

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA SACAROSA MEDIANTE LA FUSIÓN ZONAL CON GRADIENTE DE TEMPERATURA

Luis Falcón Rodríguez

Pedro V. Pérez González

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)

RESUMEN

Se exponen los primeros resultados obtenidos al aplicar la técnica conocida con el nombre de Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) al estudio de la cristaliza-

ción de la sacarosa, específicamente en la determinación de la relación existente entre la velocidad de traslación de la zona líquida (v) y el ancho de la misma (ℓ), así como con la temperatura de cristalización (T_c), en los rangos: $50 < \ell < 350 \mu\text{m}$ y $30 < T_c < 60^\circ\text{C}$.

Del análisis de estas dependencias experimentales se concluye que el comportamiento del proceso se halla en concordancia con la Teoría de Tiller, pudiendo de esta manera calcular la "energía de activación", del proceso de traslación de la zona líquida (7,3 Kcal/mol) y de difusión de la molécula de sacarosa en la solución acuosa (6,8 Kcal/mol).

ABSTRACT

First results using the technique known as Zone Melting with temperature gradient (ZMTG) are shown applied to the study of sucrose crystallization kinetics, in regards to the determination of the existing relation between the translational velocity of the liquid zone (v) and its width (ℓ), as well as the crystallization temperature (T_c), in the range:

$$50 < \ell < 350 \mu\text{m} \quad \text{y} \quad 30 < T_c < 60^\circ\text{C}$$

From the analysis of the experimental relations it is concluded that the process is in accordance with Tiller's Theory, which allows the calculation of the "activation energy" of the liquid zone migration (7,3 Kcal/mole) as

well as of the diffusion of the sucrose molecule in aqueous solution (6,8 Kcal/mole).

INTRODUCCIÓN

La Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) se utiliza en el crecimiento de cristales y capas epitaxiales de materiales semiconductores, así también como método de realización de investigaciones físico-químicas en gran cantidad de estos sistemas (1-9).

En este artículo se muestran los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre la traslación de zonas líquidas de H_2O sacarosa en monocristales de sacarosa mediante la FZGT.

El uso de la sacarosa permite la introducción en la práctica de las investigaciones con la FZGT de materiales cristalinos orgánicos cuya obtención de lleva a cabo a partir de soluciones acuosas. Además cabe destacar la importancia que posee el estudio básico de la cinética de cristalización de la sacarosa, teniendo en cuenta su interés económico. El sistema H_2O sacarosa posee un diagrama de fases eutéctico (10), lo cual facilita la interpretación de los resultados de las investigaciones experimentales sobre la cinética de traslación de la zona líquida en el monocristal de sacarosa.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la realización de la FZGT se utilizó H_2O bidestilada y monocristales de sacarosa obtenidos en nuestros laboratorios a partir de azúcar refino comercial. Las muestras poseían forma de paralelepípedos rectangulares de espesor 3-4 mm y área $\approx 1 \text{ cm}^2$, cortados por el plano (100).

La zona líquida (solución de H_2O -sacarosa) se colocaba entre dos de éstas pastillas, una de las cuales, durante la FZGT, se disuelve mientras la otra actúa de sustrato para la cristalización.

La FZGT se llevó a cabo en un equipo diseñado con este fin y que permitía la realización simultánea de 4 experimentos. Las muestras eran colocadas entre una lámina metálica que actuaba como elemento de calefacción y otra con enfriamiento mediante un flujo de agua. La temperatura y el gradiente de temperatura fueron medidos con termopares de Cu-constantan.

En estos experimentos se utilizó un intervalo de temperaturas de cristalización entre 30-60°C. Investigaciones previas demostraron que al aumentar la temperatura media de cristalización, aumenta también el gradiente de temperatura en la muestra. En el diapason de temperatura de 30-60°C el gradiente de temperatura aumentó casi linealmente desde 20 hasta 70°C/cm. El ancho de la zona líquida en estos experimentos quedaba fijado mediante una junta monohoradada de

polietileno que separaba ambas pastillas monocristalinas y en cuyo interior se encontraba la solución saturada de H_2O y sacarosa.

La FZGT se realizó en condiciones tales que eliminarán en la mayor medida posible el efecto negativo de la convección.

La dependencia existente entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se ha estudiado para dos valores de la temperatura de cristalización: 40 y 60°C y gradientes de temperatura de 30 y 70°C/cm respectivamente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

El resultado de estos experimentos se muestra en las curvas 1 y 2 del gráfico #1, en el cual, en el eje de las abscisas, se denota el ancho de la zona líquida.

Durante el proceso de la FZGT la zona se trasladaba a través del cristal nunca más de 350 μm . En esta distancia la temperatura no variaba en más de 2°C y por ello la composición de la zona líquida no cambia apreciablemente. Como puede observarse en el gráfico, en la región de anchos $< 320 \mu m$ se observa una disminución gradual de la velocidad de traslación de la zona al disminuir l tanto para la temperatura de 40 como de 60°C.

En el gráfico #2 se representa la dependencia térmica de la velocidad de traslación de una zona de ancho aproximado

de $300 \mu m$. A medida que la zona líquida se adentra en la zona del cristal con mayor temperatura su velocidad de traslación aumenta. Con el fin de disminuir el error en la medición de la velocidad de traslación introducido por este factor, la velocidad media de traslación de la zona fue medida en intervalos de espesor no mayores de $300 \mu m$.

Como puede verse en el gráfico 2, la dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona líquida es fuerte. Para un cambio de temperatura de 30 a $60^\circ C$ dicha velocidad aumentó en 4 veces.

Como puede verse en la fig. 1, la dependencia entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se corresponde con la expuesta por Tiller (3).

La dependencia entre la velocidad de traslación de la zona líquida y la temperatura media en la misma en el intervalo de temperaturas utilizado para $l < 300 \mu m$ se aproxima bastante a la forma exponencial. Esto también se encuentra en concordancia con la Teoría de Tiller (3). Dicha dependencia exponencial puede ser expresada en la forma:

$$V = V_0 e^{-U/RT}$$

donde V_0 depende del gradiente de temperatura, R es la constante universal de los gases, $U = 7,3$ Kcal/mol. La magnitud U , de acuerdo a la Teoría de Tiller, puede ser representada como la suma de dos términos: la energía de acti-

vación del proceso de difusión en la fase líquida U_d y cierta magnitud U_c relacionada con el diagrama de fases del sistema binario utilizado. Si el intervalo utilizado en la línea de "liquidus" del sistema se aproxima a una exponencial, entonces U_c se puede interpretar como el término energético de la dependencia exponencial. En nuestro trabajo ha sido tomada tal aproximación, dando $U_c = 0,5$ Kcal/mol. En tal caso $U_d - U_c = 6,8$ Kcal/mol. Aunque en la literatura no se reportan datos suficientes para soluciones similares a las utilizadas en nuestro trabajo, los valores hallados se encuentran dentro de los límites esperados.

CONCLUSIONES

1. Ha sido realizado el proceso de Fusión Zonal con gradiente de temperatura (FZGT) en un material orgánico que cristaliza a partir de soluciones líquidas (sacarina) con resultados que permiten afirmar la posibilidad de realización del mismo con resultados satisfactorios.
2. Con la disminución del espesor de la zona líquida desde 350 hasta $50 \mu m$ la velocidad de traslación de la zona líquida disminuye monótonamente desde $7,5$ hasta $2,5 \mu m/h$ para $T_c = 60^\circ C$ y $G = 70^\circ C/cm$ y desde $4,8$ hasta $1,3 \mu m/h$ para $T_c = 30^\circ C$ y $G = 20^\circ C/cm$.
3. Con el aumento de la temperatura la velocidad de migra-

ción de la zona líquida para $\ell > 300 \mu\text{m}$ aumenta exponencialmente. La "energía de activación" del producto de traslación de la zona es igual a 7,3 Kcal/mol.

Este dato corresponde al régimen de difusión de la FZGT y se correlaciona con la energía de activación del proceso de difusión de la molécula de sacarosa en soluciones acuosas (6,8 Kcal/mol) y con el carácter del diagrama de fases H_2O -sacarosa.

4. Los resultados obtenidos se hallan en concordancia con la Teoría de Tiller.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pfann W.G., J. Metals, 7, 961, 1955.
2. Pfann W.G., USA Patent, No. 270, 1326, P-1955.
3. Tiller W.A., J. Appl. Phys. 34, 2757, 1963.
4. Lozovskii V.N. "Fusión zonal con gradiente de temperatura como método de investigaciones físicas". Trudi Novochoerkasskovo politejnicheskovo inst. T. 180, Novochoerkassk, 1969. (en ruso).
5. Wernick J.H. J Chem Phys. 25, 27, 1957.
6. Navon D., Chernykhov V., J. Appl. Phys. 28, 823, 1957.
7. Mlavsky A.I., J. Electrochem. Soc. 108, 2630, 1961.
8. Udyanskaya A.I., Investigación sobre la FZGT en el sistema Si-Al. Trudi Novochoerkasskovo Politejnicheskovo inst., T. 170, Novochoerkassk, 1967.

9. Nikolaeva E.A., FZGT en el sistema Si-Ag. Trudi Novochoerkassk, 1867.
10. Honig. P. Principios de Tecnología Azucarera. T.I. Ed. Ciencia y Técnica, Ed. Continental, 1969.
11. Lozovskii V.N., "Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura". Ed. "Metalurgia", Moscú 1972. (en ruso).

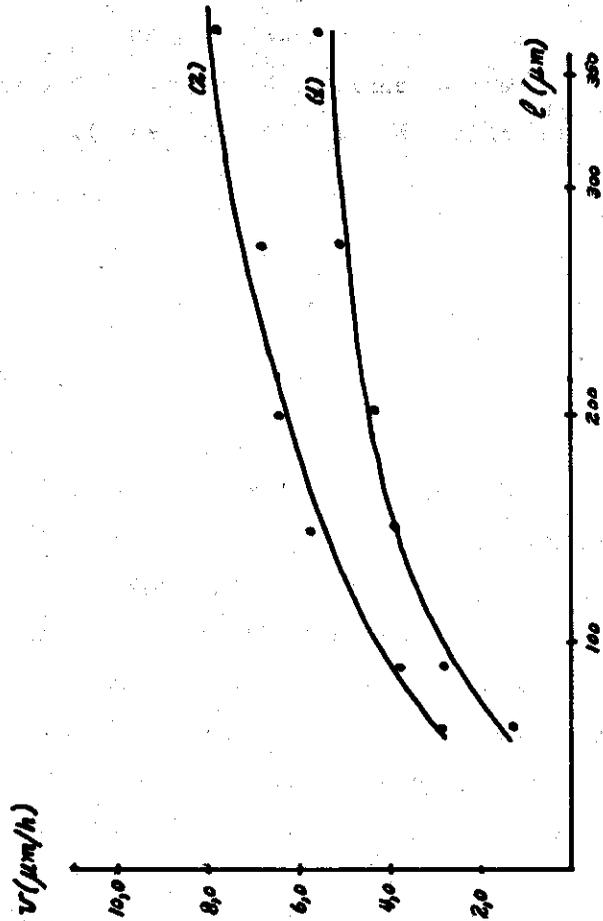


Figura 1. Gráfico que muestra la dependencia existente entre la velocidad de traslación de la zona líquida (v) y el ancho (l) de la misma, para las condiciones:

curva 1: $T_0 = 40^\circ\text{C}$, $\Delta T/\Delta x = 30^\circ\text{C/cm}$

curva 2: $T_0 = 60^\circ\text{C}$, $\Delta T/\Delta x = 70^\circ\text{C/cm}$

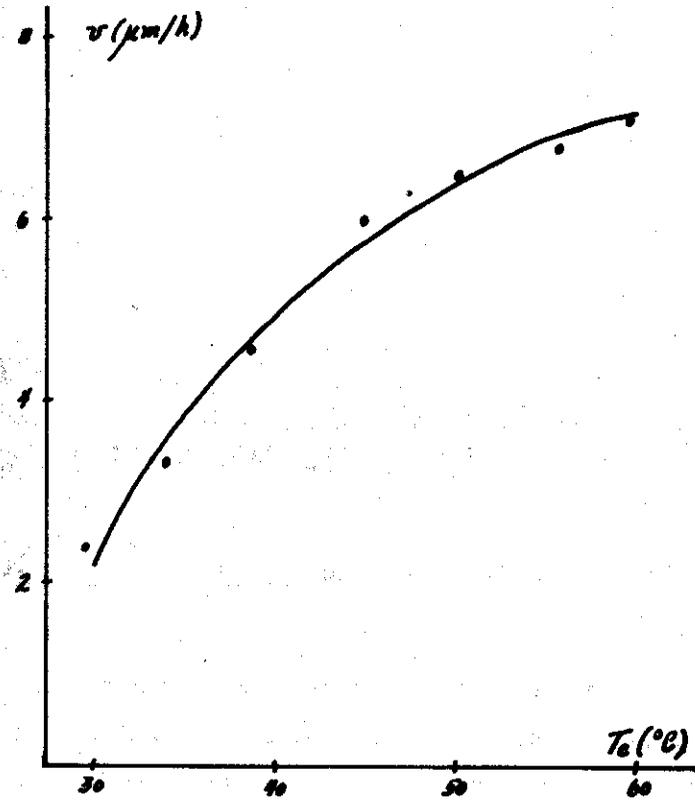


Figura 2. Dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona líquida.