

INVESTIGACIÓN

La cinética de cristalización de tripalmitina en trioleína una comparación de modelos

por José Alberto Gallegos-Infante^{1*} y Ramiro Rico-Martínez²

¹ Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, Departamento de Postgrado e Investigación en Alimentos (DIPA) Centro Universitario, Cerro de las Campanas, C.P. 76010, Querétaro, Qro., México. Tel.(42)15-68-67, Fax. (42)15-68-67.

E-mail: jinfinite@sunserver.uaq.mx

Dirección actual: Instituto Tecnológico de Durango. Blvd. Felipe Pescador 1830 Ote. Col. Nueva Vizcaya. C.P. 34000. Durango, Dgo., México.

² Instituto Tecnológico de Celaya. Departamento de Ingeniería Química. Blvd Tecnológico esq. Garcia-Cubas s/n, Celaya, Gto. México

RESUMEN

La cinética de cristalización de tripalmitina en trioleína una comparación de modelos.

El estudio cinético de la cristalización en procesos de purificación ha sido poco estudiado, debido a la carencia de un modelo que ajuste adecuadamente tales condiciones. En el sistema tripalmitina-trioleína a altas fracciones molares de tripalmitina y a temperaturas superiores a 40°C, solo cristaliza la tripalmitina. Se probaron dos modelos de cinética de cristalización, Avrami y D, siendo mejor el modelo D, en ajustar los datos experimentales bajo cualquier condición experimental utilizada. A fracción molar 1 de tripalmitina, los dos modelos no fueron diferentes indicando que a tal condición, la formación de núcleos era simultánea, y en las fracciones molares inferiores, la formación de núcleos era continua.

PALABRAS-CLAVE: Avrami – Cristalización – Difusión – Modelos - Separación de fase - Tripalmitina.

SUMMARY

The crystallization kinetics of tripalmitin in triolein a comparison between models.

The kinetic study of crystallization in purification process has not been well, because the models has not adjusted the experimental data. In the system, tripalmitin - triolein with higher molar fractions at upper 40 °C. Only crystallized tripalmitin. It uses two models, called Avrami and D. The model D adjusted very well the experimental data, the Avrami was not. At molar fraction 1, were not differences between two models, thus at this point, the nuclei formation was simultaneous, and in molar fractions lower than 1, the nuclei formation was continuous.

KEY-WORDS: Avrami – Crystallization – Diffusion – Models - Phase separation - Tripalmitin.

1. INTRODUCCION

La investigación experimental de la cinética de cristalización y la comparación de los datos con resultados teóricos de diversos modelos de cristalización ayuda a entender las leyes de nucleación y crecimiento de cristales (Shepilov y Baik, 1994). En el caso de la cristalización de sistemas modelo de triacilglicéridos, ha sido estudiada por diversos autores (Ng, 1989, Toro-Vazquez y Gallegos-Infante, 1996). Pero a pesar de esto, la cristalización y más específicamente, la nucleación permanece casi desconocida (Cussler, 1997).

El primer modelo cinético de cristalización, fue propuesto por Kolmogorov (1937), en donde derivaba una ecuación para la fracción de volumen no cristalizado. Tal modelo (K), parte de las siguientes suposiciones.

1. La cristalización es considerada como no limitada por el medio.
2. La nucleación de los cristales inicia a tiempo cero y ocurre en una región no cristalizada.
3. Todos los cristales en un medio dado tienen una forma geométrica similar y la misma orientación espacial.
4. En cualquier tiempo t , la velocidad de crecimiento del cristal en una dirección, será la misma para todos los cristales.

Posterior al modelo K se propusieron otros modelos, el de Avrami (1939) y el de Johnson y Mehl (1939). El modelo de Johnson y Mehl es un caso especial del modelo K. Siguiendo a Avrami, muchos autores han aplicado el método de Johnson-Mehl a modelos diferentes al de Kolmogorov, dando como resultado la siguiente expresión:

$$q(t) = \exp(-k t^n) \quad (1)$$

Conocida como la ecuación de Avrami, donde n es el exponente de Avrami, k es una constante asociada con la velocidad global de transición de fase, t el tiempo y $q(t)$ es la fracción sin cristalizar al tiempo t . Este modelo no es exacto cuando se presenta crecimiento de cristales bajo condiciones que no cumplen con las suposiciones hechas por Kolmogorov.

Un modelo construido bajo otros supuestos, es el modelo D. Este supone cristales esféricos, que crecen obedeciendo las leyes de difusión de la manera siguiente:

$$R(t', t) = \sqrt{g(t-t')} \quad (2)$$

Siendo t' , el tiempo de observación y t el tiempo de nucleación, g es una constante asociada a la geometría y R el radio del núcleo.

Aquí, la velocidad de crecimiento del cristal disminuye con un incremento en la edad del cristal.

Para el caso de velocidad constante de nucleación Shepilov (1992) redujo el modelo al modelo de Avrami, ($q(t) = -\exp(k*t^n)$), en donde k es igual a la siguiente expresión $(8\pi\alpha g^{3/2})/15$. Siendo α , la velocidad de nucleación y g una constante que depende de la geometría del sistema. Manteniendo a n como el índice de Avrami. Este modelo es muy útil para la descripción de cinéticas de separación de fase y de cristalización de sistemas no estequiométricos (Shepilov y Bochkariov, 1990), tales condiciones se presentan en sistemas muy saturados, donde existe la evidencia indirecta de cúmulos (dímeros, trímeros, etc.) que anteceden al proceso de nucleación.

De acuerdo con Na y col., (1994), cuando existe una alta saturación, la separación de fases ocurre rápidamente, por lo que el modelo D es una buena alternativa para estudiar este tipo de sistemas. En triacilglicéridos el modelo D, de nuestro conocimiento no ha sido evaluado previamente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó tripalmitina y trioleína 99% de pureza (Sigma Chemicals, St. Louis, MO. EUA). Se prepararon mezclas de tripalmitina y trioleína, bajo condiciones de alta concentración de tripalmitina en trioleína a las siguientes fracciones molares de tripalmitina (0.55, 0.7, 0.85, 1.0). Se utilizó además la trioleína pura, en el rango de temperaturas utilizado. A manera de control, cada muestra se colocaba en portamuestras de aluminio usados para calorimetría diferencial, bajo calentamiento (aprox. 80°C) por 30 min.

Cada portamuestras se colocó en un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 (Perkin-Elmer), a 80°C durante media hora. Posteriormente se enfriaban a 10°C/min hasta el punto de transición térmica. El termograma obtenido de cada portamuestra era anali-

zado y con la temperatura de cristalización obtenida, se procedía al análisis isotérmico. El cual era llevado a cabo a cuatro diferentes temperaturas, para obtener cuatro niveles de superenfriamiento. Se dejaban a cada condición de superenfriamiento (isotérmico) por 60 minutos y la muestra era retirada del calorímetro.

La cantidad de sólidos era determinada mediante el procedimiento dado por Kawamura (1979). En donde la velocidad global de cristalización, es definida como la cantidad de cristales presentes en el sistema por unidad de tiempo. Por lo que la fracción de cristales (C) a un tiempo determinado (t) puede aproximarse por la relación de la integración de la velocidad exotérmica $\int d\Delta H(t)/dt$ con el área total dada por ΔH , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = \left(\int_{t=0}^t d\Delta H(t) / dt * dt \right) / \Delta H$$

En donde $\Delta H(t)$ es la entalpía del sistema al tiempo t . ΔH es la entalpía total del sistema.

Los modelos de Avrami y D se probaron mediante análisis de regresión no-lineal de acuerdo con el procedimiento de Bates y Watts (1988) usando el paquete de computo STATISTICA™ v.4.3 (StatSoft, Tulsa, OK).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El proceso de transición de fase, obtención de sólidos, en un sistema binario con una alta supersaturación, es difícil de estudiar, a partir del hecho de que bajo tales condiciones, se tiene metaestabilidad, lo que influye sobre diversas propiedades como la viscosidad y la densidad (Izmailov y Myerson, 1997).

Una primera pregunta en tales sistemas involucra, el asegurarse que solo uno de los componentes esta cambiando de fase. En la figura 1 se observa como a medida que se incrementa la cantidad de tripalmitina, la temperatura de transición se incrementa de manera lineal, mostrando con esto que únicamente

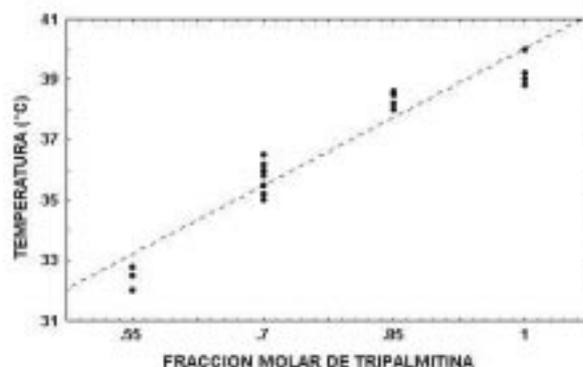


Figura 1
Efecto de la cantidad de tripalmitina sobre la temperatura de cristalización del sistema Tripalmitina - Trioleína.

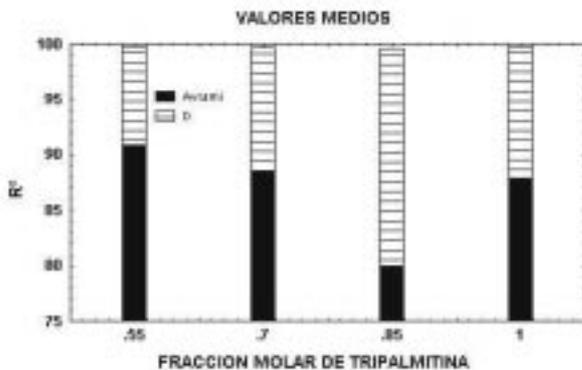


Figura 2
Comparación del modelo de Avrami y el modelo D en función de la cantidad de varianza explicada.

la tripalmitina se encuentra cristalizando en el sistema analizado ($r^2 = 0.96$, 26 puntos experimentales). Indicando además que solo una forma polimórfica se encontraba en el sistema, tal forma no fue determinada.

El análisis de regresión no-lineal de los datos cinéticos experimentales de producción de sólidos del sistema tripalmitina - trioleína, mostró que el modelo de Avrami no era el mejor en ajustar los datos experimentales, sino el modelo D. Para todas las condiciones experimentales empleadas aquí. La comparación de los modelos se realizó mediante valores de r^2 y análisis de residuales, tal y como se aprecia en la figura 2. De esta figura se puede decir que, las fracciones molares de tripalmitina, en ambos modelos mostraban el mismo comportamiento de ajuste, esto es a las menores concentraciones y a las más altas concentraciones, mostraba los mayores valores de varianza explicada, en tanto que en las zonas intermedias, se tenían menores grados de ajuste, pero aún en este caso, el modelo D, era exitoso en ajustar los datos experimentales. Conforme la concentración era mayor, el modelo de Avrami se acercaba al modelo D. La razón de tal comportamiento es que, el modelo

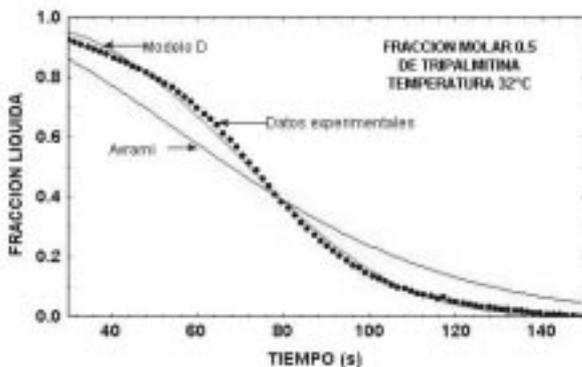


Figura 3
Comparación de modelos para una condición exitosa tanto para el modelo de Avrami y el modelo D.

de Avrami, a pesar de ser distinto del modelo K, supone que la nucleación es simultánea, lo cual es cierto únicamente en el fundente (fracción molar = 1) o en soluciones muy diluidas (Weinberg y Kapral, 1989).

Para ejemplificar lo anterior se presenta la figura 3, en la que se observa que aún para las condiciones en las que el modelo de Avrami resulto exitoso, el modelo D ajusta mejor a los datos experimentales, incluso en las zonas en las que el modelo de Avrami regularmente ha sido utilizado.

En la figura 4 se aprecia que el modelo D ajusta muy bien a los datos experimentales, en aquellos casos en los que el modelo de Avrami, se alejaba en gran medida del comportamiento de los datos experimentales. Aún en la zona en la que el modelo de Avrami, se acostumbra usar (0.75 - 0.25) (Avrami, 1940).

En los casos en los que el modelo de Avrami mostraba desviaciones de comportamiento de los datos experimentales, con bajo contenido de sólidos (etapas iniciales de la cristalización), predecía una cantidad menor de sólidos, en tanto que al final del proceso sobrestimaba la cantidad de sólidos presentes. La explicación a tal evento radica en que cuando se tienen altas condiciones de alta saturación, existe la presencia de cúmulos, que anticipan, la formación de núcleos, que aceleran el cambio de fase (Boheneck y col., 1997), cosa que el modelo de Avrami no toma en cuenta, suponiendo una formación simultánea de núcleos en el sistema, provocando una subestimación en la cantidad de sólidos. Además, al incrementarse la cantidad inicial de sitios donde un cristal puede desarrollarse, la cantidad final de sólidos debe ser mayor, lo que provocará una subestimación de la cantidad total de sólidos dada por el modelo de Avrami.

No se presentaron casos en los cuales el modelo D no ajustará bien los datos experimentales. Pero conforme el sistema se alejaba, de la temperatura de cristalización, disminuyendo la energía termodinámica conductora, el modelo D comenzaba a pre-

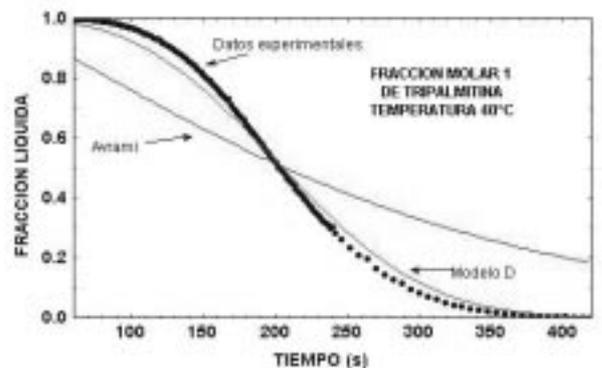


Figura 4
Comparación de modelos para una condición poco exitosa del modelo de Avrami y exitosa en el modelo D.

sentar problemas en el ajuste de datos experimentales, pero en estos casos el modelo D seguía siendo superior al modelo de Avrami. La concentración a la cual el modelo de Avrami ajustó mejor los datos fue de 1, pero aún en este punto, no fue superior al modelo D. Esto pareciera indicar que el proceso de cristalización a la concentración 1 es llevado a cabo mediante un proceso de nucleación simultánea de cristales, por lo que bajo tales condiciones no deben existir diferencias entre ambos modelos. En las concentraciones restantes, pareciera indicar que el crecimiento de cristales ocurre de acuerdo a leyes de difusión (base del modelo D).

Los casos en los cuales el modelo D no fue exitoso, puede deberse a que la forma de los cristales no sea esférica y su orientación fuese aleatoria o bien tener un incremento de la anisotropía de los cristales formados, debida fundamentalmente a la poca energía termodinámica conductora presente en el sistema, ya que bajo tal condición la cinética de formación de cristales no puede ser descrita bien por el modelo D (Shepilov y Baik, 1994).

Con los datos anteriores se aprecia que conforme se incrementa la fracción molar hay una tendencia a incrementar la velocidad de nucleación hasta un límite, que una vez sobrepasado provoca una disminución en la velocidad de nucleación, tal efecto es debido a efectos de difusión, ya que conforme se incrementa la concentración, la energía impulsora se incrementa, pero la facilidad de movimiento se ve disminuida, esto es que hay un par de eventos que se oponen entre sí en un sistema en cristalización, haciendo que a bajas concentraciones el principal de estos componentes sea la fuerza termodinámica conductora de la cristalización, en tanto que a altos niveles de concentración, los eventos de transporte (difusión) sean los que limitan el proceso de cristalización.

4. CONCLUSIONES

El modelo D fue más efectivo en ajustar los datos experimentales del sistema tripalmitina en trioleína con altos niveles de supersaturación que el modelo de Avrami, en todos los casos.

La tripalmitina pura, puede ser ajustada en su comportamiento de cristalización, tanto por el modelo de Avrami, como por el modelo D.

A las concentraciones de tripalmitina aquí evaluadas, la nucleación no fue simultánea, sino continua.

A bajos niveles de superenfriamiento aplicado, el modelo D al igual que el modelo de Avrami mostraban menor capacidad de ajustar adecuadamente los datos experimentales.

La difusión juega un papel muy importante en la cinética de nucleación, siendo determinado su comportamiento en gran parte por los fenómenos de transporte, cuando se tienen grandes concentraciones, sin embargo cuando se tiene un compuesto

puro, la difusión deja de ser el paso limitante en la cinética de nucleación.

La cinética de cristalización puede ser mejor evaluada mediante el modelo D, en el caso de la cristalización de la tripalmitina en presencia de bajas cantidades de trioleína.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento, a la Universidad Autónoma de Querétaro por facilitar el uso del DSC-7, así como al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México) por la beca otorgada a JAGI.

BIBLIOGRAFIA

- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I. General theory. *J. Chem. Phys.* **7**, 1103-1120.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* **8**, 212-224.
- Bates, D.M. y Watts, D.G. (1988). Nonlinear regression analysis and its applications. Wiley.
- Boheneck, M., Myerson, A.S. y Sun, W.M. (1997). Thermodynamics, cluster formation and crystal growth in highly supersaturated solutions of KDP, ADP and TGS. *J. Cryst. Growth.* **179**, 213-225.
- Cussler, E.L. (1997). Crystallization. Ch. 10. En *Diffusion*. Cambridge University Press.
- Izmailov, A.F. y Myerson, A.S. (1997). Momentum and mass transfer in supersaturated solutions of crystal growth from solutions. *J. Crystal Growth*, **174**, 362-368.
- Johnson, W. A. y Mehl, R.F. (1939). Kinetics of phase transitions in metals. *Trans. AIME.* **135**, 416-429.
- Kawamura, K. (1979). The DSC thermal analysis of crystallization behaviour in palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56**, 753-758.
- Kolmogorov, A.N. (1937). Teoriya verayatnostei i matematicheskaya statistika. Izv. Akad. Nauk. URSS. Ser. Matem. 3.
- Na, H.S., Arnold, S. y Myerson, A.S. (1994). Cluster formation in highly supersaturated solutions droplets. *J. Crystal Growth.* **139**, 104-112.
- Ng, W.L. (1989). Nucleation behaviour of tripalmitin from a triolein solution. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **66**, 1103-1106.
- Shepilov, M.P. y Bochkariov, V.B. (1990). Geometrical models of crystallization. *J. Non Cryst. Solid*, **125**, 161-167.
- Shepilov, M.P. (1992). Kinetics of crystallization using model D. An evaluation. *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 1-10.
- Shepilov, M.P. y Baik D.S. (1994). Computer simulation of crystallization kinetics for the model with simultaneous nucleation of randomly-orientated ellipsoidal crystals. *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 141-156.
- Toro-Vazquez, J.F. y Gallegos-Infante, A. (1996). Viscosity and its relationship to crystallization in a binary system of saturated triacylglycerides and sesame seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 1237-1246.
- Weinberg, M. y Kapral, R. (1989). Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems. *J. Chem. Phys.* **91**, 7146-7152.