126    # Initial length of the crystal (cm)  
Px = 100.0        # Solution purity (gr/cm^3)  
rhoI = 1.0        # Impurities density (gr/cm^3)  
rhos = 0.0434     # Steam density (gr/cm^3)  
At1 = 2004.4648   # Transfer area for the interior(cm^2)  
Ug1 = 0.09418     # Heat transfer coefficient ( cal(C.min.cm^2)  
r1 = 12.25        # Inner radius of the body of the crystallizer (cm)  
r2 = 12.75        # Outer radius of the body of the crystallizer (cm)  
rhoM = 8.02       # Density of the steel wall (gr/cm^3)  
Cv1 = 0.37        # Coefficient of the valve opening (g/(inHg)(min))  
Vj = 11102.9      # Jacket volumen (cm^3)  
Fs = 10.0         # Steam feed stream (cm^3/min)  
CpM = 0.14        # Heat capacity of the steel wall (cal/g ?C)
```

```
#:.....  
#:..... KINETIC PARAMETERS :.....  
#:.....
```

```
if flag1 == 1  
    using DataFrames  
    P = readtable("kinetic_param.dat", header = true)
```

```
# Nucleation rate constants  
kb = P[1]  
b = P[2]
```

```

j = P[3]
p = P[4]

# Growth rate constants
kg = P[5]
g = P[6]
q = P[7]
end

#.....:
#.....: STANDART METHOD OF MOMENTS .....:
#.....:

@doc """
    Ordinary Differential Equations that describe the dynamic evolution of the distribution
    Moments (Standart Method of Moments "SMOM")

    - Moment 0 == Number of particles (constant for seed)
    - Moment 1 == Length
    - Moment 2 == Area
    - Moment 3 == Volume
    - Moment 4 == With no physical meaning (needed for D(4,3))
    """ ->

function mom_model(t, T, mj0_s, mj0_n)
    #= References:

    1. Nial A. Mitchell, Clifford T. Ó'Ciardhá, Patrick J. Frawley. Estimation of the growth kinetics for the cooling crystallization of paracetamol and ethanol solutions. Journal of Crystal Growth. 2011, 328, 39 - 49.

    2. Arisara Saengchan, Paisan Kittisupakorn, Woranee Paengjuntuek, Amornchai Arpornwichanop. Improvement of batch crystallization control under uncertain kinetic parameters by model predictive control. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011, 17, 430 - 438.

    3. Cédric Damour, Michel Benne, Brigitte Grondin-Perez, Jean-Pierre Chabriat. Nonlinear predictive control based on artificial neural network model for industrial crystallization. Journal of Food Engineering. 2010, 99, 225 - 231.

    4. K.L. Choong, R. Smith. Novel strategies for optimization of batch, semi-batch and heating/cooling evaporative crystallization. Chemical Engineering Science. 2004, 59, 329 - 343.

    5. Alan D. Randolph, Maurice A. Larson. Theory of particulate processes. Analysis and techniques of continuous crystallization. Second Edition, Academic Press, Inc. 1988.

    =#

    # Initialize mj_s array
    mj_s = zeros(5)

    # Moment 0 (only captures the volume effect)
    mj_s[1] = - mj0_s[i] * d(ln(V))      # Number
    mj_s[2] = 1 * G() * mj0_s[1] - mj0_s[2] * d(ln(V))  # Length
    mj_s[3] = 2 * G() * mj0_s[2] - mj0_s[3] * d(ln(V))  # Surface
    mj_s[4] = 3 * G() * mj0_s[3] - mj0_s[4] * d(ln(V))  # Volume
    mj_s[5] = 4 * G() * mj0_s[4] - mj0_s[5] * d(ln(V))  # Higher moment for D(4,3)

```

```

# Initialize MoM_n array
mj_n = zeros(5)

# Moment 0
mj_n[1] = B()*L0^(0) - mj0_n[1] * d(ln(V))          # Number
mj_n[2] = 1 * G() * mj0_n[1] + B()*L0^(1) - mj0_n[2] * d(ln(V)) # Length
mj_n[3] = 2 * G() * mj0_n[2] + B()*L0^(2) - mj0_n[3] * d(ln(V)) # Surface
mj_n[4] = 3 * G() * mj0_n[3] + B()*L0^(3) - mj0_n[4] * d(ln(V)) # Volume
mj_n[5] = 4 * G() * mj0_n[4] + B()*L0^(4) - mj0_n[5] * d(ln(V)) # Higher moment for D(4,3)
end

```

```

#.....:
#.....: SOLVING SIMULATION .....:
#.....:

```

```

function ODES(t,y)
# Initialize number of ODEs for ode23s solver
dy = zeros(1,11)
dy[1] = 0
end

```

```

#.....:
#.....: GRAPHICS SECTION .....:
#.....:

```

```

if flag2 == 1
using PyPlot
fig = figure("CrystDynamic V2",figsize=(18,10))
subplot(2,3,1)
plot(1:10)

font_s=15
xlabel(L"Time\hspace{0.5}(min)")
ylabel(L"Temperature\hspace{0.5}({\circ}C)", fontsize = font_s)
grid("on")

subplot(2,3,2)
plot(1:10)

font_s=15
xlabel(L"Time\hspace{0.5}(min)")
ylabel(L"Temperature\hspace{0.5}({\circ}C)", fontsize = font_s)
grid("on")

subplot(2,3,3)
plot(1:10)

font_s=15
xlabel(L"Time\hspace{0.5}(min)")
ylabel(L"Temperature\hspace{0.5}({\circ}C)", fontsize = font_s)
grid("on")

subplot(2,3,4)
plot(1:10)

font_s=15

```

```

xlabel(L"Time\hspace{0.5}(min)")
ylabel(L"Temperature\hspace{0.5}(\textcircled{C})", fontsize = font_s)
grid("on")

subplot(2,3,5)
plot(1:10)

font_s=15
xlabel(L"Time\hspace{0.5}(min)")
ylabel(L"Temperature\hspace{0.5}(\textcircled{C})", fontsize = font_s)
grid("on")

subplot(2,3,6)
plot(1:10)

font_s=15
xlabel(L"Time\hspace{0.5}(min)")
ylabel(L"Temperature\hspace{0.5}(\textcircled{C})", fontsize = font_s)
grid("on")
end

#####

#=Block of code required by the main program "CrystDynamic_v2.jl"
It defines the ordinary differential equations (ODEs) that solve the population balance equation using the standard method of moments. It also includes the mass and energy balances. Also, the kinetic equations type power law for calculating the rate of nucleation and growth are included. Finally algebraic equations that complement the mathematical model are presented. =#

#####
##### Ordinary Differential Equations #####
#####

@doc """
    Ordinary Differential Equations that describe the dynamic evolution of the distribution Moments (Standart Method of Moments "SMOM") for the seed

    - Moment 0 == Number of particles (constant for seed)
    - Moment 1 == Length
    - Moment 2 == Area
    - Moment 3 == Volume
    - Moment 4 == With no physical meaning (needed for D(4,3))
    """ ->
function MoM_Model(t, T, m_s, m_n)
    #= References:

    1. Nial A. Mitchell, Clifford T. Ó'Ciardhá, Patrick J. Frawley. Estimation of the growth kinetics for the cooling crystallization of paracetamol and ethanol solutions. Journal of Crystal Growth. 2011, 328, 39 - 49.

    2. Aritsara Saengchan, Paisan Kittisupakorn, Woranee Paengjuntuek, Amornchai Arpornwichanop. Improvement of batch crystallization control under uncertain kinetic parameters by model predictive control. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011, 17, 430 - 438.

    3. Cédric Damour, Michel Benne, Brigitte Grondin-Perez, Jean-Pierre Chabriat. Nonlinear predictive control based on artificial neural network model for industrial crystallization. Journal of Food Engineering. 2010, 99, 225 - 231.

```

4. K.L. Choong, R. Smith. Novel strategies for optimization of batch, semi-batch and heating/cooling evaporative crystallization. Chemical Engineering Science. 2004, 59, 329 - 343.

5. Alan D. Randolph, Maurice A. Larson. Theory of particulate processes. Analysis and techniques of continuous crystallization. Second Edition, Academic Press, Inc. 1988.

```
=#

# Initialize MoM_s array
MoM_s = zeros(5)

# Moment 0
MoM_s[1] = m_s[1]

for i in 2:5
    # Moments 1 - 4
    MoM_s[i] = i * Gc() * m_s[i-1] - m_s[i] * d(ln(V))
end

# Initialize MoM_n array
MoM_n = zeros(5)

# Moment 0
MoM_n[1] = B() - m_n[1] * d(ln(V))

for i in 2:5
    # Moments 1 - 4
    MoM_n[i] = i * Gc() * m_n[i-1] + B() * L0^(i - 1) - m_n[i] * d(ln(V))
end
return [MoM_s; MoM_n]
end

#####
@doc """
    Energy Balance (Inside Crystallizer) considering dynamic volume
    """ ->
function T()
    #= References:
    1. Bolaños et al., 2014

    2. Aritsara Saengchan, Paisan Kittisupakorn, Woranee Paengjuntuek, Amornchai Arpornwichanop.
    Improvement of batch crystallization control under uncertain kinetic parameters by model predictive control. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011, 17, 430 - 438.

    3. K.L. Choong, R. Smith. Novel strategies for optimization of batch, semi-batch and heating/cooling evaporative crystallization. Chemical Engineering Science. 2004, 59, 329 - 343.

    3.
    =#

    return T
end

#####
@doc """
    Mass Balance for continous phase (Inside Crystallizer) considering dynamic volume
    """ ->
function Mass()
```

```

#=# References:
1. Bolaños et al., 2014.

2. Aritsara Saengchan, Paisan Kittisupakorn, Woranee Paengjuntuek, Amornchai Arpornwichanop.
Improvement of batch crystallization control under uncertain kinetic parameters by model pred
ictive control. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011, 17, 430 - 438.

3. K.L. Choong, R. Smith. Novel strategies for optimization of batch, semi-batch and heating/
cooling evaporative crystallization. Chemical Engineering Science. 2004, 59, 329 - 343.
=#
return Mass
end

#####
##### Algebraic Equations #####
#####
@doc ""
    Type power law kinetic equation that describes the born rate (No.part/cm^3 liquor.cm)
"" ->
function B(m,C,T,t)
    B = kb*(Sr(C,T)^b)*(Mt(m[4])^j)*(rpm(t)^p)
end

#####
@doc ""
    Type power law kinetic equation that describes the growth rate (cm/min)
"" ->
function G(Clicorp,Tip,t)
    Sr = Sr(Clicorp,Tip)
    G = D(t)*kg*(Sr^g)*rpm(t)^q
end

#####
@doc ""
    Relative supersaturation (dimensionless)
"" ->
function Sr(C,T)
    Sr = ((C-csat(T))/csat(T))
end

#####
@doc ""
    Saturation concentration (dimensionless)
"" ->
function csat(T)
    csat = Bx(T)/(100-Bx(T))
end

#####
@doc ""
    Solution brix (gr of solute / gr of water)
"" ->
function Bx(T)
    #=# References:

1. Z. Bubnik, P. Kadlec, Zuckerind 117 (5) (1992) 345.
2.

```

```

    =#
    Bx = (60.912 + 0.264*T - (0.0007*T^2));
end

#####
@doc ""
    Average diameter in % volume (D(4,3)) in μm (Debrouker Mean)
    "" ->
function D43(m,t)
    D43 = ((m[5]/m[4])*10000)*D(t);
end

#####
@doc ""
    Standard deviation in % volume (S(4,3)) in μm
    "" ->
function S43(m,t)
    S43 = (((m[6]/m[4])-(m[5]/m[4])^2)^0.5)*10000)*D(t)
end

#####
@doc ""
    Average diameter in % area (D(3,2)) in μm (Sauber Mean)
    "" ->
function D32(m,t)
    D32 = ((m[4]/m[3])*10000)*D(t)
end

#####
@doc ""
    Standard deviation in % area (S(4,3)) in μm
    "" ->
function S32(m,t)
    S32 = (((m[5]/m[3])-(m[4]/m[3])^2)^0.5)*10000)*D(t)
end

#####
@doc ""
    Average diameter in % length (D(2,1)) in μm (Sauber Mean)
    "" ->
function D21(m,t)
    D21 = ((m[3]/m[2])*10000)*D(t)
end

#####
@doc ""
    Standard deviation in % length (S(2,1)) in μm
    "" ->
function S21(m,t)
    S21 = (((m[4]/m[2])-(m[3]/m[2])^2)^0.5)*10000)*D(t)
end

#####
@doc ""
    Average diameter in % number (D(1,0)) in μm
    "" ->
function D10(m,t)
    D10 = ((m[2]/m[1])*10000)*D(t)

```

end

#####

@doc ""

Standard deviation in % number (S(1,0)) in μm

"" ->

function S10(m,t)

S10 = (((m[3]/[1])-(m[2]/m[1])^2)^0.5)*10000)*D(t)

end