

Cinética de crecimiento de cristales de sacarosa en soluciones impuras (II)

Santiago Ameneiro Pérez y Manuel Wong Quiñones, Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ). Ramón Pomés Hernández, Academia de Ciencias de Cuba

RESUMEN

En este trabajo se investiga cómo influye la presencia de sulfatos de Na, K y Ca en la cinética de crecimiento de cristales de sacarosa. Las concentraciones utilizadas de estas sales varía de 8 000 a 25 000 ppm en el catión y los crecimientos se realizaron en soluciones con sobresaturaciones en el intervalo de 0,015 a 0,035 a una temperatura constante de 50°C.

En estas condiciones se encontró que la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa se ve disminuida en relación con la velocidad en solución pura, lo que se atribuye a una mayor dificultad en la incorporación superficial de las moléculas.

Se correlaciona el radio iónico y la electronegatividad de los iones que forman las impurezas con el efecto individual producido en la velocidad de crecimiento por cada una de ellas.

ABSTRACT

In this work the influence of Na, K and Ca sulphates on crystal growth of sucrose is studied. The salt concentration in the cation were from 8 000 to 25 000 ppm. The experiments were made in solutions with supersaturation from 0,015 to 0,035 at a constant temperature of 50°C.

It was found that the growth rate is decreased in comparison with the case of pure solution. This is due to a greater difficulty in the incorporation of molecules to the surface.

The ionic radius and the electronegativity of the ions made by the impurities are correlated with the individual effect on growth rate of each one of them.

INTRODUCCIÓN

La presencia de sustancias no sacarosas en las soluciones madres, a partir de las cuales cristaliza el azúcar en las fábricas, produce efectos en el crecimiento de los cristales de sacarosa que son necesarios conocer para controlar eficazmente la producción y para elaborar métodos que eliminen las influencias que sean desfavorables.

En la literatura científica sobre este tema, se han reportado investigaciones realizadas con este propósito /1/ que presentan resultados no uniformes y a veces contradictorios. Por este motivo y con el objetivo de contribuir a esclarecer esta situación hemos investigado el efecto producido por algunas sales inorgánicas cuyos iones se encuen-

tran comúnmente en las soluciones madres.

En trabajos anteriores /2-6/ hemos reportado los resultados obtenidos al investigar el efecto de cloruros y carbonatos en la velocidad de crecimiento y en el hábito cristalino de la sacarosa y en los que se observaba una acción retardatriz provocada por la presencia de estas impurezas.

En este trabajo mostramos los resultados alcanzados al estudiar el crecimiento de estos monocristales a partir de soluciones que contenían distintas concentraciones de sulfato de sodio, potasio y calcio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los crecimientos de monocristales de sacarosa fueron realizados de forma similar a la descrita en nuestros trabajos anteriores /2-6/ y que puede resumirse en los siguientes puntos:

- 1) Temperatura del sistema solución-cristal que crece igual a 50°C.
- 2) Velocidad relativa entre la solución y el cristal aproximadamente (crecimiento sin agitación de la solución y el cristal).
- 3) Concentraciones de sulfatos de Na, K y Ca en la solución de sacarosa (I) iguales a 1 000, 8 000, 16 000, 20 000 y 25 000 ppm en el catión.
- 4) Sobresaturación de sacarosa en la solución: $\sigma = (C - C_s) / C_s$ en un rango entre 0,015 y 0,035 donde C_s es el % de sacarosa en

la solución madre saturada y C el % de sacarosa en la solución sobresaturada.

- 5) Duración mínima de cada crecimiento: tres horas (con vistas a lograr un aumento mínimo en el peso del cristal de 100 mg).
- 6) La velocidad de crecimiento se calculó mediante la expresión:

$$V = \Delta p / s / t$$

donde V es el aumento de peso del cristal, S es el área media de la superficie del cristal y t es el tiempo de crecimiento.

- 7) El número de observaciones realizadas fue escogido estadísticamente para que conjuntamente con el tiempo mínimo escogido, el error experimental no superara el 5%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en las figuras 1, 2 y 3 en forma de dependencia entre la velocidad de crecimiento (en mg/m²/min) y la sobresaturación de la solución (σ).

Como se observa en estos gráficos, esta dependencia es lineal tanto para solución pura como para solución conteniendo cada tipo de impurezas, independientemente de su concentración (se grafican los

resultados con 16 000 y 25 000 ppm en el catión).

Esta dependencia lineal puede deberse ya sea a que la etapa predominante en el crecimiento de los monocristales sea tanto la difusión volumétrica de las unidades estructurales de crecimiento desde el seno de la solución hasta la región próxima a la superficie del cristal, como a que lo sea la incorporación de estas unidades al retículo cristalino o a ambos factores simultáneamente /7/.

Comparando las variaciones producidas en la velocidad de crecimiento por la presencia de impurezas con las variaciones de viscosidad reportadas para igual tipo de impurezas /8/ se observa, como en el caso de los cloruros y carbonatos estudiados anteriormente /5-6/ que no se encuentran correlacionadas entre sí estas variaciones, por lo que podemos descartar que el efecto retardatriz observado sobre la velocidad sea debido a alguna alteración provocada sobre la difusión volumétrica.

Por lo tanto la disminución de la velocidad de crecimiento se deberá a que estas impurezas dificultan la incorporación de moléculas de sacarosa a la red cristalina a través de la superficie del cristal.

El enlace entre las moléculas de sacarosa en el cristal se realiza a través de los puentes de hidrógeno formados entre los grupos hidroxilos de estas moléculas /9/. Los átomos unidos por medio de puentes de hidrógeno han de ser muy electronegativos y de volumen pequeño, por lo que mientras mayor sea la electronegatividad y menor el radio de los iones que forman las impurezas, menor será la efectividad de estos grupos OH de formar enlaces entre sí. Esta disminución de efectividad pudiera deberse a la adsorción de los iones de las sales en los grupos OH disponibles de las moléculas de sacarosa que se encuentran en la superficie del cristal, o mediante la forma-

ción de algún tipo de complejo catión-sacarosa con las moléculas que se incorporan al retículo cristalino.

Como de los iones que forman las sales que se investigan, los aniones son los mismos (anión sulfato), las diferencias observadas en las velocidades de crecimiento entre cada una de las sales hay que buscarlas en la presencia de cationes diferentes.

Como se observa de las figuras 1, 2, y 3, a igual concentración del catión, el sulfato de potasio provoca un efecto menos retardatriz que los sulfatos de sodio y calcio, siendo similar el efecto provocado por estos últimos. Este efecto se explica si observamos que el K tiene un radio iónico de 1,33 y una electronegatividad de 0,8 y el Na y el Ca tienen radios iónicos de 0,93 y 0,99 y electronegatividades de 0,9 y 1,0 respectivamente. El K tiene mayor radio iónico y menor electronegatividad que el Na y el Ca y, por tanto, el efecto retardatriz provocado por su presencia será menor, mientras que el Na tiene menor electronegatividad que el Ca, pero este tiene mayor radio iónico que el Na, por lo que la combinación de ambos factores, hace que sus efectos sobre la velocidad de crecimiento sean similares.

La velocidad de crecimiento en función de la sobresaturación y la concentración de la sal, según los datos experimentales obtenidos sigue una relación del tipo:

$$V = \frac{A\sigma^n}{10^{BI}} \dots\dots\dots (1)$$

donde V es la velocidad de crecimiento (mg/m²/min)

σ es la sobresaturación

I es la concentración de impurezas (en ppm)

A, B, n son constantes

Los valores A, B y n obtenidos por regresión fueron:

<u>Sal</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>n</u>
Na ₂ SO ₄	653,9717	1,1548x10 ⁻⁶	0,9931
K ₂ SO ₄	636,1346	0,9312x10 ⁻⁶	0,9861
CaSO ₄	683,5697	1,2781x10 ⁻⁶	1,0034

De la expresión (1) se observa que a sobresaturación constante hay una dependencia lineal entre log V e I. Esto está de acuerdo con la expresión obtenida por Van Hook/10/ al hacer un análisis termodinámico de la variación de la actividad de la sacarosa disuelta en agua, de-

bido a la presencia de otras sustancias extrañas en la solución y también con las relaciones empíricas obtenidas por Smythe /11/ de velocidad de crecimiento de la sacarosa en presencia de azúcar invertido y refinosa.

CONCLUSIONES

La velocidad de crecimiento de la sacarosa en presencia de sulfato de sodio, potasio y calcio (a la temperatura, concentración de impurezas y en el rango de sobresaturación del experimento) se ve disminuida en relación con la velocidad en solución pura. Esto se debe a que se dificulta la incorporación de moléculas de sacarosa en la superficie del cristal. El mayor efecto de los sulfatos de sodio y calcio se debe a que tanto el Ca como el Na poseen una mayor electri-

negatividad y un menor radio iónico que el K, lo que dificulta más el establecimiento de puentes de hidrógeno entre los grupos OH de las distintas moléculas de sacarosa.

Los resultados obtenidos, concuerdan también con la expresión obtenida al analizar termodinámicamente el efecto que sobre la velocidad de crecimiento provoca la presencia de impurezas en la solución.

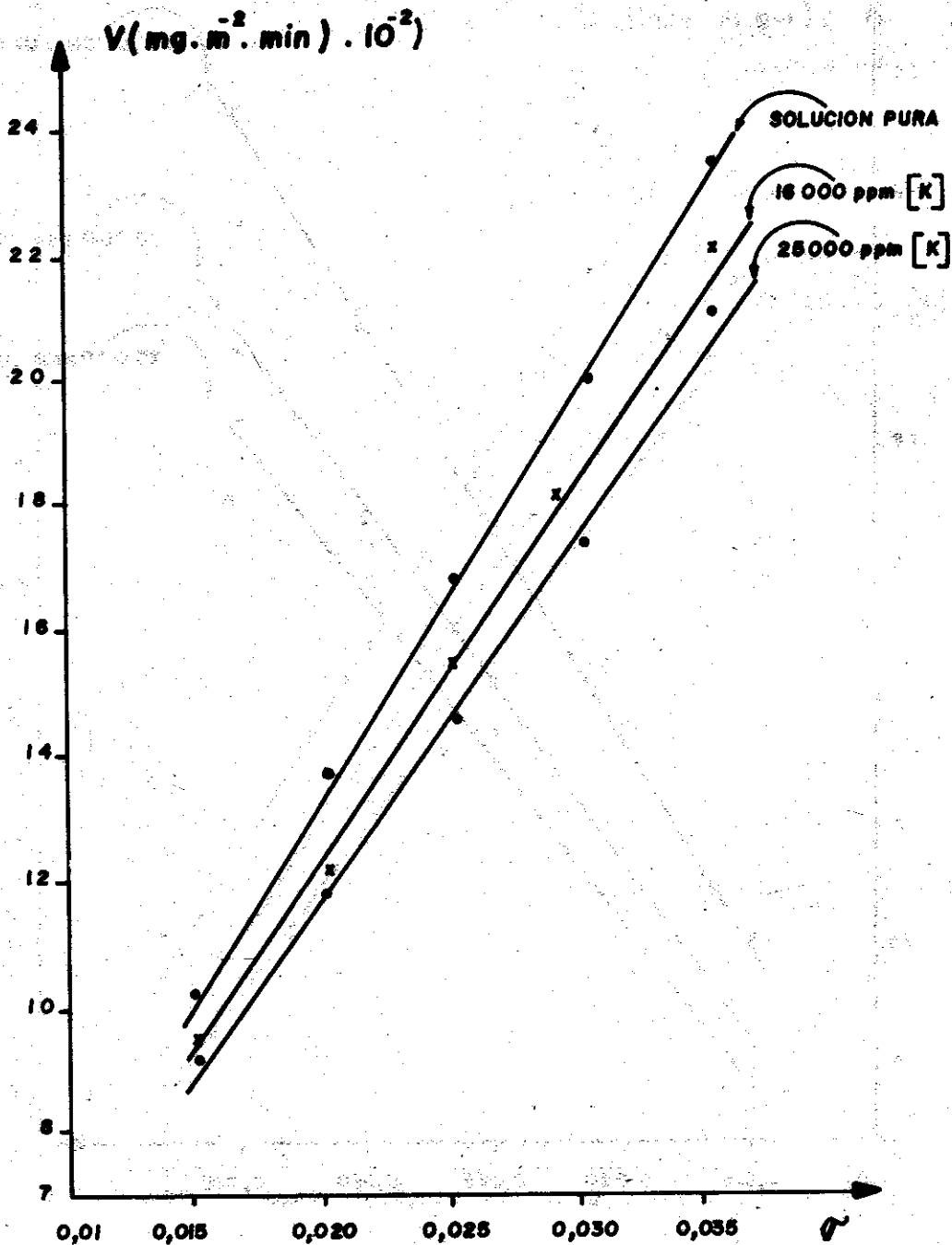


FIG. 1.- EFECTO DEL K_2SO_4 EN LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.

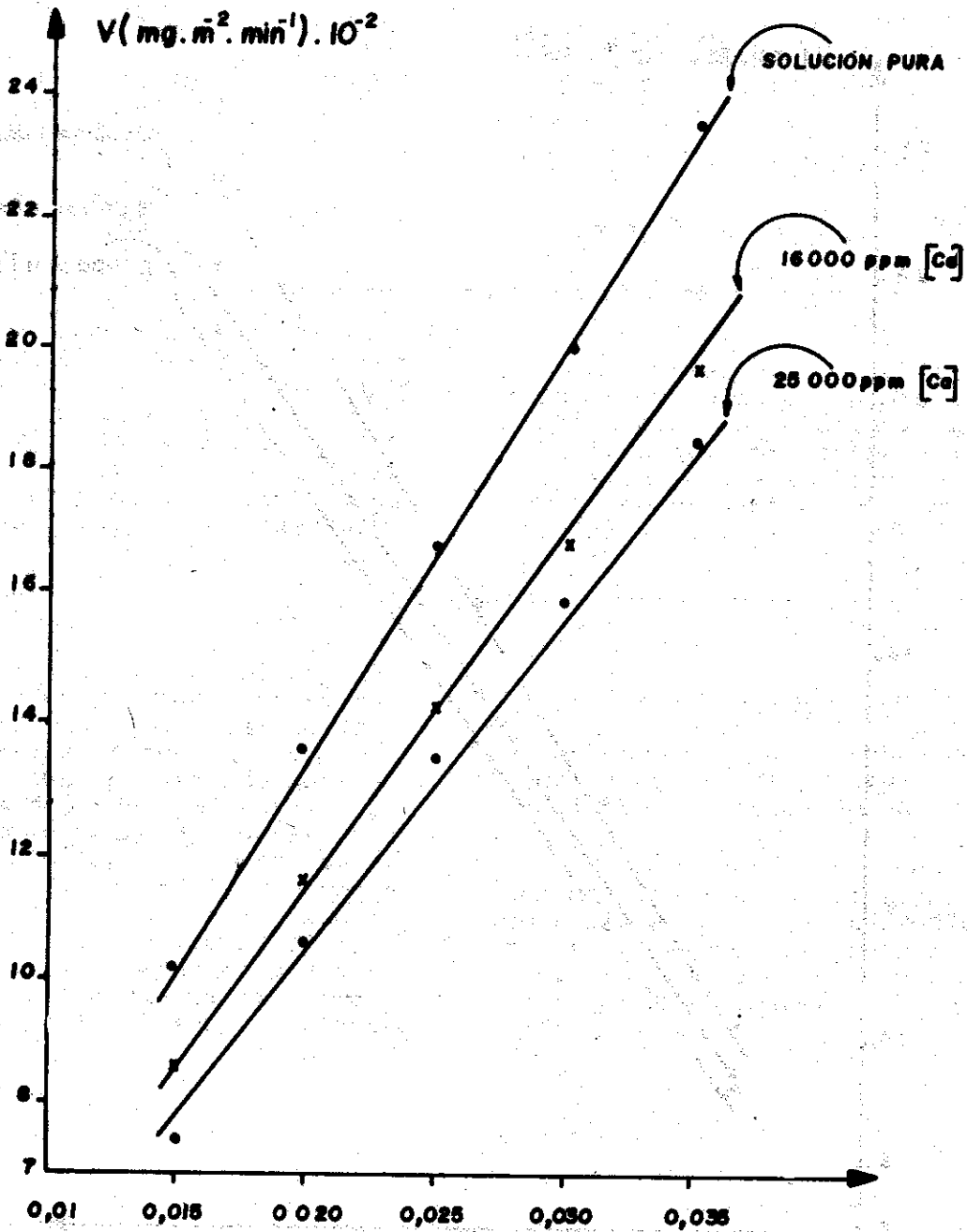


FIG.2. EFECTO DEL CdSO_4 EN LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.

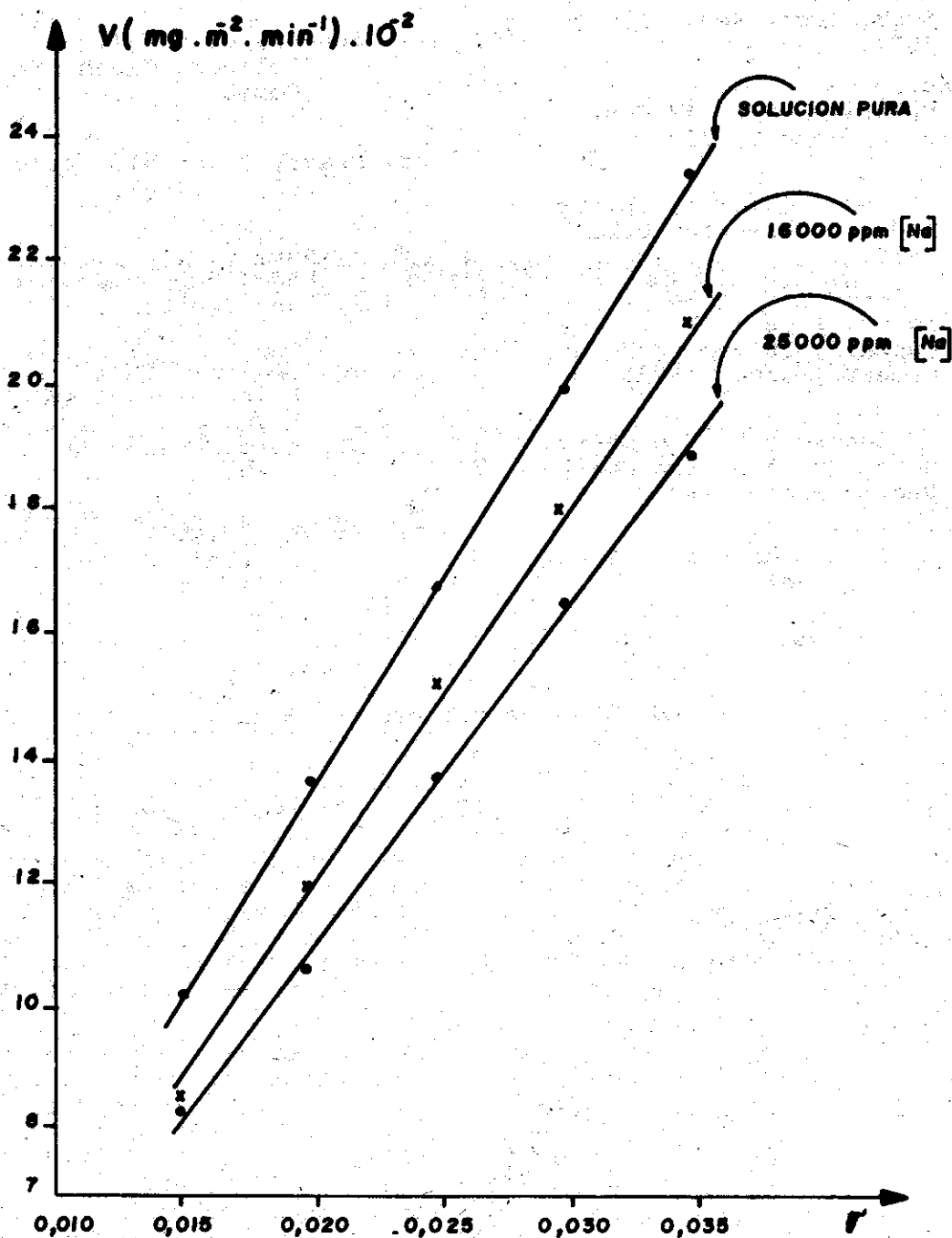


FIG.3.- EFECTO DEL Na_2SO_4 EN LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smythe, B.M.
Sugar Tech. Rev., 1, 3,
1971.
2. Ameneiro, S.
Memorias de la 42 Conf.
ATAC, Tomo V, 137.
3. _____
IX Conf. Química, Univer-
sidad de Oriente, Cuba,
1980.
4. _____
Memorias de la X Conf.
Química, Universidad de
Oriente, Cuba, 1982.
5. _____
XV Congreso Latinoamerica-
no de Química, San Juan,
Puerto Rico, 1982.
6. _____
Revista Cubana de Física,
IV, 1, 1984.
7. Sohnel, O. et al.
Collect. Czech. Chem.
Commun., 39, 9, 1974.
8. Drago, J. et al.; Z.Zuckerind
42, 4, 1967.
9. Strahs, G.
Adv. Carbohydrate Chem.
and Biochem., 25, 1970.
10. VanHook, A.
Principios de Tecnología
Azucarera, Cía. Ed. Conti-
nental, tomo II, España,
1969.
11. Smythe, B.M.
Austral. J. Chem., 20, 6,
1967.

Recibido: 14 de octubre de 1984.