

## ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA SACAROSA MEDIANTE LA FUSIÓN ZONAL CON GRADIENTE DE TEMPERATURA (II)

Federico L. Falcón  
Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)

### RESUMEN

Como continuación de un trabajo precedente 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 cristalización de la sacarosa, específicamente en la determinación del mecanismo cinético mediante el cual se lleva a cabo el proceso de cristalización, utilizando para ello el análisis de las curvas experimentales propuesto por Lozovskii et al.

También, siguiendo este procedimiento, han sido determinados los coeficientes átomo-cinéticos de cristalización ( $\mu_{\pi}$ ) para las direcciones cristalográficas [100] ( $\mu_{\pi} = 7,3 \cdot 10^{-8}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ) y [001] ( $\mu_{\pi} = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ), los cuales son inferiores a los hallados en experimentos semejantes con materiales de carácter metálico o semiconductor.

#### ABSTRACT

As a continuation from a previous paper it is shown the first results obtained using Zone Melting with Temperature Gradient (ZMTG) applied to the study of sucrose crystallization, specifically the determination of the kinetic mechanism of this process using the analysis of the experimental curves proposed by Lozovskii et al.

Also, following this procedure the atom kinetics crystallization coefficients were determined ( $\mu_{\pi}$ ) for the crystallographic directions [100] ( $\mu_{\pi} = 7,3 \cdot 10^{-8}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ) y [001] ( $\mu_{\pi} = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ), which are lower than those found in similar experiments with metallic or semiconductor materials.

#### 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 $_2$ O-Sacarosa en monocristales de sacarosa mediante la FZGT. El mismo constituye la continuación de un trabajo previamente presentado. (10).

El uso de la sacarosa permite la introducción en la práctica de las investigaciones con la FZGT, de materiales cristalinos orgánicos cuya obtención se 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 $_2$ O-SACAROSA posee un diagrama de fases eutéctico (11), 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 agua bidestilada y monocristales de sacarosa obtenidos en nuestros laboratorios a partir de azúcar refinado comercial. Las muestras poseían forma de paralelepípedos rectangulares de espesor 3-4 mm y área  $\approx 1$  cm $^2$ , cortados por los planos (100), (001) y (110) que constituyen los planos cristalográficos fundamentales del sistema cristalino propio de este material.

La zona líquida (solución de H $_2$ O-sacarosa) se colocaba

entre dos de estas pastillas, una de las cuales, durante la FZGT, se disuelve mientras la otra actúa de substrato 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<sub>2</sub>O y sacarosa.

La FZGT se realizó en condiciones tales que eliminaron 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 en detalle pa-

ra la temperatura de cristalización de 60°C y gradiente de temperatura de 70°C/cm para cada dirección cristalográfica. El resultado de estos experimentos se muestra en las curvas del gráfico No. 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 varía 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 de zona estudiados se observa una disminución gradual de la velocidad de traslación de la zona al disminuir  $\ell$ .

#### ELABORACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las dependencias encontradas entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se corresponden con la expuesta por Tiller (3). En el citado artículo se estudian tres posibles mecanismos de cristalización en la frontera de la zona que se encuentra a inferior temperatura: cristalización por gérmenes bidimensionales, por dislocaciones helicoidales y el llamado mecanismo homogéneo o normal de cristalización.

En todos estos casos la teoría predice la disminución de la velocidad de traslación de la frontera de la zona a menor temperatura ( $v$ ) para valores inferiores que determinado ancho de zona ( $\ell_c$ ) crítico, así como la existencia de un plateau para esta dependencia para valores mayores de  $\ell$ . Sin

embargo, el diapasón de valores de  $\ell$ , en el cual se destaca esta dependencia entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor, así como su carácter, es diferente para cada uno de estos mecanismos. Gracias a esto la FZGT puede utilizarse para la determinación del mecanismo de cristalización que ocurre en cada caso particular. Debe estimarse como más probable aquel mecanismo de cristalización, para el cual su dependencia teórica entre  $V$  y  $\ell$  se ajusta mejor a los valores experimentales. Tal comparación para el sistema Ge - Al aplicado a los resultados experimentales de Wernick (12) la llevó a efecto Tiller (3). Sin embargo el método de confrontación directa de las curvas teóricas y experimentales mediante la evaluación de las constantes y parámetros que forman parte de las mismas es enormemente difícil y sus resultados pueden resultar no concluyentes.

Lozovskii et al (13) han propuesto una variante más sencilla y poderosa para realizar este análisis y que igualmente se fundamenta en la dependencia experimental entre la velocidad de traslación de la zona y su ancho.

Expresando la fórmula que denota la dependencia entre  $V$  y  $\ell$  obtenida por Tiller (3), en la siguiente forma:

$$\frac{G}{V} = \frac{C_I - C_{II}}{D \frac{dT}{dx}} + \frac{\beta}{\ell V^\alpha} \quad (1)$$

donde:

$G, T$  - Gradiente de temperatura y temperatura media en la zona.

$\ell$  - Ancho de la zona líquida.

$D$  - Coeficiente de difusión de los átomos de la fase sólida, disueltos en la zona.

$C_I$  y  $C_{II}$  - Concentración de átomos de la fase sólida en las capas cristalizadas y la zona líquida en las inmediaciones del frente de cristalización respectivamente.

$\alpha = 1, \frac{1}{2}, 0$ , respectivamente para la cristalización por gérmenes bidimensionales, dislocaciones helicoidales y crecimiento normal.

La magnitud  $\beta$  incluye los coeficientes átomo-cinéticos para el proceso de cristalización ( $\mu_{II}$ ) y disolución ( $\mu_0$ ). Por ejemplo, en el caso de cristalización por dislocaciones helicoidales.

$$\beta = \mu_{II}^{-\frac{1}{2}} + V_0^{\frac{1}{2}} (V \mu_0)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

donde:

$V_0$  - Velocidad de traslación de la frontera a mayor temperatura ( $V_0 \approx V$ ).

Como puede observarse de la ecuación (1) a cada mecanismo de cristalización corresponde diferente argumento

( $1/\ell$ ,  $1/\ell \sqrt{V}$ ,  $1/\ell V$ ), respecto al cual  $G/V$  varía lineal-

mente. En el caso de que predomine alguno de los mecanismos de cristalización citados la dependencia experimental entre G/V y el argumento correspondiente debe corresponder gráficamente a una recta.

Este análisis fue aplicado a los experimentos anteriormente descritos. Los datos experimentales obtenidos fueron representados gráficamente en forma de dependencias entre G/V, y  $\frac{1}{e}$ ,  $\frac{1}{e\sqrt{v}}$ ,  $\frac{1}{ev}$ . Las curvas típicas obtenidas se muestran en los gráficos No. 2, 3 y 4. Como se puede observar, la dependencia que mejor concuerda con una recta en los gráficos 2 y 3, es la existente entre G/V y  $\frac{1}{e\sqrt{v}}$ , el cual corresponde al mecanismo de cristalización mediante dislocaciones helicoidales en las direcciones [100] y [001], en la dirección [110] (gráfico 4) los resultados son de carácter más dudoso, siendo difícil decidir entre los mecanismos de dislocaciones o el de gérmenes bidimensionales.

Resultados análogos fueron obtenidos para valores diferentes de temperatura y gradientes de temperatura. Sobre esta base puede afirmarse que la cristalización de sacarosa en las condiciones impuestas en este experimento, se lleva a cabo fundamentalmente mediante el mecanismo de dislocaciones helicoidales.

La dependencia experimental obtenida G/V VS  $\frac{1}{e\sqrt{v}}$  permite evaluar la magnitud del parámetro átomo-cinético  $\beta$ , el cual es igual a la tangente del ángulo de la pendiente de las curvas (1) en los gráficos.

Este valor es de  $\beta \approx 0,37 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{cm}^{1/2}$  para la dirección [100] y  $\beta \approx 0,19 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{cm}^{1/2}$  para la dirección [001]. Dado el carácter dudoso de la dependencia para la dirección [110] se prefirió no evaluar  $\beta$  para el mismo. Si, de acuerdo con Tiller, suponemos que  $\mu_\pi \ll \mu_0$ , entonces conociendo  $\beta$  podemos determinar el valor de  $\mu_\pi$ . En los casos mostrados en los gráficos tenemos para  $\mu_\pi$  en la dirección [100],  $\mu_\pi [100] \approx 7,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s. } ^\circ\text{C}^2$  y  $\mu_\pi [001] \approx 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s. } ^\circ\text{C}^2$  para la dirección [001]. Los valores encontrados para estos coeficientes son inferiores a los hallados en experimentos semejantes realizados en materiales de carácter metálico o semiconductor ( $10^{-5} < \mu_\pi < 0,1$ ) (3).

#### 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 (sacarosa) con resultados que permiten afirmar la posibilidad de realización del mismo con resultados satisfactorios.
2. En la elaboración de la data experimental ha sido utilizado el método de análisis elaborado por Lozovskii et al, llegando a la conclusión que el mecanismo cinético de cristalización más probable en las direcciones cristalográficas [100] y [001] es el de dislocaciones helicoidales, mientras que los resultados encontrados en la direc

ción [110] son dudosos, no permitiendo hacer una conclusión al respecto.

3. Continuando con el análisis anteriormente mencionado ha sido posible evaluar la magnitud de los coeficientes átomo-cinéticos de cristalización  $\mu_{\eta}$  para las direcciones [100] ( $\mu_{\eta} = 7,3 \cdot 10^{-8}$  cm/seg  $^{\circ}\text{C}^2$ ) y [001] ( $\mu_{\eta} = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cm/seg  $^{\circ}\text{C}^2$ ) los cuales resultan inferiores a los hallados en experimentos semejantes realizados en materiales de carácter metálico o semiconductor ( $10^{-5} < \mu_{\eta} < 0,1$ ).
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, 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 politejnikeskovo Inst. T. 180, Novochoerkassk, 1969 (en ruso).
5. Wernick J.H., J. Chem. Phys. 25, 27, 1957.
6. Navon D., Chernyehov V., J. Appl. Phys. 28, 823, 1957.
7. Mlavsky A.I., J. Electrochem. Soc. 108, 2630, 1961.
8. Udyanskaya A.I., Investigación sobre la PZGT en el sistema Si-Al. Trudi Novochoerkasskovo politejnikeskovo Inst., T. 170. Novochoerkassk, 1967.

9. Nikolaeva E.A., PZGT en el sistema Si-Ag. Trudi Novochoerkasskovo politejnikeskovo Inst., T. 170, Novochoerkassk, 1967.
10. Falcón Rodríguez F.L., "Estudio de la cinética de cristalización de la sacarosa mediante la PZGT. I" Conferencia Científica Universidad de La Habana, 1979.
11. Honig P., "Principios de Tecnología Azucarera" T.I., Ed. Ciencia y Técnica, Ed. Continental, 1969.
12. J.H. Wernick, J. Metals, 9, 10, 1169, 1957.
13. Lozovskii V.N., Udyanskaya A.I., Kristalografía, Akad. Nauk, URSS, T. 13, 565, 1968.

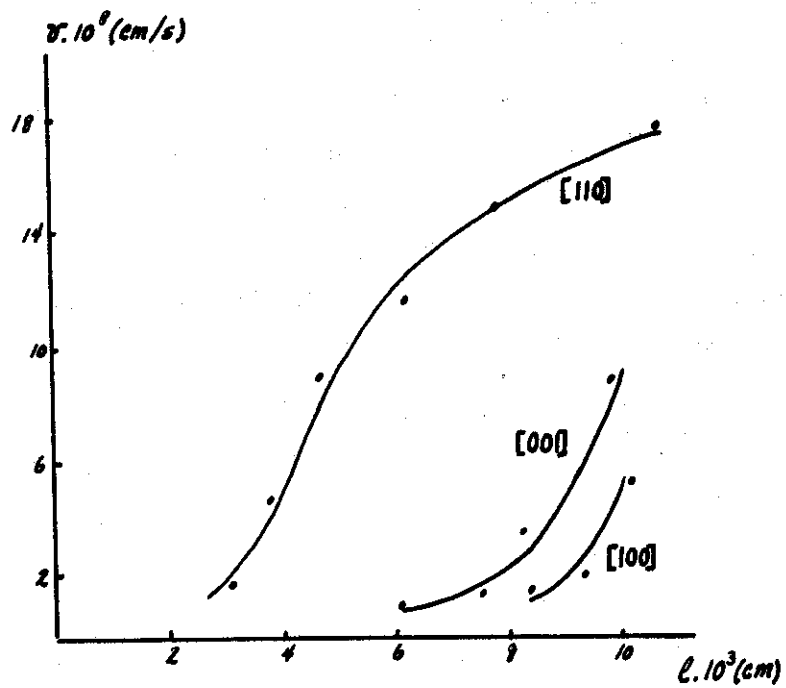


Fig. 1 Dependencia  $v(l)$  para pequeños anchos de la zona líquida en las tres direcciones cristalográficas estudiadas y con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$ ,  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

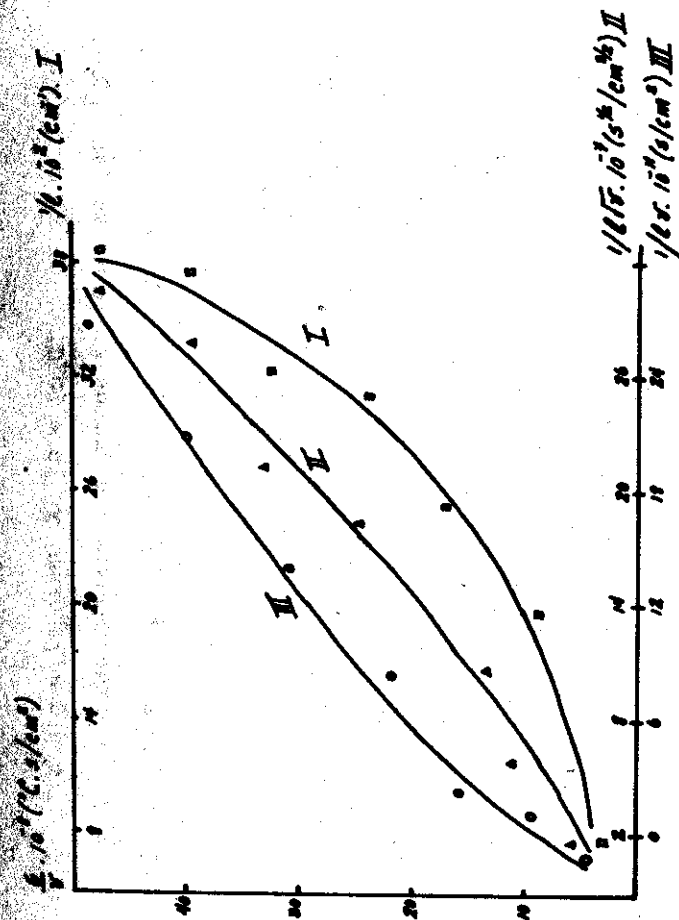


Fig. 2 Dependencias  $G/v$  vs  $l$  en  $l/v$  y  $l/v$  según los experimentos realizados en la dirección [100], con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$  y  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

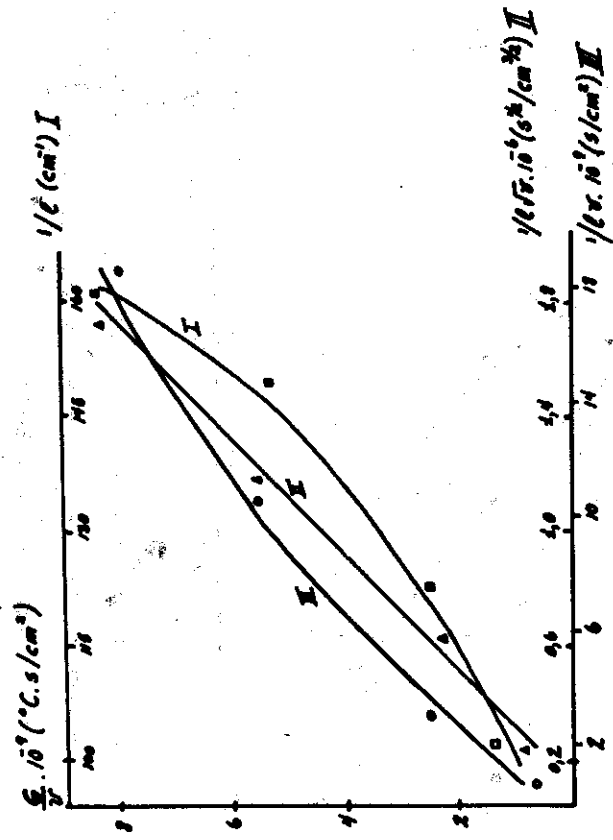


Fig. 3 Dependencias  $G/v$  vs  $(1/l, 1/l\sqrt{v} \text{ y } 1/lv)$  según los experimentos realizados en la dirección  $[001]$ , con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$  y  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

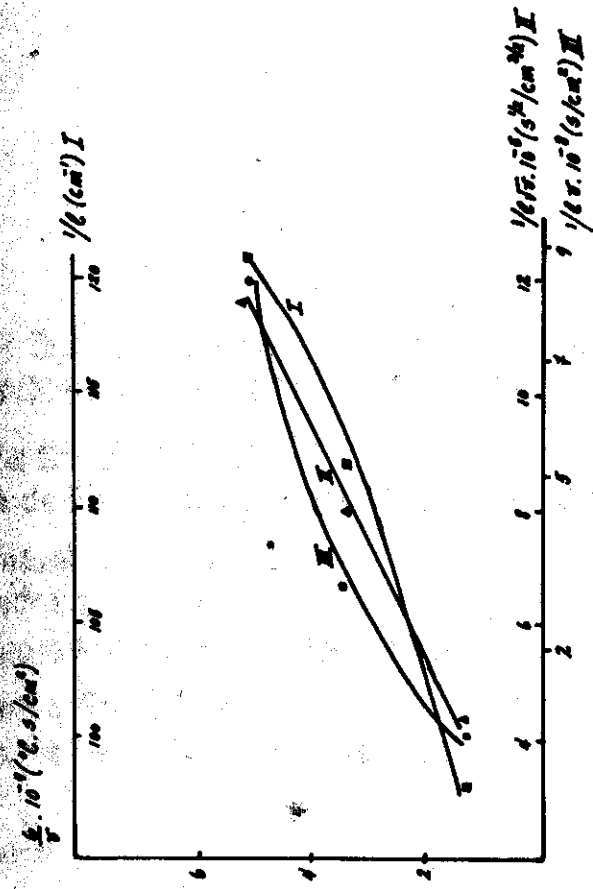


Fig. 4 Dependencias  $G/v$  vs  $(1/l, 1/l\sqrt{v} \text{ y } 1/lv)$  según los experimentos realizados en la dirección  $[110]$ , con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$  y  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .