



Universidad Veracruzana

UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS REGIÓN XALAPA

PROGRAMA EDUCATIVO: MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

“Modelado de un cristalizador intermitente de azúcar de caña por enfriamiento”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: Maestro en Ingeniería Química

PRESENTA:
Adalberto Cortés Ruiz

DIRECTOR:
Dr. Eliseo Hernández Martínez

ASESOR:
Dr. Eduardo Hernández Aguilar

ASESOR EXTERNO:
Dr. Jorge Ramírez Muñoz

Índice general

Nomenclatura	v
Resumen	2
1. Introducción	3
1.1. Antecedentes	3
1.2. Planteamiento del problema	7
1.3. Justificación	7
1.4. Hipótesis	7
1.5. Objetivos	8
2. Marco teórico	9
2.1. Producción de azúcar	9
2.2. Cristalización	9
2.2.1. Termodinámica y fuerza motriz de la cristalización	11
2.2.2. Cinéticas	12
2.3. Tamaño promedio de los cristales	13
2.4. Impulsor del cristalizador	15
2.5. Mezclado	16
2.5.1. Tiempo de mezclado	16
2.5.2. Consistencia	17
2.5.3. Turbulencia	18
2.6. Dinámica de fluidos	18
2.7. Balance de población	21
2.7.1. Ecuación de balance de población	21
2.7.2. Escala macroscópica	23
2.7.3. Reducción a través del método estándar de los momentos (SMM)	25
2.8. Estimación de parámetros	27
2.9. Técnicas experimentales	27
3. Metodología	29
3.1. Descripción del cristalizador	30
3.2. Simulación de dinámica de fluidos	31
3.2.1. Condiciones de frontera	31
3.2.2. Solución numérica	31
3.3. Tiempo de mezclado	32
3.4. Modelo unidimensional	33
3.4.1. Condiciones iniciales	35



4. Resultados	37
4.1. Dinámica de fluidos	37
4.1.1. malla computacional	37
4.1.2. Patrones de velocidad	38
4.2. Modelo unidimensional	40
4.2.1. Planos de fase	40
4.2.2. Variaciones en el tiempo de mezclado	42
4.3. Efecto de la viscosidad	44
5. Conclusiones	46
5.1. Observaciones	46
5.2. Perspectivas	47
Bibliografía	48
Apéndices	54
A. Propiedades y condiciones	55
B. Recursos financieros e infraestructura	57
C. Intensidad de segregación en las cinéticas de nucleación y crecimiento	59

Índice de figuras

2.1. Diagrama de bloques del proceso de azúcar de caña, (Sulzer Pumps, 2010; Singh, 2015)	9
2.2. Esquema de cristalizador intermitente y cristales suspendidos. a) la escala macroscópica engloba al cristalizador como una unidad donde sólo se evalúan entradas y salidas; b) la mesoescala contempla el comportamiento de un grupo de cristales o a un cristal; c) la microescala evalúa los procesos de formación y crecimiento de un sólo cristal	10
2.3. Esquema de diagrama de solubilidad, (Miers e Isaac, 1907; Bolaños-Reynoso, 2000)	11
2.4. Diagrama de solubilidad para la sacarosa, (Sánchez-Sánchez <i>et al.</i> , 2019)	12
2.5. Tipos de impulsores utilizados en cristalización (Kačunić <i>et al.</i> , 2013; Jakobsen, 2014; Nikolić <i>et al.</i> , 2016)	15
2.6. Grados de suspensión de partículas en un tanque agitado	15
2.7. Comportamiento de la viscosidad aparente en un rango de 0.1 a 10 1/s para la Ec. (2.16)	18
2.8. Metodología general de medición de contornos de concentración mediante PLIF, (Jardón-Pérez <i>et al.</i> , 2019)	28
3.1. Esquema de la metodología propuesta	29
3.2. Configuración del cristalizador con impulsor de hélice marina	30
3.3. Plano superficial de mallas de prueba para simulación CFD	32
3.4. Esquema de las variables del modelo macroscópico	33
3.5. Perfiles de temperatura de la corriente de entrada T_{jI}	34
3.6. Velocidad de agitación N_r	35
4.1. Magnitud de la velocidad para distintas mallas	38
4.2. Patrones de velocidad tangencial de marco estacionario en el cristalizador para $N_r = 600\text{RPM}$	39
4.3. Tasa de deformación en el impulsor del tanque	39
4.4. Concentración del trazo para la estimación del tiempo de mezclado	40
4.5. Ajuste a datos experimentales para perfil natural y 1.851g de semilla (Obtenidos de Romero-Bustamante (2018)) obteniéndose un error de la varianza del 96 %	41
4.6. Plano de fase $D(4,3)$ vs S_r con $M_{semilla} = 20\text{g}$	41
4.7. Plano de fase $D(4,3)$ vs S_r con $M_{semilla} = 1.851\text{g}$	42
4.8. Plano de fase de masa de cristales generados y $D(4,3)$ considerando variaciones de $M_{semilla}$	42
4.9. Variaciones de τ_{mix} en los perfiles de Masa total de cristales formados y temperatura de la solución para un perfil de enfriamiento lineal.	43

4.10. Variaciones de τ_{mix} en los perfiles de la concentración relativa y $D(4, 3)$	43
4.11. Comportamiento completo de la concentración relativa	44
4.12. Comparación de las líneas de corriente entre un fluido newtoniano y no-newtoniano	45
4.13. Comparación de las líneas de corriente entre un fluido newtoniano y no-newtoniano	45
B.1. Tapa del reactor-cristalizador y orificios	58
C.1. Concepto de la segregación, (Ingham <i>et al.</i> , 2007; Nikolić <i>et al.</i> , 2016)	59
C.2. Función de intensidad de segregación de decaimiento de primer orden	60

Índice de tablas

2.1. Modelos empíricos de velocidades nucleación y crecimiento, Quintana-Hernández <i>et al.</i> (2008).	13
2.3. Descripción física del tipo de DTC	14
2.2. Factores de forma (Chianese, 2012)	14
3.1. Principales características del cristalizador	30
3.2. Medidas del cristalizador	30
4.1. Características del mallado de prueba	37
4.2. Parámetros de las cinéticas de crecimiento y nucleación para enfriamiento natural.	40
A.1. Condiciones iniciales para 1.851g de semilla	55
A.2. Funciones y constantes del modelo	56
B.1. Características solicitadas del cristalizador	58

Nomenclatura

Abreviaturas

CFD	Dinámica de fluidos computacional
DTC	Distribución de tamaño de cristal
EBP	Ecuación de balance de población
EID	Ecuación integro-diferencial
FTM	Factor de transformación de malla
LES	<i>Large Eddy Simulation</i>
MCF	Masa de cristal formada
PDF	Función de densidad de probabilidad
SMM	Método estándar de los momentos <i>Standar method of moments</i>
SST	<i>Shear-stress transport</i>
VIP	Velocimetría de partículas por imagen (<i>Particle Image Velocimetry</i> , PIV)

Símbolos

ΔC	Diferencia de concentración de azúcar en el licor respecto a la concentración de saturación	g_{azucar}/g_{agua}
ΔH_C	Entalpía de cristalización del licor madre	g/cal
\mathbf{v}	vector de velocidad	cm/min
\mathbf{v}_p	vector de velocidad de la partícula	cm/min
$\overline{C^2}$	Varianza de la fluctuación de la concentración	g^2/cm^6
\vec{F}	Vector de fuerza volumétrica	
B	Velocidad cinética de nacimiento	$n_C/(cm^3min)$
$Bx(T)$	Concentración grados Brix	°Brix
C	Concentración del azúcar en el medio continuo (licor madre)	g_{azucar}/g_{agua}
C^{sat}	Concentración de saturación del medio continuo (también se puede encontrar como C^*)	g_{azucar}/g_{agua}
D	Velocidad cinética de muerte	$n_C/(cm^3min)$
F_j	Flujo de entrada del sistema de enfriamiento	cm^3/min
G	Velocidad cinética de crecimiento	$n_C/(cm^3min)$
K	Consistencia	$Pa \cdot s^n$
L	longitud	cm

m_i	Momento i , donde $i = 0, 1, 2, 3, 4$	
$M_{semilla}$	Masa de semilla	g
n	Densidad de población de cristales	$n_C/(\text{cm}^3)$
N_r	Velocidad de agitación	RPM
R	Constante universal de los gases	8.314J/(mol·K)
S_r	Concentración relativa	-
T	Temperatura global del licor madre	C°
T_j	Temperatura global del sistema de enfriamiento	C°
T_{amb}	Temperatura de los alrededores del cristalizador (ambiental)	C°
U	Coefficiente global de transferencia de calor	cal/(cm ² ·C)
$U(t)$	Uniformidad	-
n_C	Número de cristales	-

Letras griegas

α_S	Factor de forma superficial	-
α_V	Factor de forma volumetrica	-
δ	Función delta de Dirac	
ϵ	Energía de disipación turbulenta	cm ² /min ³
κ	Energía cinética turbulenta	cal/min ²
μ_{eff}	Viscosidad efectiva del licor madre	g/(cm·min)
μ_t	Viscosidad turbulenta	g/(cm·min)
ϕ	Coordenadas abstractas para la descripción de propiedades de cristales	
ρ	Densidad del licor madre	
ρ_c	Densidad del cristal	
ε	Fracción de vacío	cm ³ /cm ³

Números adimensionales

Re	Número de Reynolds ($= \rho N_r D^2 / \mu$)	-
Re _T	Número de Reynolds turbulento	-
Sc	Número de Schmit	-

Subíndices

Ag	Aglomeración
Br	Rompimiento
Co	Coalecencia

Resumen

Tradicionalmente, los modelos matemáticos de la cristalización se formulan con el propósito de describir el comportamiento dinámico de variables clave del proceso, como el crecimiento y distribución de los cristales bajo diferentes condiciones de operación. Entonces, dichos modelos pueden ser usados para el diseño y/o intensificación, optimización y control de los cristalizadores. Sin embargo, debido a la complejidad que surge principalmente por la interacción de múltiples fenómenos físicos, los modelos pueden ser complejos. Por lo cual, se realizan importantes consideraciones que permiten su reducción y con ello su fácil aplicación. A pesar de que los modelos reducidos son capaces de describir globalmente el proceso, dichas consideraciones conducen a limitaciones que reducen su campo de aplicación a nivel industrial. Una de las más comunes es la suposición de mezclado perfecto y suspensión uniforme de los cristales formados. Estas suposiciones pueden aplicarse en casos convencionales de sistemas reactivos, pero en la cristalización esta suposición puede llegar a causar pérdidas en la información del proceso.

En este trabajo, se desarrolló un modelado matemático para la descripción dinámica del proceso de cristalización del azúcar de caña. El modelo propuesto considera los balances de cantidad de movimiento, energía y masa, población y segregación en la dimensión del tiempo. El balance de población se reduce a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias mediante el método de los momentos. Se modificaron cinéticas empíricas de nucleación y crecimiento para incluir el efecto del tiempo de mezclado macroscópico (τ_{mix}) utilizando el balance de segregación con la finalidad de incluir los efectos del mezclado. Se determinó mediante simulaciones de dinámica de fluidos. Para evaluar el alcance del modelo se analizaron las variaciones en las condiciones iniciales y en los perfiles de enfriamiento natural, lineal y cúbico. Así mismo, el modelo se ajusta a las condiciones de un cristizador de escala laboratorio con volumen operativo de 5L y se comparan los resultados del modelo con los obtenidos experimentales. Los resultados muestran un coeficiente de determinación de $R^2 = 96\%$ en el perfil de enfriamiento natural. Con los mismos parámetros obtenidos se pudo representar al perfil lineal, mientras que para el perfil cúbico las desviaciones de ajuste incrementan. La inclusión del balance de intensidad de segregación al modelo de la cristalización permite analizar el efecto del tiempo necesario para alcanzar un hipotético mezclado perfecto sobre el perfil de concentración relativa de sacarosa, lo que se refleja en el tamaño promedio del cristal $D(4, 3)$. De acuerdo a las simulaciones realizadas, las condiciones que favorecen el crecimiento del cristal dependen principalmente de las condiciones iniciales del proceso y de la cantidad de semilla agregada. Para las dimensiones del caso de estudio, el modelo presenta inestabilidades numéricas conforme la semilla sobrepasa los 100g, pero se logra un tamaño más uniforme.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

La cristalización es una de las operaciones unitarias más antiguas e importantes de la industria química. Es ampliamente utilizada para la purificación, separación térmica y producción de cristales; abarcando industrias como la farmacéutica, alimentaria, microelectrónica y química. Durante la cristalización ocurren procesos de transferencia de calor y masa cuyas resistencias tienen fuerte dependencia de la mecánica de fluidos (Narayan, 1995; Nagy *et al.*, 2013). La cristalización es un fenómeno multicomponente y multifásico debido a que las moléculas del soluto en una fase líquida se atraen entre sí hasta formar una fase sólida a través de la nucleación y crecimiento de cristales (Sangwal, 2018). Debido a que todos estos fenómenos ocurren de manera simultánea, este tipo de procesos exhibe comportamientos complejos. Esto muestra la necesidad de realizar estudios muy específicos para el entendimiento del proceso. A pesar de ello, diversas industrias se han limitado a estudios basados en conocimiento empírico por medio de la experiencia de los operadores. En particular, la industria de azúcar de caña no ha estandarizado el proceso de cristalización, lo que ocasiona reducciones en el desempeño global de la operación.

Para México la industria azucarera forma parte del sector agroindustrial más importante, constituyéndolo como el sexto país productor de azúcar a partir de caña y el noveno en consumo a nivel mundial, (NationMaster, 2019). Donde la mayor parte de los ingenios azucareros de México se concentra en el Estado de Veracruz; además de ocupar el primer lugar nacional en producción de caña de azúcar con un 37.7% (Aguilar-Rivera, 2014). Una parte considerable de estas industrias no cuentan con sistemas de control adecuados que les permita obtener una distribución de tamaño de cristal constante entre cada lote, (Teco-Jácome, 2009; Debernardi-Vázquez, 2010; Romero-Bustamante, 2018). Por lo general, este trabajo queda a disposición del operador del cristalizador, conocido como maestro tachero. Este operador cuenta con conocimientos empíricos sobre las propiedades adecuadas del jarabe de azúcar basados en observación y prueba-error. Esto genera que las posibilidades de cometer errores sean amplias y en consecuencia la calidad del producto no sea homogénea entre cada lote. Por ello es necesario explorar la sensibilidad del proceso respecto a variables de operación. Esto se puede llevar a cabo mediante el uso de modelos experimentales y matemáticos, siendo estos últimos aquellos que permiten reducir costos y tiempo una vez validados.

En general, los modelos reportados en la literatura se han centrado en predecir el comportamiento de los valores promedio de propiedades de interés en la cristalización, como la



temperatura y la concentración de soluto, el tamaño promedio del cristal y la masa total de cristales producidos. Sin embargo, la mayoría de estos modelos no contemplan el comportamiento hidrodinámico. Considerando que prácticamente todos los procesos que requieren agitación, se ven limitados conforme a cómo se desarrollen los patrones de flujo y el tiempo aproximado en que estos alcanzan -desde el punto de vista macroscópico- el estado estacionario. Este tipo de problemas ha sido uno de los más relevantes para la ingeniería química, pues un mezclado incompleto al interior de un reactor químico puede llegar a causar segregaciones que derivan en bajos rendimientos de reacción (Danckwerts, 1952; Larosa y Manning, 1964; Tung, 2013). En muchos casos, el principal objetivo ha sido encontrar una correlación que permita representar el comportamiento o los efectos de los regímenes de flujo y características geométricas sobre el mezclado (Abbasi y Alamdari, 2007; Torotwa y Ji, 2018). Para alcanzar este objetivo, es necesario el estudio desde una escala microscópica debido a que permite entender fenómenos complejos y establecer propuestas de escalamiento que ayuden a describir la escala macroscópica. La cristalización es uno de los procesos que se ha estudiado relativamente poco en este aspecto; el efecto de la segregación puede impactar en gran medida a la distribución de tamaño de cristal, (Yang y Mao, 2014). Además de los balances de materia y energía; en los procesos multifásicos se requiere un modelo que permita describir la evolución de un sistema de partículas, esto se puede hacer mediante el desarrollo de un balance de población (EBP). Esta ecuación toma gran importancia en los modelos de procesos de cristalización y de partículas en general, pues permite conocer las propiedades de estas partículas. La mayoría de los trabajos dedicados a esto se basan en las teorías desarrolladas por Hulburt y Katz (1964), donde se aplica esta ecuación como medio para describir la distribución del tamaño de cristal (DTC) y en entender los fenómenos que definen el crecimiento y distribución de los cristales formados. Entre los primeros modelos reportados se puede encontrar el presentado por Wright y White (1974), que plantearon un conjunto de ecuaciones basadas en balances de materia y energía acopladas a correlaciones que tratan de describir la distribución de tamaños de cristal. A pesar de que sus resultados muestran que su modelo puede describir la cristalización del azúcar de caña, su propuesta se limita a correlaciones empíricas que solo se aplican a condiciones específicas. Más adelante, Tavare y Garside (1993) propusieron un balance de población para describir la DTC de la precipitación de Silica en un cristizador semi-lote para un proceso de cristalización reactiva utilizando relaciones empíricas para describir las velocidades cinéticas.

Una de sus principales limitaciones han sido las suposiciones empleadas en su deducción y en la incertidumbre de los parámetros en ellos. El cambio de las condiciones de operación o condiciones iniciales hace que se requiera una reestimación de los coeficientes en el modelo o incluso provocar su obsolescencia. Con el fin de presentar alternativas a estos inconvenientes, a partir del 2000 comienzan a generalizarse modelos basados en herramientas de inteligencia artificial como las redes neuronales artificiales. Estas herramientas comenzaron a ganar popularidad debido a su multifuncionalidad. Incluyéndose como alternativa a los modelos fenomenológicos, sintonizado de controladores, ajuste paramétrico, etc. En el campo de la cristalización no fue la excepción: Lauret *et al.* (2001) trabajaron con un modelo híbrido para la determinación de la tasa de crecimiento del cristal de sacarosa, donde implementaron una red neuronal de una sola capa interna con tres perceptrones y ajustaban la velocidad de crecimiento en el balance de materia. Georgieva *et al.* (2003) propusieron tres tipos de modelos para la cristalización de azúcar: el primero se basó en los balances de materia, energía y de crecimiento (caja blanca); el segundo fue una red neuronal ajustada con datos experimentales (caja negra); y el tercero es una combinación de estos dos (modelo híbrido o caja gris). En



este último, la red neuronal es utilizada para aproximar tres parámetros cinéticos: la tasa de crecimiento de cristales; la tasa de nucleación y el núcleo de aglomeración, obteniendo que el enfoque de modelado híbrido superó a las otras estrategias de modelado mencionadas anteriormente.

Las redes neuronales en modelos de cristalización tienden a estar orientadas a modelos híbridos, donde el papel de las redes neuronales consiste en la optimización en línea de los parámetros de las cinéticas de nucleación. Sin embargo, este enfoque requiere una base de datos extensa de variables difíciles de estimar como la concentración y tamaño de cristal. Por lo general, 70 % de esos datos son usados para entrenamiento y 30 % para su evaluación. En el caso de obtener resultados desfavorables, es necesario evaluar la arquitectura de la red neuronal y repetir el proceso de entrenamiento. Por otro lado, los modelos deterministas y empíricos continúan siendo aplicados debido a su rapidez. No obstante, estos requieren una evaluación rigurosa de sus alcances; muchas veces limitados a zonas de operación reducidas. Por ejemplo, [Fernández-Pérez et al. \(2011\)](#) desarrollaron un modelo matemático semiempírico a partir de los balances de masa y energía. Utilizaron las variables del proceso para determinar los parámetros de los mismos y predecir el porcentaje de tamaño sobre una malla Tyler 20 (utilizada para evaluar el criterio del tamaño del cristal) utilizando una correlación que asocia los resultados del balance de masa al tamaño promedio. Actualmente se siguen utilizando modelos matemáticos semiempíricos; tal es el caso de [Gonzales et al. \(2020\)](#), que utilizaron un modelo basado en ecuaciones diferenciales para simular un proceso de cristalización de azúcar de caña por evaporación. Ellos utilizan paqueterías de MATLABTM para el ajuste de los parámetros de las cinéticas de cristalización por medio de algoritmos genéticos y enjambre de partículas; con el fin de evaluar el desempeño de estos dos métodos.

En muchos de estos trabajos se puede observar que uno de los principales problemas ha sido el ajuste de parámetros: [Quintana-Hernández et al. \(2004\)](#) realizaron un modelo dinámico de un cristizador intermitente y ajustado a datos experimentales mediante optimización no-lineal cuyo error global es del 7.71 %. A su vez, estos están estrechamente relacionados con los modelos cinéticos. La mayoría de los trabajos en este campo utilizan modelos empíricos del tipo ley de potencias; concretamente en el modelo de [Qiu y Rasmuson \(1994\)](#). Los principales parámetros de entrada son la concentración del soluto, masa, velocidad angular de agitación y temperatura, ([Ouiazzane et al., 2008](#); [Sánchez-Sánchez et al., 2017](#); [Bolaños-Reynoso et al., 2018](#)).

Un inconveniente constante en los modelos macroscópicos es la falta de relaciones o balances para la descripción de los efectos hidrodinámicos del cristizador. Por lo general se suele incluir la suposición de mezclado perfecto y uniforme. A fin de atender estos problemas, existen trabajos que se enfocan en los efectos de la segregación y de variables hidrodinámicas y enfocados a simulaciones de dinámica de fluidos. Por ejemplo, [Bolaños-Reynoso et al. \(2014\)](#) investigaron los efectos de la velocidad de agitación sobre el diámetro promedio del cristal mediante un modelo matemático basado en balances de materia, energía, población y cinéticas de nucleación y crecimiento. Ajustaron los parámetros del modelo a partir de optimización y datos experimentales de una planta piloto.

[Nikolić et al. \(2016\)](#) propuso una metodología para la medición de los patrones de flujo de un tanque agitado de escala laboratorio mediante la técnica de fluorescencia inducida por láser y usando agua como fluido de trabajo y a partir de esos resultados estimar el tiempo de mezclado y aplicarlo en los balances de intensidad de segregación de un cristizador intermitente. Sin embargo, esto último no se llevó a cabo en su trabajo. Mientras que [Camacho Corzo et al.](#)



(2020) utilizaron simulaciones CFD con el modelo de cerradura de las ecuaciones promediadas de Reynolds $\kappa - \omega$ SST para un caso similar al de Nikolić *et al.* (2016).

Woo *et al.* (2006) acoplaron un modelo de función de densidad de probabilidad (PDF) a simulaciones CFD, mientras que el balance de población de cristales lo resuelven mediante un esquema central de alta resolución aplicado al caso de la cristalización reactiva de productos farmacéuticos. Öner *et al.* (2019) hicieron un modelo CFD de escalamiento de la cristalización de aspirina mediante etanol y la adición de agua como antidisolvente para reducir la solubilidad en la mezcla y favorecer la recristalización. De igual manera, Li *et al.* (2018) utilizaron un modelo CFD acoplado al balance de población. Ellos utilizaron el modelo $\kappa - \epsilon$ para cerrar el problema de la turbulencia en un cristizador de aire recirculante.

Por el lado de los efectos de la hidrodinámica en cristalizadores intermitentes, existen diversos estudios que emplean correlaciones empíricas. Sin embargo; desde el punto de vista de la cristalización de azúcar de caña existen pocos reportes disponibles que describan el efecto del mezclado. Algunos de estos trabajos son los de Sánchez-Sánchez *et al.* (2019) donde estudiaron los efectos de la velocidad de agitación de 150 a 350 rpm en un cristizador intermitente de azúcar de caña mediante un modelo experimental, encontrando que la agitación tiene alto impacto en la DTC. Meng *et al.* (2019) propusieron un modelo que consta de la combinación de los balances de población, masa y energía con un modelo basado en datos y concluyen que es necesario el estudio de la hidrodinámica en los procesos de cristalización y su inclusión en los modelos.

Otro tipo de modelos como los estocásticos permiten tener un efecto más realista sobre algunos procesos con cierta aleatoriedad: Maggioni y Mazzotti (2019) propusieron un modelo estocástico de la nucleación y crecimiento de múltiples polímeros, pero tiene el inconveniente de que no se enfoca en el caso particular de la cristalización de azúcar de caña y su aplicación requeriría tomar modificaciones en los modelos cinéticos y base datos.

Otro aspecto a considerar, consiste en las técnicas empleadas para adquirir datos experimentales de concentración y tamaño promedio del cristal. Se han realizado trabajos en los que se enfocan al desarrollo de metodologías y validación de sensores virtuales que permitan estimar estos datos a través de variables más simples y rápidas de adquirir; como la temperatura, pH, procesamiento de imágenes, etc. Por ejemplo, Velazquez-Camilo *et al.* (2010) realizaron mediciones de temperatura en el espectro de potencia horizontal promedio, siendo una metodología que busca el monitoreo de la DTC por medio de análisis fractal. Romero-Bustamante (2018) propuso metodologías para la estimación del crecimiento de cristales por análisis fractal de series de tiempo de mediciones como la velocidad de agitación, pH y temperatura. Una desventaja de estas técnicas de monitoreo indirecto es que se requieren de tiempos de espera para poder recolectar la información de las series de tiempo y procesar la información, por lo que se debe evaluar la significancia de estos tiempos de espera si se desea implementar en tiempo real.

En conclusión, existen modelos que describen la hidrodinámica de un proceso de cristalización, pero que en su mayoría han sido aplicados a casos particulares de la industria farmacéutica, donde es más común encontrar productos con bajos rendimientos y el diseño de equipos de mezclado tiene un papel más evidente en la reducción de costos. Pero para el caso de la cristalización de azúcar de caña, la mayoría de los modelos utilizados idealizan la parte de la hidrodinámica considerando mezclado perfecto de los productos y de la suspensión.



1.2. Planteamiento del problema

Tradicionalmente, el objetivo en el desarrollo de modelos matemáticos que describan la cristalización del azúcar de caña se orienta hacia aplicación de control y optimización, lo que conduce a modelos simplificados que asumen consideraciones importantes como el mezclado perfecto. A pesar de que los modelos desarrollados han permitido generar avances importantes en el entendimiento del proceso, aspectos como la descripción de la hidrodinámica aún no han sido a manera de entender su efecto en el tamaño de cristal. Esto limita la aplicación y alcance de los modelos aplicados a la cristalización, donde la hidrodinámica y los parámetros del proceso pueden variar espacialmente de manera significativa en todo el cristizador, lo que resulta en una distribución asimétrica de la sobresaturación. Esto puede derivar en estimaciones incorrectas de las velocidades de nucleación y crecimiento de los cristales.

Todos estos inconvenientes han causado que el proceso de la cristalización no se encuentre totalmente automatizado y se recurra a métodos basados en la manipulación del cristizador por parte del personal operativo, lo que conlleva a un alto riesgo de error humano y en consecuencia, la inestabilidad del tamaño promedio del cristal por cada lote, la cual, es la principal variable utilizada para la medición de la calidad. Si bien existen modelos hidrodinámicos que emulan el mezclado de tanques agitados, éstos no se usan comúnmente debido al comportamiento caótico que generan y a que el mezclado y suspensión de partículas es un fenómeno tridimensional, lo que requiere el uso de herramientas que exigen alta demanda computacional como lo son las simulaciones de dinámica de fluidos. Si bien, la realización de un modelo experimental que describa los patrones de flujo sujetos a un amplio rango de variaciones de operación puede ser costoso y demorado. Por lo que en muchos casos termina siendo inviable.

1.3. Justificación

Un modelo matemático diferencial para la descripción macroscópica de la cristalización de azúcar de caña que contemple la influencia de variables que afectan al tiempo de mezclado con mayor precisión que aquellos que consideran mezclado instantáneo y perfecto, debido a que esta es una suposición que puede causar mayores márgenes de error en un proceso de cristalización. La inclusión de estas variables acerca cada vez más a mejores aproximaciones y brinda menor grado de incertidumbre de los resultados. Permite obtener mejores aproximaciones en el desarrollo de modelos cinéticos de crecimiento y nucleación de cristales. Esto último es también de relevancia, ya que la nucleación y el crecimiento de cristales determinan la calidad y rentabilidad del producto a través de la distribución del tamaño de cristal (DTC). Cuando la DTC obtenida al final del proceso no se considera aceptable, se incluye la etapa de molienda o a la re-cristalización cuando se sobrepasa el grado de impurezas permitido. Esto llega a ocasionar incrementos en el costo del producto. Otro beneficio de la inclusión de correlaciones hidrodinámicas en un modelo de relativa sencillez es que el uso de este tipo de modelos es destinado a la optimización y diseño de esquemas de control de cristalizadores.

1.4. Hipótesis

La incorporación de los efectos del mezclado a través de un balance de intensidad de segregación en el modelado de la cristalización permitirá vislumbrar y mejorar el entendimiento del efecto de los patrones de flujo sobre el crecimiento y distribución de tamaños de cristal de azúcar.



1.5. Objetivos

General

Desarrollar un modelo matemático que considere los efectos del mezclado de un proceso de cristalización de azúcar de caña en un cristalizador tipo intermitente por enfriamiento para determinar los perfiles de crecimiento y distribución de tamaño de cristal.

Específicos

1. Proponer un modelo matemático basado en ecuaciones diferenciales ordinarias fundamentadas en los balances de masa, energía y población.
2. Determinar el tiempo de mezclado de un cristalizador intermitente de capacidad operativa de 5 litros, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas Región Veracruz, mediante simulaciones CFD.
3. Evaluar un modelo cinético de nucleación y crecimiento que contemple los efectos del tiempo de mezclado a través de un balance de intensidad de segregación.
4. Validar el modelo con datos experimentales y compararlo con un modelo unidimensional.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Producción de azúcar

La producción de azúcar a partir de la caña consiste en una serie de operaciones y procesos unitarios conectados en serie como se muestra en la [Figura 2.1](#). La primera etapa consiste en el triturado de la caña previamente lavada y preparada, en esta etapa se desea extraer todo el jugo crudo posible y el subproducto principal es el bagazo, el cual consiste en el material fibroso de la caña. La preparación del jugo consiste en la estandarización del pH y el clarificado mediante la agregación de cal. Este proceso conocido como encalado causa que estas impurezas precipiten y se puedan separar por filtración, puesto que el jugo de caña crudo contiene compuestos como ceras, albúminas, gomas, etc. que provocan aumentos en la viscosidad.

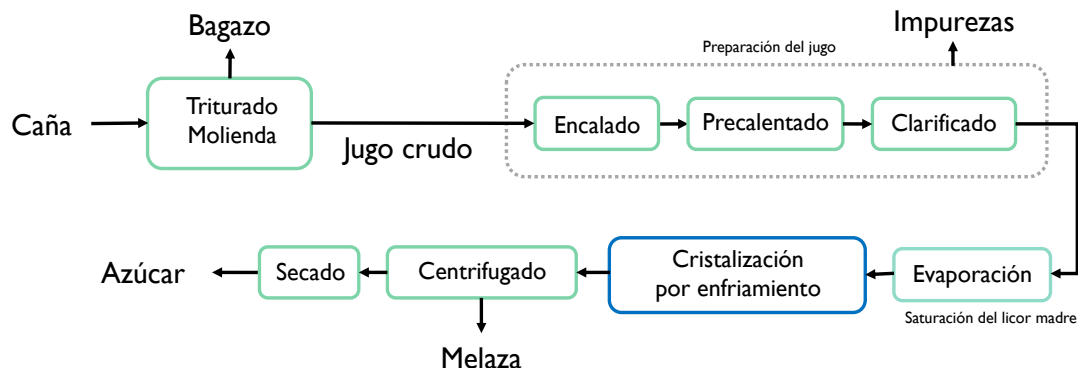


Figura 2.1: Diagrama de bloques del proceso de azúcar de caña, (Sulzer Pumps, 2010; Singh, 2015)

La finalidad de la evaporación es conseguir que el licor resultante esté saturado, para poder facilitar el proceso de cristalización. Finalmente se separan los cristales de azúcar mediante el centrifugado de las mieles de azúcar o melazas, (Baikow, 1982).

2.2. Cristalización

Los cristalizadores intermitentes operan de manera dinámica, esto se debe a que no existe un estado estacionario en ellos debido a que la fuerza impulsora de la cristalización es la

sobresaturación del medio con la sustancia a cristalizar. Esta sobresaturación se puede lograr a través del enfriamiento del licor o por la evaporación del solvente a través de un cambio de temperatura o el vacío. Esto propicia que la energía libre del soluto sea más grande que la energía libre de los cristales correspondientes, (Mersmann, 2001).

$$\Delta G = G_{cristales} - G_{líquido} < 0 \quad (2.1)$$

Cuando se detiene la cristalización, la Ec. (2.1) es igual a 0 y se dice que se alcanzó el equilibrio dinámico entre la formación y la disolución de cristales indicando que, desde un punto de vista macroscópico, no ocurre un cambio global de estado. Por otro lado, valores positivos de ΔG indican que la dilución de cristales es dominante y se continuará hasta alcanzar el equilibrio dinámico.

La nucleación, el crecimiento y muerte de cristales son las manifestaciones de la cristalización, disolución y colisiones de cristales y están sujetos a las propiedades físicas del sistema y su interacción con las fronteras, condiciones de operación e hidrodinámica. Para poder lograr un mejor entendimiento del proceso, es importante estudiar este fenómeno desde escalas microscópicas hasta su escalamiento a nivel macroscópico (Figura 2.2).

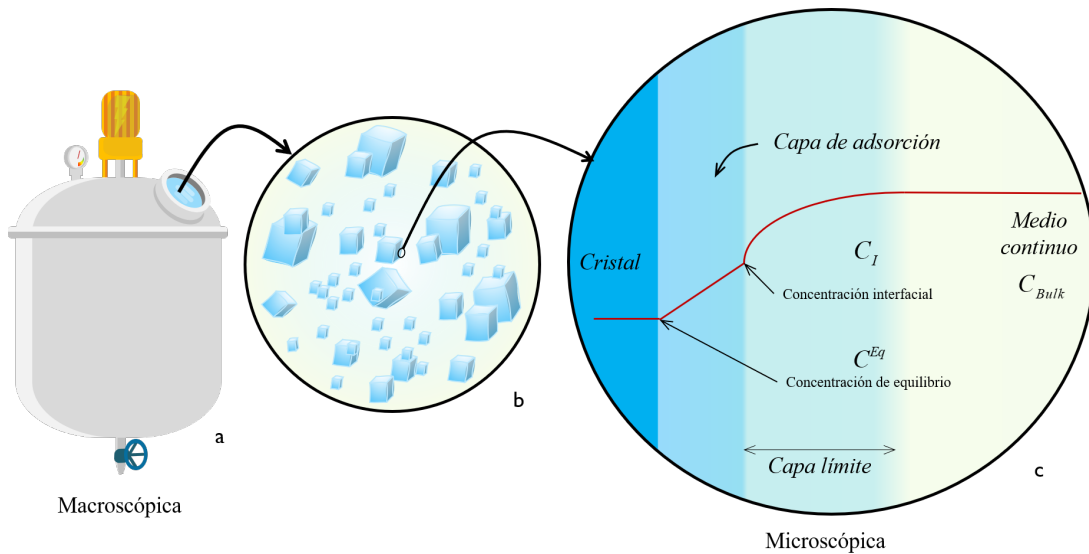


Figura 2.2: Esquema de cristalizador intermitente y cristales suspendidos. a) la escala macroscópica engloba al cristalizador como una unidad donde sólo se evalúan entradas y salidas; b) la mesoescala contempla el comportamiento de un grupo de cristales o a un cristal; c) la microescala evalúa los procesos de formación y crecimiento de un sólo cristal

Al inicio, el licor madre debe estar sobresaturado para llevar a cabo el proceso de cristalización. La sobresaturación del licor se puede cuantificar mediante la Ec. (2.2) o expresada en forma relativa a través de la Ec. (2.3).

$$\Delta C = C - C^{sat} \quad (2.2)$$

$$S_r = \frac{C - C^{sat}}{C^{sat}} \quad (2.3)$$

Donde C es la concentración de azúcar en el medio y C^{sat} es la concentración de saturación. Algunas propiedades importantes están relacionadas con la distribución de tamaño de cristal DTC. Entre ellas están las resistencias al transporte de masa. Estas se hallan en la difusión de sacarosa en las paredes del cristal, donde las moléculas del soluto se transportan a través del medio continuo hasta llegar a la superficie de la semilla por difusión en la capa límite (Figura 2.2c). Además, existe otra resistencia que está ligada a la integración del soluto a la red cristalina. Cuando se superan estas resistencias comienza el crecimiento del cristal. A la constancia en que ocurre este crecimiento se le conoce como velocidad de desplazamiento de la superficie del cristal. Todas estas resistencias son influenciadas por la temperatura y en particular, mecanismos de inserción a la red cristalina ocurren a temperaturas menores a 50°C. (van der Poel *et al.*, 1998; Van Hook, 1980).

2.2.1. Termodinámica y fuerza motriz de la cristalización

El conocimiento del comportamiento de la solubilidad es importante para un proceso como la cristalización. A partir de las relaciones termodinámicas y de las variables que influyen en la solubilidad es posible conocer la cantidad de soluto que puede disolverse y la cantidad de soluto que permanecerá en el jarabe al final de la cristalización, de esta manera, también es posible determinar la eficiencia del proceso. La Figura 2.3 es un esquema de cómo se comporta la solubilidad en un proceso de cristalización.

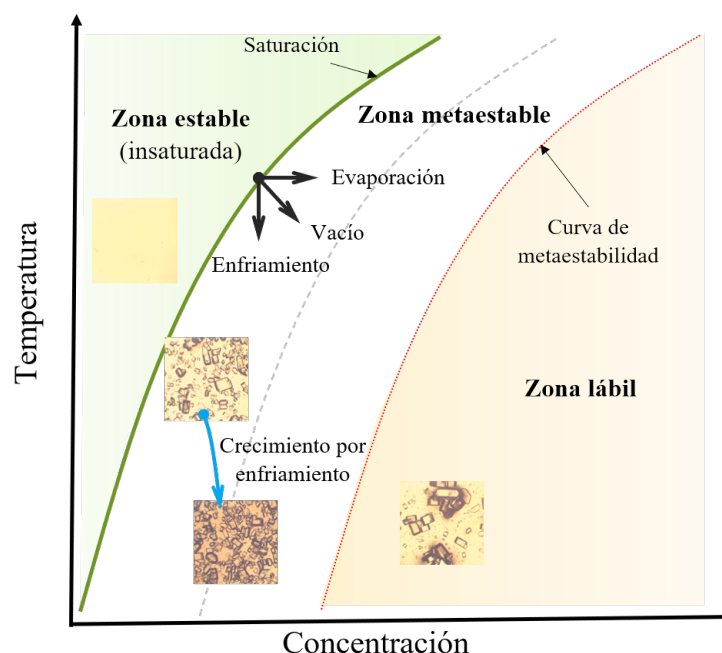


Figura 2.3: Esquema de diagrama de solubilidad, (Miers e Isaac, 1907; Bolaños-Reynoso, 2000)

En la zona metaestable se da el crecimiento del cristal e inicia la nucleación espontánea en la zona inestable. Este tipo de diagramas pueden ayudar a plantear una estrategia de sembrado. La cual ayuda a tener cierto control sobre la nucleación y el crecimiento. Para el caso del azúcar, la curva de saturación se puede ajustar como en la Ec. (2.4), (Sánchez-

Sánchez *et al.*, 2019):

$$\rho^{Sat} = 1.28522 + 0.00146T - 5.7875 \times 10^{-6}T^2 \quad (2.4)$$

La Figura 2.4 muestra el diagrama de solubilidad del azúcar con base a la densidad de la solución. También se muestra que las variaciones debido a la agitación, a nivel cualitativo, no afecta en gran medida el desplazamiento de la curva metaestable. Lo que significa que las variables más influyentes sobre el equilibrio son la concentración y temperatura.

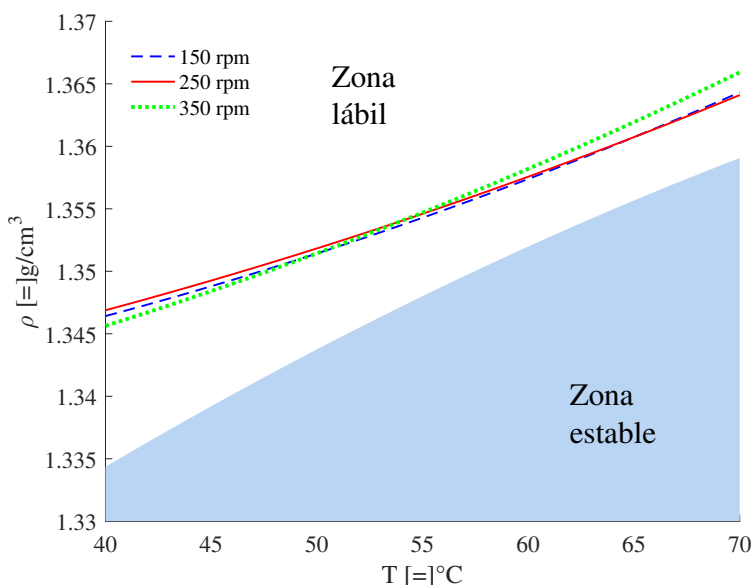


Figura 2.4: Diagrama de solubilidad para la sacarosa, (Sánchez-Sánchez *et al.*, 2019)

Entalpía de cristalización

El calor o entalpía de cristalización es el calor suministrado o removido para que un mol de una sustancia cristalice. Cuando una solución se enfría para producir una solución supersaturada y provocar una cristalización, el calor removido es igual a la suma del calor sensible necesario para enfriar la solución a una cierta temperatura más la entalpía de cristalización, (Earle, 1966).

2.2.2. Cinéticas

Los modelos que describen cómo se forman y crecen los cristales se les conoce como cinéticas de nucleación y crecimiento. Como analogía, las cinéticas de velocidades de reacción en los sistemas reactivos describen la evolución de una reacción química o sistema reactivo, de igual manera se pueden asociar las cinéticas de nucleación y crecimiento, donde la conversión de un reactivo a producto es análogo al cambio de fase de líquido a sólido.

Los tres factores principales que controlan las tasas de nucleación y de crecimiento de los cristales son la temperatura, el grado de sobresaturación y la tensión interfacial entre el soluto y el disolvente. Si la sobresaturación se mantiene a un nivel bajo, no se fomenta la formación de núcleos, pero los núcleos disponibles continuarán creciendo y se producirán cristales grandes.



Si la sobresaturación es alta, puede haber más nucleación y, por lo tanto, el crecimiento de los cristales existentes no será tan grande. En la práctica, el enfriamiento lento manteniendo un nivel bajo de sobresaturación produce cristales grandes y el enfriamiento rápido produce cristales pequeños, (Earle, 1966).

Los modelos de las velocidades de nucleación y crecimiento más utilizados en la cristalización de azúcar son de carácter empírico y se resumen en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Modelos empíricos de velocidades nucleación y crecimiento, Quintana-Hernández *et al.* (2008).

Nucleación	Crecimiento	Referencia
$B^\circ = K_b S_r^b$	$G = K_g S_r^g$	Cuellar (1994)
$B^\circ = K_b S_r^b M_T^J N_r^p$	$G = K_g S_r^g N_r^q$	Qiu y Rasmuson (1994)
$B^\circ = K_b \exp(E_b/T) S_r^b \mu_k^J$	$G = K_g \exp(-E_g/T) S_r^g$	Miller (1993)
$B^\circ = K_b \Delta C^b$	$G = K_g \Delta C^g L^l K_v \exp(-E_g/T)$	Lee <i>et al.</i> (2001)

Las cinéticas propuestas por Qiu y Rasmuson (1994) son ampliamente utilizadas en modelos macroscópicos de cristalización de azúcar. En ese modelo, K_b y K_g son constantes de ajuste de las cinéticas, S_r la concentración relativa, M_T la masa total de cristales y N_r la velocidad angular de agitación.

Nucleación

La nucleación es un proceso complejo, debido a que está influenciado por la temperatura, concentración local y tamaño de las partículas. Estos factores están en constante cambio debido a que permanecen en constante movimiento, haciéndola difícil de controlar y predecir. Esta puede ocurrir de manera primaria o secundaria. La nucleación primaria ocurre de manera espontánea (nucleación primaria homogénea) o catalizada por partículas inertes o las paredes del recipiente (nucleación heterogénea), generalmente se da lugar en la zona lábil del diagrama de sobresaturación mostrado en la Figura 2.4, (Randolph y Larson, 1988).

La nucleación secundaria sucede cuando ya hay cristales en la solución. Este tipo de nucleación ocurre en la zona metaestable y puede darse lugar debido a la atrición de los cristales o dendritas (cristales en forma de aguja con ramificaciones) o por efectos del esfuerzo cortante del fluido.

2.3. Tamaño promedio de los cristales

La medición del tamaño de cristales o partículas es complicado en muchos procesos debido a que, por lo general, se trata de medir a una población superior al millón de partículas, por lo cual, se opta por medios estadísticos como la media. Además, estas partículas suelen requerir múltiples dimensiones de medida para la valorización de su calidad.

La única forma geométrica que requiere una dimensión para su medida es la esfera. Por ello, es común asociar un diámetro característico d , donde a partir de esta dimensión se generan distintas maneras para describir a las partículas. Tres medios utilizados habitualmente son el diámetro medio ponderado por volumen (diámetro medio de De Brouckere), $D(4,3)$, el diámetro medio ponderado por superficie (diámetro medio de Sauter), $D(3,2)$ y el diámetro medio numérico (aritmética media), $D(1,0)$. Es importante que el modelado tenga en cuenta el tipo de medición que se utiliza, donde la validación es un paso posterior al modelado.

**Tabla 2.3:** Descripción física del tipo de DTC

Distribución	Descripción del momento
D(1,0)	Promedio del diámetro respecto al no. de partículas
D(2,1)	Promedio de la longitud respecto al diámetro
D(3,2)	Promedio de la superficie respecto a la longitud
D(4,3)	Promedio del volumen/área respecto a la superficie

Las diferentes técnicas de dimensionamiento de partículas miden diferentes propiedades de la partícula y generalmente generan una media derivada basada en volumen, superficie, longitud o número, (Abbas y Romagnoli, 2007).

El tamaño medio de una partícula puede calcularse experimentalmente mediante la Ec. (2.5):

$$D(m, n) = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N_T} d_i^{m-3} V_i}{\sum_{i=1}^{N_T} d_i^{n-3} V_i} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (2.5)$$

donde N_T es el número total de cristales, m y n son números enteros que describen el tipo de media utilizada, mientras que d_i y V_i son el tamaño y volumen característico, respectivamente.

En estos modelos, se hace la suposición de que todos los cristales son esféricos y por lo tanto, la masa de cristales formados se puede calcular mediante la Ec. (2.6).

$$M_x = N \frac{\pi}{6} L^3 \rho_C \quad (2.6)$$

En el caso de que sea necesario cambiar la forma promedio del cristal, se debe sustituir el factor de $\pi/6$ en (2.6) por el factor de forma correspondiente (Tabla 2.2).

Tabla 2.2: Factores de forma (Chianese, 2012)

Forma geométrica	α_V	α_S
Esféra	$\frac{\pi}{6}$	π
Tetraedro	0.118	1.732
Octaedro	0.471	3.464
Prisma hexagonal	0.867	5.384
Cubo	1	6
Aguja $5 \times 1 \times 1$	0.04	0.88
Plato $10 \times 10 \times 1$	0.01	2.4

De la misma manera, el $D(4,3)$ puede ser calculado mediante el cociente del momento 4 y el 3

$$D(4,3) = \frac{m_4}{m_3} = \frac{\int_0^{\infty} L^4 n(L) dL}{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL} \quad (2.7)$$

2.4. Impulsor del cristalizador

Dada la naturaleza del proceso y el control de calidad necesario en la presentación final de los cristales, el mejor tipo de impulsor para la cristalización de azúcar de caña es un impulsor de alta eficiencia de bajo corte. Los impulsores de tipo axial son los que logran mejor desempeño en aplicaciones de suspensión de sólidos, ya que su patrón de flujo distribuye al medio continuo de abajo hacia arriba, (Owsinski, 2016). Sin embargo, esto también depende del tipo de cristal, pues Kaćunić *et al.* (2013) encontraron que la aglomeración de los cristales producidos era menos pronunciada a medida que el flujo de fluido radial en el cristalizador se hacía más dominante para la formación de cristales de bórax decahidratado.

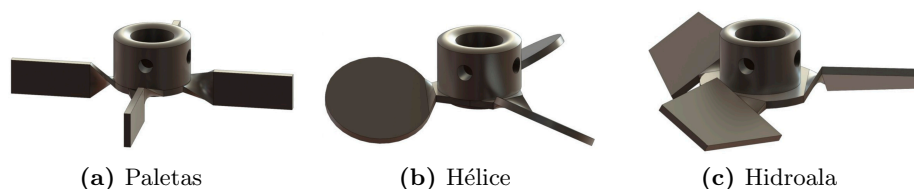


Figura 2.5: Tipos de impulsores utilizados en cristalización (Kaćunić *et al.*, 2013; Jakobsen, 2014; Nikolić *et al.*, 2016)

En la cristalización se busca una suspensión de sólidos uniforme a lo largo del cristalizador, siendo el mínimo requerido una suspensión completa (ver Figura 2.6), ya que ésta tiene un impacto en los procesos de transporte de masa, en los cuales, las principales resistencias a la formación y crecimiento de cristales se deben a efectos del transporte molecular y a la integración de moléculas a la red cristalina.

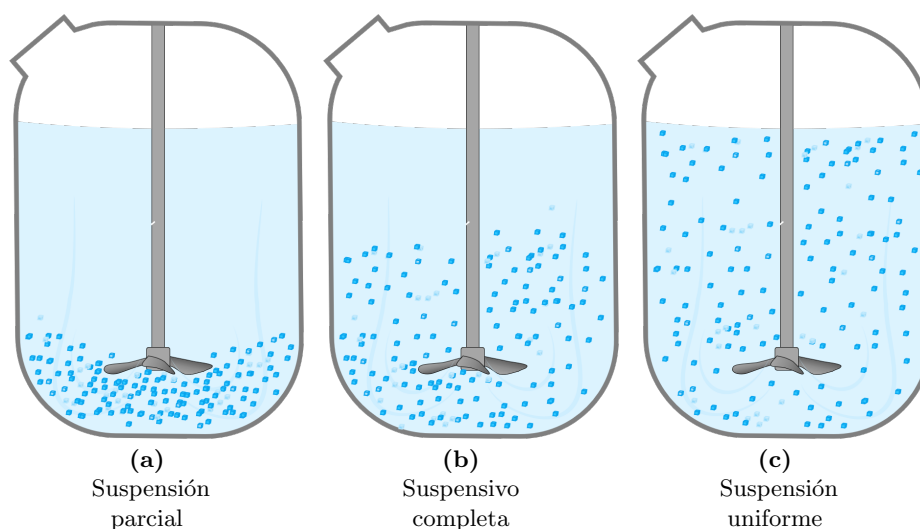


Figura 2.6: Grados de suspensión de partículas en un tanque agitado

La viscosidad es un criterio importante para la selección de la capacidad del motor y del tipo de impulsor, debido a los cambios de concentraciones ocurridos durante el proceso, esto



se ve reflejado en variaciones continuas en el número de Reynolds (2.8)

$$\text{Re} = \frac{\rho N_r D^2}{\mu} \quad (2.8)$$

y de igual manera en el número de potencia (número de Newton) (2.9)

$$N_{Po} = \frac{P_{em}}{\rho N_r^3 D^5} \quad (2.9)$$

donde P_{em} es la potencia del motor, N_r es la velocidad angular de agitación y D el diámetro del agitador.

Las diferentes viscosidades de los fluidos y su aplicación requerirán diferentes cantidades de torque por volumen equivalente para garantizar un producto de calidad.

$$\text{Suspensión} = \frac{\text{Porcentaje peso de los sólidos en el lugar de muestreo}}{\text{Peso promedio de los sólidos en todo el tanque}} 100 \% \quad (2.10)$$

2.5. Mezclado

En una cristalización se busca favorecer el contacto entre el cristal semilla con la solución sobresaturada. Un mezclado perfecto o mezcla homogénea favorece el crecimiento constante y controlado de los cristales. Una mezcla homogénea es un sistema compuesto por partículas en la que la concentración de todos los constituyentes de la mezcla están distribuidos uniformemente a lo largo del sistema, (Fan *et al.*, 1970; Green, 2019).

Rein (2007) argumenta que la agitación puede mejorar la transferencia de calor, sin embargo, pruebas a gran escala no han mostrado efectos en todo tipo de licor madre puro sobre los efectos de la velocidad de agitación en la velocidad de cristalización. No obstante, es mostrado por Lionnet y Rein (1980) que en sistemas de escala piloto a altas velocidades de agitación se incrementan las cinéticas de cristalización. Lo cual, se puede intuir a que esto se debe a un sistema deficiente de agitación en los escalamientos.

2.5.1. Tiempo de mezclado

El tiempo de mezcla es el tiempo que se tarda en homogeneizar el contenido líquido del tanque después de un cambio escalonado en la composición. Es necesario para determinar el estado estacionario de los patrones de flujo, pues a partir de ahí, la suposición de mezclado perfecto tiene cierta validez. También se puede utilizar para evaluar el diseño del equipo de mezcla para obtener una mezcla ideal.

En cristalización, el mezclado tiene como objetivo disminuir la resistencia a la formación y crecimiento de cristales mediante la suspensión de partículas finas en el licor madre, mientras que la agitación es necesaria para incrementar la transferencia de calor entre el licor madre y la chaqueta de enfriamiento. Esto sucede ya que el mezclado favorece al aumento del coeficiente de convección de calor y el mezclado de la masa.



En un tanque de mezcla real hay porciones que no están bien mezcladas debido a volúmenes estancados, remolinos de recirculación y bypass de mezcla. Para determinar el tiempo de mezclado a través de simulación, sólo es necesario describir el proceso de mezclado (Wasewar, 2006). Generalmente se utiliza el concepto de uniformidad, el cual tiene muchas maneras de definirse, pero por lo general, la más utilizada y sencilla se expresa como lo indica la Ec. (2.11).

$$U = 1 - \frac{C_\infty - C(t)}{C_\infty} \quad (2.11)$$

2.5.2. Consistencia

El licor madre exhibe un comportamiento no-newtoniano, lo que quiere decir que la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte no es fija. El esfuerzo cortante descrito mediante el modelo de *Ostwald de Waele* (también conocido como ley de potencias) tiene amplia aceptación para el licor madre (Rein, 2007; Astolfi-Filho *et al.*, 2011; Gómez *et al.*, 2011; Toğrul y Arslan, 2004):

$$\tau = K \dot{\lambda}^n \quad (2.12)$$

donde K es la consistencia, $\dot{\lambda}$ es la velocidad de corte y n es el índice de comportamiento del fluido. Cuando $n < 1$, el fluido es pseudoplástico, para $n > 1$ se describe a un fluido dilatante y cuando $n = 1$, se obtiene un fluido newtoniano y la consistencia es igual a la viscosidad ($K = \mu$).

La viscosidad aparente de un fluido no-newtoniano relaciona la consistencia de un fluido a la viscosidad de un fluido newtoniano, puede describirse como:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\lambda}} = K \dot{\lambda}^{n-1} \quad (2.13)$$

Es importante destacar el efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de los jarabes utilizados en la cristalización de azúcar. Este efecto se puede incluir en la Ec. (2.12) como una variación entre una temperatura y una temperatura de referencia, de tal manera que la viscosidad aparente η :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\lambda}} = K \dot{\lambda}^{n-1} H(T) \quad (2.14)$$

siendo H una función que describe los efectos de la temperatura. Las funciones más comunes de $H(T)$ consisten en modelos de ley de potencias de Arrhenius

$$H(T) = \exp \left[\frac{E_\mu}{R_{gas}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.15)$$

Otro punto a destacar es que en procesos de evaporación y cristalización, la consistencia es una función de la concentración del soluto ($K(C)$), (Polanco *et al.*, 2008).

El valor promedio de n para masas cocidas tipo C es de 0.85, (Rein, 2007; Shah, 2017) y un valor promedio de la consistencia es de 570 Pa·s ^{n} , (Ness, 1983).

$$\eta[\text{Pa} \cdot \text{s}] = \frac{\tau}{\dot{\lambda}} = 570 \dot{\lambda}^{0.85-1} \quad (2.16)$$

Es importante señalar que, cuando se considera a K como una constante, se hace la suposición de que el sistema es isotérmico y no se llevan a cabo procesos de cristalización

y/o disolución, por lo que solamente es correcta para realizar estudios hidrodinámicos. El modelo de ley de potencia de la viscosidad aparente requiere del cálculo de los límites mínimo y máximo de la viscosidad aparente para evitar rangos no representativos, (Wu y Chen, 2008). Broadfoot *et al.* (1990) reportan un rango de $0.1 - 10 \text{ s}^{-1}$ para la velocidad de corte como un rango práctico de operación en procesos industriales. La Figura 2.7 muestra el comportamiento de la viscosidad aparente de la Ec. (2.16) en ese rango.

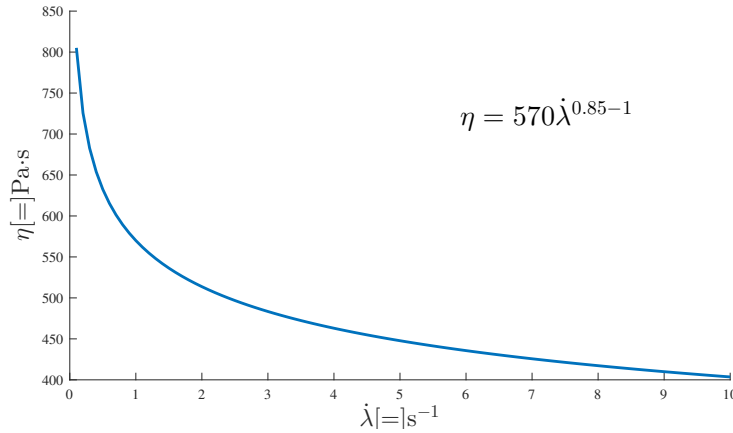


Figura 2.7: Comportamiento de la viscosidad aparente en un rango de 0.1 a 10 $1/\text{s}$ para la Ec. (2.16)

2.5.3. Turbulencia

En los flujos turbulentos, las variables que describen el movimiento de un fluido tienden a tener comportamientos aleatorios y carecen de periodicidad. Sin embargo, cuando las condiciones de frontera se consideran estacionarias, los valores promedio de las variables turbulentas también se espera que lo sea, siendo este uno de los razonamientos del enfoque estadístico que este fenómeno posee.

La velocidad del impulsor se disipa en el fluido formando remolinos que tienen diferentes tamaños. La energía del impulsor se transfiere, en forma de energía cinética, hacia los remolinos grandes y estos la transfieren hacia los más pequeños hasta disiparse por los efectos de la viscosidad e inerciales.

2.6. Dinámica de fluidos

El auge de los sistemas computacionales y de los métodos numéricos han permitido el desarrollo de simulaciones enfocadas en la dinámica de fluidos, las cuales permiten representar gráficamente comportamientos complejos como choques, inestabilidades, vórtices, turbulencia, entre otros, (Hasslacher, 1987). Estas simulaciones son el resultado de soluciones numéricas de las ecuaciones de Navier-Stokes. Estas ecuaciones pueden ser derivadas, en principio, por dos maneras:

- **La descripción del continuo.** Se alude a la aplicación de elementos de superficie y volumen pequeños, pero lo suficientemente grandes como para evitar el punto de vista atómico, donde existen espacios de vacío.



- **Teoría cinética.** Se parte de lo más elemental del mundo atómico: las colisiones entre moléculas y/o átomos. A partir de ella se obtiene la ecuación del transporte de Boltzmann y se llega a las ecuaciones de Navier-Stokes mediante expansiones de Chapman-Enskog y múltiples aproximaciones.

A partir de las interacciones del sistema con los alrededores y dependiendo de los fenómenos de transferencia de masa y energía es que estas ecuaciones se modifican para incorporar la influencia de reacciones químicas, cambios de fase, convección natural, entre muchos fenómenos que perturban los patrones de flujo.

Modelos de turbulencia

El avance en los sistemas computacionales ha permitido el desarrollo y computo de modelos que describen comportamientos promedios de la turbulencia a modelos más directos, como es el caso de la simulación numérica directa (DNS-*Direct numerical simulation*). Estos modelos pueden clasificarse como los modelos clásicos basados en relaciones promedio y en las ecuaciones promediadas de Reynolds, modelos directos y la combinación de ambos en distintas escalas.

- Clásicos: basados en las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas en el tiempo (Ecs. de Reynolds).
 - Modelos de cero ecuaciones. Modelo de longitud de Mezcla.
 - Modelos de dos ecuaciones. Modelos $\kappa - \epsilon$, $\kappa - \omega$.
 - Modelos de cuatro ecuaciones. Modelos SST,
 - Modelos de esfuerzos de Reynolds (RSM).
 - Modelos algebraicos de esfuerzos.
- Simulación de grandes remolinos (LES-*Large Eddy Simulation*). Las escalas grandes son simuladas de manera directa, mientras que las escalas más pequeñas son descritas por modelos promediados.
- Simulación numérica directa. Simula de manera directa las ecuaciones de Navier-Stokes sin ningún promediado.

Las simulaciones directas y la de remolinos largos aún representan una carga computacional considerable cuando se trata de resolver problemas donde interesa conocer la dinámica a lo largo del tiempo. Además, para fines ingenieriles, la mayoría del tiempo no se requieren altos niveles de detalle, sólo basta con conocer el comportamiento promedio de los flujos turbulentos.

Algunos trabajos sobre dinámica de fluidos (Li *et al.*, 2018; Woo *et al.*, 2006) en cristalizadores sugieren el uso del modelo $\kappa - \epsilon$ propuesto por Launder y Spalding (1979). Se trata de un modelo semiempírico basado en las ecuaciones de transporte para la energía cinética turbulenta k y su velocidad de disipación ϵ . Estos parámetros se obtienen de dos ecuaciones:

$$\frac{\partial(\rho\kappa)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\kappa u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] + G_\kappa + G_b - \rho\epsilon \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\epsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{\kappa} (G_\kappa + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{\kappa} \quad (2.18)$$



donde u_i es el componente de la velocidad en la dirección i , G_κ y G_b son términos fuente de generación de energía cinética turbulenta debido al gradiente de la velocidad promedio y a las fuerzas de empuje, respectivamente. μ_t es la viscosidad turbulenta, definida como:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (2.19)$$

siendo σ_κ y σ_ϵ los números de Prandtl turbulentos para κ y ϵ . $C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$ y C_μ son parámetros ajustables que dependen de las propiedades del fluido y de la turbulencia con los siguientes valores empíricos:

$$C_{1\epsilon} = 1.44, \quad C_{2\epsilon} = 1.92, \quad C_\mu = 0.09, \quad \sigma_\kappa = 1, \quad \sigma_\epsilon = 1.3$$

Sin embargo, este modelo tienen ciertas limitaciones, principalmente en la representación cerca de las fronteras del sistema. No obstante, el modelo $\kappa - \omega$ propuesto por Wilcox (1994) es aplicable a flujos delimitados por paredes y flujos de cizallamiento libre.

SST (*Shear Stress Transport*), es una combinación de los modelos $\kappa - \epsilon$ y $\kappa - \omega$, (Menter, 1994). Donde $\kappa - \omega$ se resuelve cerca de las capas de las fronteras, mientras que el modelo $\kappa - \epsilon$ estándar se aplica en el seno del fluido, (Hellsten, 1997). Este modelo está constituido por dos ecuaciones:

$$\frac{\partial(\rho\kappa)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j \kappa)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] + \hat{G}_\kappa - Y_\kappa \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j \omega)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + \frac{\gamma}{\nu_t} \hat{G}_\omega - Y_\omega + D_\omega \quad (2.21)$$

\hat{G}_κ representa la generación de energía cinética turbulenta debido a los gradientes de la velocidad media, Y_ω y Y_κ son la disipación de ω y κ debido a la turbulencia, D_ω es el término de la difusión cruzada:

$$D_\omega = 2(1 - F_1) \frac{\rho \sigma_{\omega 2}}{\omega} \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (2.22)$$

SST combina la exactitud de $\kappa - \omega$ y la robustez de $\kappa - \epsilon$ siendo aceptable para muchos casos de estudio.

Mallado

En una simulación de dinámica de fluidos computacional no se puede tomar en primera instancia los resultados obtenidos sin antes evaluar que estos resultados no varíen significativamente cuando se obtienen de distintos tamaños de malla.

Por lo general, las metodologías empleadas para descartar que los resultados no dependen del tamaño y calidad de la malla consisten en variar el tamaño de la malla de gruesa a fina y probando los resultados obtenidos con cada malla. Cuando las variaciones del tamaño de malla no afectan a los resultados, entonces se puede detener y seleccionar la malla del tamaño más bajo posible, ya que entre mayor sea el número de elementos, mayor será el número de cálculos a realizar, lo cual afecta directamente al costo de cómputo.

2.7. Balance de población

El balance de población da información sobre la evolución de partículas u organismos en un sistema. Su deducción es análoga a la ecuación de Liouville, mientras que la aglomeración es análoga al término de las colisiones en la ecuación de Boltzmann aplicada en la teoría cinética de los gases. Estas analogías parten de conceptos fundamentales de la mecánica estadística, (Hulburt y Katz, 1964).

La ecuación resultante es una ecuación integrodiferencial no-lineal, cuya solución es posible mediante métodos numéricos como simulaciones Monte Carlo, discretización y métodos de momentos, (da Silva *et al.*, 2019). El método de momentos es el más utilizado debido a su rapidez, la cual es una variable fundamental en procesos de control que requieren una solución en tiempo real. El método estándar de momentos (SMM), el cual supone que la ecuación de población se transforma en un conjunto de ecuaciones de transporte para los momentos de la distribución, es el más utilizado. El momento i -ésimo se define integrando la densidad numérica en todo el espacio de partículas ponderado con la propiedad de partículas elevada a su i -ésima potencia. Generalmente es suficiente resolver solo unas pocas ecuaciones de momento, típicamente de tres a seis. Esto puede proporcionar una reducción significativa en el número de ecuaciones a resolver en comparación con el enfoque discretizado. Además de la ventaja computacional, el enfoque SMM es útil cuando no se necesita la distribución completa y ciertas cantidades promedio y totales son suficientes para representar la distribución de partículas. En este enfoque, el momento cero representa la densidad numérica total, el segundo momento representa el área de superficie total por unidad de volumen, y el tercer momento representa la densidad de masa total. En el método de los momentos no se hacen suposiciones acerca de la distribución del tamaño y las ecuaciones de momento se formulan de forma cerrada e involucran solo funciones de los momentos mismos. Sin embargo, este requisito de cierre exacto plantea una seria limitación, ya que la agregación y los fenómenos de rotura no pueden escribirse como funciones de momentos, (Ansys, Inc., 2012), sino que, se deben suponer como funciones lineales.

2.7.1. Ecuación de balance de población

Se hace una analogía al espacio-fase a través de la definición de dos sistemas coordinados, los cuales sirven para ubicar a una partícula en el medio (coordenadas externas \mathbf{x}) y para describir las características particulares de esta (coordenadas internas \mathbf{r}), tales como su tamaño y forma, temperatura, etc. Estas coordenadas están contenidas en ξ :

$$\xi = \{\mathbf{x}, \mathbf{r}\} \quad (2.23)$$

La cantidad de estas partículas se puede estimar mediante una función de densidad n que depende de estas variables y del tiempo $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$. El número promedio de partículas en todo el espacio está dado por $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)dV_{\mathbf{x}}dV_{\mathbf{r}}$, donde $dV_{\mathbf{x}}$ es la notación abreviada de $dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2, \dots, dx_Ndy_Ndz_N$ y análogamente $dV_{\mathbf{r}}$ es la forma abreviada del volumen $dr_{1,k}dr_{2,k}dr_{3,k}, \dots, dr_{N,k}$, siendo k el número que identifica la característica física de la partícula.

El número de total de partículas en el sistema completo que contempla las características físicas es la integral de la función de densidad en el volumen de $(3 + k)N$ dimensiones, y está dado por:

$$\mathcal{N} = \iint n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)dV_{\mathbf{x}}dV_{\mathbf{r}} \quad (2.24)$$



La velocidad en el espacio externo se describe con la Ec. (2.25a), mientras que en el espacio interno es descrita por (2.25b), estas velocidades vistas en el plano espacio-fase son descritas por 2.26. Note que en el espacio interno, a la velocidad se le asocia como el crecimiento de la partícula (\mathbf{G}), la cual a su vez tiene cierta dependencia de la concentración c y de la temperatura θ .

$$\mathbf{v}_p(\mathbf{x}, t) = \frac{d\mathbf{x}}{dt} \quad (2.25a)$$

$$\mathbf{G}[c(\mathbf{x}, t), \theta(\mathbf{x}, t), \mathbf{r}] = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (2.25b)$$

$$\mathbf{u}(\xi, t) = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.26)$$

Definiendo una función $h(\xi, t)$ que representa la introducción de nuevas partículas al sistema, el número neto de nuevas partículas en el sistema por unidad de tiempo en el rango $\xi_1 + d\xi_1/2, \xi_2 + d\xi_2/2, \dots$ está dado por $h(\xi, t)dV_\xi$. Siendo $dV_\xi = dV_{\mathbf{x}}dV_{\mathbf{r}}$.

La formación de nuevas partículas y la aglomeración de dos partículas en una más también está incluida en h .

Tomando un volumen arbitrario del espacio-fase de partículas y por analogía a la ecuación de continuidad para flujos hidrodinámicos:

$$\frac{\partial n(\xi, t)}{\partial t} + \sum_i^{3+k} \frac{\partial u_i(\xi, t)n}{\partial \xi_i} = h(\xi, t) \quad (2.27)$$

La Ec. (2.27) es análoga a la ecuación de Lioville pero adaptada al estudio de partículas. Separando ξ en las coordenadas de posición (externas) y de propiedades (internas)

$$\sum_p^{3+k} \frac{d\xi_p}{dt} = \sum_p^{3+k} u_p = \sum_i \frac{dx_i}{dt} + \sum_j \frac{dr_j}{dt} \quad (2.28)$$

$$= \sum_i v_i + \sum_j G_j \quad (2.29)$$

Sustituyendo (2.29) en (2.27)

$$\frac{\partial n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial [v_{p,i} + G_j] n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)}{\partial \xi_k} = h(\xi, t) \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial v_{p,i} n}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial G_j n}{\partial r_j} = h(\xi, t) \quad (2.31)$$

donde $h(\xi, t)$ está representada por la aparición (B) y la desaparición (D) de partículas en el punto ξ . Por lo que la aparición neta de partículas está dada por $(B - D)$ y puede escribirse como:

$$h = B[c(\mathbf{x}, t), \theta(\mathbf{x}, t), \mathbf{r}] = B(c, \theta, \mathbf{r}) - D(c, \theta, \mathbf{r}) \quad (2.32)$$

donde θ y c son la temperatura y concentración de la región de muestra en el espacio-fase de partículas. Estas funciones h comunmente son de caracter empírico o semiempírico, puesto la dificultad que representa describir completamente las cinéticas de nacimiento y muerte.



Cambiando a notación vectorial, la EBP microscópica se expresa como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{G}n) + \nabla \cdot (\mathbf{v}_p n) = B(c, \theta, \mathbf{r}) - D(c, \theta, \mathbf{r}) \quad (2.33)$$

una importante suposición es que cada partícula se comporta de la misma manera dado un punto en el espacio-fase de partículas.

2.7.2. Escala macroscópica

Si se considera una partícula i de tamaño característico L , entonces $k = 1$ y $r_i = L_i$. Mientras que para un sistema tridimensional, se tiene que (en coordenadas cartesianas) $\mathbf{x}_i = \langle x_i, y_i, z_i \rangle$. De esta manera, (2.23) se reduce a:

$$\xi = \{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3, \dots, x_i, y_i, z_i, x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1}, \dots, x_N, y_N, z_N, L_1, L_2, L_3, \dots, L_i, L_{i+1}, \dots, L_N\} \quad (2.34)$$

Mientras que el crecimiento de partículas se describe por:

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{G}n) = \frac{\partial(Gn)}{\partial L} \quad (2.35)$$

En sistemas macroscópicos, la mayoría de los casos no se requieren detalles de la distribución espacial de las partículas, por lo que el sistema puede ser descrito conociendo sólo la distribución de las partículas en espacio-fase interno (L).

Promediando el espacio-fase externo se considera el volumen total del sistema $V(t)$ con un número k de entradas y salidas con caudal Q_k con su respectiva densidad de población n_k . Integrando el balance de población sobre $V(t)$

$$\int_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{G}n) + \nabla \cdot (\mathbf{v}_p n) \right] dV = \int_V [B(c, \theta, \mathbf{r}) - D(c, \theta, \mathbf{r})] dV \quad (2.36)$$

Cuando el sistema se encuentra mezclado, n , B y D son funciones sólo del tiempo y L , por lo que se pueden sacar de la integración. El término de la divergencia de la velocidad de las coordenadas externas se puede transformar en una integral superficial mediante el teorema de la divergencia

$$\int_V \nabla \cdot (\mathbf{v}_p n) dV = \int_S v_N n \cdot dS \quad (2.37)$$

donde v_N es la velocidad promedio de las partículas normal a la superficie total del sistema. Esta superficie se compone por tres partes:

$$S = S_k + S_s + S_e \quad (2.38)$$

S_k es la superficie movable debida a las corrientes de entrada y salida en el sistema, S_s es la superficie libre y S_e es la interfase total entre las partículas y el medio continuo.

$$\int_S v_N n \cdot dS = \int_{S_k} v_N n \cdot dS_k + \int_{S_s} v_N n \cdot dS_s + \int_{S_e} v_N n \cdot dS_e \quad (2.39)$$



La integral sobre la superficie S de v_N en las corrientes de entradas y salidas se puede representar por el caudal, teniéndose que:

$$\int_{S_k} v_N n \cdot dS_k = \sum_k Q_k n_k \quad (2.40)$$

La integral sobre la superficie de interfase libre S_s es igual a los cambios en el volumen debido a la acumulación en la interfase libre, expresandose como:

$$\int_{S_s} v_N n \cdot dS_s = n \frac{\partial V_s}{\partial t} \quad (2.41)$$

La última integral en 2.39 es igual al cambio neto del volumen ocupado V_e por las partículas debido a la acumulación

$$\int_{S_e} v_N n \cdot dS_e = -n \frac{\partial V_e}{\partial t} \quad (2.42)$$

el signo negativo indica que, cuando las partículas disminuyen su volumen, la superficie de la interfase incrementa.

$$\int_V \nabla \cdot (\mathbf{v}_p n) dV = \sum_k Q_k n_k + n \frac{\partial V_s}{\partial t} - n \frac{\partial V_e}{\partial t} \quad (2.43)$$

El volumen libre de partículas es $V = V_s - V_e$, y por definición se tiene que al cambio del volumen total de partículas respecto al tiempo es

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial V_s}{\partial t} - \frac{\partial V_e}{\partial t} \quad (2.44)$$

Haciendo la integral 2.36

$$\int_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{G}n) \right] dV + \int_V [\nabla \cdot (\mathbf{v}_p n)] dV = \int_V [B(c, \theta, \mathbf{r}) - D(c, \theta, \mathbf{r})] dV \quad (2.45a)$$

Sustituyendo 2.43, 2.35 en la y considerando que para el estado macroscópico $\int (B - D) dV = [B(C, T, t) - D(C, T, t)]V$ se tiene

$$\int_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{G}n) \right] dV + \sum_k Q_k n_k + n \frac{\partial V_s}{\partial t} - n \frac{\partial V_e}{\partial t} = [B(C, T, L) - D(C, T, L)] V \quad (2.45b)$$

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(Gf)}{\partial L} \right] V + \sum_k Q_k n_k + n \frac{\partial V}{\partial t} = [B(C, T, L) - D(C, T, L)] V \quad (2.45c)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} + \frac{n}{V} \frac{\partial V}{\partial t} = B(C, T, L) - D(C, T, L) \quad (2.45d)$$

Insertando $1/V$ dentro de la derivada:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} + n \frac{\partial \ln V}{\partial t} = B(C, T, L) - D(C, T, L) \quad (2.46)$$



La Ec. (2.46) es la ecuación de balance de población macroscópica que considera a las partículas suspendidas de manera homogénea en el medio continuo. Cuando no ocurren cambios en el volumen $\frac{\partial \ln V}{\partial t} = 0$ y para un sistema intermitente $\sum Q_k n_k = 0$, de tal modo que para un cristizador intermitente por enfriamiento, se tiene:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = B(C, T, L) - D(C, T, L) \quad (2.47)$$

debido que se sabe que el proceso dominante en la escala macroscópica es la formación de cristales y no la disolución se tiene que $B \gg D$, por lo tanto se puede despreciar la contribución de la muerte de cristales en la 2.47.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = B(C, T, L) \quad (2.48)$$

La velocidad de nucleación se puede ocurrir debido a la sobresaturación (B_{ss}), al contacto cristal-impulsor (B_e), al contacto cristal-cristal (B_c) y por efecto de la aglomeración (B_a)

$$B = B_{ss} + B_e + B_c + B_a \quad (2.49)$$

El término que se puede medir con mayor facilidad en una escala macroscópica es la nucleación por sobresaturación

$$B_{ss} = B^\circ \delta(L - L_0) \quad (2.50)$$

δ es la función delta de Dirac y B° es la velocidad de nucleación de los cristales de tamaño L_0

2.7.3. Reducción a través del método estándar de los momentos (SMM)

El método de los momentos tiene la finalidad de englobar el comportamiento del tamaño característico L de una partícula a un tamaño promedio. Este método es útil cuando no es necesario tener conocimiento de la distribución de partículas completa, basta con conocer valores promedio que representen la distribución de partículas. En otras palabras, el balance de población ahora es promediado en la dimensión L multiplicando por L^j e integrando de 0 a infinito respecto a L .

Definiendo el j -ésimo momento como

$$m_j = \int_0^\infty n L^j dL \quad (2.51)$$

$$\int_0^\infty L^j \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} \right] dL = \int_0^\infty L^j [B^\circ \delta(L - L_0)] dL \quad (2.52)$$

$$\int_0^\infty L^j \frac{\partial n}{\partial t} dL + \int_0^\infty L^j \frac{\partial(Gn)}{\partial L} dL = \int_0^\infty L^j [B^\circ \delta(L - L_0)] dL \quad (2.53)$$

Para el primer término de la Ec. (2.53)

$$\int_0^\infty L^j \frac{\partial n}{\partial t} dL = \frac{\partial \int_0^\infty (n L^j) dL}{\partial t} = \frac{\partial m_j}{\partial t} \quad (2.54)$$



El término que compete a la parcial de la velocidad de crecimiento respecto a L puede ser integrado por partes. Suponiendo que la velocidad de crecimiento no varía significativamente respecto a L y es tratada como constante, se tiene que:

$$\int_0^{\infty} L^j \frac{\partial(Gn)}{\partial L} dL = G \int_0^{\infty} L^j \frac{\partial n}{\partial L} dL \quad (2.55a)$$

$$= G \left[L^j n \Big|_0^{\infty} - j \int_0^{\infty} n L^{j-1} dL \right] \quad (2.55b)$$

Tomando en cuenta las condiciones de frontera:

$$n(L=0) = 0, \quad n(L \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (2.56)$$

finalmente se obtiene

$$G \left[n(L \rightarrow \infty) - n(L=0) - j \int_0^{\infty} n L^{j-1} dL \right] = -j G_0(m_{j-1}) \quad (2.57)$$

Cuando $j = 0$ se tiene que la integral de la cinética de nacimiento es igual a B° , y cuando $j > 0$ esta se iguala a 0, por lo tanto:

$$\int_0^{\infty} L^j [B^\circ \delta(L - L_0)] dL = 0^j \cdot B^\circ \quad (2.58)$$

donde B° es el flux que entra en la región de la coordenada interna en $L = L_0$, ([Randolph y Larson, 1988](#)). Sustituyendo 2.54 y 2.57 en 2.53

$$\frac{\partial m_j}{\partial t} - j G_0(m_{j-1}) = 0^j \cdot B^\circ \quad (2.59)$$

La ecuación de balance de población macroscópica para un cristizador intermitente en el que no ocurren cambios de volumen se convierte en un sistemas de ecuaciones diferenciales dependiente del tiempo:

$$\frac{\partial m_0}{\partial t} = B^\circ \quad (2.60)$$

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = G m_0 \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial m_2}{\partial t} = 2G m_1 \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = j G m_{i-1} \quad i = 3, 4, 5, \dots \quad (2.63)$$

De manera análoga, se puede aplicar el método de los momentos para la ecuación microscópica del balance de población.

2.8. Estimación de parámetros

El ajuste de parámetros es una de las partes más importantes de un modelo matemático. Permite la validación del mismo con datos experimentales y la evaluación de su alcance.

Existen muchas metodologías para el ajuste de parámetros basadas en algoritmos de optimización de procesos. Uno de los más utilizados es el algoritmo de Levenberg-Marquardt debido a su robustez y velocidad. Este método sirve para buscar un mínimo local en una función no lineal y puede ser utilizado para realizar ajuste de parámetros en modelos diferenciales.

$$P_{k,i+1} = P_{k,i} + \left(J^T J + \lambda I \right)^{-1} J^T (y_i - y_{m,i}^k) \quad (2.64)$$

donde $P_{k,i}$ es el k -ésimo parámetro a estimar e i es el marcador de la iteración. λI son los parámetros de Levenberg-Marquardt. y es el valor de la variable obtenida experimentalmente y y_m mediante el modelo. J es el jacobiano de las derivadas del modelo respecto a los parámetros P y J^T su transpuesta.

$$J^T = \begin{bmatrix} \frac{dy_{m,1}}{dP_1} & \frac{dy_{m,2}}{dP_1} & \dots & \frac{dy_{m,N}}{dP_1} \\ \frac{dy_{m,1}}{dP_2} & \frac{dy_{m,2}}{dP_2} & \dots & \frac{dy_{m,N}}{dP_2} \\ \frac{dy_{m,1}}{dP_3} & \frac{dy_{m,2}}{dP_3} & \dots & \frac{dy_{m,N}}{dP_3} \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

La Ec. (2.64) se itera hasta alcanzar el error de tolerancia, el cual puede ser evaluado en cada iteración como:

$$Error = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K |P_{k,i+1} - P_{k,i}| \quad (2.66)$$

2.9. Técnicas experimentales

La técnica más conocida y empleada para la medición de patrones de flujo es la fluorescencia inducida por láser en un plano (PLIF). Esta técnica mide la dinámica de dispersión de un trazador pasivo (colorante fluorescente) sobre una sección vertical de un recipiente, (Busciglio *et al.*, 2012; Nikolić *et al.*, 2016). Con esta técnica se obtiene el comportamiento en estado promedio de un patrón de flujo. Sin embargo, sus principales inconvenientes radican en el costo del montaje del experimento y que se requiere el uso de un fluido que no genere dispersión de la luz. Esta técnica es utilizada para el ajuste de los modelos de turbulencia en CFD y para determinar tiempos de mezclado. La Figura 2.8 muestra un esquema de ésta técnica.

Otro método semejante a la PLIF es la velocimetría de partículas por imagen. Cuya única diferencia consiste en el tipo de sustancia trazadora. Por lo general se usan partículas lo suficientemente pequeñas para ser sostenidas por las líneas de corriente y despreciar los efectos gravitacionales. El fluido se alimenta con unas pocas partículas trazadoras, generalmente perlas de vidrio huecas de aproximadamente 8-12 μm de diámetro, (Zhao *et al.*, 2011). Además de estas técnicas, también se tiene a la velocimetría laser Doppler. No obstante, con esta técnica sólo es posible medir un punto en el espacio. Por lo que es común optar por las otras alternativas.

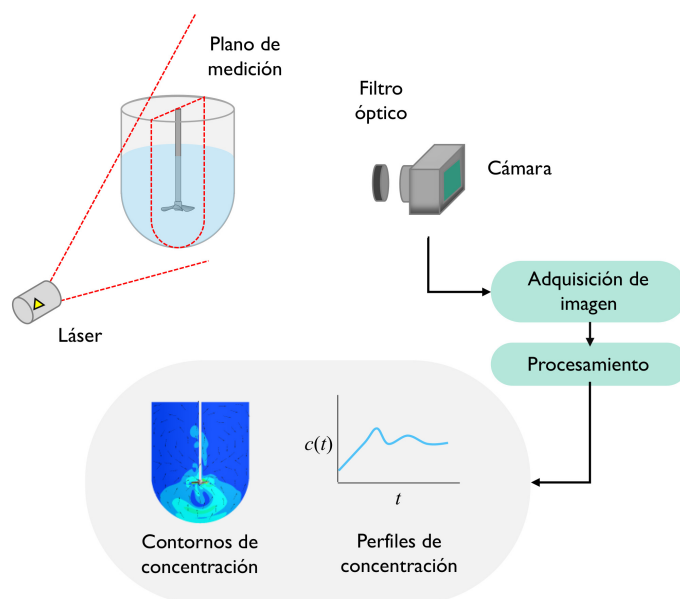


Figura 2.8: Metodología general de medición de contornos de concentración mediante PLIF, (Jardón-Pérez *et al.*, 2019)

Capítulo 3

Metodología

La metodología propuesta para el desarrollo de este trabajo se describe de manera general en la [Figura 3.1](#), donde se establece un algoritmo para el desarrollo de un modelo matemático de la cristalización de azúcar de caña que contemple la incorporación de los efectos del mezclado a través de la intensidad de segregación del sistema. Se divide en dos partes principales: la primera consiste en el uso de simulaciones de dinámica de fluidos (CFD) con la finalidad de estimar el tiempo de mezclado macroscópico, considerando el modelo de turbulencia $\kappa - \omega$ SST en un cristalizador intermitente de escala laboratorio; la segunda parte consiste en la inclusión del efecto del mezclado en las cinéticas de nucleación y crecimiento para un modelo unidimensional de ecuaciones diferenciales ordinarias.

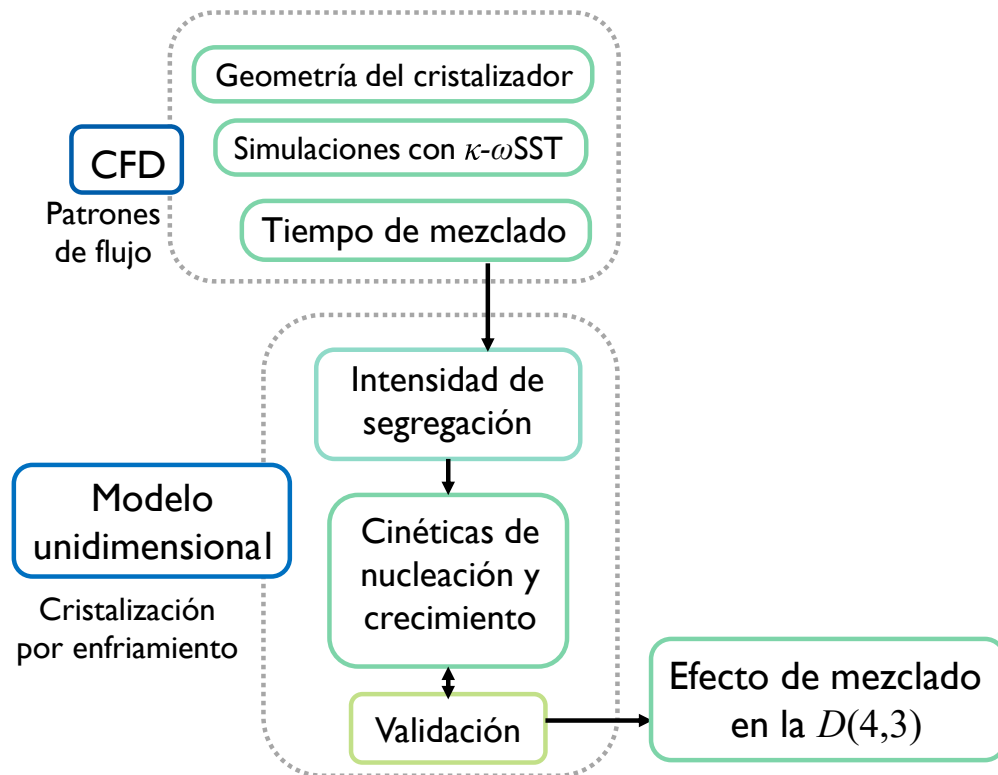


Figura 3.1: Esquema de la metodología propuesta

3.1. Descripción del cristalizador

El cristalizador consta de un tanque cilíndrico de 6.8 litros de volumen con una capacidad operativa de 5 litros. Las principales características y medidas se describen en las tablas 3.1, 3.2 y en el apéndice B. Se basa en el diseño del reactor-cristalizador intermitente de la Facultad de Ciencias químicas Veracruz. Puesto que los datos experimentales disponibles se llevaron a cabo en ese sistema.

Tabla 3.1: Principales características del cristalizador

Característica	Descripción
Material	Acero inoxidable 304
Tapa	Plana
Fondo	Hemisférico
Presión máxima de la chaqueta	2kg/cm ²
Motor agitador	CA. 60Hz 110 V (frecuencia variable)
Velocidad del motor	50-600 RPM

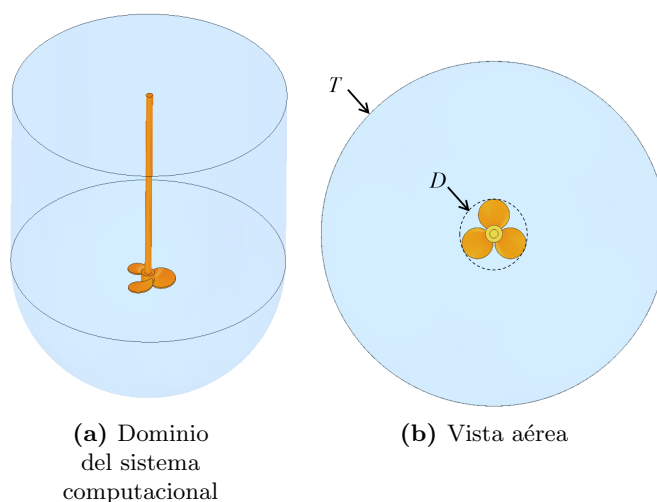


Figura 3.2: Configuración del cristalizador con impulsor de hélice marina

Tabla 3.2: Medidas del cristalizador

Símbolo	Medida [cm]	Descripción
T	20	Diámetro del cristalizador
H	19	Altura del líquido
D	5	Diámetro del impulsor
C	8	Espacio libre entre el impulsor y el fondo del tanque

El sistema de agitación consta de un impulsor axial tipo hélice de 3 paletas. Este tipo de impulsores son ideales en el mezclado de partículas, puesto que generan menor efecto de corte que los impulsores tipo radial y este efecto provoca el rompimiento de cristales y la formación de polvos. La relación de diámetro que los impulsores de hélice suelen tener está entre 3 a 6 y el límite de viscosidad aproximado es de 4000 cm²/s.



3.2. Simulación de dinámica de fluidos

Para poder representar el proceso de mezclado se toman en cuenta a las ecuaciones constitutivas que describen al proceso, donde es posible vislumbrar los efectos de distintas variables en el transporte de masa y momentum. Para la resolución de este tipo de modelos, es conveniente utilizar herramientas como la simulación de dinámica de fluidos, donde se requiere representar la geometría del cristalizador a través de una malla computacional en la que se puedan resolver numéricamente las ecuaciones gobernantes, tales como la continuidad y los balances constitutivos.

Para este trabajo se utilizó Ansys Fluent 17.0 para las simulaciones CFD. Utilizando las ecuaciones URANS [Ec. (3.1)], las cuales, son el resultado de aplicar el promediado de Reynolds a las ecuaciones de Navier-Stokes.

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \nabla \cdot \vec{v}) = \nabla \cdot [-P\mathbf{I} + \mu (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T)] + \rho \mathbf{g} - \nabla \cdot (\overline{\rho \vec{v}' \otimes \vec{v}'}) \quad (3.1)$$

El término $\overline{(\rho \vec{v}' \otimes \vec{v}')}$ es el tensor de esfuerzo de Reynolds. En él, se contienen seis incógnitas que plantean el problema de cerradura de la turbulencia, el cual es solventado por el modelo de turbulencia SST.

3.2.1. Condiciones de frontera

Para representar el experimento con la mayor precisión posible, se definieron cinco condiciones límite en las simulaciones:

- **Condiciones de movimiento de la pared.** Para paredes móviles o giratorias y de no-deslizamiento.
- **Condiciones de corte.** Para paredes deslizantes o interfaces.

3.2.2. Solución numérica

Tomando en cuenta las simulaciones de estado estacionario, los siguientes métodos:

- **Enfoque basado en la presión:** el campo de presión se obtiene resolviendo la ecuación de corrección de la presión. Esta ecuación es una forma alterna de la ecuación de continuidad y momentum.
- **Esquema acoplado:** las ecuaciones de continuidad y momentum son resueltas de manera simultánea. La convergencia de este esquema es más estable y eficiente para flujos en estado estacionario en una sola fase y también es utilizado para problemas en estado transitorio. Sin embargo, este esquema no es compatible con el método de mínimos cuadrados para la solución de los gradientes.
- **Discretización espacial:** Se utilizó un esquema de advección de segundo orden (SOU) en todas las simulaciones, ya que, aunque requiere más esfuerzo computacional que los esquemas de primer orden, ofrece resultados más precisos.

Para las simulaciones en estado transitorio se seleccionó un esquema de primer orden para los números de turbulencia, un esquema segregado SIMPLE y gradiente espacial basado en celdas de mínimos cuadrados, y para el resto de los parámetros de discretización espacial se usaron los métodos de segundo orden.

Mallado

El dominio del sistema ilustrado en la [Figura. 3.2a](#) es dividido en dos partes: un dominio interior cilíndrico giratorio que engloba al impulsor y en uno exterior que cubre el resto del sistema. Estos dominios son discretizados en una malla poliédrica no-estructurada y con interfaz no-conforme entre el dominio estacionario y el dominio rotacional, debido a que ofrece mayor rapidez que un mallado estructurado y mejores resultados en la oblicuidad de la malla ([García-Cuevas González *et al.*, 2020](#)). Para la prueba de estado estacionario, se utilizó una malla de referencia del orden de $O(3 \times 10^6)$ elementos y con refinamiento de inflación en las paredes del sistema para resolver la capa límite y también se consideran elementos de 0.1cm de tamaño en el dominio rotacional, como se muestra en la [Figura. 3.3c](#).

La ubicación de la interface entre los dos dominios se establece en medio del espacio entre la punta y la conexión con el eje para tener a la sección de periodicidad del flujo dentro de la malla rotacional con la finalidad de reducir el error numérico entre la interface. La transición ente elementos es lenta, puesto que para sistemas hidrodinámicos, cuanto más despacio sea el crecimiento de la malla se obtiene mejor precisión en los cálculos. El resto del mallado en el dominio es uniforme excepto en las proximidades del las fronteras del sistema.

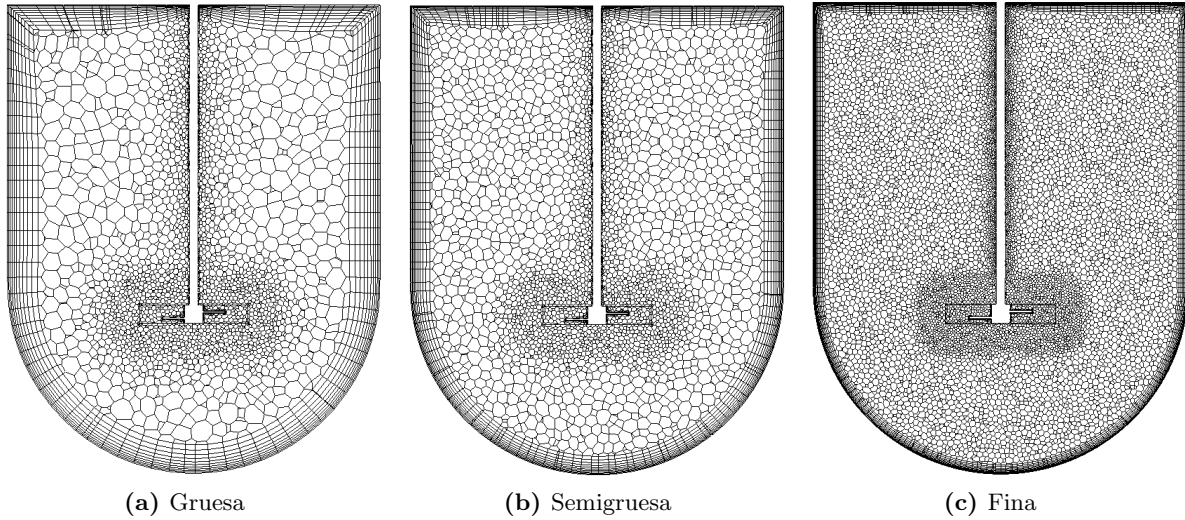


Figura 3.3: Plano superficial de mallas de prueba para simulación CFD

3.3. Tiempo de mezclado

Considerando una serie de puntos de muestra k posicionados a lo largo de un plano longitudinal del cristizador se toma la muestra de las concentraciones en estado transitorio del cristizador y se determina la uniformidad promedio del cristizador mediante la [Ec. \(3.2\)](#)

$$U(t) = \sum_{k=1}^K 1 - \frac{c_{t \rightarrow \infty}^k - c(t)^k}{c_{t \rightarrow \infty}^k} \quad (3.2)$$

donde K es el número total de puntos de muestra k y $c_{t \rightarrow \infty}^k$ es la concentración en el punto

k cuando se alcanza el estado estacionario en el mezclado. El tiempo de mezclado τ_{mix} es el punto mínimo de $dU(t)/dt$

3.4. Modelo unidimensional

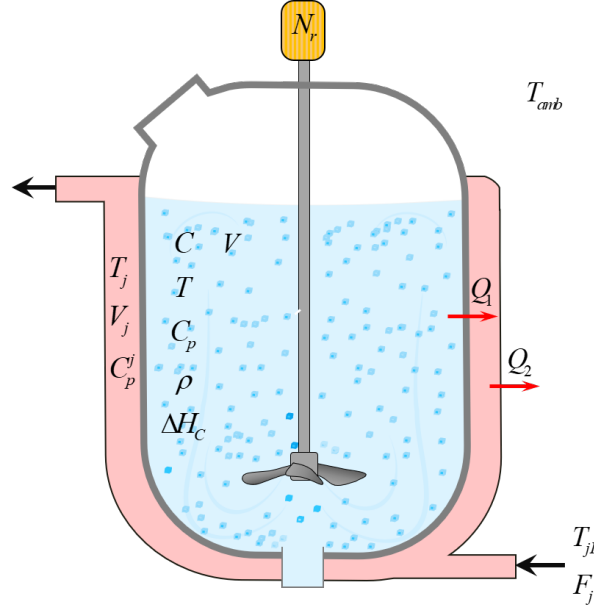


Figura 3.4: Esquema de las variables del modelo macroscópico

El modelo de cristalización en una dimensión macroscópico ha sido empleado por diversos autores (Rawlings *et al.*, 1993; Bolaños-Reynoso, 2000; Abbas y Romagnoli, 2007). Las principales simplificaciones que se toman en cuenta en este modelo es la isotropía y el mezclado se toma como estado estacionario y perfectamente distribuido, en consecuencia, se puede omitir el balance de momentum. El balance de materia se describe como:

$$\frac{dC}{dt} = -\rho_c \alpha_V f G [3m_2 - B^\circ L_0^3] \quad (3.3)$$

donde ρ_c es la densidad del cristal, α_V es el factor de forma volumétrica y f es un parámetro de ajuste de unidades.

La Ec. (3.4) es el balance macroscópico de energía del cristalizador, donde se considera la aplicación de los momentos y el calor debido a la formación de cristales.

$$V_j C_p^j \rho_j \frac{dT_j}{dt} = -\Delta H_c \rho_c \alpha_V V G [3m_2 - B^\circ L_0^3] - U_1 A_1 (T - T_j) \quad (3.4)$$

T_j es la temperatura del sistema de enfriamiento y es descrita por la Ec. (3.5)

$$V_j C_p^j \rho_j \frac{dT_j}{dt} = C_p^j F_j \rho_j (T_{jI} - T_j) + U_1 A_1 (T - T_j) + U_2 A_2 (T_{amb} - T_j) \quad (3.5)$$

T_{jI} es la temperatura de la corriente de entrada, donde ésta es descrita por distintos comportamientos a lo largo de la dinámica del proceso.

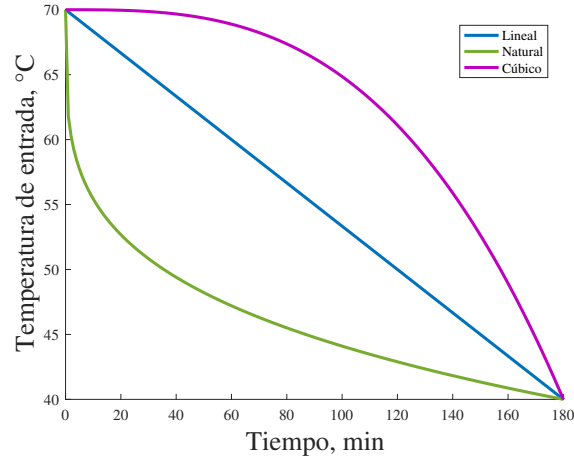


Figura 3.5: Perfiles de temperatura de la corriente de entrada T_{jI}

Perfil natural

$$T_{jI}^n = T_{min} + \left[\frac{T_{min} - 10}{1 + t} \right] \quad (3.6a)$$

Perfil lineal

$$T_{jI}^l = - \left[\frac{t}{t_T} (T_{max} - T_{min}) \right] + T_{max} \quad \forall t \in [0, t_T] \quad (3.6b)$$

Perfil cúbico

$$T_{jI}^c = - \left[\left(\frac{t}{t_T} \right)^3 (T_{max} - T_{min}) \right] + T_{max} \quad \forall t \in [0, t_T] \quad (3.6c)$$

En el balance de población (Ec. (3.7)) se desprecia el término de muerte (D) debido a que no existen incrementos de temperatura durante el proceso y porque se considera a la velocidad de nucleación (B) y la de crecimiento (G) como los principales fenómenos predominantes.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = B \quad (3.7)$$

Al aplicar el método de los momentos, la Ec. (3.7) se reduce a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ec. (3.8)):

$$\frac{dm_0}{dt} = B^\circ \quad (3.8a)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = iGm_{i-1} \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (3.8b)$$

donde B° y G son las velocidades de nacimiento y crecimiento y se describen por cinéticas del tipo exponencial:

$$B^\circ = \frac{K_b}{(C^{sat})^b} \left[(C - C^{sat})^2 - e^{-\frac{t}{\tau_{mix}}} (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{\frac{b}{2}} M_T^J N_r^p \quad (3.9)$$

$$G = \frac{K_g}{(C^{sat})^g} \left[(C - C^{sat})^2 - e^{-\frac{t}{\tau_{mix}}} (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{\frac{g}{2}} N_r^q \quad (3.10)$$



Las Ecs. (3.9) y (3.10) se obtienen a partir de un balance de intensidad de segregación, el cual permite atribuir los efectos del tiempo de mezclado a las cinéticas de nucleación y crecimiento de cristales. Su desarrollo se puede encontrar en el Apéndice C.

Se usa una función sigmoide inversa (Ec. (3.11)) para describir el perfil de agitación del sistema:

$$N_r = \frac{N_r^{max} - N_r^{min}}{1 + e^{\phi_{N_r}(t - t_r^{1/2})}} + N_r^{min} \quad (3.11)$$

donde N_r^{max} y N_r^{min} son los límites máximo y mínimo, $N_r^{1/2}$ es la velocidad en el punto medio y ϕ_{N_r} es la pendiente de la función. Para todos los casos, se consideró

$$N_r^{max} = 600\text{RPM}, \quad N_r^{min} = 100\text{RPM}, \quad t_r^{1/2} = 60\text{min}, \quad \phi_{N_r} = 0.125$$

resultando en el comportamiento de la Figura 3.6.

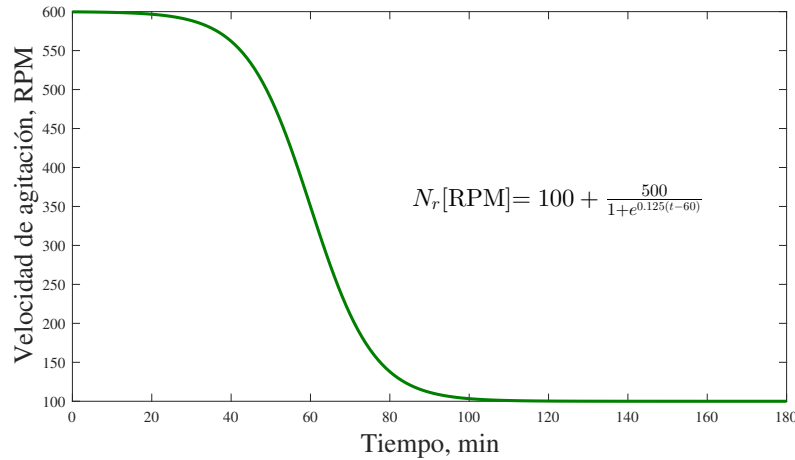


Figura 3.6: Velocidad de agitación N_r .

3.4.1. Condiciones iniciales

Las condiciones iniciales consisten en el conjunto de los momentos de iniciales en el cristalizador. Estos son dependientes de las propiedades físicas de la semilla y de la masa ingresada. En la Ec. (3.12) se tiene al momento inicial 0 como una función de la masa de la semilla $M_{semilla}$, el volumen del cristalizador V , el factor de forma volumétrico α_V , la densidad del cristal y el tamaño inicial L_0 .

$$m_0^0 = \frac{M_{semilla}}{\rho_c \alpha_V L_0^3 V} \quad (3.12)$$

Los demás momentos se pueden obtener a partir del primer momento por medio de la Ec. (3.13)

$$m_i^0 = m_{i-1}^0 L_0 \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (3.13)$$

La Ec. (3.13) considera que todos los cristales de la semilla tienen un tamaño inicial de L_0 .



Suponiendo que la solución de sacarosa se encuentra saturada, la concentración C_0 es dependiente de la temperatura inicial de la solución T_0 . A través de los grados °Brix se puede estimar la concentración de saturación, (Quintana-Hernández *et al.*, 2001):

$$Bx_0 = 60.912 + 0.264T_0 - 0.0007T_0^2 \quad (3.14)$$

La Ec. (3.14) es válida para un rango de 40-70°C. Finalmente, mediante la relación (3.15) se puede obtener la concentración en relación $g_{azúcar}/g_{agua}$

$$C_0 = \frac{Bx_0}{100 - Bx_0} \quad (3.15)$$

Para el sistema de enfriamiento se considera una temperatura homogénea en el intercambiador de 70°C

$$T_j^0 = 70^\circ\text{C} \quad (3.16)$$

Las condiciones iniciales para este modelo, considerando una semilla inicial de 1.851g, se enlistan en la Tabla A.1.

Capítulo 4

Resultados

Los resultados principales se muestran en dos secciones: la primera muestra los patrones de flujo del cristalizador y el tiempo de mezclado mediante simulaciones CFD a través de Ansys 17.0 utilizando agua como fluido de trabajo; la segunda sección se muestran los efectos del tiempo de mezclado en la $D(3,4)$ y concentración relativa en un modelo matemático de ecuaciones diferenciales ordinarias, utilizando Matlab para su solución numérica. Finalmente se reevalúan los patrones de flujo considerando un modelo de potencia para la viscosidad.

4.1. Dinámica de fluidos

La determinación del tiempo de mezclado para el sistema especificado en la [Sección 3.1](#) se hizo a través de simulaciones de dinámica de fluidos computacional utilizando agua como fluido de trabajo y el modelo de turbulencia $\kappa - \omega$ SST. Velocidad angular constante de 600RPM e isotérmico. Comenzando por la evaluación de la calidad e independencia de malla, los patrones de flujo promedio y finalmente el seguimiento de de trazo de mezclado para la determinación del tiempo de mezclado.

4.1.1. malla computacional

Para la independencia de malla se consideraron cuatro tamaños de mallado. Usando como medida de comparación una muestra de la magnitud de la velocidad del flujo en una sección lineal debajo del impulsor ([Figura 4.1a](#)) y midiendo la magnitud de la velocidad máxima en todos los casos.

Tabla 4.1: Características del mallado de prueba

Malla	Elementos	$\langle v \rangle_{max} [m/s]$
Fina	3163260	1.2091
Media	841739	1.2279
Semigruesa	528843	1.2449
Gruesa	346852	1.2532

La malla relativamente gruesa ofrece valores promedio de 3.64% de error y se obtienen patrones de flujo similares, encontrando en la [Figura 4.1b](#) que la mayor diferencia respecto a la malla fina se encuentra en los alrededores del impulsor. Se consideró esta área debido a que es la zona de mezclado cerca del impulsor la que tiene mayores gradientes de velocidad.

No obstante, no se encuentran otras zonas con diferencias significativas, por lo que se puede considerar como aceptable para su uso en las simulaciones. No se consideraron mallas con menor número de elementos debido a que la oblicuidad tiende a aumentar y por lo tanto la calidad empieza a decrecer.

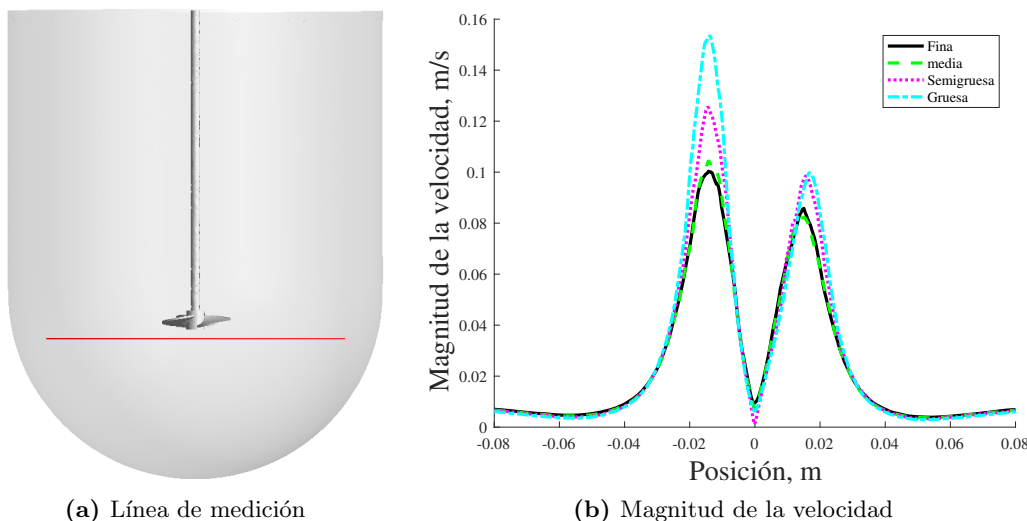


Figura 4.1: Magnitud de la velocidad para distintas mallas

4.1.2. Patrones de velocidad

Para realizar simulaciones en estado estacionario, se considera el modelo de “rotor congelado”, el cual no toma en cuenta el movimiento relativo entre los dominios, de tal manera que las mallas permanecen en su posición durante el tiempo de cálculo. Los resultados obtenidos con este método consideran ser correspondientes al caso no-estacionario en el instante en que el impulsor se encuentra en la posición definida en la malla. Estrictamente no existe un estado estacionario debido al constante movimiento del dominio rotacional, sin embargo, se dice de un estado estacionario cuando se toman en cuenta los valores promedio del flujo.

Las simulaciones de prueba consideraron agua como fluido de trabajo y el recipiente completamente lleno a una velocidad de 600RPM. Se utilizaron alrededor de 200 iteraciones para alcanzar un residual en la ecuación de continuidad del orden de $O(10^{-4})$ y los valores aceptables en la independencia de malla.

Los resultados de estas simulaciones fueron utilizados para proveer las condiciones iniciales de las simulaciones en estado transitorio, en donde se puede determinar el tiempo de mezclado dando seguimiento a la inyección de una sustancia virtual mediante un pulso y evaluando la concentración de esa sustancia en varios puntos dentro del sistema.

Las líneas de corriente en la [Figura 4.2](#) representan sólo el flujo en el promedio temporal. En él se encuentran superpuestas las fluctuaciones de velocidad turbulentas asociadas con remolinos de varios tamaños y fuerzas. Se observa un patrón de flujo axial con dos vórtices de la escala del impulsor a los costados, se debe principalmente a la forma de semiesfera del fondo del tanque.

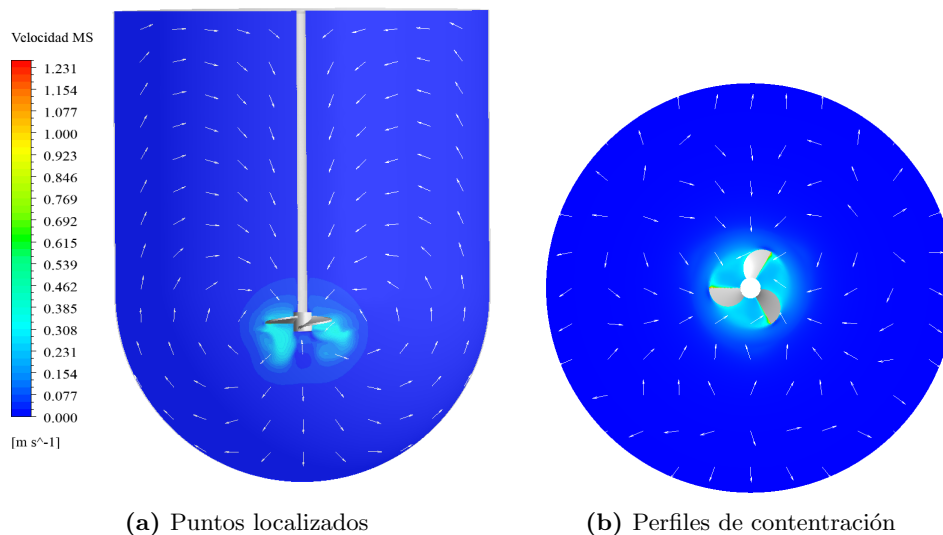


Figura 4.2: Patrones de velocidad tangencial de marco estacionario en el cristizador para $N_r = 600\text{RPM}$

La Figura 4.3 se muestra que las zonas de mayor tasa de deformación se encuentra en los bordes del impulsor, lo cual también se puede asociar con la zona donde ocurre el rompimiento de cristales debido a choques con el impulsor.

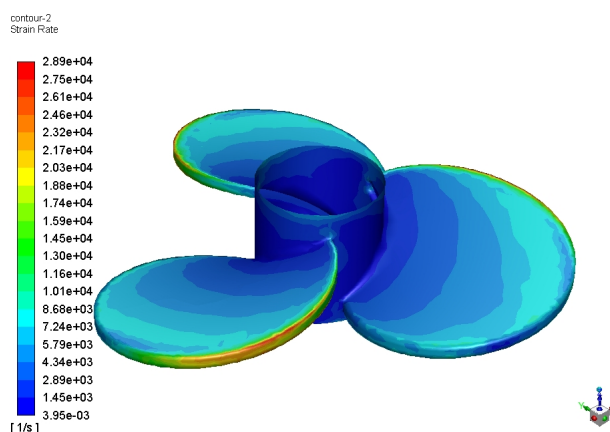


Figura 4.3: Tasa de deformación en el impulsor del tanque

Para las simulaciones de estado transitorio se parte de los resultados de la simulaciones anteriores y se añade un pulso en un punto de la cara superficial del tanque entre la pared y el eje de rotación, se mide la concentración a lo largo del tiempo en cinco puntos del tanque considerando al tiempo 0 como el instante en que ingresa al tanque, se puede ver la dinámica de la concentración en la Figura 4.4b.

Considerando una estimación del tiempo de mezclado macroscópico es alrededor del 95 % del tiempo de mezclado observado, es decir:

$$\tau_{95} \propto \frac{1}{N_r}$$

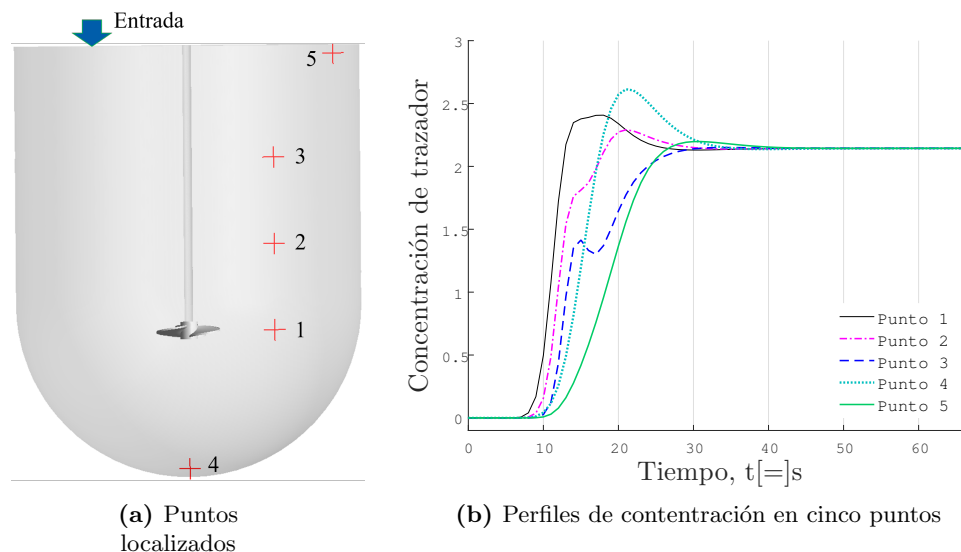


Figura 4.4: Concentración del trazo para la estimación del tiempo de mezclado

al sistema le toma aproximadamente 0.633 minutos en homogeneizar la concentración de la sustancia trazadora en todos los puntos de muestra, por lo que se puede considerar a este como el tiempo de mezclado.

4.2. Modelo unidimensional

Considerando las cinéticas de nucleación y crecimiento propuestas por Qiu y Rasmuson (1994), se obtienen los parámetros mostrados en la Tabla 4.2 al ajustarlos a datos experimentales reportados por Romero-Bustamante (2018), los cuales corresponden a experimentos con 1.851g de semilla, perfil de enfriamiento natural, $\tau_{mix} = 0.633\text{min}$ y un cristizador con el diseño propuesto.

Tabla 4.2: Parámetros de las cinéticas de crecimiento y nucleación para enfriamiento natural.

Parámetro	K_B	K_G	b	g	J	q	p
Valor	10	0.107	0.0021	1.7	0.051	3×10^{-2}	0.021

Es posible observar en la Figura 4.5 que, con los parámetros obtenidos para el perfil de enfriamiento natural, el modelo es capaz de seguir la tendencia para el perfil lineal utilizando las mismas constantes, mientras que para el perfil cúbico se presentan serias dificultades para describir el comportamiento experimental, ajustando sólo dos datos en toda la serie.

4.2.1. Planos de fase

Con las constantes obtenidas se realizó un plano de fase que muestra el comportamiento de la concentración relativa S_r respecto al diámetro medio volumétrico de los cristales de azúcar ($D(4,3)$) para diferentes tamaños iniciales de cristal en la semilla en la Figura 4.6.

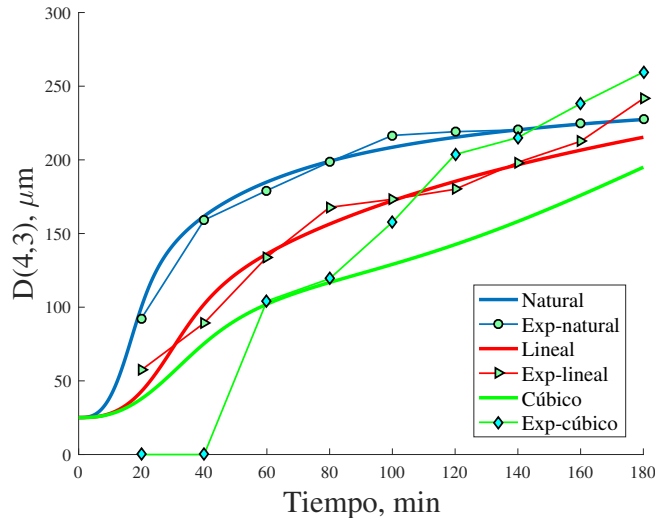


Figura 4.5: Ajuste a datos experimentales para perfil natural y 1.851g de semilla (Obtenidos de Romero-Bustamante (2018)) obteniéndose un error de la varianza del 96 %

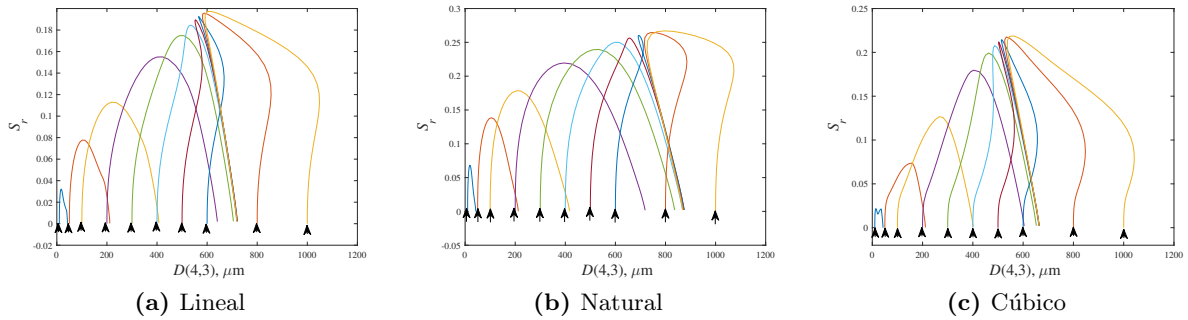


Figura 4.6: Plano de fase $D(4,3)$ vs S_r con $M_{semilla} = 20g$

El tamaño inicial de la semilla varió de 10 a $1000\mu m$ para una masa constante de 20g. Se encontró que se corresponde a un comportamiento parabólico en los casos donde ocurre crecimiento del $D(4,3)$ y que esta encuentra un punto máximo a $710\mu m$ para el perfil de enfriamiento lineal, $870\mu m$ para el natural y $664\mu m$ para el perfil cúbico. Para tamaños de semilla demasiado grande (L_0 mayor al punto máximo), el tamaño de la $D(4,3)$ comenzaba a decrecer. No obstante, se mantiene estable. En casos de menor masa de semilla, se tiende a la inestabilidad del proceso a medida que el tamaño de cristal aumenta. Por ejemplo, en la Figura. 4.7a se observa que para una $M_{semilla} = 1.851g$ con cristales arriba de los $200\mu m$, se obtienen valores negativos en la concentración relativa, indicando la posibilidad de que el sistema se encuentre en una zona de instauración y por lo tanto se generen inestabilidades en el modelo.

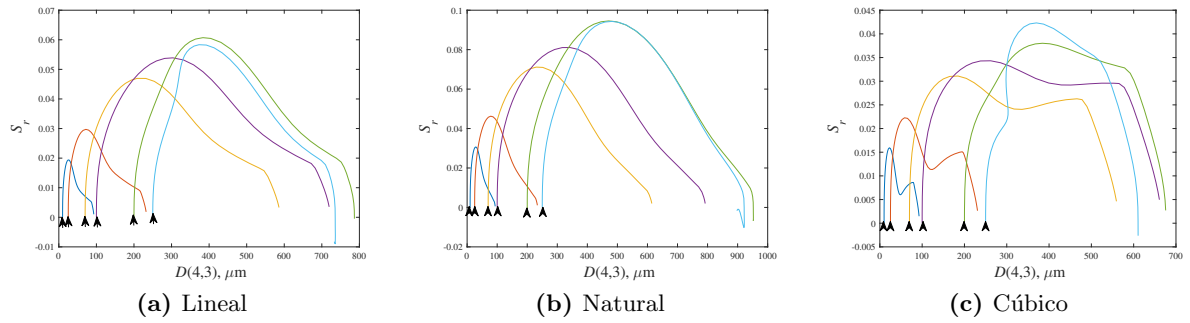


Figura 4.7: Plano de fase $D(4,3)$ vs S_r con $M_{semilla} = 1.851g$

El estado de equilibrio de la $D(4,3)$ depende de las condiciones iniciales del sistema y del perfil de enfriamiento, teniéndose mayor sensibilidad en el tamaño inicial de la semilla de cristal y de la masa de semilla. Cuando se varía únicamente la masa de semilla de cristal se observa que a mayor cantidad de esta se obtiene un crecimiento más lento y tiende a ser menor el estado de equilibrio de la $D(4,3)$ como se puede apreciar en la Figura 4.8.

Esto se debe a que a mayor masa, mayor será el momento 0 que indica la cantidad de cristales por cm^3 en el cristizador incrementando la tasa de cambio en los momentos $i = 1, 2, 3, 4$ que están relacionados con el crecimiento, estos al aumentar, debido a que la $D(4,3)$ es inversamente proporcional al momento 3, mientras que $m_4 < m_3$ se obtendrán valores menores. Por otro lado, desde un punto de vista mesoscópico, se deduce que la distancia cristal-cristal se reduce y por lo tanto la distancia de transporte difusivo de la sacarosa soluble al cristal, por lo que estos tenderán a crecer de manera más lenta.

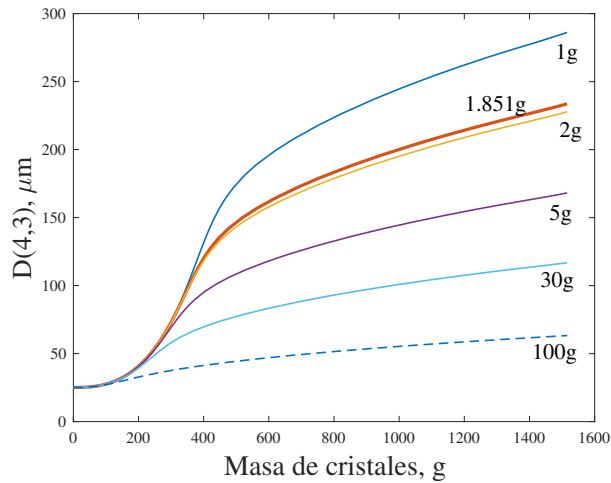


Figura 4.8: Plano de fase de masa de cristales generados y $D(4,3)$ considerando variaciones de $M_{semilla}$

4.2.2. Variaciones en el tiempo de mezclado

Se pueden obtener los perfiles de mostrados en la Figura. 4.9 y el $D(4,3)$ (Figura. 4.10b), mientras que la concentración relativa (Figura. 4.10a) es un indicativo de la sobresaturación de la solución.

Cuando se añade el efecto del tiempo de mezclado en las cinéticas 3.10 y 3.9 no se presentan cambios en los perfiles de temperatura y masa total de cristales (Figura. 4.9) debido a que en los efectos no existen desviaciones apreciables en la masa de cristales formada y la temperatura de la solución mostradas en la Figura. 4.9.

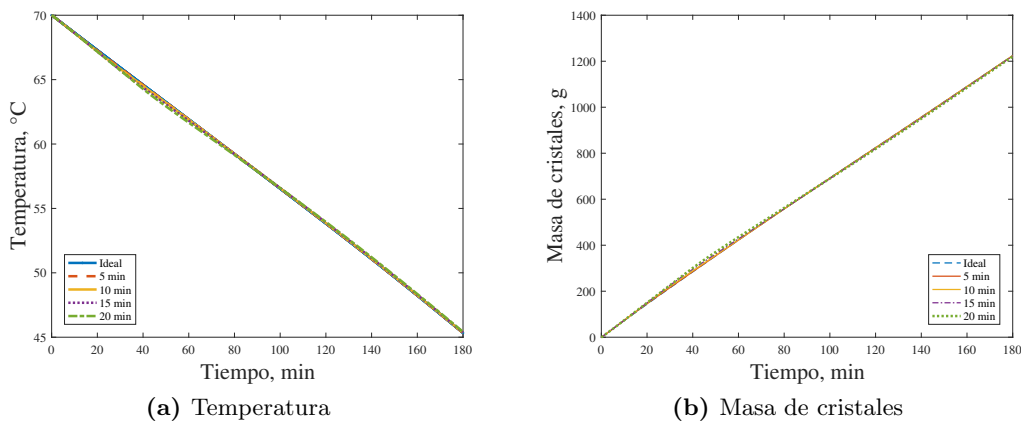


Figura 4.9: Variaciones de τ_{mix} en los perfiles de Masa total de cristales formados y temperatura de la solución para un perfil de enfriamiento lineal.

Sin embargo, los efectos son apreciables en la concentración relativa (Figura. 4.10a). A medida de que el tiempo de mezclado τ_{mix} es mayor, se genera un punto máximo que puede deberse a el efecto de estancamiento promedio de la solución, mientras que el tamaño de la $D(4,3)$ tiende a disminuir conforme el efecto del mezclado decrece. Cuando τ_{mix} tiende a ser menor, el modelo se comporta como en las cinéticas de Qiu y Rasmuson (1994).

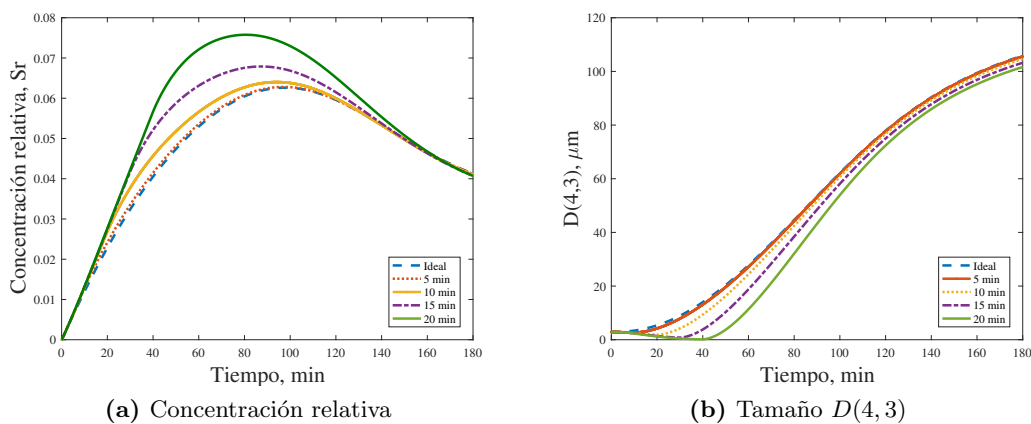


Figura 4.10: Variaciones de τ_{mix} en los perfiles de la concentración relativa y $D(4,3)$

Cuando se extienden los tiempos de operación, se alcanza el equilibrio entre la solución saturada y los cristales. La Figura 4.11 indica este efecto cuando la concentración relativa tiende a 0.

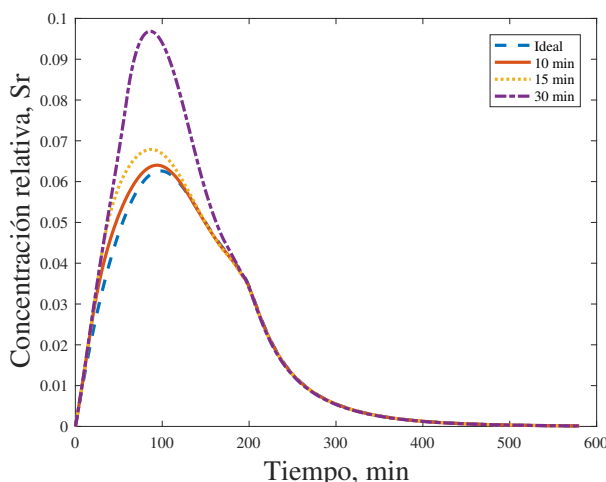


Figura 4.11: Comportamiento completo de la concentración relativa

El tiempo de mezclado macroscópico no afecta al estado de equilibrio de la $D(4,3)$. El efecto principal se ve en la dinámica del proceso, siendo un efecto semejante a los parámetros de las cinéticas de nucleación y crecimiento. Por lo que, un balance de segregación en las cinéticas de nucleación y crecimiento puede generar un efecto de tiempo de retraso en el comportamiento del tamaño de cristal, sin embargo, no es posible describir con claridad los efectos de en los que existan zonas altamente segregadas debido a propia naturaleza de los balances macroscópicos. Para tales fines, se requiere el empleo de un enfoque que considere la localización de estas zonas añadiendo una coordenada de posición externa.

4.3. Efecto de la viscosidad

El uso de fluidos newtonianos permite la reducción de tiempo de cómputo y la validación de los patrones de flujo mediante un esquema experimental de medición de contornos de concentración mediante PLIF. Sin embargo, cuando se utiliza un modelo que aproxima a las propiedades de la solución de sacarosa como la Ec. (2.16) se observan comportamientos distintos. Por ejemplo, en la Figura. 4.12 se comparan estos dos enfoques, encontrando que para las mismas condiciones planteadas en la Subsección 4.1.2 el diseño del cristalizador junto con las condiciones de agitación tienden a generar un transporte rotacional del fluido, incrementando las posibilidades de segregación de mezclado y la sedimentación de partículas. Estos efectos pueden traducirse en un crecimiento de cristales poco uniforme y errores de muestreo.

Considerando una frontera de superficie libre y al fluido descrito por la Ec. (2.16), se observa en la Figura. 4.13 que el flujo axial respecto al plano tangencial se conserva pero se forma un vórtice central al eje que alcanza al impulsor del cristalizador, mientras que para el fluido newtoniano este remolino es de menor longitud. De esto se deduce que predomina el flujo de arrastre, causando que en este tipo de fluidos bajo estas condiciones geométricas sólo se pueda alcanzar una suspensión parcial a completa. Estos problemas de rotación horizontal del flujo primario pueden ser reducidos mediante la inclusión de deflectores en el tanque, forzando a que las líneas de corrientes tiendan a un comportamiento similar al caso del fluido newtoniano y se reduzca el vórtice en el eje.

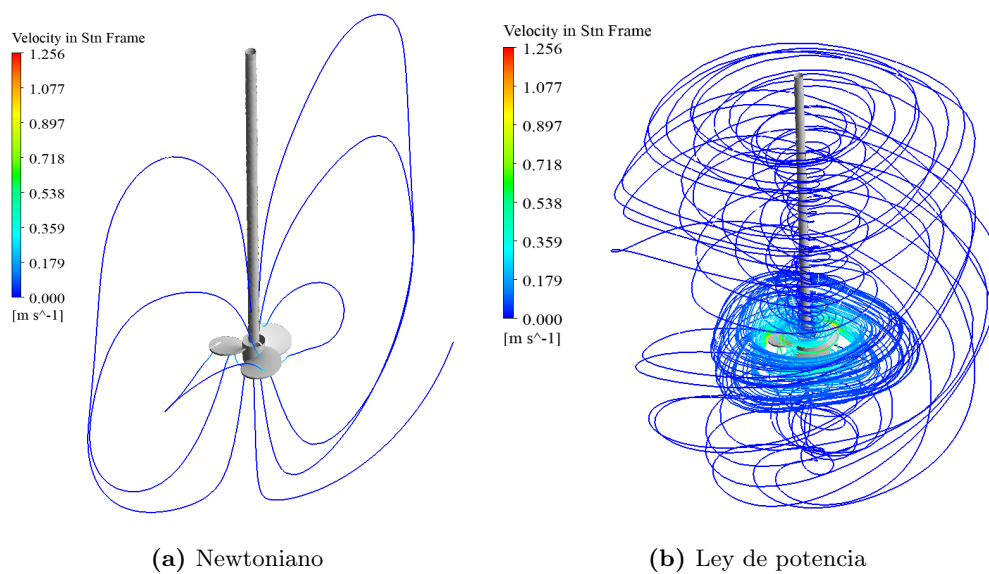


Figura 4.12: Comparación de las líneas de corriente entre un fluido newtoniano y no-newtoniano

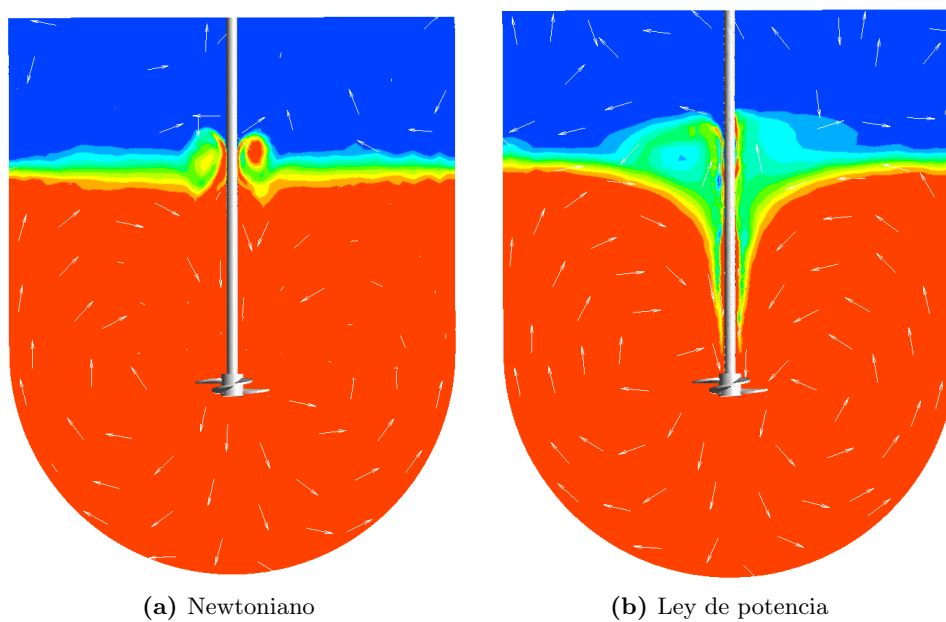


Figura 4.13: Comparación de las líneas de corriente entre un fluido newtoniano y no-newtoniano

Capítulo 5

Conclusiones

Se estimó el tiempo de mezclado macroscópico mediante el uso de dinámica de fluidos computacional, se analizó el comportamiento del modelo con cinéticas de crecimiento y nucleación que contemplan este efecto mediante planos de fase y las complicaciones que existen en el mezclado de un fluido pseudoplástico como lo es el licor de para la formación de cristales de azúcar, de todo esto se puede concluir que:

- Las cinéticas de cristalización juegan un papel importante en el comportamiento se la cristalización y que el mezclado macroscópico tiene un efecto en la dinámica del tamaño medio volumétrico $D(4, 3)$. Las tendencias indican que los efectos de mezclado no tienen impacto sobre el estado de equilibrio de la $D(4, 3)$, sin embargo, estos efectos son notorios en el primer tercio del tiempo del proceso, debido a que el tamaño de cristal comienza a mostrar ligeros decaimientos a medida de que el tiempo de mezclado aumenta. Al incorporar este efecto en las cinéticas de crecimiento y nucleación, el modelo representa una mejora de un planteamiento ya existente.
- Un modelo macroscópico puede ayudar al entendimiento de las tendencias de las principales variables, pero no se debe utilizar como única herramienta para el control de un proceso de cristalización intermitente por enfriamiento en general, sino que, se deben evaluar el diseño del cristalizador y del impulsor para poder obtener un mezclado uniforme y reducir los errores de muestreo.
- Los patrones de flujo entre fluidos newtoniano y no-newtoniano son completamente diferentes. Dependiendo de las condiciones de frontera de pared libre o pared, es que se pueden obtener distintas calidades de mezclado.

5.1. Observaciones

Las principales observaciones que se encontraron en el desarrollo fueron las siguientes:

- En el balance de materia macroscópico, una de las suposiciones que se encuentran implícitas en su deducción es la de mezclado perfecto, debido a la reducción de la divergencia de velocidad externa de la partícula $\nabla \cdot (\mathbf{v}_p n)$ a cambios globales del volumen, por lo que el modelo requiere más que sólo la integración de los efectos del tiempo de mezclado en las cinéticas de nucleación y crecimiento para poder detectar un comportamiento más razonado.



- Se requiere una evaluación experimental de los patrones de flujo para validar el uso del modelo $\kappa - \omega$ SST de turbulencia, esto permitirá hacer estudios sobre el efecto del tipo y dimensiones del impulsor de manera cuantitativa. Así mismo, se requieren datos experimentales en los que se describan los puntos de muestreo en el cristalizador, esto mejorará el entendimiento sobre los efectos del mezclado en τ_{mix} .
- Otro punto a considerar es que en las cinéticas propuestas por [Qiu y Rasmuson \(1994\)](#) no contienen el efecto de la temperatura en las constantes K_g y K_b , sino que esta se relaciona con la concentración relativa a través de la conversión de °Brix. Se propone una relación directa de la temperatura y que pueden representarse mediante un comportamiento de ley exponencial de Arrhenius:

$$K_g = A_g e^{-\frac{E_g}{RT}} \quad (5.1)$$

R es la constante universal de los gases y T la temperatura de la solución.

- Del trabajo de revisión se encontró que existe una cantidad muy reducida de publicaciones científicas sobre estudios CFD en cristalización, la mayoría de ellas enfocadas en la industria farmacéutica enfocadas en la predicción de la distribución del tamaño del cristal y la morfología del cristal con modelado de equilibrio de población y determinación de la eficiencia de mezcla, ([Babnik et al., 2020](#)).

5.2. Perspectivas

Desde un punto de vista macroscópico, los modelos convencionales suelen tener problemas en la captura de los efectos de mezclado debido a que los principales resistencias en la formación de cristales son presentes en los puntos de vista micro y mesoscópicos. De igual manera, los efectos del micromezclado son los que inducen mayor efecto en estas resistencias, viéndose al macromezclado como una fuente de retardo y no de modificación. Por lo tanto, para tener una visión más crítica del problema, se deben estudiar los efectos del mezclado en los enfoques micro y mesoscópicos sobre las cinéticas de nucleación y crecimiento de cristales y proponer un esquema de escalamiento que permita dar mejores aproximaciones sobre estos efectos.

Bibliografía

- Abbas, A. y Romagnoli, J. A. (2007). Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization. *Separation and Purification Technology*, 53(2):153 – 163. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.027>. Biological & Pharmaceutical Products Development Symposium.
- Abbasi, E. y Alamdari, A. (2007). Mixing effects on particle size distribution in semi-batch reactive crystallization of maneb. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 40(8):636–644. doi:<https://doi.org/10.1252/jcej.40.636>.
- Aguilar-Rivera, N. (2014). Índice de diversificación de la agroindustria azucarera en México. *Agricultura Sociedad & desarrollo*, 11:441 – 462. URL: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-54722014000400001&nrm=iso.
- Ansys, Inc. (2012). The standard method of moments (SMM). En *ANSYS Fluent User's Guide*.
- Astolfi-Filho, Z., Telis, V. R. N., de Oliveira, E. B., dos Reis Coimbra, J. S., y Telis-Romero, J. (2011). Rheology and fluid dynamics properties of sugarcane juice. *Biochemical Engineering Journal*, 53(3):260–265. doi:<https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.11.004>.
- Babnik, S., Erkalvec Zajec, V., Oblak, B., Likozar, B., y Pohar, A. (2020). A review of computational fluid dynamics (cfD) simulations of mixing in the pharmaceutical industry. *Biomedical journal of scientific & technical research*, 3(27):20732–20736. doi:[10.26717/BJSTR.2020.27.004494](https://doi.org/10.26717/BJSTR.2020.27.004494).
- Baikow, V. (1982). Liming of cane juice. En *Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar*, Vol. 2 of *Sugar Series*, Capítulo 7, pp. 111–117. Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41896-8.50015-2>.
- Bolaños-Reynoso, E. (2000). *Control y optimización de las condiciones de operación de cristalizadores batch por enfriamiento*. (Tesis doctoral), Celaya Guanajuato México: Instituto Tecnológico de Celaya. URL: <http://www.iqcelaya.itc.mx/~richart/TesisDoctorado/2000%20Bo1a%C3%B1os%20Reynoso.pdf>.
- Bolaños-Reynoso, E., Sánchez-Sánchez, K., López-Zamora, L., y Ricardez-Sandoval, L. (2018). A study on empirical and mechanistic approaches for modelling cane sugar crystallization. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17(2):389–406. doi:<http://rmiq.org/ojs311/index.php/rmiq/article/view/47>.
- Bolaños-Reynoso, E., Sánchez-Sánchez, K. B., Urrea-García, G. R., y Ricardez-Sandoval, L. (2014). Dynamic modeling and optimization of batch crystallization of sugar cane under uncertainty. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(33):13180–13194. doi:[10.1021/ie501800j](https://doi.org/10.1021/ie501800j).
- Broadfoot, R., Miller, K., et al. (1990). Rheological studies of massecuites and molasses. *International sugar journal*, 92(1098; 1099):107–146.
- Bubník, Z. (1995). *Sugar Technologists Manual: Chemical and Physical Data for Sugar Manufacturers and Users*. Bartens.



- Busciglio, A., Grisafi, F., Ippolito, F., Scargiali, F., y Brucato, A. (2012). Mixing time in unbaffled stirred tanks. En *14th European conference on mixing, Warszawa*, pp. 10–13.
- Camacho Corzo, D. M., Ma, C. Y., Mahmud, T., y Roberts, K. J. (2020). Digital design of batch cooling crystallization processes: Computational fluid dynamics methodology for modeling free-surface hydrodynamics in agitated crystallizers. *Organic Process Research & Development*, 24(11):2565–2582. doi:10.1021/acs.oprd.0c00240.
- Chianese, A. (2012). Characterization of crystal size distribution. En *Industrial Crystallization Process Monitoring and Control*, Capítulo 1, pp. 1–6. John Wiley & Sons, Ltd. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527645206.ch1>.
- Cuellar, L. R. (1994). *Simulación de un Cristalizador por Enfriamiento tipo Batch*. (Tesis de maestría), Instituto Tecnológico de Celaya, México.
- da Silva, M. M., Bispo, H., y Nilton, J. (2019). Entropic analysis of a batch-crystallization process. *Chemical Engineering Communications*, 206(9):1241–1248. doi:10.1080/00986445.2018.1563546. URL: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1563546>.
- Danckwerts, P. (1952). The definition and measurement of some characteristics of mixtures. *Applied Scientific Research, Section A*, 3(4):279–296. doi:<https://doi.org/10.1007/BF03184936>.
- Debernardi-Vázquez, T. d. J. (2010). *Determinación y corrección de falla en cristalizadores por lotes al vacío empleando observadores de estado con soporte experimental a nivel planta piloto e industria*. (Tesis de maestría), Instituto Tecnológico de Orizaba, Veracruz, México.
- Earle, R. (1966). *Unit Operations in Food Processing*. Food Science and Technology Division. Pergamon Press. URL: <https://nzifst.org.nz/resources/unitoperations/conteqseparation10.htm#heat>.
- Fan, L. T., Chen, S. J., y Watson, C. A. (1970). Annual review solids mixing. *Industrial & Engineering Chemistry*, 62(7):53–69. doi:10.1021/ie50727a009.
- Fernández-Pérez, R., Hernández-Pedraza, C., y Viera-Bertrán, R. (2011). Modelos para el cálculo del tamaño de cristales de azúcar comercial en tachos (parte 2). *Tecnología química*, 31:166 – 179. URL: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200004&nrm=iso.
- García-Cuevas González, L. M., Gil Megías, A., Navarro García, R., y Quintero Igeño, P. M. (2020). Mecánica de fluidos computacional: tipos de mallas y calidad del mallado. URL: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/146219/Garc%C3%ADa-Cuevas%3BGil%3BNavarro%20-%20Mec%C3%A1nica%20de%20fluidos%20computacional%3A%20tipos%20de%20mallas%20y%20calidad%20del%20mall...pdf?sequence=1>.
- Georgieva, P., Feyo de Azevedo, S., Gonçalves, M., y Ho, P. (2003). Modeling of sugar crystallization through knowledge integration. *Engineering in Life Sciences*, 3(3):146–153. doi:10.1002/elsc.200390019.
- Gidaspow, D. (1994). *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions*. Elsevier Science.
- Gómez, A., Bazán, I., Osorio-Mirón, A., Zamora, L., Sánchez Bazán, L., y Aguilar, E. (2011). Caracterización reológica de soluciones azucaradas para el proceso de evaporación-cristalización. *Nexo Revista Científica*, 24(1):61–71. doi:10.5377/nexo.v24i1.595.
- Gonzales, P. E. d. M., de Souza Peloso, M. A., Olivo, J. E., y Andrade, C. M. G. (2020). Fed-batch sucrose crystallization model for the b massecuite vacuum pan, solution by deterministic and heuristic methods. *Processes*, 8(9). doi:10.3390/pr8091145.



- Green, D. A. (2019). Crystallizer mixing: Understanding and modeling crystallizer mixing and suspension flow. En Myerson, A. S., Erdemir, D., y Lee, A. Y., editores, *Handbook of Industrial Crystallization*, p. 290–312. Cambridge University Press. doi:10.1017/9781139026949.010, 3 ed.
- Hasslachner, B. (1987). Discrete fluids. *Los Alamos Science*, 15:175. URL: <https://library.lanl.gov/cgi-bin/getfile?15-16.pdf>.
- Hellsten, A. (1997). Some improvements in menter's k-omega sst turbulence model. *29th AIAA, Fluid Dynamics Conference*. doi:10.2514/6.1998-2554.
- Hosseini, S., Patel, D., Ein-Mozaffari, F., y Mehrvar, M. (2010). Study of solid- liquid mixing in agitated tanks through computational fluid dynamics modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(9):4426–4435. doi:10.1021/ie901130z.
- Hulburt, H. y Katz, S. (1964). Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19(8):555 – 574. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85047-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85047-8).
- Ingham, J., Dunn, I. J., Heinzle, E., Prenosil, J. E., y Snape, J. B. (2007). Simulation tools and examples of chemical engineering processes: Sections 5.4 – 5.6. En *Chemical Engineering Dynamics: An Introduction to Modelling and Computer Simulation*, Capítulo 5b, pp. 315–405. John Wiley & Sons, Ltd. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527614219.ch5b>, 3 ed.
- Jakobsen, H. A. (2014). Agitation and fluid mixing technology. En *Chemical Reactor Modeling: Multiphase Reactive Flows*, pp. 809–881, Cham. Springer International Publishing.
- Jardón-Pérez, L. E., Amaro-Villeda, A., González-Rivera, C., Trápaga, G., Conejo, A., y Ramírez-Argáez, M. A. (2019). Introducing the planar laser-induced fluorescence technique (PLIF) to measure mixing time in gas-stirred ladles. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50(5):2121–2133. doi:<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01631-y>.
- Kaćunić, A., Akrap, M., y Kuzmanić, N. (2013). Effect of impeller type and position in a batch cooling crystallizer on the growth of borax decahydrate crystals. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2):274 – 285. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.010>.
- Larosa, P. y Manning, F. S. (1964). Intensity of segregation as a measure of incomplete mixing. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 42(2):65–68. doi:10.1002/cjce.5450420206.
- Launder, B. y Spalding, D. (1979). *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press.
- Lauret, P., Boyer, H., y Gatina, J. (2001). Hybrid modelling of the sucrose crystal growth rate. *International Journal of Modelling and Simulation*, 21(1):23–29. doi:10.1080/02286203.2001.11442183.
- Lee, G., Yoon, E. S., Lim, Y.-I., Le Lann, J. M., Meyer, X.-M., y Joulia, X. (2001). Adaptive mesh method for the simulation of crystallization processes including agglomeration and breakage: the potassium sulfate system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(26):6228–6235. doi:10.1021/ie010443r.
- Li, Q., Cheng, J., Yang, C., y Mao, Z.-S. (2018). CFD-PBE-PBE simulation of an airlift loop crystallizer. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(6):1382–1395. doi:10.1002/cjce.23086.
- Lionnet, R. y Rein, P. (1980). Pilot plant studies on the exhaustion of low grade massecuites. En *Proc Int Soc Sug Cane Technol*, Vol. 17, pp. 2328–2349.
- Maggioni, G. M. y Mazzotti, M. (2019). A stochastic population balance equation model for nucleation and growth of crystals with multiple polymorphs. *Crystal Growth & Design*, 19(8):4698–4709. doi:10.1021/acs.cgd.9b00577.



- Meng, Y., Yu, S., Zhang, J., Qin, J., Dong, Z., Lu, G., y Pang, H. (2019). Hybrid modeling based on mechanistic and data-driven approaches for cane sugar crystallization. *Journal of Food Engineering*, 257:44 – 55. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.026>.
- Menter, F. R. (1994). Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal*, 32(8):1598–1605. doi:[10.2514/3.12149](https://doi.org/10.2514/3.12149).
- Mersmann, A. (2001). *Crystallization Technology Handbook*. CRC Press.
- Miers e Isaac (1907). The spontaneous crystallisation of binary mixtures.—experiments on salol and betol. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 79(531):322–351. doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1907.0045>.
- Miller, S. (1993). *Modelling and Quality Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers*. tesis PhD.
- Nagy, Z. K., Fevotte, G., Kramer, H., y Simon, L. L. (2013). Recent advances in the monitoring, modelling and control of crystallization systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(10):1903 – 1922. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.018>. The 60th Anniversary of the European Federation of Chemical Engineering (EFCE).
- Narayan, S. T. (1995). *Industrial Crystallization: Process Simulation Analysis and Design*. The Springer Chemical Engineering Series. Springer US, 1 ed. doi:[10.1007/978-1-4899-0233-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0233-7).
- NationMaster (2019). Mexico - sugar cane production. [Recuperado 07/06/2021], International Sugar Organization. URL: <https://www.nationmaster.com/nmx/timeseries/mexico-sugar-cane-production>.
- Öner, M., Stocks, S. M., Abildskov, J., y Sin, G. (2019). Scale-up modeling of a pharmaceutical antisolvent crystallization via a hybrid method of computational fluid dynamics and compartmental modeling. En Kiss, A. A., Zondervan, E., Lakerveld, R., y Özkan, L., editores, *29th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Vol. 46 of *Computer Aided Chemical Engineering*, pp. 709 – 714. Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818634-3.50119-3>.
- Ness, J. (1983). On the measurement of massecuite flow properties. En *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol*, Vol. 18, pp. 1295–1303. Citeseer.
- Nikolić, D. D., Cogoni, G., y Frawley, P. (2016). Mixing time—experimental determination and applications to the modelling of crystallisation phenomena. doi:[10.20944/preprints201611.0022.v1](https://doi.org/10.20944/preprints201611.0022.v1).
- Ouiazane, S., Messnaoui, B., Abderafi, S., Wouters, J., y Bounahmidi, T. (2008). Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. *Journal of Crystal Growth*, 310(15):3498 – 3503. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.042>.
- Owsinski, B. (2016). *The Mixing Engineer's Handbook: 4th Edition*. The Mixing Engineer's Handbook. Bobby Owsinski Media Group.
- Polanco, L., Rein, P., White, B., y Verret, C. (2008). A statistical analysis of the rheological properties of final molasses. *ZUCKERINDUSTRIE-BERLIN*, 133(6):388.
- Qi, N., Zhang, H., Zhang, K., Xu, G., y Yang, Y. (2013). CFD simulation of particle suspension in a stirred tank. *Particuology*, 11(3):317 – 326. doi:<https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.03.003>.
- Qiu, Y. y Rasmuson, k. C. (1994). Estimation of crystallization kinetics from batch cooling experiments. *AIChE Journal*, 40(5):799–812. doi:<https://doi.org/10.1002/aic.690400507>.
- Quintana-Hernández, P., Bolaños-Reynoso, E., Miranda-Castro, B., y Salcedo-Estrada, L. (2004). Mathematical modeling and kinetic parameter estimation in batch crystallization. *AIChE Journal*, 50(7):1407–1417. doi:[10.1002/aic.10133](https://doi.org/10.1002/aic.10133).



- Quintana-Hernández, P., Bolaños-Reynoso, E., Salcedo-Estrada, L., y Moncada-Abaunza, D. (2001). Properties determination for saturated solutions of sugar. *AV. Ing. Quim.-AMIDIQ*, 9:43 – 46.
- Quintana-Hernández, P. A., Uribe-Martínez, B., Rico-Ramírez, V., y Bolaños-Reynoso, E. (2008). Análisis comparativo de ecuaciones cinéticas tipo ley de potencia y difusión-integración en la cristalización por enfriamiento de azúcar de caña. *Revista mexicana de ingeniería química*, 7:171 – 182. URL: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382008000200010&nrm=iso.
- Randolph, A. D. y Larson, M. A. (1988). *Theory of Particulate Processes (Second Edition)*. Academic Press, second edition ed. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-579652-1.X5001-7>.
- Rawlings, J. B., Miller, S. M., y Witkowski, W. R. (1993). Model identification and control of solution crystallization processes: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(7):1275–1296. doi:[10.1021/ie00019a002](https://doi.org/10.1021/ie00019a002).
- Rein, P. (2007). *Cane Sugar Engineering*. Bartens, 2nd ed.
- Romero-Bustamante, J. A. (2018). *Caracterización del proceso de cristalización de azúcar mediante análisis fractal de series de tiempo*. (Tesis de maestría), Universidad Veracruzana, Veracruz, México.
- Sangwal, K. (2018). Kinetics and mechanism of crystallization. En *Nucleation and Crystal Growth*, Capítulo 3, pp. 105–143. John Wiley & Sons, Ltd. doi:[10.1002/9781119461616.ch3](https://doi.org/10.1002/9781119461616.ch3).
- Shah, S. (2017). *An investigation into the viscosity of C-masseccuite using a pipeline viscometer*. tesis PhD. URL: https://ukzn-dspace.ukzn.ac.za/bitstream/handle/10413/18480/Shah_Shaista_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- Singh, R. (2015). Hybrid membrane systems – applications and case studies. En *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, Capítulo 3, pp. 179–281. Butterworth-Heinemann, Oxford. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63362-0.00003-3>, 2da ed.
- Sánchez-Sánchez, K., Bolaños-Reynoso, E., Méndez-Contreras, J., y Cerecero-Enriquez, R. (2019). Effects of agitation rates over metastable zone width (MSZW) of concentration for cane sugar crystallization. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(2):731–744. doi:[10.24275/Proc809](https://doi.org/10.24275/Proc809). URL: <http://www.rmiq.org/ojs311/index.php/rmiq/article/view/809>.
- Sánchez-Sánchez, K., Bolaños-Reynoso, E., y Urrea-García, G. (2017). Analysis of operating conditions for cane sugar batch crystallization based on mszw coupled with mechanistic kinetic models. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. URL: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62053304028>.
- Sulzer Pumps (2010). Principal features of centrifugal pumps for selected applications. En Sulzer Pumps, editor, *Centrifugal Pump Handbook (Third Edition)*, Capítulo 9, pp. 251–283. Butterworth-Heinemann, Oxford. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8612-9.00009-7>, 3ra ed.
- Tavare, N. S. y Garside, J. (1993). Silica precipitation in a semi-batch crystallizer. *Chemical Engineering Science*, 48(3):475 – 488. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80302-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80302-7).
- Teco-Jácome, M. V. (2009). *Comparativa de técnicas de solución del modelo de in cristizador por lotes a vacío y diseño del algoritmo de control con observadores de estados no lineales*. (Tesis de maestría), Instituto Tecnológico de Orizaba, Veracruz, México.
- Toor, H. (1969). Turbulent mixing of two species with and without chemical reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8(4):655–659.
- Torotwa, I. y Ji, C. (2018). A study of the mixing performance of different impeller designs in stirred vessels using computational fluid dynamics. *Designs*, 2(1):10. doi:[10.3390/designs2010010](https://doi.org/10.3390/designs2010010).



- Toğrul, H. y Arslan, N. (2004). Mathematical model for prediction of apparent viscosity of molasses. *Journal of Food Engineering*, 62(3):281–289. doi:[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00241-3](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00241-3).
- Tung, H.-H. (2013). Industrial perspectives of pharmaceutical crystallization. *Organic process research & development*, 17(3):445–454. doi:<https://doi.org/10.1021/op3002323>.
- van der Poel, P., Schiweck, H., y Schwartz, T. (1998). *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*. Bartens.
- Van Hook, A. (1980). On the fluid film surrounding a sucrose crystal immersed in syrup.
- Velazquez-Camilo, O., Bolaños-Reynoso, E., Rodriguez, E., y Alvarez-Ramirez, J. (2010). Characterization of cane sugar crystallization using image fractal analysis. *Journal of Food Engineering*, 100(1):77 – 84. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.030>.
- Wasewar, K. L. (2006). A design of jet mixed tank. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 20(1):31 – 45. doi:<https://hrcak.srce.hr/3490>.
- Wilcox, D. (1994). *Turbulence Modeling for CFD*. DCW Industries, Incorporated.
- Woo, X. Y., Tan, R. B. H., Chow, P. S., y Braatz, R. D. (2006). Simulation of mixing effects in antisolvent crystallization using a coupled cfd-pdf-pbe approach. *Crystal Growth & Design*, 6(6):1291–1303. doi:[10.1021/cg0503090](https://doi.org/10.1021/cg0503090).
- Wright, P. y White, E. (1974). A mathematical model of vacuum pan crystallization. En *Proceedings of ISSCT 15th congress*, pp. 1546–1560. URL: <https://www.issct.org/pdf/proceedings/1974/1974%20Wright%20A%20Mathematical%20Model%20of%20Vacuum%20Pan%20Crystallisation.pdf>.
- Wu, B. y Chen, S. (2008). CFD simulation of non-newtonian fluid flow in anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, 99(3):700–711. doi:<https://doi.org/10.1002/bit.21613>.
- Yang, C. y Mao, Z.-S. (2014). Crystallizers: CFD–PBE modeling. En Yang, C. y Mao, Z.-S., editores, *Numerical Simulation of Multiphase Reactors with Continuous Liquid Phase*, Capítulo 6, pp. 263 – 294. Academic Press, Oxford. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099919-7.00006-8>.
- Zhao, J., Gao, Z., y Bao, Y. (2011). Particle image velocimetry study of flow patterns and mixing characteristics in multiple impeller stirred tank. *journal of chemical engineering of Japan*, 44(6):389–397. doi:[10.1252/jcej.11we022](https://doi.org/10.1252/jcej.11we022).

Apéndices

Apéndice A

Propiedades y condiciones

Tabla A.1: Condiciones iniciales para 1.851g de semilla

Símbolo	Valor	Descripción
m_0^0	$2.73 \times 10^4 \text{ } n_C/\text{cm}^3$	momento 0 inicial
m_1^0	$68.51 \text{ } n_C(\text{cm}_c/\text{cm}^3)$	momento 1 inicial
m_2^0	$0.17 \text{ } n_C(\text{cm}_c^2/\text{cm}^3)$	momento 2 inicial
m_3^0	$4.31 \times 10^{-4} \text{ } n_C(\text{cm}_c^3/\text{cm}^3)$	momento 3 inicial
m_4^0	1.08×10^{-6}	momento 4 inicial
T_0	70°C	Temperatura inicial del licor madre
T_j^0	70°C	Temperatura inicial del líquido refrigerante
C^0	$3.1601 \text{ g}/\text{cm}^3$	Concentración inicial del licor madre

Tabla A.2: Funciones y constantes del modelo

Descripción	Símbolo	Valor/función	Unidades	Referencia
Capacidad calorífica del licor	C_p	$\frac{1}{100}(0.018T^2 - 2.4523T + 140)$	cal/(g°C)	Bubník (1995)
Entalpía de cristalización	ΔH_C	$-5.0462438 - 0.328T$	cal/g	Quintana-Hernández <i>et al.</i> (2001)
Densidad del cristal	ρ_C	1.58	g/cm ³	Bubník (1995)
Volumen del licor	V	5183.64	cm ³	Propia
Masa de agua del licor	M_{agua}	1859.6	g	Propia
Área de transferencia de calor interna	A_1	1193.8	cm ²	Propia
Área de transferencia de calor externa	A_2	1533.7	cm ²	Propia
Coefficiente de transferencia 1	U_1	0.1	cal/cm ² C	Bolaños-Reynoso (2000)
Coefficiente de transferencia 2	U_2	0.7426	cal/cm ² C	Bolaños-Reynoso (2000)



Apéndice B

Recursos financieros e infraestructura

El proyecto se desarrolló en la Facultad de Ciencias Químicas, Región Xalapa en colaboración con la Facultad de Ciencias Químicas, Región Veracruz de la Universidad Veracruzana y al posgrado de ingeniería de procesos de la Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, donde se dispone de la siguiente infraestructura:

- Licencias de software: Matlab fué usado para el desarrollo de algoritmos para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias y estimación de parámetros; Ansys Fluent se empleó para las simulaciones de dinámica de fluidos y la estimación del tiempo de mezclado.
- Bases de datos y biblioteca con amplio acceso a libros y revistas electrónicas de las áreas de ingeniería, modelado y CFD, tales como Chemical Engineering Science, Chemical Engineering Journal, Journal of Food and Technology, entre otras.
- Diseño base de reactor-cristalizador escala piloto perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas Región Veracruz ([Tabla B.1](#)).

Cuerpo Interior en Acero Inoxidable 304, acabado sanitario, soportes laterales tipo silletas, montado sobre una base estructural fabricada en perfil tipo PTR de 1". Tapa plana con tornillos basculantes. Adición de Chaqueta para vapor en parte recta y fondo, construida en acero inoxidable para trabajar a una presión máxima de 2 kg/cm² con boquillas de 1 plg. Para alimentación de refrigerante (agua, vapores, etc.) y dren.



Tabla B.1: Características solicitadas del cristalizador

Solicitado	Ofrecido por Columbia Filter
Capacidad volumétrica del tanque interior	cinco litros
Orificio de media pulgada en la tapa para alimentación con electroválvula con apertura de 0 a 100 % (alimentación no tiene que ser en el centro)	No. A —Descarga (COPLÉ 1/4")
Orificio de media pulgada en el centro del fondo del reactor-cristalizador con electroválvula don apertura de 0 a 100 % para descarga	No. B —Descarga (COPLÉ 1/4")
Orificio para alimentación de chaqueta de media pulgada de diámetro (fondo de chaqueta).	No. C —Alimentación de chaqueta (COPLÉ 1/2")
Orificio para salida de chaqueta de media pulgada de diámetro (posición superior de chaqueta).	No. D —Salida de chaqueta (COPLÉ 1/2")
Una boquilla de 1/2"NPT de diámetro para termopozo en chaqueta	
Cuatro orificios más de media pulgada de diámetro en tapa de tanque, para hacer un total de seis orificios (Figura. B.1).	
Dos boquillas laterales para muestreo con cople 1/4" de diámetro.	No. J,K,L —Tres boquillas de muestreo con cople de 1/4" diámetro
Agitador variable CA. 60 Hz. 110V con variador de frecuencia y capacidad mínima de 50 - 600RPM (No integrado al equipo).	Agitador variable CA. 60 Hz. 110V, con variador de frecuencia y capacidad mínima de 50-600RPM

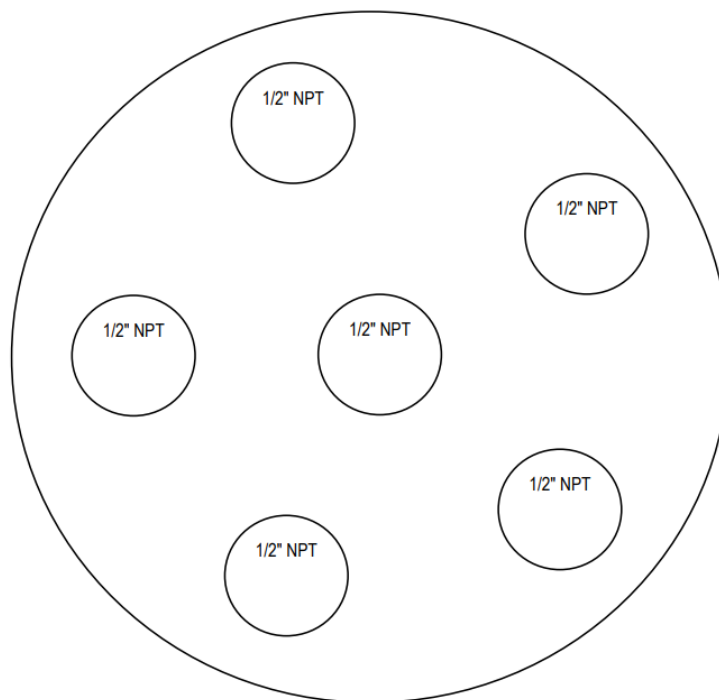


Figura B.1: Tapa del reactor-cristalizador y orificios

Apéndice C

Intensidad de segregación en las cinéticas de nucleación y crecimiento

La intensidad de segregación $I(t)$ se define como la variación de la uniformidad en las concentraciones locales de un sistema. Este concepto es ampliamente utilizado en sistemas reactivos y recientemente se ha utilizado en procesos de cristalización.

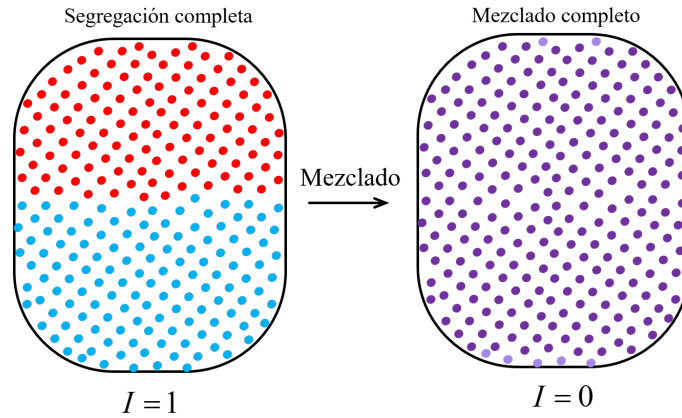


Figura C.1: Concepto de la segregación, (Ingham *et al.*, 2007; Nikolić *et al.*, 2016)

Una solución segregada se caracteriza por la falta de mezcla entre sus componentes, esta falta de mezcla se puede caracterizar por la media del cuadrado de las fluctuaciones de la concentración, (Nikolić *et al.*, 2016):

$$\overline{C'^2_A} = \overline{(C_A^2 - C'_A)^2} \quad (\text{C.1})$$

A través del concepto de intensidad de segregación I introducido por Danckwerts (1952), la falta de mezcla se puede cuantificar como, (Ingham *et al.*, 2007):

$$I(t) = \frac{\overline{C'^2_A}}{\overline{C'^2_{A0}}} \quad (\text{C.2})$$



donde $\overline{C'^2_{A0}}$ indica la media del cuadrado de las desviaciones de concentración de A al inicio del proceso o en corriente de alimentación.

Considerando al balance macroscópico de materia de un sistema de un reactor intermitente, sólo el término de la acumulación y disipación son importantes:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{de segregación} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{c} \text{Flujo de} \\ \text{segregación de} \\ \text{entrada al sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Flujo de} \\ \text{segregación de} \\ \text{salida del sistema} \end{array} \right) \\ &+ \left(\begin{array}{c} \text{Disipación de la} \\ \text{segregación por} \\ \text{mezcla en el sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Producción de} \\ \text{segregación en} \\ \text{el sistema} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Para un sistema intermitente, los únicos términos de la Ec. (C.3) son la acumulación y el de la disipación, los cuales pueden ser tomados como un modelo de decaimiento de primer orden de la varianza de concentración cuya constante de velocidad es el tiempo de mezcla inverso, (Ingham *et al.*, 2007):

$$r_{dm} = -\frac{1}{\tau_{mix}} \overline{C'^2_A} \quad (\text{C.4})$$

De tal manera que el balance macroscópico de la falta de mezclado es:

$$V \frac{d\overline{C'^2_A}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{mix}} \overline{C'^2_A} V \quad (\text{C.5})$$

Integrando la Ec. (C.5) con $\overline{C'^2_{A0}}$ como condición inicial se tiene:

$$\frac{\overline{C'^2_A}}{\overline{C'^2_{A0}}} = I(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{mix}}} \quad (\text{C.6})$$

Entre mayores sean los valores del tiempo de mezclado, la función de la intensidad de segregación tendrá un comportamiento más suave (Figura. C.2).

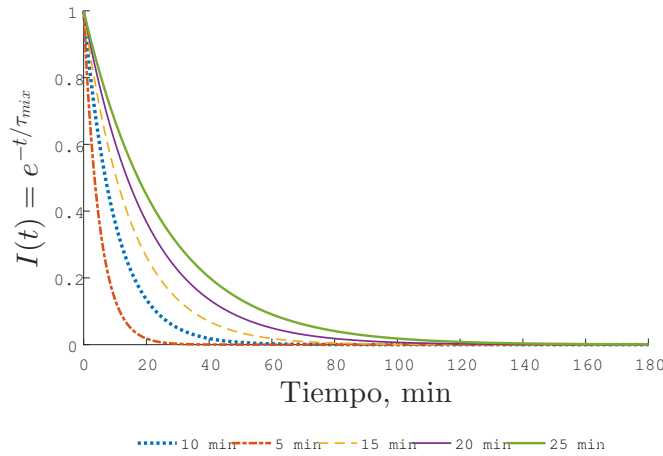


Figura C.2: Función de intensidad de segregación de decaimiento de primer orden



Aplicando estas definiciones en las cinéticas de cristalización discretizadas de [Qiu y Rasmuson \(1994\)](#)

$$B^\circ = \frac{K_b}{(C^{sat})^b} (C - C^{sat})^b M_T^J N_r^p \quad (\text{C.7})$$

$$G = \frac{K_g}{(C^{sat})^g} (C - C^{sat})^g N_r^q \quad (\text{C.8})$$

Considerando que las cinéticas discretizadas utilizan a la concentración promedio, se tiene que C es equivalente a \bar{C} , por lo que al aplicar las desviaciones cuadráticas de la concentración se obtiene:

$$B^\circ = \frac{K_b}{(C^{sat})^b} \left[(C - C^{sat})^2 \right]^{\frac{b}{2}} M_T^J N_r^p \quad (\text{C.9a})$$

$$G = \frac{K_g}{(C^{sat})^g} \left[(C - C^{sat})^2 \right]^{\frac{g}{2}} N_r^q \quad (\text{C.9b})$$

La derivación de esta expresión de velocidad depende de la teoría desarrollada por [Toor \(1969\)](#) y asume que con y sin reacción las covarianzas de las fluctuaciones de los reactivos son las mismas, dadas por

$$B^\circ = \frac{K_b}{(C^{sat})^b} \left[(C - C^{sat})^2 + (C' - C'^{sat})^2 \right]^{\frac{b}{2}} M_T^J N_r^p \quad (\text{C.9c})$$

$$(C' - C'^{sat})^2 = -I(t) (C_0 - C_0^{sat})^2 \quad (\text{C.9d})$$

$$B^\circ = \frac{K_b}{(C^{sat})^b} \left[(C - C^{sat})^2 - I(t) (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{\frac{b}{2}} M_T^J N_r^p \quad (\text{C.9e})$$

Sustituyendo la [Ec. \(C.6\)](#) y repitiendo todos los pasos en la [Ec. \(C.8\)](#), finalmente se obtienen las cinéticas de nucleación y crecimiento:

$$B^\circ = \frac{K_b}{(C^{sat})^b} \left[(C - C^{sat})^2 - e^{-\frac{t}{\tau_{mix}}} (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{\frac{b}{2}} M_T^J N_r^p \quad (\text{C.10})$$

$$G = \frac{K_g}{(C^{sat})^g} \left[(C - C^{sat})^2 - e^{-\frac{t}{\tau_{mix}}} (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{\frac{g}{2}} N_r^q \quad (\text{C.11})$$