

DEPENDENCIA TÉRMICA DE LA VELOCIDAD DE TRASLACIÓN DE LA ZONA LÍQUIDA EN LA FZGT EN SISTEMA H_2O - SACAROSA

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

RESUMEN

Se estudia la dependencia térmica de la velocidad de traslación de una zona de solución H_2O -sacarosa a través de un cristal de sacarosa en condiciones tales que el factor limitante del proceso lo constituye la difusión de las moléculas en la fase líquida. Se discute el carácter exponencial de esta dependencia, habiendo sido estudiada

experimentalmente en el intervalo de temperaturas entre 40 y 80 °C y anchos de zona entre 200 y 300 μ m, que resultaron los más apropiados para este tipo de experimento.

Fue hallada la energía de activación del proceso siendo igual a $7,3 \pm 0,8$ Kcal/mol y la de la difusión de las moléculas en la zona líquida ($\approx 6,8$ Kcal/mol).

ABSTRACT

The thermal dependence of the migration velocity of a sucrose-H₂O liquid solution zone through a sucrose crystal in such conditions that the limiting factor of the process is the diffusion of molecules in the liquid phase was studied. The exponential behaviour of this dependency is discussed, being studied experimentally in the temperature range of 40-80 °C and zone widths between 200 and 300 μ m, the most appropriate for this experiment.

The activation energy of this process was found to be equal to $7,3 \pm 0,8$ Kcal/mole and of the molecular diffusion in the liquid zone (6,8 Kcal/mole).

INTRODUCCIÓN

La traslación de la zona líquida a través del cristal durante la FZGT es el resultado de la combinación de 3

procesos: disolución del cristal en la interfase a mayor temperatura, difusión de los átomos disueltos a través de la zona líquida, y cristalización de los mismos en la interfase a menor temperatura (1). Es por esta causa que utilizando la FZGT se hace posible la evaluación del coeficiente de difusión de los átomos disueltos en la fase líquida (2, 3) y obtener información sobre los mecanismos de cristalización que ocurren en las condiciones de experimento. (4)

El estudio sobre la velocidad de traslación de la zona bajo diferentes condiciones tiene en estos casos gran importancia, dado que la misma constituye el parámetro fundamental de la FZGT.

DESARROLLO

De acuerdo con Tiller (4), la velocidad de traslación de la interfase a menor temperatura (V_w) puede ser representada, siempre que la evaporación de la zona líquida pueda despreciarse, en la forma:

$$V_w = \frac{G \frac{dC}{dT} \frac{D}{C_a - C_w}}{1 + \frac{D}{C_a C_w} \frac{dC}{dT} \frac{l}{\rho}} \quad (1)$$

donde:

- l - ancho de la zona líquida,
- G - gradiente de temperatura en la zona líquida,

C_1 - concentración de los átomos en la fase sólida ($C_1 \approx 1$),
 C y C_{π} - concentración de los átomos disueltos en un punto cualquiera de la zona líquida y en las inmediaciones del frente de cristalización, respectivamente,

δ - magnitud, con valor dependiente del mecanismo mediante el cual ocurran los procesos átomo-cinéticos en las interfases,

T - temperatura en grados Kelvin

D - coeficiente de difusión de los átomos del cristal en la fase líquida

De la ecuación (1) se observa que la velocidad de traslación de la zona con gran espesor, para las cuales se cumple que,

$$\frac{D}{C_1 - C_{\pi}} \frac{dC}{dT} \frac{\delta}{l} \ll 1 \quad (2)$$

queda limitada por el coeficiente de difusión de las moléculas en la fase líquida y no depende de los procesos átomo-cinéticos en las interfases sólido-líquido. En el caso de que se cumpla la desigualdad inversa, tendremos que la velocidad de traslación de la zona no dependerá del coeficiente de difusión.

En los casos, cuando las condiciones experimentales no cumplen con las condiciones límites antes descritas o

cuando no existen suficientes datos para dilucidar cuál es el factor limitante del proceso, se dificulta grandemente el estudio sobre la dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona. Este problema es característico para los trabajos publicados en los cuales se investiga la dependencia $V_{\pi} = f(T)$ (2, 3).

En el presente trabajo se propone estudiar la dependencia térmica de la velocidad de traslación de una zona de solución H₂O-sacarosa a través de un cristal de sacarosa en el caso de que se cumpla la condición (2). En este caso la ecuación (1) puede ser expresada en la forma:

$$U_{\pi} = G \frac{dC}{dT} \frac{D}{C_1 - C_{\pi}}, \quad (3)$$

Como es conocido, el coeficiente de difusión depende de la temperatura en forma exponencial

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U_d}{RT}\right), \quad (4)$$

donde:

U_d = energía de activación del proceso de difusión

También, al considerar una sección limitada de la línea de "líquidus" del sistema H₂O-sacarosa, la misma puede aproximarse a una exponencial (5):

$$C = A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (5)$$

donde:

$U = 0,479$ Kcal/mol y $A = 1,98$ en el intervalo de temperatura de 50 a 75°C

En las investigaciones sobre la dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona líquida debe tomarse como T el valor promedio de temperatura en la zona y utilizar pequeños gradientes de temperatura. En este caso el valor de C_* no debe diferenciarse mucho de la concentración media de átomos disueltos en la zona líquida.

Teniendo en cuenta todo lo anterior y sustituyendo (4) y (5) en la fórmula (3), obtenemos

$$v_{\pi} = \frac{AGD_0U}{RT^2} \frac{\exp\left(-\frac{U_d + U}{RT}\right)}{C_1 - A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)} \quad (6)$$

Esta fórmula expresa, siempre que la temperatura no sea demasiado alta, una dependencia exponencial simple entre la velocidad de traslación y la temperatura

$$v_{\pi} = v_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right), \quad (7)$$

donde v_0 es una magnitud que depende débilmente de la temperatura.

MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Los experimentos fueron realizados con pastillas monocristalinas de sacarosa con dimensiones 10 x 10 x 5 mm. Como zona líquida fue utilizada una solución de agua bi-distilada y sacarosa pura. El gradiente de temperatura fue logrado mediante el uso de dos superficies metálicas, una de ellas calentada mediante resistencias eléctricas sometidas a voltaje regulado, mientras la otra era enfriada por un flujo de agua. Entre ambas superficies metálicas era colocada la muestra o "sandwich", formada por dos pastillas monocristalinas unidas por una capa delgada de solución. Las superficies de las pastillas que se encontraban en contacto con la zona líquida correspondían a los planos cristalográficos (100). El gradiente de temperatura podía regularse desde 0 hasta 100 °C/cm y era medido con ayuda de dos termopares de Cromel-Alumel que se encontraban entre las pastillas monocristalinas y las superficies metálicas. El valor del gradiente de temperatura fue tomado por la diferencia de lecturas de ambos termopares dividida por la distancia que los separaba. La magnitud G' encontrada de esta forma se diferencia del valor del gradiente de temperatura G en el interior de la zona líquida debido a varios factores, como son: la diferencia en conductividad térmica del material cristalino y la solución líquida, mal contacto térmico entre los termopares y las pasti-

llas monocristalinas, y también la liberación de energía en las interfases sólido-líquido al ocurrir los procesos de disolución y cristalización. En realidad, según Wernick (2), este último efecto puede despreciarse. El mal contacto térmico termopar-cristal tiende a aumentar la relación G'/G ; en este caso sólo hemos podido utilizar el recurso de Navon (9) en condiciones similares al asumir $G'/G \approx 2$. Por último, con el fin de eliminar el error introducido por la diferencia de termoconductividad de ambas fases hemos utilizado la relación (6)

$$G = \frac{\lambda_{\text{sol}}}{\lambda_{\text{liq}}} G' \quad (8)$$

donde:

λ_{sol} - coeficiente de termoconducción del material cristalino,

λ_{liq} - coeficiente de termoconducción de la solución líquida,

Se realizaron experimentos en el rango de 40-80°C, siendo determinada la temperatura por la semi suma de las lecturas de ambos termopares. El error de esta medición fue influenciado fundamentalmente por la no absoluta simetría geométrica y térmica de las componentes del "sandwich", pero en todos los casos este error no fue superior a los

4°C. El cambio de temperatura en la zona líquida durante el desarrollo del proceso fue siempre inferior a este valor.

Con el fin de seleccionar los valores óptimos para el ancho de la zona fueron realizados una serie de experimentos con el fin de investigar la dependencia existente entre la velocidad de traslación y el ancho de la zona para diferentes valores de temperatura y de gradiente de temperatura.

De esta forma se determinó que zonas de ancho 200-300 μm satisfacen aceptablemente la condición (2) y permiten realizar los experimentos con temperaturas de hasta 80°C sin que se observe una influencia notable de la evaporación de la solución en la cinética del proceso. Fue observado que para anchos de zona mayores de 400 μm los flujos convectivos comienzan a influir en la velocidad de traslación de la zona, distorsionando los resultados.

Con el fin de eliminar la convección en los experimentos de mayor importancia, se colocó la lámina que actúa como calentador en posición superior. El ancho de la zona líquida fue fijado utilizando una junta horadada de polietileno entre ambas pastillas monocristalinas en cuyo interior era colocada la solución que actúa como zona líquida. La utilización de dicha junta separadora se llevó a cabo después de realizar una serie de experimentos adicionales que demostraron que su presencia no influye en la realización del proceso.

La velocidad de desplazamiento del frente de cristalización fue medida con ayuda de un micrometro CEJ modelo 8206 M con exactitud de $10 \mu\text{m}$ y para ello se midió no sólo la altura del escalón formado sobre el substrato sino también la profundidad de la huella creada por la disolución inicial a causa del aumento inicial de temperatura. De esta manera fue obtenido el valor medio de V_p durante un desplazamiento de $200-400 \mu\text{m}$. La exactitud en la medición del valor medio V_p era de $\approx 5\%$. La exactitud en la determinación de la temperatura de la zona, correspondiente a una velocidad dada, fue de $\approx 7\%$.

El resultado de estos experimentos se muestra en la fig. 1 utilizando zonas planas con 3 valores de ancho de zona: 183, 248, $311 \mu\text{m}$.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Como se observa en la fig. 1 la dependencia entre $\ln V$ y el inverso de temperatura es de carácter lineal. Este hecho experimental se corresponde con la fórmula (1), si tomamos $U_0 = 7,3 \pm 0,8 \text{ Kcal/mol}$, donde

$$U_0 = U_d + U \quad (8)$$

Mediante la extrapolación de las rectas de la figura para hallar sus interceptos en el eje de las ordenadas

puede evaluarse el coeficiente pre-exponencial D_0 en la fórmula para el coeficiente de difusión (4). Pero en realidad esta evaluación tendrá un carácter poco exacto, dado que el gradiente de temperatura en la zona se ha determinado con poca exactitud.

La correspondencia hallada entre el experimento y la fórmula (6) demuestra que las condiciones experimentales son tales que sobre la velocidad de desplazamiento de la zona no influyen los procesos átomo-cinéticos en las interfases, sino que está limitada sólo por la difusión en la solución y, además, que la temperatura no es lo suficientemente alta como para que se manifieste la dependencia térmica del factor $C_i - C$ en la fórmula (3).

La independencia encontrada entre la velocidad de traslación de la zona líquida y los procesos átomo-cinéticos en las interfases no significa que la variación de esta velocidad con el aumento de la temperatura quede solamente determinado por la energía de activación del proceso de la difusión. Esta suposición errónea fue cometida por Wernick (3) en su análisis sobre experimentos análogos realizados en el sistema Ge-Al.

La relación entre la magnitud U_0 y la energía de activación de la difusión, cuando se cumple la condición (2), queda establecida por la expresión (8). Para el sistema

H₂O-sacarosa en un diapasón de temperatura de 40-80°C puede expresarse:

$$U_d = U_0 - 0,48 \text{ Kcal/mol} \\ \approx 6,8 \text{ Kcal/mol}$$

Aunque en la literatura no se reportan datos suficientes para soluciones similares a las utilizadas en este trabajo, los valores hallados se encuentran dentro de los límites esperados.

De esta manera, la dependencia experimental entre la velocidad de traslación de una zona de solución (H₂O-sacarosa) a través de monocristales de sacarosa y la temperatura de la misma, puede, en nuestras condiciones experimentales, ser una expresión exponencial simple (7), donde $U_0 = 7,3 \text{ Kcal mol}$. La magnitud V_0 posee valores diferentes para distintos anchos de zona y para diferentes gradientes de temperatura.

CONCLUSIONES

La realización de una serie de investigaciones sobre la dependencia térmica de la velocidad de traslación de zonas planas de solución H₂O-sacarosa a través de monocristales de sacarosa mediante la FZGT en un rango de temperaturas de 40-80°C, permite concluir:

1.- La dependencia térmica de la velocidad de traslación

de las zonas antes citadas para espesores de la zona mayores de 200 μm es cercana a una forma exponencial. La "energía de activación" del proceso en estas condiciones es de aproximadamente 7,3 Kcal/mol.

- 2.- En estas condiciones experimentales el factor limitante para la realización de la FZGT lo constituye la difusión de las moléculas de sacarosa en la solución líquida. Al hallar la dependencia térmica de V se encuentra como valor de la energía de activación de la difusión el valor $U_d = 6,8 \text{ Kcal/mol}$.
- 3.- Los resultados de estos experimentos concuerdan cualitativamente con los expresados por Tiller (4).

BIBLIOGRAFÍA

1. Pfann W.G., "Fusión Zonal", Edit. GNTI, Moscú, 1960. (en ruso)
2. Wernick J.H., J.Chem. Physics, 25, 1, 47, 1956
3. Wernick J.H., J. of Metals, 9, 10, 1169, 1957
4. Tiller W.A., J. Applied Physics, 34, 9, 1963
5. Gudmundsen R., J. Appl. Physics, 28, 11, 1957
6. Lozovskii V.N. "Fusión Zonal con gradiente de temperatura", Edit. "Metalurgia", Moscú, 1972. (en ruso)
7. Vargaftik N.B. "Propiedades termofísicas de las sustancias", Edit. "metalurgia", Moscú, 1956. (en ruso)

8. Glassbrenner C.J., Slack Glen A., Phys. Rev. 134, 4A, 1058 (1964).

9. Navon D., J., Appl. Phys., 29, 3, 1958

10. Dushman S., "Fundamentos de la técnica de vacío", Edit. Mir, Moscú, 1964 (en ruso)

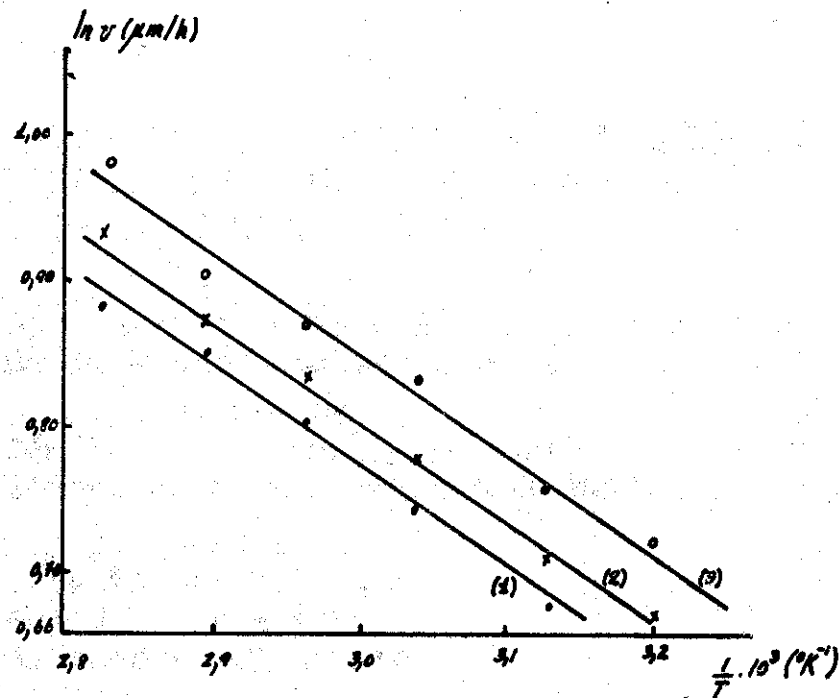


Figura 1.- Relación $\ln v$ vs $\frac{1}{T}$ en el sistema H_2O - sacarosa durante la FZGT, con anchos iniciales de la zona líquida de 183, 248 y 311 μm , en la dirección cristalográfica [100].