



Universidad
Zaragoza

1542

Universidad de Zaragoza

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Caracterización de la cristalización del xilitol para su uso como material de cambio de fase mediante técnicas reológicas

Trabajo Fin de Grado

Grado de Ingeniería de Tecnologías Industriales

Autora: **Marta Martí Sánchez**

Director: **Miguel Navarro García**

Codirectora: **Mónica Delgado Gracia**

Julio 2024

Resumen

El trabajo realizado pone su foco en el estudio de la cristalización del xilitol mediante técnicas reológicas con el objetivo de evaluar su viabilidad como material de cambio de fase para el almacenamiento de energía térmica a corto plazo desde una perspectiva cinética. Para ello, se propone caracterizar el modelo de nucleación secundaria basándose en los resultados experimentales bajo unas condiciones de ensayo determinadas y verificar su validez a través de la comparación con otros modelos. Este proyecto se centra en el cambio de fase de solidificación y concretamente en la cristalización. Los agentes impulsores de la nucleación empleados son la siembra y la velocidad de cizalla.

En primer lugar, se ha llevado a cabo una revisión del estado del arte que concierne al material estudiado, el xilitol, así como al almacenamiento de energía con materiales de cambio de fase, a la cristalización y a los equipos y técnicas utilizados.

La toma de datos necesaria para caracterizar el modelo se ha realizado mediante un reómetro de esfuerzo controlado. Dicho reómetro mide la viscosidad que refleja la evolución del proceso de cristalización, ya que se incrementa a medida que va teniendo lugar el cambio de fase en la muestra.

La información extraída del análisis experimental ha sido limpiada y procesada gracias a algoritmos de análisis de datos que modelizarán el proceso de cristalización de dos maneras distintas. La primera, a través del modelo clásico de nucleación que tal y como su nombre indica, se apoya en el ratio de nucleación, un parámetro muy representativo de la cinética de la cristalización. Para ello, se creará y se estudiará en primer lugar un modelo del ratio de nucleación dependiente de la temperatura de ensayo, calculado a partir de los tiempos de inducción calculados de cada ensayo. El segundo modelo será el probabilístico y a diferencia del anterior, se apoyará en la estocasticidad de la cristalización que aunque a priori no depende de la temperatura, sí veremos su gran influencia en los resultados, por lo que se analizarán las diferentes temperaturas separadamente.

Por otro lado se han analizado los parámetros de influencia en la cinética del proceso de cristalización entre los que se encuentran la cizalla, el subenfriamiento, el tamaño de muestra y el tamaño de semilla de siembra.

Índice general

Índice general	II
Índice de figuras	IV
Índice de tablas	V
1 Introducción	1
1.1 Objetivo y marco del proyecto	2
2 Estado de la literatura	3
2.1 Almacenamiento de energía térmica en PCM	3
2.2 Clasificación de los materiales de cambio de fase	4
2.3 Xilitol	5
2.4 Cristalización	7
2.5 Antecedentes	8
3 Material	9
3.1 Xilitol	9
4 Metodología	10
4.1 Equipos e instrumentos empleados	10
4.1.1 Reómetro de esfuerzo controlado	10
4.1.2 Software TRIOS	11
4.1.3 Otros	12
4.2 Procedimiento experimental	12
4.2.1 Estructura de los experimentos realizados	12
4.2.2 Preparación de la instrumentación	13
4.2.3 Ejecución del experimento	13
4.2.4 Procedimiento de finalización	13
4.3 Base teórica de la cristalización	13
4.3.1 Tiempo de inducción	13
4.3.2 Tasa de nucleación	14
4.3.3 Probabilidad acumulada del tiempo de inducción	16
4.4 Análisis de datos	16
4.4.1 Extracción datos	16
4.4.2 Tasa de nucleación en función del tiempo de inducción	17
4.4.3 Parametrización del modelo de nucleación secundaria en función de la temperatura	17
4.4.4 Tasa de nucleación secundaria en función de la temperatura	18

4.4.5 Comparación de modelos de nucleación secundaria	18
4.4.6 Modelo probabilístico	18
5 Resultados	19
5.1 Resultados del modelo clásico de nucleación	19
5.1.1 Análisis del efecto del gap y del tamaño de la semilla de siembra	19
5.1.2 Análisis del efecto de la velocidad de cizalla	21
5.2 Resultados del modelo probabilístico de nucleación	23
6 Conclusiones	25
Bibliografía	27
Anexos	29

Índice de figuras

2.1	Comparación entre la capacidad de almacenamiento de energía térmica de dos PCM por calor latente y agua por calor sensible.	3
2.2	Relación entre la entalpía y la temperatura de fusión de las familias de PCMs disponibles [9]	5
2.3	Estructura química del xilitol [12]	5
2.4	Morfologías de crecimiento de grano al cristalizar. De izquierda a derecha, dendrítica, esferulítica y ramificada. [7]	7
4.1	Reómetro y sus componentes [22]	10
4.2	Geometría de platos paralelos y plato Peltier (plataforma)[18]	11
4.3	Gráfica del ajuste de la viscosidad y la función derivativa respecto al tiempo de inducción indicado	14
4.4	Subconjuntos de datos y sus criterios de agrupación	17
5.1	Tiempos de inducción en función de la temperatura de ensayo, agrupados según el gap y el tamaño de la semilla de siembra	19
5.2	Tasa de nucleación en función de la temperatura de ensayo, agrupando los datos según su gap y tamaño de la semilla de siembra	20
5.3	Tiempos de inducción en función de la temperatura	21
5.4	Tasa de nucleación en función de la velocidad de cizalla	22
5.5	Gráfica de la probabilidad acumulada respecto al tiempo de inducción	23

Índice de tablas

2.1	Propiedades del xilitol [18][14]	6
2.2	Propiedades de los polialcoholes [13]	6
3.1	Otras propiedades del xilitol [18][14]	9
4.1	Organización de la toma de datos	12

Introducción

A lo largo de los últimos años, la comunidad científica ha evidenciado el impacto que está suponiendo la actividad humana sobre la estabilidad de los ecosistemas. Ante la necesidad de renovar nuestras estructuras y sistemas, hemos comenzado a explorar activamente alternativas más sostenibles. En esta transición energética que se menciona, en la que se potencia la utilización de las energías renovables frente a los combustibles fósiles, el almacenamiento de energía térmica resulta crucial a la hora de optimizar la gestión energética. En este cambio de enfoque, soluciones innovadoras y eficientes en el ámbito del aprovechamiento energético han despertado gran interés en la comunidad investigadora. Especialmente afectado se ha visto el ámbito del almacenamiento de energía térmica por calor latente destacando especialmente los materiales de cambio de fase (PCM).

El almacenamiento de energía térmica puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos y técnicas. Por un lado, se encuentra la vía termoquímica, donde se desencadenan reacciones reversibles, dando lugar a procesos endotérmicos o exotérmicos en función del sentido de la reacción. Por otro lado, existen técnicas de almacenamiento que no involucran cambios en la composición del material, sino que se apoyan en la variación de la temperatura, ya sea mediante calor sensible (sin cambios en su estado) o mediante calor latente (con cambios en su estado). [1] [8]

A continuación se detallan algunas de las aplicaciones de uso de estos materiales de cambio de fase [2]:

- **Almacenamiento de calor en sistemas de energía solar concentrada:** La intermitencia de los recursos naturales hace que la generación de energía renovable no siempre coincida con las exigencias de la demanda, lo que puede dificultar la garantía de un suministro energético estable.
- **Gestión térmica pasiva en baterías:** Es crucial que su tasa de disipación de calor sea lo suficientemente rápida para garantizar que nunca alcance temperaturas que supongan un riesgo.
- **Almacenamiento térmico en edificios:** Se incorporan en materiales de construcción para reducir la demanda de energía por sus propiedades aislantes.
- **Microelectrónica**
- **Textiles termorreguladores**

El enfoque de este proyecto pone su foco concretamente en el xilitol, un material perteneciente a la categoría de los polialcoholes, un grupo muy interesante entre los PCM debido a propiedades como la alta densidad energética, la no toxicidad y la asequibilidad, entre otras. El xilitol tiene una amplia variedad de aplicaciones destacando su uso en edulcorantes alimenticios, así como en productos cosméticos y de cuidado bucal, entre otros. No obstante, su accesibilidad ha propiciado que se considere como un posible material de cambio de fase muy interesante. [3]

1.1. Objetivo y marco del proyecto

Este TFG forma parte del trabajo desarrollado en la línea de investigación llevada a cabo por el grupo de Ingeniería Térmica y Sistemas Energéticos (grupo GITSE) del Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón. Concretamente se enmarca en dos de sus proyectos: el proyecto STES4D (con referencia TED2021-131061B-C31) y el proyecto TRIGENSOL (con referencia PID 2020-15500RB-I006), ambos financiados por la Agencia Estatal de Investigación. El proyecto STES4D, 'Almacenamiento inteligente de energía térmica para descarbonizar el sector energético', tiene como objetivo caracterizar los medios de almacenamiento de manera reproducible y asegurar su funcionamiento y durabilidad, así como diseñar y caracterizar los sistemas de almacenamiento para establecer sus condiciones óptimas de operación. Por otro lado, el proyecto TRIGENSOL, 'Síntesis y optimización de sistemas de trigeneración neutros en carbono basados en energía solar térmica y biomasa con apoyo de almacenamiento térmico', investiga cómo aprovechar la energía solar para producir la energía de consumo requerida, optimizando en base a costes económicos y ambientales.

El propósito específico de este estudio es evaluar la cristalización del xilitol mediante las técnicas de cizalla y siembra para su uso como sistema de almacenamiento de energía térmica (TES) de corto plazo. La visión final del proyecto es la implementación de un sistema de almacenamiento de energía térmica por medio de un tanque comercial con agitación y con un serpentín en su interior, aprovechando los bajos costos tanto del xilitol como de la producción del tanque. En la actualidad, el proyecto se encuentra en una etapa inicial, centrada en el análisis a escala de laboratorio. Para este propósito, se empleará un reómetro de esfuerzo controlado para el estudio en muestras del orden de los gramos.

Estado de la literatura

2.1. Almacenamiento de energía térmica en PCM

El almacenamiento de energía térmica mediante calor latente, a diferencia del que ocurre mediante calor sensible, utiliza la entalpía de cambio de fase de los materiales para poder almacenar o descargar la energía.

Un cambio de fase ocurre cuando una sustancia experimenta un intercambio de energía térmica suficiente con su entorno, conforme a los principios de la termodinámica. Los cambios de fusión (sólido-líquido), vaporización (líquido-gas), sublimación (sólido-gas) y algunos sólido-sólido en los que cambia la estructura cristalina, son los que conforman los procesos de absorción de calor. Por consiguiente, son los demás (solidificación, condensación y sublimación inversa) los que implican cesión de calor. El presente estudio se centrará en cambios sólido-líquido por las ventajas que presentan. La razón de esta decisión es que la considerable variación de entalpías bajo un asumible cambio de volumen es muy ventajosa de cara a su aplicación [8].

La Figura 2.1 expone una comparación de la densidad de energía acumulada por calor sensible en el caso del agua, frente a un caso por calor latente en ese mismo rango de temperaturas. Para un rango estrecho de temperaturas el PCM es capaz de almacenar una mayor cantidad de energía térmica que el agua.

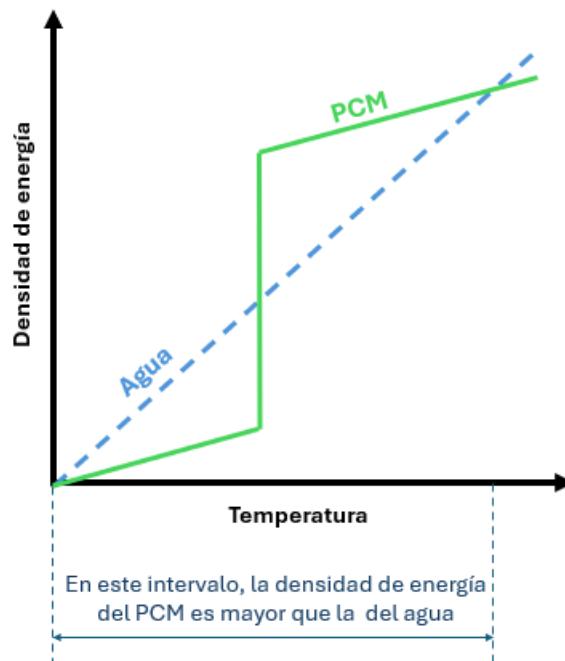


Figura 2.1: Comparación entre la capacidad de almacenamiento de energía térmica de dos PCM por calor latente y agua por calor sensible.

La cantidad de energía térmica que una sustancia puede acumular en un proceso de calor latente, se puede cuantificar haciendo uso de la fórmula 2.1, donde Q_{lat} es el calor latente almacenado, m y Δh_{cf} son la masa y la entalpía de cambio de fase del material, respectivamente.

$$Q_{lat} = m \cdot \Delta h_{cf} \quad (2.1)$$

Sin embargo, la operación que define la cantidad de energía calorífica análoga en calor sensible y en la que queda reflejada la diferencia explicada en este apartado, es la mostrada en la ecuación 2.2, donde Q_{sen} es el calor sensible almacenado, m y c_p son la masa y el calor específico del material, y ΔT es la diferencia de temperaturas entre el inicio y el final del almacenamiento.

$$Q_{sen} = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2.2)$$

Es necesario destacar que la capacidad del calor latente para inducir cambios de estado en la materia sin ocasionar grandes variaciones de temperatura, radica en que la energía absorbida o liberada se emplea en facilitar la transición de fases en lugar de elevar la temperatura.

Los materiales de cambio de fase son los que tienen un gran cambio de entalpía para un rango de temperaturas relativamente pequeño. Por eso, la energía que pueden almacenar a esa determinada temperatura es mucho mayor que la que podría almacenar un material diferente por calor sensible, se puede observar en la Figura 2.1.

2.2. Clasificación de los materiales de cambio de fase

Los materiales de cambio de fase se clasifican según su naturaleza en tres familias: los orgánicos, los inorgánicos y las mezclas de ambos [8]. Las sales inorgánicas, a su vez, están compuestas por los cloruros, los fluoruros, los carbonatos, los nitratos, así como por el conjunto de las sales hidratadas. Mientras que los compuestos orgánicos abarcan el conjunto de los alcoholes, hidróxidos, ácidos grasos, parafinas y glicoles, entre otros.

La elección del material óptimo a utilizar para cubrir las prestaciones de cada uso específico, depende de una variedad de propiedades entre las que se encuentran las físicas, térmicas, químicas, cinéticas y económicas [9]. Dichas propiedades definirán la viabilidad del material en función de su aplicación. Destacan entre ellas, con una enorme relevancia, la temperatura y la entalpía de fusión.

Tal y como se detalla en [10], las sales inorgánicas se caracterizan por poseer mejores propiedades de transferencia de calor, mayor densidad energética y menor inflamabilidad que los compuestos orgánicos. Sin embargo, su inestabilidad química, su dificultad para cristalizar y su corrosión convierten a los orgánicos, entre los que se encuentra el xilitol, en candidatos relevantes.

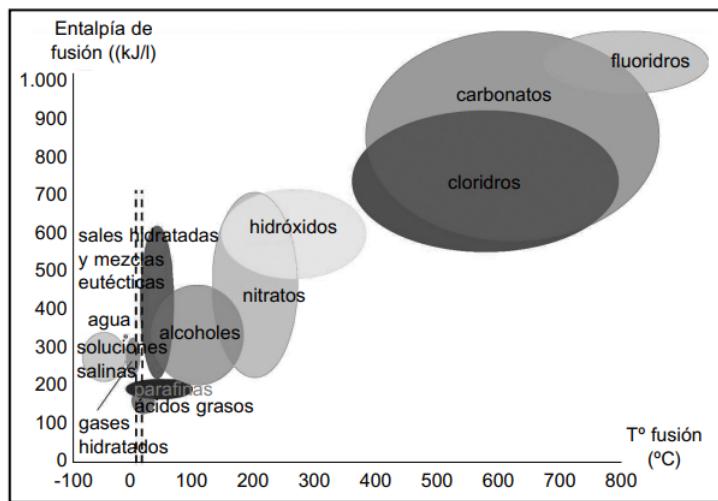


Figura 2.2: Relación entre la entalpía y la temperatura de fusión de las familias de PCMs disponibles [9]

Los polialcoholes, el grupo central en el contexto del proyecto, se derivan de los monosacáridos $(\text{CH}_2\text{O})_n$ mediante la sustitución de un grupo aldehído por un grupo hidroxilo, lo que resulta en un aumento de 2 átomos de hidrógeno en la molécula. Se encuentran en pequeñas cantidades en la fruta y otros alimentos. Además de su origen natural, exhiben propiedades ventajosas como su carácter no corrosivo, no inflamable, no tóxico y su asequibilidad. [11] A esto se suma la alta densidad de almacenamiento de energía que se evidencia la Figura 2.2, y que supera con creces la de las parafinas, comúnmente utilizadas como PCM. Sin embargo, el rango de temperaturas que abarcan (90 - 200 °C) [13], reduce considerablemente su utilidad para usos de edificación o usos domésticos. Como consecuencia, se han desarrollado mezclas eutécticas que permiten utilizarlos a temperaturas más bajas manteniendo relativamente los niveles de densidad de energía.

2.3. Xilitol

El xilitol es un polialcohol constituido por cinco carbonos con sus respectivos grupos hidroxidos. Su fórmula molecular es $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ y su nombre en nomenclatura IUPAC es '1,2,3,4,5-pentahidroxipentano'. [14]

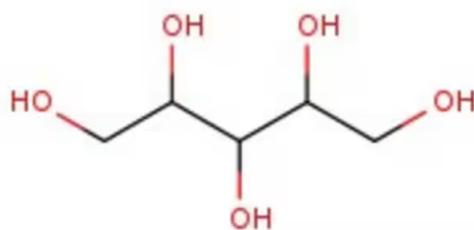


Figura 2.3: Estructura química del xilitol [12]

Algunas de sus principales características son las recogidas en la tabla 2.1.

Peso molecular [g/mol]	152.15
Solubilidad en agua [mg/ml]	50
Aumento volumen cambio fase [%]	10
Viscosidad a 90°C [Pa · s]	0.63
Temperatura de fusión [°C]	94.95
Entalpía de fusión [J/g]	267

Tabla 2.1: Propiedades del xilitol [18][14]

El xilitol se destaca como el polialcohol con la temperatura de fusión más baja de forma natural, lo que lo convierte en una opción interesante para diversas aplicaciones. Su entalpía de fusión es considerablemente alta (267 kJ/kg). No obstante, como se ha mencionado previamente, en ciertos casos, se requieren combinaciones eutécticas para obtener las propiedades de temperatura deseadas, manteniendo una capacidad calorífica similar a la del xilitol como refleja la tabla 2.2. Por su parte, el manitol queda reservado a aplicaciones a temperaturas más altas.

	Temperatura fusión [°C]	Entalpía de fusión [J/g]
Xilitol	94.95	267
Eritritol	118.05	340
Manitol	166.85	316
Xilitol-Eritritol	81.85	270

Tabla 2.2: Propiedades de los polialcoholes [13]

El eritritol, reconocido por su alta capacidad calorífica, es el más ampliamente utilizado en diversas industrias porque cristaliza de forma espontánea, si bien su temperatura de fusión es más elevada. Sin embargo, el xilitol, al igual que otros polialcoholes, se ve afectado por su baja velocidad de cristalización y por el fenómeno del subenfriamiento.

El subenfriamiento es un fenómeno en el que el material permanece en estado líquido a una temperatura inferior a su punto de fusión. Esto representa un problema en sistemas de almacenamiento de energía a corto plazo, puesto que no se logra descargar la energía térmica almacenada.[15] No obstante, es importante tener en cuenta que existen aplicaciones con almacenamiento a largo plazo donde puede ser beneficioso, ya que la liberación de calor se producirá a demanda. Son comúnmente conocidas como sistemas de almacenamiento estacional.[16]

La velocidad limitada de cristalización puede restringir la transferencia de energía hasta el punto de comprometer la viabilidad del material como PCM. Por ello, se han explorado diversas estrategias para provocar y acelerar la cristalización. Estas incluyen el empleo de aditivos como el etanol y la acetona [15], la agitación con burbujas [17], los ultrasonidos y la siembra de semillas. Aunque todas han conseguido acelerar la cristalización, en la mayoría de los casos, la mejora no es suficiente en términos prácticos. En este contexto, ha surgido un interés particular en combinar la siembra de semillas con la aplicación de cizalla.[11]

2.4. Cristalización

El proceso de cristalización, consta de dos etapas: la nucleación, seguida del crecimiento de grano.

En el proceso de cristalización, la nucleación desempeña un papel crucial y puede ocurrir en dos fases: primaria y secundaria. La nucleación primaria se refiere a la formación de núcleos en una disolución donde no existen cristales. La sobresaturación del soluto en diferentes zonas de la solución provoca interacciones entre partículas, generando pequeños grupos.^[6] La nucleación primaria se puede dividir a su vez en nucleación homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea se da cuando los cristales aparecen en la mezcla debido a sobresaturaciones locales de soluto; mientras que la nucleación heterogénea aparece cuando la creación de cristales es debida a la presencia de agentes externos, como partículas de un agente nucleante, o las paredes u otros elementos sólidos del sistema. [6]

Posteriormente, la nucleación secundaria tiene lugar cuando ya hay pequeños cristales presentes en la mezcla. Estos núcleos, cuando alcanzan ciertas dimensiones, pueden romperse, debido a colisiones o a fuerzas de cizalla en el fluido, para dar lugar a más semillas. El proceso de ruptura implica la separación de una capa superficial que se regenerará, sin sufrir alteraciones así, el cristal progenitor. Este proceso se denomina atrición. Sin embargo, también puede producirse el fenómeno opuesto. Un tamaño de las semillas insuficiente o una concentración de soluto demasiado baja en el fluido, pueden provocar que las semillas se disuelvan. [6]

Este estudio se enfoca en la nucleación secundaria debido a que el proceso de nucleación primaria no es relevante en el xilitol, evidenciado por la presencia en él de subenfriamientos. La presencia de núcleos preexistentes reduce la energía requerida para la formación de nuevos núcleos, lo cual conlleva una disminución en la concentración de soluto necesaria. Este fenómeno acelera y facilita significativamente el proceso de nucleación, siendo así, de gran interés en diversas aplicaciones científicas e industriales.

El crecimiento de grano se refiere al proceso mediante el cual los cristales individuales en un sólido cristalino crecen y se agrandan. Este proceso puede ocurrir de diferentes maneras y resultar en la formación de diferentes tipos de estructuras cristalinas. Un proceso de crecimiento unidireccional dará como resultado estructuras dendríticas o ramificadas, en cambio el crecimiento bidimensional o tridimensional produce estructuras esferulíticas o cristalinas como muestra la figura 2.4.

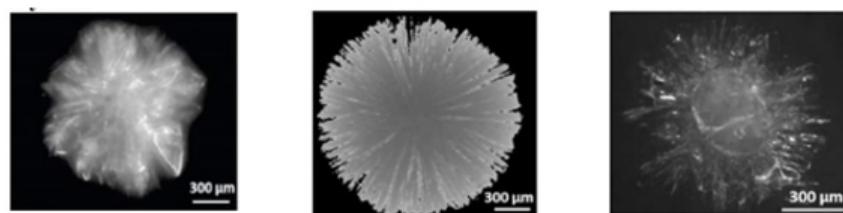


Figura 2.4: Morfologías de crecimiento de grano al cristalizar. De izquierda a derecha, dendrítica, esferulítica y ramificada. [7]

2.5. Antecedentes

El grupo GITSE lleva más de dos décadas investigando en almacenamiento de energía térmica, especialmente a través de los materiales de cambio de fase. Ha sido a partir de 2020, cuando ha puesto su foco en el estudio de los polialcoholes, debido al beneficio medioambiental que ofrecen frente a otros PCM como las parafinas que provienen del petróleo.

Inicialmente se llevó a cabo un análisis por medio de técnicas reológicas de la velocidad de cristalización del xilitol, y de técnicas reo-ópticas de su estructura cristalina.[18] Se determinó por un lado, la gran influencia que tiene la temperatura de los ensayos en las velocidades de cristalización, siendo 70 °C el caso óptimo. Por otro lado, se observó que la técnica de siembra y cizalla aceleraba la cristalización en un factor de 20 frente al caso de no aplicar cizalla [11]. Finalmente, se verificó que las técnicas reológicas no han interferido ni modificado la estructura del xilitol.

En el estudio de Delgado et al. (2021) [11] el enfoque es muy similar, analizando tan solo en la casuística que se definió como relevante previamente (ensayos a 90°C). Hay una baja reproducibilidad de los resultados en estos estudios, debido a que el método de placas paralelas deja una distribución no homogénea de los tamaños de los fragmentos de cristal y a su mal control de temperatura. Por lo tanto, se sugiere la necesidad de continuar la investigación para establecer con mayor precisión la velocidad de cristalización y las condiciones óptimas para este proceso.

Se realizó un análisis de la mezcla eutéctica xilitol-eritritol para estudiar sus propiedades térmicas. Se confirmó que su entalpía de fusión es comparable a la del xilitol puro, aunque su temperatura de fusión es 10°C más baja. Sin embargo, se observó que la cristalización es incluso más lenta en la mezcla. Además, se demostró que el método de preparación de la muestra podría afectar sus propiedades térmicas. [5]

Finalmente, se ha dado un paso adicional con el diseño preliminar de un tanque agitador para el almacenamiento de energía térmica utilizando xilitol y su evaluación. [19] El propósito es verificar la activación y aceleración de la cristalización por medio de la siembra y la cizalla con un prototipo, ya más cercano al sistema final, a una escala de laboratorio. Los experimentos se han llevado a cabo a una velocidad de cizalla específica, con una fracción másica de semillas determinada y para unos niveles de subenfriamiento determinados. Los resultados indican que, efectivamente, la cristalización es más rápida que con métodos de burbujeo, maximizándose a 70-75°C. Sin embargo, queda pendiente el testeo de diferentes condiciones para evaluar completamente la eficacia del sistema.

Material

3.1. Xilitol

Como se menciona en la sección 2.3, el xilitol ($C_5H_{12}O_5$) es un polialcohol. Concretamente, el utilizado para el proyecto ha sido comprado en Thermo Fischer Scientific y tiene una pureza de un 99 % siendo su temperatura de fusión $94.95^{\circ}C$ y su entalpía de fusión es 267 J/g [14]. La razón de focalizar el análisis en la fusión radica en el hecho de que dicho cambio tiene lugar bajo una variación del volumen de un 10 % lo cual es beneficioso desde un punto de vista práctico. Algunas de sus propiedades más relevantes para su uso como PCM se indican en la Tabla 3.1.

Densidad en líquido [g/cm ³]	1.332
Densidad en sólido [g/cm ³]	1.47
Calor específico [J/g/K]	1,6
Densidad de energía [kWh/m ³]	100

Tabla 3.1: Otras propiedades del xilitol [18][14]

La densidad de energía del xilitol es relativamente alta en determinados rangos de temperaturas, lo cual evidencia su posible viabilidad como PCM.

Metodología

El proyecto se ha desarrollado en tres bloques que, a pesar de haberse solapado temporalmente, se explicarán independientemente.

4.1. Equipos e instrumentos empleados

4.1.1. Reómetro de esfuerzo controlado

El reómetro de esfuerzo controlado combinado de motor y transductor (CMT) es un instrumento empleado para la determinación y el estudio de las propiedades reológicas de los materiales. Esto se refiere a que, al mismo tiempo que es capaz de generar un esfuerzo de torsión con el motor, es capaz de medir la respuesta del material a través de su viscosidad. [20] La viscosidad es una medida indirecta del proceso de solidificación ya que cuanto mayor sea la concentración de cristales en el xilitol fundido, mayor será la viscosidad. El utilizado, concretamente, es un reómetro de esfuerzo controlado de TA Instruments, modelo AR-G2.

El reómetro como muestra la Figura 4.1 está constituido globalmente por tres partes: la base, la columna y la cabeza. Esta última tiene un grado de libertad con respecto a la columna, desplazándose verticalmente con un sistema de deslizamiento por guías de bolas. Su función es adaptar la posición a la requerida para la configuración de las pruebas. En el cabezal se encuentran el sistema de rotación, la sujeción para la geometría y el codificador óptico que es el sensor que controla la velocidad angular y la posición.

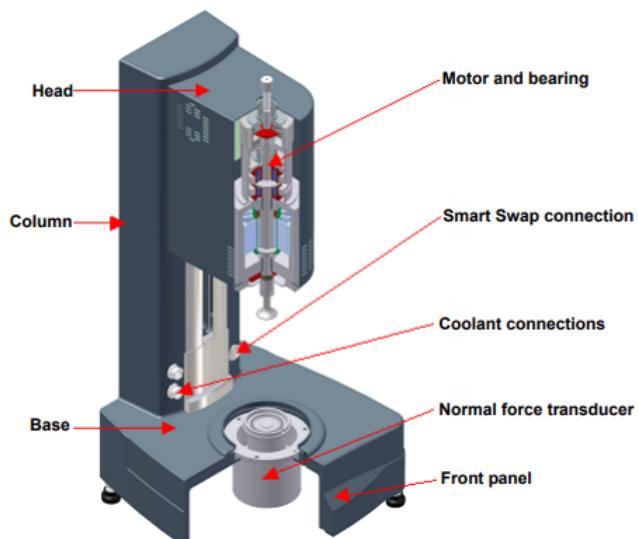


Figura 4.1: Reómetro y sus componentes [22]

En la columna se encuentran la entrada y la salida del circuito de agua que se ocupa de

evacuar el calor generado por el controlador de temperatura que se realiza mediante varias células Peltier. El efecto Peltier es un efecto termoeléctrico que consiste en que, cuando pasa una corriente a través de la unión de dos semiconductores, la diferencia de potencial entre ellos produce también una diferencia de temperaturas.

Hay varias geometrías disponibles, como cilindros concéntricos, placa cónica, placa-placa y placas rayadas en cruz. Cada geometría tiene un tipo de plataforma correspondiente que es el elemento que se encuentra estático en la base y que se toma como referencia. La geometría escogida tras las conclusiones extraídas en [18] es la de platos paralelos o placa-placa y su plataforma es un plato Peltier, representados en la Figura 4.2, de la que cabe destacar que el parámetro que en adelante mencionaremos como 'gap', es la distancia h , distancia entre el plato Peltier y la geometría de plato. También en la base están localizados el transductor que se encarga de la medición de la fuerza normal y el panel frontal con el que se puede manipular el instrumento sin necesidad de usar el software.

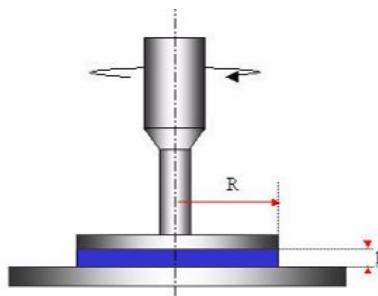


Figura 4.2: Geometría de platos paralelos y plato Peltier (plataforma)[18]

El sistema que permite el giro de la geometría en el modelo de reómetro utilizado, es particularmente novedoso ya que es magnético. Consiste en dos cojinetes, uno de aire radial que mantiene la geometría en el eje central y otro levitado magnéticamente cuya función es permitir la rotación minimizando la fricción. [18] Su otra característica más destacable es el bajo par de torsión que es capaz de medir, alcanzando hasta 0,003 Nm. El rango de velocidad angular que abarca es de 2×10^{-7} a 628 rad/s y el par máximo medible es de 200 mN.m, con una resolución de 0,1 nN.m. [21]

4.1.2. Software TRIOS

La conexión Smart Swap mencionada en el apartado anterior permite la transferencia bidireccional de información entre el reómetro y un ordenador a través del software TRIOS.

Por un lado, desde el ordenador se podrán introducir numéricamente los parámetros de configuración de la prueba: temperatura, velocidad de rotación y gap (separación entre la plataforma y la geometría).

Por otra parte, el software recibe las medidas del experimento que se guardan en un archivo de extensión tri, y que a su vez se pueden exportar a Excel. Dichos conjuntos de datos incluyen todas las variables medidas: temperatura, gap, velocidad de cizalla, viscosidad, esfuerzo normal y esfuerzo de torsión. Además, se puede ver gráficamente en el programa en tiempo real la relación entre varias de las variables.

4.1.3. Otros

Otros equipos de laboratorio complementarios fueron utilizados para la preparación o acondicionamiento de las muestras de xilitol. Entre otros, un horno y una balanza de precisión con una incertidumbre de 0,01mg para medidas de hasta 31mg y de 0,1mg para hasta 120mg.

4.2. Procedimiento experimental

4.2.1. Estructura de los experimentos realizados

El procedimiento experimental tiene como objetivo la revolución de la viscosidad con el tiempo como medida indirecta del proceso de cristalización para diferentes niveles de subenfriamiento, de velocidad de cizalla, de gap y de tamaño de semilla. La toma de estos se ha dividido en dos bloques diferentes para proporcionar todos los datos necesarios a los diferentes modelos de nucleación a través de los cuales se estudiará la cristalización:

- **Modelo de nucleación clásica:** La calidad del modelo estará directamente relacionada con la cantidad de experimentos realizados con diferentes combinaciones de condiciones experimentales, siempre que se encuentren en el rango de interés. Cada experimento cuenta con un mínimo de 3 repeticiones para mejorar la fiabilidad de la investigación, lo cual define la cantidad de ensayos a realizar, por el plazo de tiempo. La toma de datos se organizó como muestra la tabla 4.1.

Tamaño de semilla (μm)	Gap (μm)	Velocidad de cizalla (s^{-1})	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)
300	600	1	70, 75, 80, 85, 90
300	600	10	70, 75, 80, 85, 90
300	600	100	70, 75, 80, 85, 90
300	1000	1	70, 75, 80, 85, 90
300	1000	10	70, 75, 80, 85, 90
300	1000	100	70, 75, 80, 85, 90
600	1000	1	70, 75, 80, 85, 90
600	1000	10	70, 75, 80, 85, 90
600	1000	100	70, 75, 80, 85, 90

Tabla 4.1: Organización de la toma de datos

Los experimentos llevados a cabo requerían de muestras de dos volúmenes diferentes con el fin de evaluar la influencia de dicho factor en el rendimiento de la cristalización. Para ello se catalogaron en pequeños botes, por un lado, muestras de 0,56g (gap $300\mu\text{m}$) y por otro, muestras de 0,98g (gap $600\mu\text{m}$).

- **Modelo probabilístico:** En este caso, la robustez del análisis se ve favorecida cuanto mayor sea el número de repeticiones de cada experimento con las condiciones elegidas. Por lo tanto se escogieron las temperaturas de 70°C , 80°C y 90°C y se realizaron 9, 15 Y 20 repeticiones respectivamente a una velocidad de cizalla de 10s^{-1} , tamaño de semilla de $300\mu\text{m}$; y un gap de $600\mu\text{m}$..

4.2.2. Preparación de la instrumentación

Inicialmente, se lleva a cabo la puesta en marcha del horno y del reómetro. El horno contiene en su interior tantas jeringuillas como experimentos se deseen realizar esa jornada y se configura a 105 °C con el objetivo de que el contenido de xilitol de las jeringuillas se funda. En cuanto al reómetro, una vez encendido y conectado, se coloca la geometría y se realiza un mapeado rotacional para determinar el esfuerzo realizado por el equipo en vacío.

4.2.3. Ejecución del experimento

Antes de comenzar cada experimento se referencia el gap a cero a la temperatura del ensayo a realizar, mediante una función automática de TRIOS. Se deposita la muestra en el plato Peltier lo más centrada y compacta posible. Habrá dos tamaños de muestras, las de 600 y las de 1000 μm en función del gap que se quiera analizar, que utilizarán los botes previamente preparados con 0,56 y 0,92 gramos de xilitol en estado sólido (que es la mitad de la masa de la muestra final), respectivamente. Se establece la temperatura del plato a 120°C desde TRIOS para que la muestra se funda totalmente. Entonces, deben respetarse aproximadamente 20 minutos de espera en los que se configuran los parámetros del ensayo en el software y se baja la geometría para que esté en contacto con la muestra y se caliente.

A continuación, se realizará la siembra. Para ello se establece en el reómetro la temperatura de ensayo (la muestra pasa a estar en un estado subenfriado) y se eleva la geometría para depositar la semilla usando unas pinzas. Con el objetivo de llenar el volumen del gap y de cubrir la semilla, se añade el contenido de una de las jeringuillas del horno (sección 4.1.3) a la muestra. Seguidamente, se ajusta la geometría al gap correspondiente y se ejecuta el ensayo.

4.2.4. Procedimiento de finalización

Cuando la viscosidad de la muestra se estabiliza en un valor suficientemente alto, es porque ha finalizado la cristalización y se para la toma de datos. A continuación, se limpia la geometría y el plato Peltier, disponiendo de nuevo el equipo preparado para repetir el proceso detallado en la sección 4.2.3. Al finalizar cada sesión de ensayos, se preparan las muestras de xilitol en los botes con ayuda de la balanza (sección 4.1.3), conteniendo 0,56g ó 0,98g.

4.3. Base teórica de la cristalización

4.3.1. Tiempo de inducción

El tiempo de inducción es un proceso que se refiere al período de tiempo que abarca desde el inicio de este hasta que se alcanza un nivel de cambio o actividad significativa. Representa el tiempo necesario para que se produzcan los primeros efectos o transformaciones que pueden medirse en el sistema. El cálculo del tiempo de inducción depende de la variable seleccionada para estudiar la cristalización. En este estudio, se mide la cristalización en función de la viscosidad. Esto se debe a que, en el proceso de solidificación la variación de la viscosidad se convierte en un indicador clave para evaluar el progreso de

la cristalización en nuestro sistema.

Existen varios métodos para determinar el tiempo de inducción:

- Superación de un límite establecido.
- Métodos de detección de puntos de cambio utilizando técnicas estadísticas de detección de cambios en los datos.
- Intersección entre la línea base y la tangente de la curva. En este enfoque, se traza una línea base que representa el estado inicial o estable del sistema y se calcula la tangente de la curva en el punto de inflexión, que es aquel en el que la derivada de la viscosidad alcanza su valor máximo.

En la Figura 4.3 podemos observar la función logarítmica de los valores reales de la viscosidad (naranja), el ajuste de la misma (azul), la derivada del ajuste (rojo) y el tiempo de inducción calculado, indicado con la línea discontinua gris.

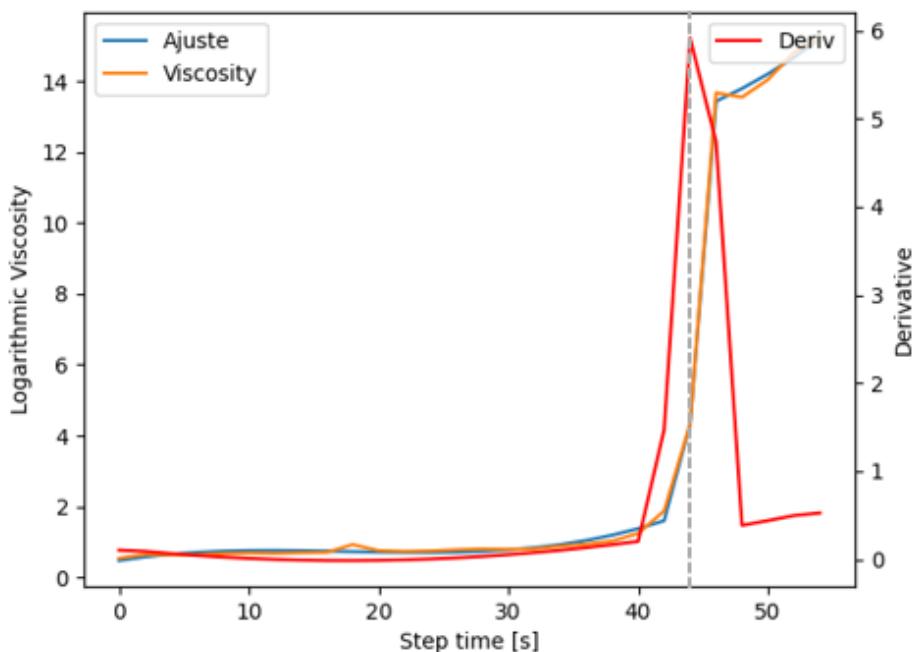


Figura 4.3: Gráfica del ajuste de la viscosidad y la función derivativa respecto al tiempo de inducción indicado

4.3.2. Tasa de nucleación

La tasa de nucleación es un indicador de la velocidad de cristalización. Cuantifica la cantidad de nuevas partículas sólidas (núcleos) que se forman por unidad de tiempo y volumen del líquido. Es dependiente de parámetros como la temperatura entre otros.

4.3.2.1. Tasa de nucleación en función del tiempo de inducción

El cálculo de la tasa de nucleación por medio del tiempo de inducción utiliza la fórmula 4.1, donde G es el crecimiento de cristal ($3,4 \times 10^{-6} m/s$), t_{ind} es el tiempo de inducción y α es la fracción mínima de sólido detectada en cada ensayo. La fracción mínima de

sólido es un parámetro que representa la fracción de sólido mínima que puede detectar los aparatos de medida del sistema de cristalización. El estudio de la nucleación se puede llevar a cabo mediante diferentes tipos de mediciones, como mediciones directas mediante espectroscopía de Raman o análisis de imágenes; o mediciones indirectas, como la medición de la reflectividad de la luz de la mezcla, basadas en cambios de las propiedades del líquido que cristaliza. Se llama por tanto fracción sólida mínima a la cantidad mínima de cristales que necesita el sistema de medición para detectar que ha comenzado la cristalización; y que por lo tanto, esta fracción mínima está ligada al sistema de medición empleado.

$$\text{Nucleation_rate} = \frac{3 \cdot \alpha}{G^3 \cdot t_{\text{ind}}^4 \cdot \pi} \quad (4.1)$$

Para el cálculo de esta fracción mínima o viscosidad de suspensión, se ha utilizado la fórmula Krieger-Doherty, mostrada en la ecuación 4.2, donde la viscosidad intrínseca es μ , la viscosidad inicial es μ_{inicial} , la viscosidad en el tiempo de inducción es μ_{final} y el factor de empaquetamiento es α_{max} . Esta ecuación se utiliza para el cálculo de la viscosidad de una mezcla entre un sólido y un líquido, ya que la viscosidad de la mezcla está condicionada por la viscosidad del medio, la cantidad de sólido y cómo se pueden agrupar las partículas del sólido en el medio (viéndose reflejado esto por la viscosidad intrínseca y el factor de empaquetamiento). En el caso del xilitol, se supone una viscosidad intrínseca de 2.67 y un α_{max} de 0.57.

$$\alpha = \alpha_{\text{max}} \cdot \left(1 - \left(\frac{\mu_{\text{final}}}{\mu_{\text{inicial}}} \right)^{-1/(\mu \cdot \alpha_{\text{max}})} \right) \quad (4.2)$$

4.3.2.2. Tasa de nucleación en función del subenfriamiento

La tasa de nucleación secundaria en función del subenfriamiento se define por la ecuación 4.3, donde T_i es la temperatura de fusión, $(T_m - T_i)$ es el grado de subenfriamiento y μ es la viscosidad teórica. Esta ecuación fue planteada por Piquard et al 2023 [24], combinando las ecuaciones de nucleación primaria de una mezcla sobresaturada de Mersmann y la ecuación de cristalización de un líquido subenfriado, de Kaschiev. Aunque ambos formularon sus ecuaciones para el caso de nucleación primaria, se asume que el comportamiento de la nucleación secundaria en la inducción sigue un comportamiento similar al de la primaria, lo que hace que la ecuación 4.3 sea la ecuación de un primer modelo de nucleación secundaria para materiales puros subenfriados. En el propio artículo de Piquard et al. (2023) se puede observar una buena correlación entre los valores obtenidos experimentalmente y el modelo propuesto para subenfriamientos superiores a 5°C.

$$J = \frac{A_1}{\mu} \times \exp \left(-\frac{B_1}{T_i \times (T_m - T_i)^2} \right) \quad (4.3)$$

Se calcula la viscosidad teórica mediante la ecuación 4.4 de Barrio et al [13], en la que μ_{∞} es la viscosidad a temperatura infinita ($0,0079 \times 10^{-10}$ en este caso), E_a es la energía de

activación y R es la constante de los gases. El conjunto $\frac{E_a}{R}$ es 9955.

$$\mu = \mu_\infty \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

4.3.3. Probabilidad acumulada del tiempo de inducción

El modelo probabilístico aplicado se apoya sobre la suposición de que se tiene un tiempo mínimo de inducción, en el cual la probabilidad de nucleación es nula, y un tiempo máximo de nucleación, donde la probabilidad de cristalización es 100 %. Considerando que la distribución probabilística de los tiempos de inducción sigue una distribución de Poisson, se obtiene la ecuación que modela la probabilidad acumulada del tiempo de inducción, definida en la ecuación 4.5.

$$P(t) = 1 - \exp(-J \times V \times (t - t_g)) \quad (4.5)$$

Donde J es el ratio de nucleación, V es el volumen del sistema, t es el tiempo (variable independiente) y t_g es el atraso que existe por la detección de cristales calculado como la resta entre el inicio del experimento y el tiempo que se tarda en detectar los cristales. Sin embargo, al intentar ajustar la función los residuos del ajuste son muy grandes. Por lo tanto, se linealiza y se ajusta a una línea recta que se expone en la ecuación 4.7.

$$P(t) = 1 - \exp(-J \times V \times (t - t_g)) \quad (4.6)$$

$$\ln(1 - P(t)) = -J \times V \times (t - t_g) \approx y = m \times x + c \quad (4.7)$$

En la recta $-JV$ es la pendiente, $-JV \cdot t_g$ es el término independiente, t es la variable independiente y $\ln(1 - P(t))$ es el término dependiente.

Llevando a cabo múltiples ensayos bajo condiciones idénticas, es posible obtener una distribución probabilística de los tiempos de inducción.

4.4. Análisis de datos

El procesado de los datos se ha llevado a cabo con el uso de Python como lenguaje informático y específicamente la librería de Pandas para la lectura de los datos, y Numpy, Scipy y lmfit para cálculos numéricos y ajustes.

4.4.1. Extracción datos

El código recogido en el anexo 1.0.1 recorre el directorio en el que se han guardado los resultados experimentales y para cada archivo, extrae la viscosidad y otros parámetros. Ajusta el logaritmo de la curva de viscosidad utilizando modelos de ajuste de StepModel y LinearModel para identificar el punto de inflexión y su correspondiente tiempo de inducción. Grafica los resultados para comprobar el ajuste. Finalmente, guarda estos datos en un DataFrame y los exporta a una hoja de Excel existente, añadiendo la información sin sobrescribir el contenido previo, con el fin de poder ir añadiendo los datos a medida que se hacían los experimentos.

4.4.2. Tasa de nucleación en función del tiempo de inducción

El código del anexo 1.0.2 carga el archivo Excel generado en la fase anterior. A continuación, se calcula el parámetro de tasa de nucleación secundaria (*Nucleation_rate*) [24] utilizando los subconjuntos de datos mostrados en la Figura 4.4.

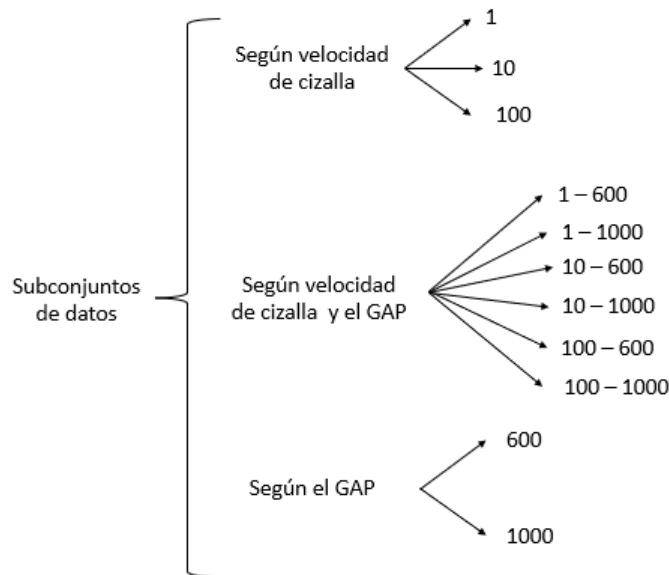


Figura 4.4: Subconjuntos de datos y sus criterios de agrupación

4.4.3. Parametrización del modelo de nucleación secundaria en función de la temperatura

El código del anexo 1.0.3 se ocupa de parametrizar A_1 y B_1 a raíz de los datos experimentales generados en la sección 4.4.1. Después de leer el archivo correspondiente al caso de estudio, el código genera los mismos subconjuntos de datos que la sección 4.4.2. Luego, calcula a través de la ecuación 4.8 los valores que tomará el parámetro X [24].

$$X = \text{Temperature_ref} \times (92,4 - \text{Temperature_ref})^2 \quad (4.8)$$

Análogamente, calcula con la ecuación 4.9 valores de otro parámetro, Y, que será el logaritmo natural de un producto del ratio de nucleación y la viscosidad [24].

$$Y = \ln(\text{Nucleation_rate} \times \text{Initial_Viscosity}) \quad (4.9)$$

La relación entre X e Y es lineal, por tanto el código hace un ajuste lineal usando el paquete `lmfit`, obteniendo así, su pendiente y su término independiente. Estos resultados se visualizan con gráficos de dispersión y líneas de tendencia. Además, el código genera un archivo que guarda los parámetros A y B (ecuaciones 4.10 y 4.11) para cada subconjunto de datos.

$$A = \exp(\text{Pendiente}) \quad (4.10)$$

$$B = \text{Término independiente} \quad (4.11)$$

4.4.4. Tasa de nucleación secundaria en función de la temperatura

El código recogido en el anexo 1.0.4 realiza el cálculo de la tasa de nucleación, un parámetro relevante en los procesos de cristalización. Al inicio, se cargan los parámetros A y B obtenidos en la sección 4.4.3, que se utilizan para calcular la tasa de nucleación a diferentes temperaturas entre 70 y 90 °C.

El cálculo de dicha tasa se define en la fórmula 4.3 sacada de [24]. Estos resultados se grafican contra la temperatura, mostrando la relación entre estas dos variables.

4.4.5. Comparación de modelos de nucleación secundaria

El código del anexo 1.0.5 genera un gráfico para cada grupo de subconjuntos de datos con la misma naturaleza en el que compara la tasa de nucleación obtenida en 4.4.2 con la obtenida en la sección 4.4.4. Ambos casos se muestran en una misma gráfica, usando una escala logarítmica para el eje Y, que es el que se corresponde a la tasa de nucleación.

4.4.6. Modelo probabilístico

El código del anexo 1.0.6 procesa los datos extraídos de las repeticiones de experimentos bajo las condiciones especificadas en la sección 4.2.1 (temperaturas de 70, 80 y 90 °C) y calcula la probabilidad de que el tiempo de inducción en cada caso sea mayor o igual a un valor concreto. Para ello se apoya en el modelo probabilístico explicado en la subsección 4.3.3. Luego, muestra gráficamente estas probabilidades, representando la fiabilidad del xilitol como PCM a cada una de las temperaturas.

Resultados

Los resultados del trabajo pueden dividirse en dos categorías. Por un lado, se cuenta con los resultados relacionados con el análisis teórico-práctico del proceso de cristalización secundaria del xilitol y por otro lado, están los resultados que responden al análisis estadístico de los mismos.

5.1. Resultados del modelo clásico de nucleación

5.1.1. Análisis del efecto del gap y del tamaño de la semilla de siembra

En la figura 5.1, podemos observar un gráfico de dispersión que presenta los resultados del tiempo de inducción en función de la temperatura de realización del experimento, agrupando los datos en función del gap y el tamaño de la semilla de siembra. En cada grupo se han ensayado todas las velocidades de cizalla.

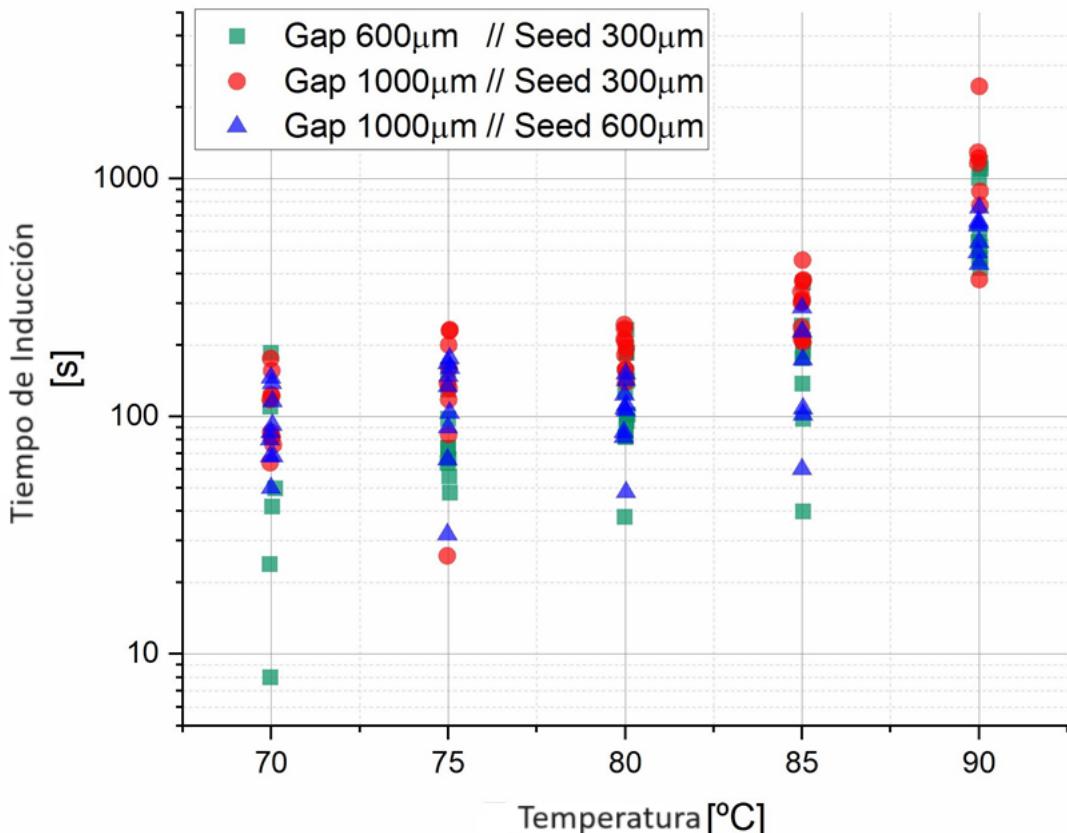


Figura 5.1: Tiempos de inducción en función de la temperatura de ensayo, agrupados según el gap y el tamaño de la semilla de siembra

En primer lugar, se observa una tendencia creciente del tiempo de inducción a medida que incrementa la temperatura independientemente de las condiciones de siembra y gap. A la temperatura de 70°C, el tiempo de inducción se sitúa aproximadamente en el rango de 10 a 200 segundos. Sigue su tendencia ascendente hasta los 85°C, en los que se encuentra entre 50 y 500 segundos. Y es finalmente a 90°C cuando la tendencia ascendente es mucho más acusada, ubicándose en un rango de 400 a 1000 segundos aproximadamente.

Sin embargo, centrándonos en el efecto del gap y la siembra, llama la atención la gran variabilidad de los resultados. Esta se debe principalmente a dos factores. El principal es la aleatoriedad intrínseca del proceso de cristalización. El segundo, es el efecto que tiene la posición radial de la semilla de siembra en la muestra ensayada en el reómetro. En el proceso experimental se trataba de colocarla en el centro pero la inexactitud en su colocación altera los resultados, donde la cizalla experimentada depende de esa posición radial.

De los resultados obtenidos con una semilla de siembra de 300 μm , podemos concluir que aquellos realizados con un gap menor (600 μm) y por tanto con menor cantidad de material, tienen un menor tiempo de inducción que los de gap elevado (1000 μm). Con el fin de acelerar el proceso de los ensayos con muestras grandes, se sembró con semillas de 600 μm . A pesar, de que efectivamente, los tiempos de inducción se reducen, a temperaturas menores de 85°C, el sistema no logran alcanzar la velocidad del proceso con el gap de 600 μm .

En la figura 5.2, vemos representados, los ratios de nucleación experimentales, así como, el modelo caracterizado para los resultados agrupados en función de su gap y tamaño de semilla de siembra.

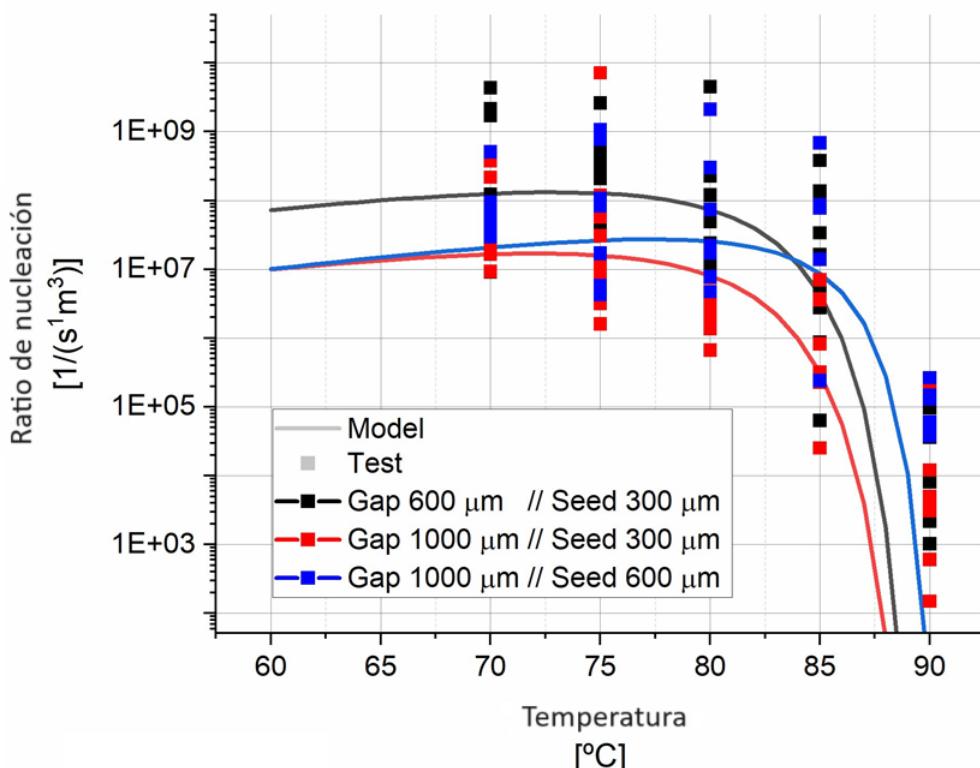


Figura 5.2: Tasa de nucleación en función de la temperatura de ensayo, agrupando los datos según su gap y tamaño de la semilla de siembra

Tal y como he mencionado previamente, el grupo de experimentos con un gap elevado y semilla pequeña ($1000\text{ }\mu\text{m}$ con semilla $300\mu\text{m}$), es el que presenta una tasa de nucleación más pequeña, mostrando así, un menor ratio de nucleación. Los modelos de los grupos gap $600\mu\text{m}$ con semilla $300\mu\text{m}$ y gap $1000\mu\text{m}$ con semilla $600\mu\text{m}$, siguen también el comportamiento de los datos experimentales que se iguala en torno a los 85°C . A temperaturas menores es mayor el ratio de nucleación del grupo gap $600\mu\text{m}$ con semilla $300\mu\text{m}$ y a temperaturas mayores el contrario. Con esta comparación, hacemos una primera comprobación de que el modelo es válido.

5.1.2. Análisis del efecto de la velocidad de cizalla

La figura 5.3 muestra, en un gráfico de dispersión, la relación entre el tiempo de inducción y la temperatura, con la velocidad de cizalla como parámetro de comparación.

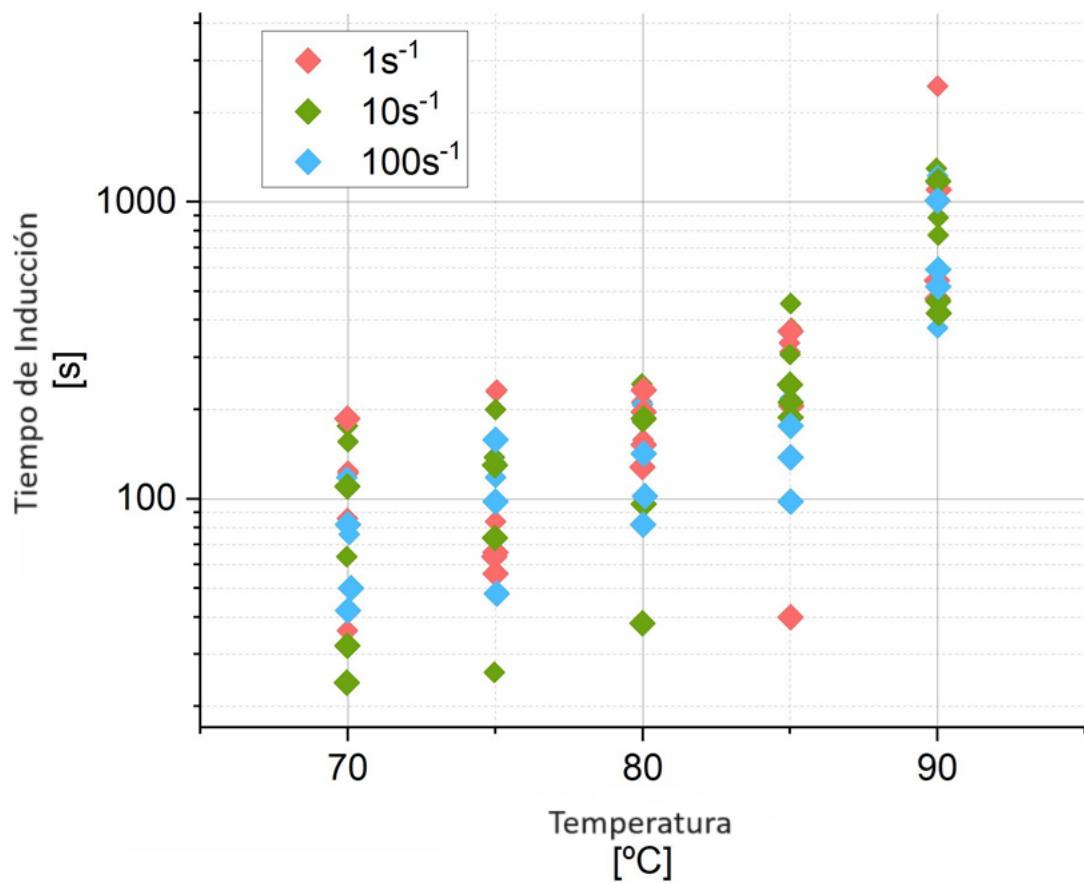


Figura 5.3: Tiempos de inducción en función de la temperatura

Igual que se ha mencionado previamente en la subsección 5.1.1, los resultados presentan una gran dispersión que se debe a la aleatoriedad del proceso de cristalización en sí mismo y a la imprecisión de la colocación de la semilla de siembra.

La evolución general del tiempo de inducción con la temperatura, análogamente al caso detallado en la subsección 5.1.1, es creciente desde los 70°C hasta los 85°C siendo sus rangos en torno a $[30, 200]$ y $[100, 500]$ segundos respectivamente. Sin embargo, a 90°C ,

de nuevo, se observa una tendencia creciente más acusada, con un rango de [400, 1100] segundos aproximadamente. Esto evidencia una vez más, que a temperaturas más cercanas a la de fusión del material, la sobresaturación de núcleos disminuye y el proceso de cristalización se ralentiza.

Poniendo el foco en el efecto de la velocidad de cizalla, comprobamos, a pesar de la variabilidad de los datos, que generalmente son los ensayos realizados a 10s^{-1} , aquellos que logran tiempos de inducción más bajos. Esto se debe a que, tal y como se determinó en el artículo [11], hay una velocidad óptima de cizalla que es 20s^{-1} . Para determinarlo se realizaron pruebas en un reómetro que disponía de un microscopio óptico acoplado, lo cual permitía visualizar la evolución temporal. De esta manera se determinó que a pesar de que aumentando la velocidad, la formación de núcleos es más rápida (proceso de atrición, previamente mencionado en la sección 2.4), hay una velocidad límite, a partir de la cual la agitación es demasiado fuerte y los cristales ya formados se rompen.

En la figura 5.4, vemos representados sobre el mismo gráfico, los ratios de nucleación experimentales, así como, el modelo caracterizado, para los resultados agrupados en función de su velocidad de cizalla.

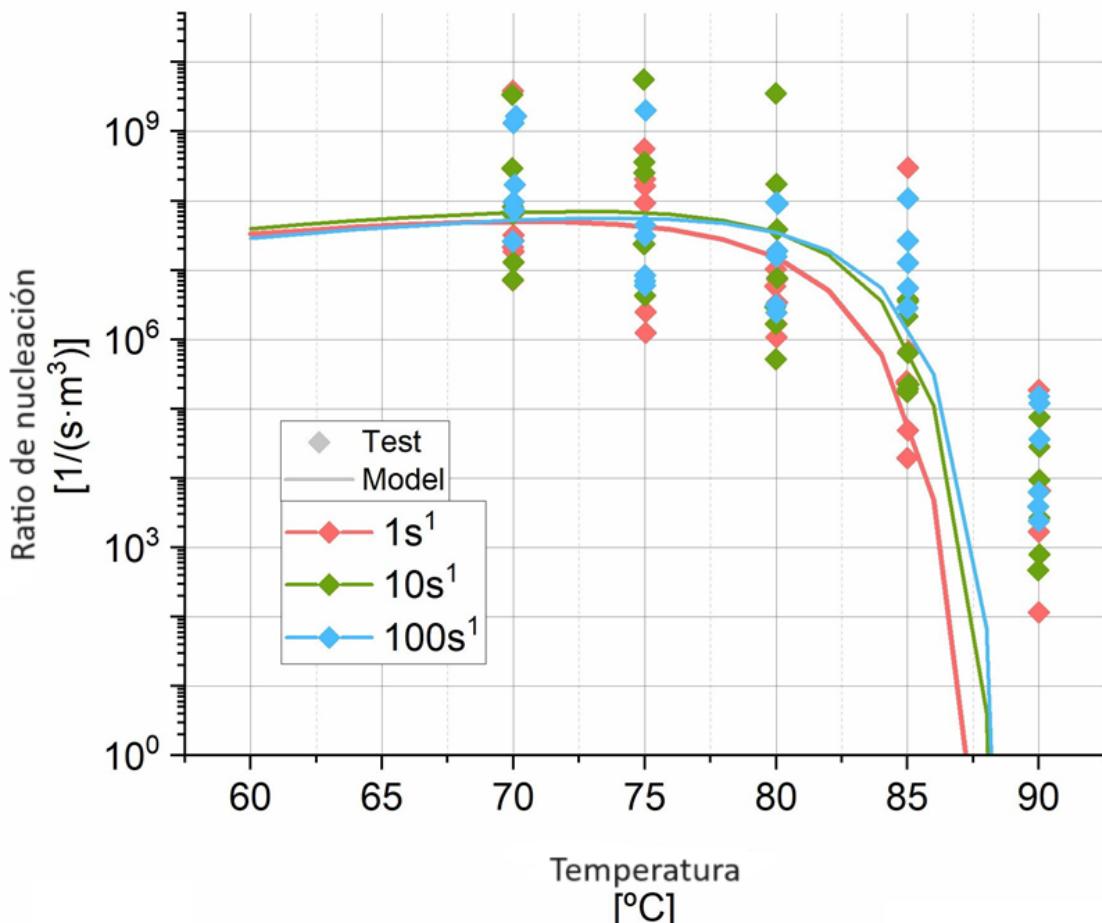


Figura 5.4: Tasa de nucleación en función de la velocidad de cizalla

De entre las tres velocidades ensayadas, como se ha especificado, 10s^{-1} debería de ser la

que tuviese el mayor ratio de nucleación debido a su mayor proximidad a la velocidad límite. El modelo así lo muestra hasta aproximadamente los 80°C, a partir de los cuales el grupo de velocidad 100s⁻¹ lo supera.

El modelo representa bien los datos para subenfriamientos grandes, pero en cambio, no funciona adecuadamente para pequeños subenfriamientos. Por lo tanto, sería necesario continuar con la realización de ensayos para alimentar un conjunto de datos más robusto y poder obtener una caracterización del modelo más precisa.

5.2. Resultados del modelo probabilístico de nucleación

Ante la variabilidad de los resultados obtenidos en el análisis teórico-práctico, surge la necesidad de aplicar un modelo probabilístico que permita predecir el comportamiento del material con un nivel de incertidumbre determinado. Esta información puede ser fundamental para la aplicación práctica del xilitol como material de cambio de fase.

La gráfica de la figura 5.5 indica la probabilidad de una muestra pequeña (gap de 600μm) con una semilla de siembra de 300μm, de cristalizar con diferentes tiempos de inducción, a temperaturas de 70, 80 y 90°C y a una velocidad de cizalla de 10s⁻¹.

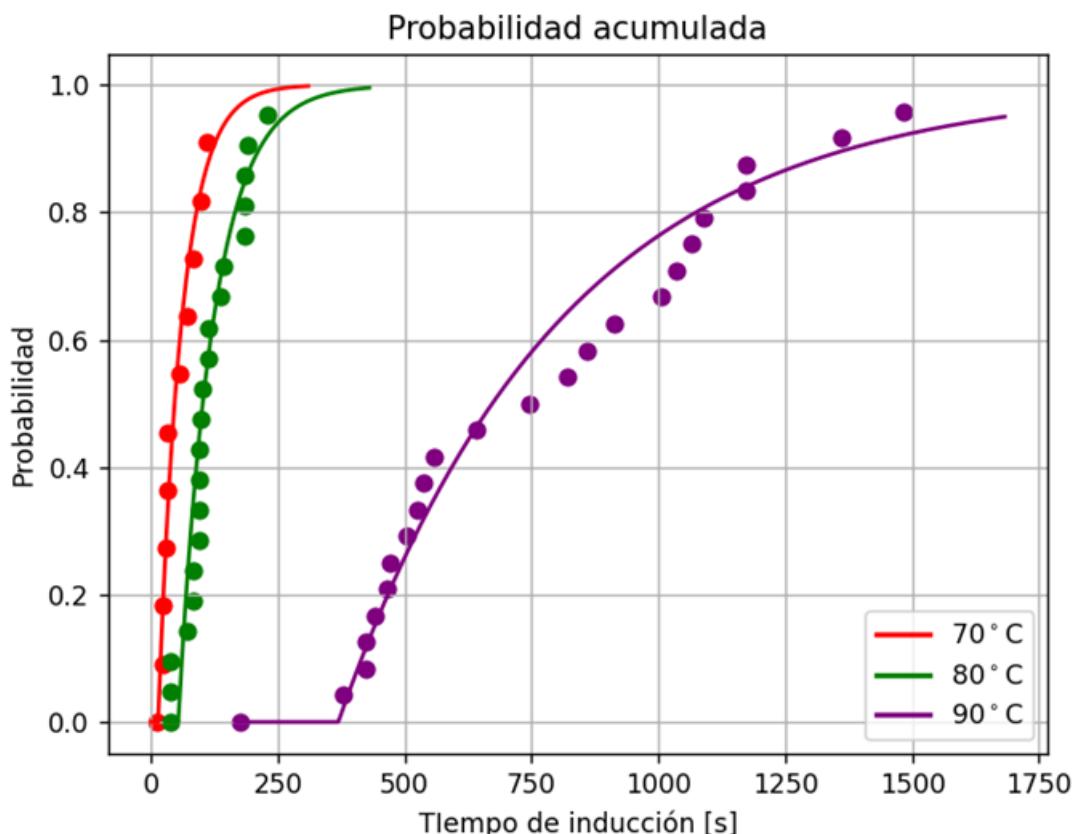


Figura 5.5: Gráfica de la probabilidad acumulada respecto al tiempo de inducción

Los resultados presentados muestran, igual que el análisis previo, que el inicio de la cristalización del xilitol a 90°C se ralentiza mucho respecto a las otras temperaturas de ensayo.

Sin embargo, en el rango de 70 a 80°C la variación no es tan significativa.

Por otro lado cabe destacar las ligeras imprecisiones del modelo de 90°C que se deben, una vez más, a la insuficiente toma de datos que unida a la variabilidad de los ensayos alteran mucho los resultados.

Conclusiones

La viabilidad del xilitol como sistema de almacenamiento de energía se ve comprometida por dos características del mismo, el subenfriamiento estable y su baja velocidad de cristalización, que han sido explicadas en la sección 2.3. Ante dicha problemática, el objetivo ha sido evaluar la inducción y aceleración de la cristalización del xilitol para su uso como PCM a corto plazo mediante la técnica de siembra de cristales y cizalla. La aplicación final de esta línea de investigación desde un punto de vista práctico es un tanque agitado que además de sencillo, sea económico.

Para ello, se ha estudiado la evolución de la medida de viscosidad que nos permite evaluar el progreso del proceso de cristalización. Se ha empleado un reómetro, para realizar los ensayos a pequeña escala. Las variables analizadas en el proceso experimental han sido el nivel de subenfriamiento, la velocidad de cizalla, la cantidad de muestra (o gap), y el tamaño de semilla.

A continuación se han obtenido los modelos para el tiempo de inducción y tasa de nucleación y posteriormente el modelo probabilístico.

Tal y como se ha presentado en los resultados, los datos extraídos haciendo uso del modelo, se corresponden con los obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, el modelo puede considerarse válido, a pesar de que no puede afirmarse con total seguridad por la variabilidad del propio proceso. Para ello, sería necesario una mayor toma de datos con la que alimentarlo hacerlo más robusto.

Uno de los propósitos del proyecto, siguiendo la línea de los estudios previos realizados, es caracterizar las condiciones óptimas de operación de los sistemas. En este aspecto, el análisis, ha permitido verificar, una vez más, que los métodos de siembra y cizalla, son dos técnicas eficientes para impulsar la cristalización más rápidamente, utilizados conjuntamente.

Además, en los ensayos se ha podido comprobar también la gran influencia de la temperatura en la velocidad de cristalización. Esta se incrementa al disminuir la temperatura hasta aproximadamente 70°C, donde alcanza su máximo ya que a menores temperaturas, la velocidad de cristalización vuelve a disminuir, sin embargo en este trabajo, al plantear el uso del xilitol como un material de almacenamiento de energía térmica a corto plazo, no se han estudiado temperaturas menores de 70°C. [18] Además, se ha determinado la especial ralentización que sufre el proceso de cristalización cuando la temperatura de ensayo alcanza cerca de 90°C.

Analizando el efecto de la cantidad de muestra, que se traduce en una mayor o menor separación (gap) y el efecto del tamaño de la semilla de siembra, podemos concluir que, de las tres combinaciones probadas, es la de gap de 600 μ m con semilla de siembra de 300 μ m siempre que se utilice a temperaturas menores de, aproximadamente 83°C. Por

encima de esta temperatura, el caso más óptimo, en base a los experimentos realizados, será el de gap de $1000\mu\text{m}$ con semilla de siembra de $600\ \mu\text{m}$.

En cuanto a la velocidad de cizalla, a pesar de que su influencia en la velocidad de cristalización puede considerarse menos significativo que los mencionados previamente, se ha comprobado que de entre los valores ensayados, es 10s^{-1} el que mejores resultados presenta debido a que es el más cercano al valor límite de 20s^{-1} .

Finalmente, se ha decidido desarrollar un modelo probabilístico ante la necesidad de conocer una información fiable de la variabilidad de la velocidad del material en distintas condiciones como PCM de cara a su aplicación práctica. El modelo parece coherente ya que aquellos datos relativos a los ensayos realizados a $90\ ^\circ\text{C}$ disponen de probabilidades acumuladas muy pequeñas para tiempos de inducción más reducidos y por tanto su fiabilidad será menor.

Los resultados recogidos en el proyecto se han presentado en los congresos mencionados a continuación:

- M. Navarro, M. Delgado, A. Lázaro, M. Delgado. Rheological study on xylitol crystallization by seeding and shearing for its use as PCM: influence of shear rate, temperature and seed size. Enerstock 2024, Lyon (Francia) 5-7 Junio 2024
- M. Navarro, M. Delgado, A. Lázaro, G. Diarce, M. Delgado. Nucleation study of xylitol as PCM in two different crystallization systems: a rheometer and a lab-scale prototype. Eurotherm 2024, Bled (Eslovenia) 10-13 junio 2024

Este estudio ha permitido evaluar en mayor profundidad los parámetros de influencia en la cinética de la cristalización del xilitol. De cara a líneas futuras de la investigación se pretende realizar un análisis de la fracción mísica de semillas con el objetivo final de escalar los experimentos a un prototipo de la instalación de tanque agitado.

Bibliografía

- [1] Rubio Pérez, G. (2022a, August 5). Almacenar... ¿el calor? | Gabriel Rubio Pérez. https://www.youtube.com/watch?v=seRz-3BC6ss&ab_channel=UBUinvestiga.
- [2] Nazir, H., Batool, M., Bolivar Osorio, F. J., Isaza-Ruiz, M., Xu, X., Vignarooban, K., Phelan, P., Inamuddin, & Kannan, A. M. (2019). Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 129, 491–523. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126>
- [3] Usos y producción de xilitol: un dulce polialcohol. (2016, June 29). CienciAcier-
ta. [http://www.cienciacierta.uadec.mx/2016/06/29/usos-y-produccion-de-xilitol-un-
dulce-polialcohol/](http://www.cienciacierta.uadec.mx/2016/06/29/usos-y-produccion-de-xilitol-un-
dulce-polialcohol/)
- [4] R., & Mayayo, J. G. (n.d.). Materiales de Cambio de Fase. Diseño de una instalación para la caracterización de PCM a altas temperaturas. Core.ac.uk. Retrieved February 13, 2024 <https://core.ac.uk/download/pdf/289972658.pdf>
- [5] Miguel Navarro, Estudio de la cristalización de polialcoholes. Comparación entre xilitol y la mezcla eutéctica xilitol-eritritol, E. (s/f). Trabajo Fin de Máster. Unizar.es. Recuperado el 29 de febrero de 2024, <https://zaguan.unizar.es/record/112211/files/TAZ-TFM-2022-022.pdf>
- [6] Omar, H. M., & Rohani, S. (2017). Crystal population balance formulation and solution methods: A review. *Crystal Growth & Design*, 17(7), 4028–4041. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00645>
- [7] Duquesne, M., Godin, A., del Barrio, E. P., & Achchaaq, F. (2017). Crystal growth kinetics of sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage. *Energy Procedia*, 139, 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.11.214>
- [8] Zalba, B., Marín, J. M., Cabeza, L. F., & Mehling, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3), 251–283. [https://doi.org/10.1016/s1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/s1359-4311(02)00192-8)
- [9] Oliver, A., Neila, F. J., & García-Santos, A. (2012). Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica. *Materiales de Construcción*, 62(305), 131–140. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.58010>
- [10] Lane, G. A. (2018). Solar heat storage: Volume II: Latent heat material (1st Edition). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351076746>
- [11] Delgado, M., Navarro, M., Lázaro, A., Boyer, S. A. E., & Peuvrel-Disdier, E. (2021). Triggering and acceleration of xylitol crystallization by seeding and shearing: Rheo-optical and rheological investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 220(110840), 110840. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110840>

- [12] NIST Office of Data, Informatics. (s/f). Xylitol [Data set]. National Institute of Standards and Technology. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=87-99-0>
- [13] del Barrio, E. P., Godin, A., Duquesne, M., Daranlot, J., Jolly, J., Alshaer, W., Kouadio, T., & Sommier, A. (2017). Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 159, 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.009>
- [14] Xylitol, 99 %. (s/f). Thermo Fisher.com.Press. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/srp-A16944.36>
- [15] Seppälä, A., Meriläinen, A., Wikström, L., & Kauranen, P. (2010). The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees of supercooling. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(5), 523–527. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.11.005>
- [16] Hirano, S., Saitoh, T. S., Oya, M., & Yamazaki, M. (2002). Long-term supercooled thermal energy storage (thermophysical properties of disodium hydrogenphosphate 12H₂O). Collection of Technical Papers. 35th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC) (Cat. No.00CH37022), 2, 1013–1018 vol.2. <https://ieeexplore.ieee.org.cuarzo.unizar.es:9443/document/870903>
- [17] Godin, A., Duquesne, M., del Barrio, E. P., Achchaq, F., & Monneyron, P. (2017). Bubble agitation as a new low-intrusive method to crystallize glass-forming materials. *Energy Procedia*, 139, 352–357. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.11.220>
- [18] (S/f). Navarro, M., Lázaro, A., Delgado, M.. Estudio de la cristalización de polialcoholes para su uso como material de cambio de fase. <https://zaguan.unizar.es/record/85256/files/TAZ-TFG-2019-2695.pdf>
- [19] (S/f). Navarro, M., Lázaro, A., Delgado, M.. Diseño y evaluación de un tanque agitado para su uso como sistema de almacenamiento de energía térmica empleando xilitol. <https://zaguan.unizar.es/record/120381/files/TAZ-TFM-2022-234.pdf>
- [20] A. M. G., & De, D. (n.d.). REOLOGÍA DE ESPESANTES CELULÓSICOS PARA PINTURAS AL AGUA: MODELIZACIÓN Y MECANISMO DE ESPESAMIENTO ASOCIATIVO. Deposit.ub.edu. Retrieved April 30, 2024, from https://deposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/35412/5/04.AMG_SISTEMA_EXPERIMENTAL.pdf
- [21] (S/f). Nanbiosis.es. Recuperado el 1 de mayo de 2024, de <https://www.nanbiosis.es/u12-e3-ar-g2-rheometer/>
- [22] (S/f-b). Ugto.mx. Recuperado el 1 de mayo de 2024, de <http://www.ifug.ugto.mx/~labblanda/manuales/Content/Resources/PDF%20Files/AR-G2Manual.pdf>
- [23] WebDuck Designs. (s/f). Alt item: 29644. American Laboratory Trading. Recuperado el 2 de mayo de 2024, de <https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/ta-instruments-ar-g2-magnetic-bearing-rheometer-with-environmental-test-chamber-etc-camera-interface-assembly-17618>

- [24] WebDuck Designs. Piquard, L., Gagnière, E., Largiller, G., Mangin, D., & Bentivoglio, F. (2022). Xylitol used as phase change material: Nucleation mechanisms of the supercooling rupture by stirring. *Journal of Energy Storage*, 48(103922), 103922. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103922>