

Cristalización del xilitol: Aceleración y activación mediante siembra y cizalladura.

Miguel Navarro García¹, Ana Lázaro Fernández¹, Mónica Delgado Gracia^{1,2}, Séverine A.E. Boyer³, Edith Peuvrel-Disdier³

¹ Afiliación: GITSE

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: 702550@unizar.es

²Afiliación: Centro Universitario de La Defensa
Academia General Militar, Ctra Huesca S/N, 50090, Zaragoza, Spain

³Afiliación: MINES Paris
PSL Research University

CEMEF-Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7235, CS 10207, Sophia-Antipolis, France

Resumen

Los polialcoholes son materiales que pueden ser interesantes si se utilizan para el almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. En este estudio se intenta acelerar la velocidad de cristalización de uno de estos materiales, el xilitol, para comprobar su viabilidad.

Introducción

Debido a la intermitencia de las fuentes de energía renovable, y la desincronización entre la generación y la demanda, es necesario el uso de almacenamiento de energía. Este trabajo se centra en el uso de almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase, y propone el xilitol como un prometedor material de cambio de fase, o en inglés *Phase Change Material* (PCM).

El xilitol, un polialcohol, es un material que no es corrosivo, ni tóxico ni inflamable. Además, es un material barato y con una alta entalpía de cambio de fase. Estas características hacen que el xilitol sea un material prometedor, que sin embargo arrastra dos problemas: una baja velocidad de cristalización y el subenfriamiento.

La nucleación del xilitol se da principalmente mediante nucleación secundaria, ya que no se ha observado cristalización en el xilitol sin un cristal de siembra. Como es el mecanismo de nucleación secundaria el mecanismo principal, y no se ha observado nucleación primaria, es necesaria una semilla para activar la cristalización; y es necesario también cizallar la muestra para promover esta cristalización.

Metodología

Se propone la técnica combinada de siembra y cizalla para activar la cristalización del xilitol [1]. Se comprobará la eficacia de esta técnica mediante un reómetro de par controlado, que permite cizallar la muestra además de medir la viscosidad. Los ensayos del calorímetro diferencial de barrido y los difractogramas permiten comprobar si hay cambios en las propiedades del xilitol una vez ha sido cizallado. Por otro lado, se ha diseñado un tanque agitado de pequeña escala que permite estudiar la cristalización del xilitol cuando la muestra es mucho mayor que la del reómetro.

Experimentos reológicos

Se ha utilizado un reómetro de par controlado para medir la viscosidad, pues la viscosidad está relacionada con la cristalización. Además, el reómetro es capaz de cizallar el xilitol, lo que se espera que provoque una aceleración en la velocidad de cristalización. Para iniciar la cristalización, se introducirá previamente en el xilitol una semilla. Se han llevado a cabo ensayos en tres diferentes temperaturas (70, 80 y 90 °C) y tres velocidades de cizalla (5, 10 y 15 s⁻¹). De los resultados del reómetro (Figuras 1 y 2) se observa que sí que existe relación entre la temperatura y la velocidad de cizalla (menor temperatura implica mayor velocidad de cizalla); aunque no se ha podido garantizar la repetibilidad de los resultados. También observamos la existencia de dos zonas, una de inducción, donde la viscosidad es constante; y otra de cristalización, donde aumenta la viscosidad de la muestra hasta la finalización del ensayo.

Utilizando las gráficas de la viscosidad y de la fuerza normal del reómetro (Figura 3) podemos calcular los tiempos de inducción y de final de cristalización. Comparando los tiempos de cristalización de los ensayos con uno a muy baja cizalla (Tabla 1), vemos que la velocidad de cristalización es 20 veces más rápida de media, y hasta 40 veces más rápida si lo comparamos con el ensayo más rápido. Esto implica que la técnica de siembra y cizalla sí que activa y acelera el proceso de cristalización en el xilitol.

Ensayos con calorímetro diferencial de barrido (DSC)

En estos ensayos se ha comparado el calor latente y la temperatura de fusión del xilitol entre una muestra sin cizallar y muestras tomadas de los ensayos realizados en el apartado anterior. De los resultados de estos ensayos (Tabla 2), se infiere que no ha habido cambios en la estructura cristalina del xilitol. En la Figura 4 podemos encontrar los gráficos de entalpía-temperatura; donde no se aprecian cambios entre las diferentes curvas.

Difractogramas

Se han realizado medidas con un difractómetro de rayos X sobre una muestra sin cizallar y otra cizallada para encontrar diferencias en la estructura cristalina del xilitol entre las muestras. Podemos ver en la Figura 5 que los picos de las dos curvas coinciden en los mismos valores del ángulo, luego la estructura cristalina de ambas muestras es la misma.

Reactor de cristal

Para poder conseguir una mayor repetibilidad en los ensayos de cristalización, se ha propuesto la construcción de un tanque de cristal agitado para nuevos ensayos (Figura 6). El tanque es capaz de realizar ensayos sobre una muestra de mayor tamaño; midiendo la cristalización mediante la temperatura (la temperatura del xilitol aumenta debido a la recalcancia [2]) y observando directamente la cristalización. Al igual que en el reómetro, se añadirán semillas para activar la nucleación y se utilizará un agitador mecánico para cizallar la muestra. Un baño termostático permite calentar el xilitol para la fusión; y utilizando dos sondas de temperatura se puede calcular el calor cedido por el xilitol hacia el aceite en el momento de la cristalización.

De una primera campaña de ensayos (Figura 7) podemos observar que aparecen tres zonas, de las cuales dos coinciden con las de los ensayos del

reómetro anteriormente mencionados. Aparece una primera zona de inducción, donde la temperatura es constante; luego una zona de cristalización que se observa debido a un aumento de la temperatura hasta una cercana a la de fusión; y otra zona donde la cristalización ya ha terminado y la temperatura permanece constante (aunque más adelante se observa cómo la temperatura empieza a descender).

Se puede entonces concluir que la técnica combinada de siembra y cizalla aplicada en el tanque también es un método válido para activar y acelerar la nucleación del xilitol. Sin embargo, son necesarios más ensayos para poder comprobar la influencia de los distintos parámetros de ensayo, como la temperatura, velocidad de cizalla o peso de la semilla.

Conclusiones

En este estudio se ha estudiado la técnica combinada de siembra y agitación como método para activar y acelerar la cristalización del xilitol. Los resultados del reómetro confirman que este método combinado sí que promueve y acelera la cristalización, aunque no se ha encontrado repetibilidad entre los experimentos. Los ensayos del DSC y de los difractogramas muestran que esta técnica no cambia las propiedades del xilitol.

El reactor de cristal puede dar solución al problema de la repetibilidad de los ensayos del reómetro. Se ha comprobado que el comportamiento del xilitol en el tanque es muy similar al del reómetro, aunque son necesarios más ensayos para completar la investigación.

REFERENCIAS

- [1]. Delgado M., Navarro M., Lázaro A., Boyer S. A. E., Puevrel-Disdier E. *Triggering and acceleration of xylitol crystallization by seeding and shearing: Rheo-optical and rheological investigation*. 2020, 15, 110840. Available from: doi:10.1016/j.solmat.2020.110840
- [2]. Godin A., Duquesne M., Palomo del Barrio M., Achchaq F., Monneyron P.. *Bubble agitation as a new low-intrusive method to crystallize glass-forming materials*. *Energy Procedia* 2017, 139, 352-357. Available from: doi:10.1016/j.egypro.2017.11.220.

Tabla 1. Tiempos de cristalización para varias velocidades de cizalla.

Muestra	Tiempo de cristalización
No cizallada	303 min
5 s ⁻¹	14 min
10 s ⁻¹	7 min
15 s ⁻¹	17 min

Tabla 2. Calor latente y temperatura de fusión de muestras ensayadas a diferentes velocidades de cizalla.

No cizallada	Peso (mg)	Calor latente (kJ/kg)	Temperatura de fusión
No cizallada	16.78	241.2	92.8
5 s ⁻¹	14.48	233.6	92.7
10 s ⁻¹	14.27	236.3	92.8
15 s ⁻¹	11.27	238.2	92.5

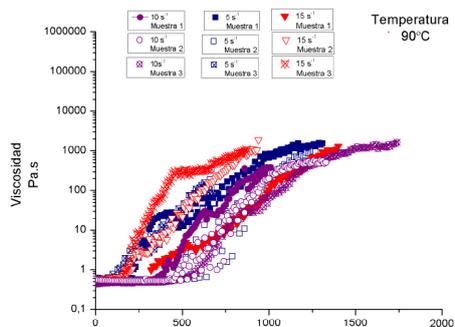


Figura 1. Gráfica de viscosidad frente al tiempo para diferentes velocidades de cizalla (5, 10 y 15 s⁻¹), 90 °C.

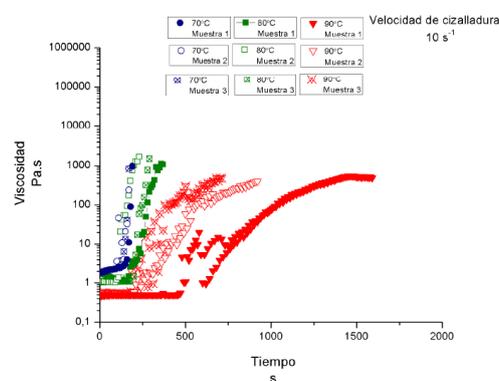


Figura 2. Gráfica de la viscosidad frente al tiempo para diferentes temperaturas (70, 80 y 90 °C) a una velocidad de cizalla de 10 s⁻¹.

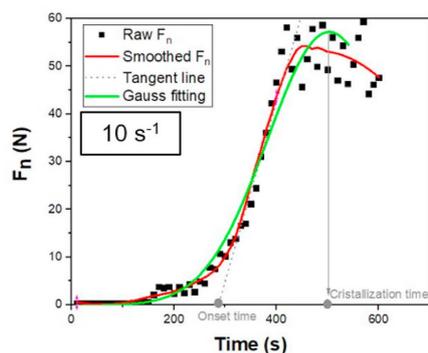


Figura 3. Gráfica de la fuerza normal frente al tiempo de un ensayo a 10 s⁻¹

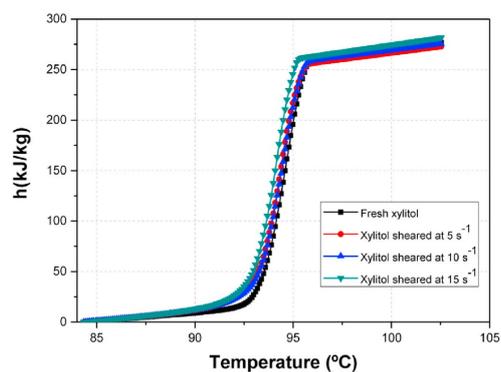


Figura 4. Gráfica entalpía-temperatura para diferentes muestras de xilitol.

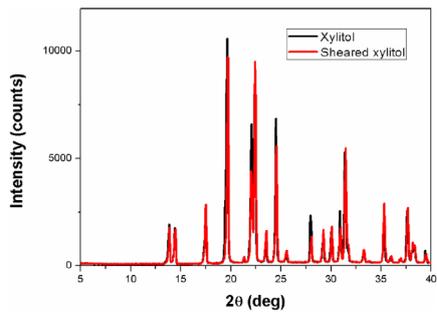


Figura 5. Difractogramas de xilitol cizallado y no cizallado.

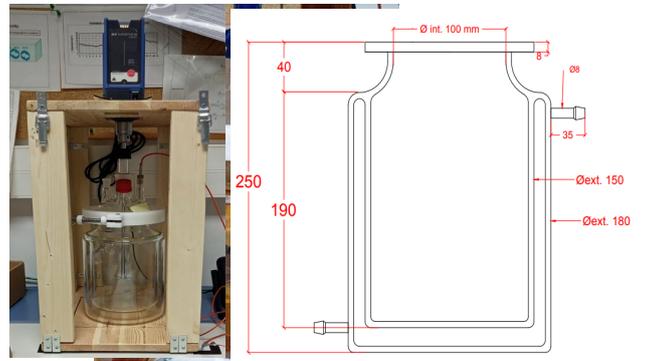


Figura 6. Tanque agitado y dimensiones.

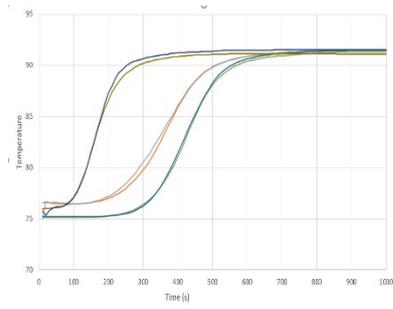


Figura 7. Gráfico temperatura vs tiempo de tres ensayos del tanque agitado.