

CRECIMIENTO DE CRISTALES DE SACAROSA BAJO LA ACCIÓN DE CAMPOS MAGNÉTICOS DÉBILES

MSc. Guillermo Ribeaux-Kindelán^I, ribeaux@cnea.uo.edu.cu, Dr. Fidel Gilart-Gonzálalez^{II}, Dr. Adolfo Fernández-García^{II}

¹Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado CNEA, Universidad de Oriente, ^{II}Centro de Biofísica Médica CBM, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Este trabajo tiene como objetivo verificar cambios en el proceso de crecimiento de cristales de sacarosa en presencia de campos magnéticos débiles y analizar el posible mecanismo de acción de campo magnético con el fluido. Para el desarrollo del trabajo se diseñó y ejecutó un experimento de crecimiento de cristales, a partir de gérmenes cristalinos (cristales de azúcar seleccionados) a escala de laboratorio con soluciones sobresaturadas de sacarosa al 15 % a 24 °C, sometidos a la acción de un campo magnético estático entre 2000 y 3500 G, valorando la velocidad de crecimiento lineal. El análisis del crecimiento cristalino lineal reportó que en presencia de campos magnéticos débiles, existe un aumento significativo del tamaño del cristal en el tiempo respecto a cristales no tratados. Finalmente se propone y discute desde el punto de vista físico un posible mecanismo de acción del campo magnético con el fluido.

Palabras clave: crecimiento de cristales, cristalización de la sacarosa, tratamiento magnético.

This paper aims to identify changes in the process of crystal growth of sucrose in the presence of weak magnetic fields. To develop the work was designed and conducted an experiment in growing crystals, from germs crystal (sugar crystals selected) at laboratory scale with supersaturated solutions of sucrose to 15 % at 24 °C, brought to a field static magnetic G between 2000 and 3500, assessing the rate of linear growth. The linear crystal growth analysis reported that in the presence of weak magnetic fields, there is a significant increase in crystal size over time compared to untreated glass. Finally it is proposed and discussed from the physical point of view a possible mechanism of action of the magnetic field with the fluid.

Key words: crystal growth, crystallization of sucrose, magnetic treatment.

Introducción

ecnología uímica

De todos los aspectos es el de las impurezas presentes en las mieles y su influencia negativa en el crecimiento de los cristales de sacarosa los más estudiados y debatidos en el ámbito científico investigativo. Para mejorar la eficiencia en el proceso de crecimiento de los cristales de sacarosa en las templas comerciales se han empleado diversos métodos, los cuales realmente no han sido suficientemente efectivos.

El estudio del fenómeno de la nucleación y crecimiento de cristales tiene especial interés e importancia, pues permite comprender mejor el efecto de las condiciones de cristalización sobre la morfología cristalina de los materiales. Es en este tema que los estudios sobre la influencia del campo magnético en las soluciones de sacarosa juega un novedoso papel, son pocos los trabajos realizados en esta área de investigación. Este trabajo se encamina a demostrar de forma experimental que un campo magnético estático debidamente aplicado, influye positivamente en el crecimiento de los cristales de sacarosa.

El caso que se investiga centrará la atención en el análisis de la influencia de un campo magnético estático de magnitudes conocidas en el crecimiento de cristales de sacarosa en condiciones de laboratorio, cuyo comportamiento describe diferencias cuando se aplica un campo magnético y en ausencia de este.

El entendimiento de los efectos del campo magnético sobre los sistemas acuosos es muy complejo y los conocimientos acerca de estos en la cinética de la cristalización de soluciones de azúcar son poco conocidos.

Fundamentación teórica

La cristalización a partir de soluciones a pesar de ser una operación conocida desde hace mu-

chos siglos, comenzó a ser efectivamente estudiada científicamente a partir de la segunda mitad del siglo pasado. Dentro de la ciencia de la ingeniería química, la cristalización era vista hasta hace pocos años como una operación unitaria de separación física. Recientemente, la cristalización y la precipitación pasaron a ser entendidas como un sistema de fenómenos que ocurren simultáneamente, pudiendo el mismo ser considerado como un reactor físico, para el caso de la cristalización en solución y sistemas con adición de no-solventes y como un reactor químico, para la precipitación química. La operación de cristalización comprende dos procesos distintos: la formación de gérmenes, centros o núcleos de cristalización, bien en una disolución transparente o con sólidos suspendidos y, en segundo lugar, la precipitación del soluto sobre los núcleos ya formados; este último proceso suele denominarse "crecimiento de los cristales".

La combinación de estos dos procesos determina el tamaño medio del producto, como también la distribución de tamaños de los cristales.Los métodos de medición de la velocidad de crecimiento de los cristales se pueden dividir en dos grupos: métodos directos, en este grupo se incluyen los métodos experimentales que utilizan el microscopio, y los indirectos, que son basados en otros datos experimentales, por ejemplo, distribución de tamaños de los cristales. En el proceso de fabricación de la sacarosa es de vital importancia el control de la velocidad de crecimiento de los cristales, pues de ello depende su calidad y uniformidad en la distribución del tamaño, así como el rendimiento de la industria /6/.

Materiales y métodos

El experimento se realizó en el Laboratorio de Física-Química del Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado (CNEA) en Santiago de Cuba. Se realizaron mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en el laboratorio de microscopía electrónica del Instituto Superior para la Prevención y Seguridad del Trabajo (ISPESL) de Roma, Italia.

La instalación experimental se muestra en la figura 1. Para la realización del experimento, primeramente se trituró azúcar refino con un 99,9 % de pureza en un mortero manual. Del polvo obtenido se pesó en una la balanza analítica NAGEMA la masa necesaria para preparar una solución con una supersaturación S = 1,3 a 25 $^{\circ}$ C (73,25 g de sacarosa y 26,75 g de agua bidestilada). Luego la mezcla se colocó sobre una plancha calentadora NUOVA II Bioblock 92621, con ayuda de la cual se le aumentó la temperatura hasta 90 °C, manteniéndola en este estado por espacio de una hora. Durante este proceso la muestra fue agitada constantemente con el objetivo de facilitar la disolución total de sus cristales. Luego la solución se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar los 25 °C (temperatura ambiente del laboratorio) y luego vertida en el interior de una placa Petri.





Fig. 1 Instalación experimental utilizada para estudiar la influencia de un campo magnéticoestático de moderada intensidad sobre la velocidad de crecimiento de un cristal de azúcar refino, inmerso en una solución de sacarosa.

Después de pasar el azúcar refino sucesivamente por los tamices de 860 y 800 μ m, de la fracción obtenida (diámetro medio de 830 μ m) se seleccionaron cuidadosamente 69 cristales de azúcar refino, con dimensiones y formas similares, siendo su tamaño inicial medio L1 de 0,831 04 mm con una desviación estándar de ± 0,011 28 mm. Para el estudio de su crecimiento, estos cristales se colocaron en grupos de hasta cuatro en posiciones fijas en la porción central del fondo de la placa Petri (región de trabajo) inmersos en la solución de sacarosa. Como fuente de campo magnético se usaron tres grupos de hasta seis placas de imanes permanentes de NdFeB cada uno, conectadas en serie por debajo de la placa Petri, como se muestra en la figura 1. La inducción magnética del campo generado en la porción central del fondo de la placa Petri, donde se encuentran los cristales de azúcar, depende del número de placas usadas y se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Inducción magnética producida por los grupos de placas de imanes en la región de trabajo de la placa Petri

Número de placas de imanes	Inducción magnética $B(T)$
3	0,241 ± 0,007
4	0,272 ± 0,007
6	0,344 ± 0,009

Se realizaron dos grupos de experimentos similares bajo las mismas condiciones. En el primero de ellos (experimento No. 1) se estudió el crecimiento de ocho cristales sin tratamiento magnético y 26 con tratamiento (ocho a 0,241 T, nueve a 0,272 T y nueve a 0,344 T). En el segundo (experimento No. 2) los cristales sin tratamiento magnético fueron también ocho y los cristales con tratamiento fueron 27 (ocho a 0,241 T, diez a 0,272 T y nueve a 0,344 T). Los cristales se sacaron a las 72, 161 y 183 h para medir su tamaño L1 mediante microscopía óptica y luego restituidos a la solución. El microscopio óptico usado fue un NOVEL SP10/0,25-160/0,17 con cámara digital SONY de 6 MPx. Las dimensiones L1 de los cristales se determinaron mediante el análisis de imagen usando el software profesional IMAGE J.

Para estudiar la influencia del campo magnético sobre la morfología de la superficie de los cristales mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, se realizó una instalación experimental similar la descrita anteriormente y se usaron muestras también similares en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Superior para la Prevención y Seguridad del Trabajo (ISPESL) de Roma, Italia. El microscopio electrónico usado fue un LEO 440 de la Electron Microscopy Ltd. de Cambridge, Reino Unido. En este caso el número de cristales analizados fue igual a 25. Las mediciones se realizaron a las 200 h después de haber iniciado el experimento. Previamente a las mediciones, los cristales se lavaron cuidadosamente y protegidos con glicerina.

Análisis y discusión de los resultados

Las tablas 2 y 3 y la figura 2 muestran los resultados de las determinaciones de la velocidad media de crecimiento G de los cristales en los dos experimentos realizados. Como se puede observar, en ambos casos la velocidad media de crecimiento de los cristales del sistema solución-cristal tratado magnéticamente, resultó ser mayor que la de los cristales del sistema solución-cristal no tratado. Se puede observar también que este parámetro aumentó significativamente con la intensidad del campo magnético aplicado.

Condiciones	Número	Tamaño	Tamaño	Tiempo	Velocidad media
experimentales	de	inicial medio	final medio	(h)	de crecimiento
	cristales	(mm)	(mm)		G(mm/h)
STM	8		3,88		0,0189±0,0005
0,241 T	8	0.83	3,96	161	0,0194±0,0002
0,272 T	9	0,00	4,14	101	0,020 5 ± 0,000 3
0,344 T	9		4,23		0,021 1 ± 0,000 5

Tabla 2 Velocidad media de crecimiento de los cristales en el experimento No. 1

Tabla 3
Velocidad media de crecimiento de los cristales
en el experimento No. 2

Condiciones	Número	Tamaño	Tamaño	Tiempo	Velocidad media
experimentales	de	inicial medio	final medio	(h)	de crecimiento
	cristales	(mm)	(mm)		G(mm/h)
STM	8		4,07		0,0177±0,0004
0,241 T	8	0.83	4,15	183	0,018 1 ± 0,000 3
0,272 T	10	0,00	4,32	105	0,0191±0,0004
0,344 T	9		4,52		0,020 1 ± 0,000 5

El desplazamiento vertical de una curva con relación a la otra en la figura 2 se debe a que las

velocidades medias de crecimiento fueron determinadas para diferentes intervalos de tiempo.



Fig. 2 Velocidad media de crecimiento de los cristales de sacarosa de los sistemas solucióncristal tratados con diferentes intensidades del campo magnético cuando ambos, la solución y el cristal, son expuestos al campo.



Fig. 3 Crecimiento de los cristales de sacarosa de los sistemas solución-cristal sin tratamiento magnético (STM) y con tratamiento magnético (CTM) a 0,344 T.

En la figura 3 se muestran las curvas de crecimiento de los cristales de sacarosa de los sistemas solución-cristal sin tratamiento magnético y con tratamiento magnético a 0,344 T. La tabla 4

resume los datos correspondientes. Como se puede apreciar, solo después de unas 70 h de haber iniciado los experimentos, la diferencia en la velocidad de crecimiento de los cristales se torna significativa.

Tabla 4
Crecimiento de los cristales de sacarosa
STM y CTM a 0,344 T

Tiempo (h)	Longitud media (mm)		
1 2011/00 (11)	STM	CTM a 0,344 T	
0	0,83	0,83	
72	2,46	2,51	
161	3,88	4,23	
183	4,07	4,52	

Las figuras 4 y 5 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de cristales de azúcar crecidos, sin y con la aplicación de un campo magnético externo respectivamente. Se puede observar que los bordes de los cristales crecidos con aplicación del campo magnético resultaron ser más regulares, definiéndose mejor la estructura poligonal de éstos.



Fig. 4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de cristales crecidos sin la aplicación de un campo magnético externo.



Fig. 5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de cristales crecidos con la aplicación de un campo magnético externo.

Como es conocido, en un fluido conductor siempre se producen pequeñas perturbaciones por causas ajenas a su movimiento (por ejemplo, el efecto magnetomecánico en las partes en rotación de un fluido conductor, las fluctuaciones térmicas), las cuales son acompañadas por muy débiles campos eléctricos y magnéticos /1/.

Esto nos conduce a pensar que el mecanismo de acción del campo magnético pudiera tener como base la amplificación de las fluctuaciones magnéticas que se producen dentro de la solución de sacarosa, como consecuencia del intercambio de energía con el campo magnético externo a través del momento angular de los rotores moleculares de agua, tal como lo predice el modelo mecano-cuántico de Cefalas y col. (2008) /2/. Los altos campos magnéticos (~ 10 T) generados localmente durante tales amplificaciones estarían asociados a campos eléctricos locales muy intensos (~ 10^5 V/m).

Danielewicz-Ferchmin y Ferchmin (2004) reportaron que los campos eléctricos con intensidades de ese orden disminuyen la constante dieléctrica del agua, debido a que destruyen parcial o completamente la red de enlaces de hidrógeno /3/. Vegiri (2004) ha reportado que los campos eléctricos de esa intensidad afectan los puentes de hidrógeno de una manera anisótropa, fortaleciendo los enlaces de hidrógeno paralelos a y debilitando los ortogonales /4/. Mediciones de la RMN del O¹⁷ han mostrado que los campos eléctricos de tales intensidades reducen significativamente el tamaño de los clusters de agua y aumentan las velocidades de reacción, la hidratación y la solubilidad/5/.

La sacarosa en solución es una molécula que está ampliamente hidratada y asociada /6/. La deshidratación y disociación de estos solutos complejos deben presentar un obstáculo considerable en la transición al estado sólido, cuya resistencia debe disminuir considerablemente con el incremento de la temperatura, ya que ambos procesos son altamente endotérmicos. Mientras tales cantidades térmicas realmente no tienen significado cinético exacto como tal, ellas representan los parámetros límites de activación que son la medida real de la velocidad y por tanto la facilidad con la cual la reacción ocurre /6/.

La destrucción parcial de la red de enlaces de hidrógeno del agua de hidratación puede tener un efecto, en algunos aspectos, similar al del aumento de la temperatura sobre la deshidratación y disociación de las moléculas de sacarosa, lo que explicaría los efectos del campo magnético estático de moderada intensidad sobre el proceso de cristalización. Téngase en cuenta que las fluctuaciones magnéticas se producen en la escala de tiempo de los picosegundos y menos (tiempo de colisión en los líquidos) y que la nanocristalizaciónes un efecto de transición de fase cuántico que debe ocurrir en un período de tiempo muy corto (al menos menor que un picosegundo), el cual es suficientemente largo como para que una fluctuación magnética se produzca y sea eventualmente amplificada para conducir el proceso de nanocristalización a cierto estado termodinámico. Así, cuando la intensidad del campo magnético estático externo está en resonancia con los estados rotacionales de un rotor molecular, un modo magnético fluctuante a esta frecuencia puede ser amplificado a altos valores. A manera de ejemplo, para la molécula de agua la transición $5_{-1} \rightarrow 6_{-5}$ involucra niveles con frecuencias rotacionales de 2,2 x 10^{11} Hz para j = 5, 6 y entonces la intensidaddel campo magnético resonante es de B ~ 0.4 T.

Los cristales en crecimiento, al igual que lo hace el aumento de la temperatura, el campo magnético fluctuante, al destruir los enlaces por puentes de hidrógeno del agua de hidratación de las moléculas y agregados de sacarosa, facilita la incorporación deestos al sólido durante la interacción con este.

Cuando el cristal que se encuentra en crecimiento es sometido a la acción del campo magnético, se pudiera esperar que el estado de equilibrio inestable de las moléculas de sacarosa que se incorporan a la superficie del cristal, con relación a la cantidad de enlaces por puente de hidrógeno que pueden tener a la temperatura dada, establecido por las fluctuaciones del campo magnético, se conserve por un tiempo. Este hecho pudiera explicar la mayor regularidad observada en los bordes de los cristales crecidos con tratamiento magnético con relación a la de los cristales crecidos sin tratamiento, revelada por las imágenes de las figuras 4 y 5 y reportada también en /7/.

Conclusiones

Se demuestra que el crecimiento de los crista-les sin campo magnético externo es lineal con una dependencia cuadrática, mostrando la saturación del crecimiento en soluciones sobresaturada al 15 % a 24 °C en un intervalo de tiempo de 212 h.

Existe una dependencia directa entre el valor del campo magnético estático de 2000-3500G y la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa en soluciones sobresaturadas al 15 % a 24 °C.

Con ayuda de la Microscopía Electrónica de barrido, fue posible demostrar que el campo magnético ejerce una fuerza ordenadora durante el crecimiento de los cristales haciendo que estos sean de bordes mas perfectos y su definición poligonal mas definida.

Basado en el modelo mecano cuántico de Cefalas (2008) /2/ y los reportes de Daniel ewicz-Ferchmin y Verigi (2004) /3, 4/, fue posible proponer y explicar un posible mecanismo de acción del campo magnético con el fluido.

Bibliografía

- L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ, *Electrodynamics* of Continuous Media. v. 8, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- 2 CEFALAS, A.C., KOBE, S., DRAZIC, G., SARANTOPOULOU, E., KOLLIA, Z., STRAZISAR,

J., MEDEN, A. Nanocrystallization of $CaCO_3$ at solid/liquid interfaces in magnetic field: A quantum approach. Applied Surface Science, , 2008. Págs. 254, 6715-6724.

- 3 DANIELEWICZ-FERCHMIN, I. And FERCHMIN, A. R. Water at ions, biomolecules and charged surfaces, Phys.Chem. Liquids 42. 2004. Págs. 1-36
- 4 VEGIRI A. Reorientational relaxation and rotationaltranslational coupling in water clusters in a d.c. external electric field, J. Mol. Liq. 2004. Págs. 110, 155–168.
- 5 H. HAYASHI, MICROWATER, *The natural solution*, WaterInstitute, Tokyo, 1996.
- 6 SANTANA MACHADO R., DÍAS RAMÍREZ C. y FRAGOSO CONCEPCIÓN F. Cinética de la cristalización de la sacarosa en soluciones acuosas, Monografía. ISPJAE. Ciudad de La Habana. Sept. 2001.
- 7 BARTA C. et al. Effect of static magnetic fields and alternating electromagnetic fields on crystallization from aqueoussolution. Rost Krist. Vol. XII, 1977. Págs. 333 - 335.