

2ej
18



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**OBTENCION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ELECTRICAS DE POLICRISTALES DE OXIDO DE ZINC**

TESIS MANCOMUNADA

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

PRESENTAN:

**MIGUEL ANGEL CEDILLO BECERRIL
CARLOS JAVIER PINEDA CATALAN**

México, D. F.

1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

I. INTRODUCCION.

II. PROCESOS TIPICOS UTILIZADOS EN LA OBTENCION DEL ZnO.

1. Proceso francés o indirecto a partir de zinc metálico.
2. Proceso americano o directo a partir de zinc metálico.
3. Proceso Electro-Térmico.

III. BALANCE DE ENERGIA EN LA OBTENCION DE ZnO.

(PROCESO FRANCÉS).

IV. DESCRIPCION DEL EQUIPO A UTILIZAR EN EL LABORATORIO.

1. Horno.
2. Ducto de colección y enfriamiento.
3. Filtros y Extracción.
4. Muestras Obtenidas.

V. DESCRIPCION DE LAS MODIFICACIONES AL EQUIPO.

1. Horno.
2. Ducto de enfriamiento.
3. Filtros y Sistema de extracción.
4. Muestras Obtenidas.
5. Comentarios.
6. Cálculo y comparación de áreas de enfriamiento.
7. Cálculo y comparación de áreas de filtros.

VI. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES.

1. Distribuciones experimentales de tamaño de cristales.
 - 1.1. Comentarios.
 - 1.2. Conclusión.
2. Conductividad y Capacitancia.
 - 2.1. Comentarios.
 - 2.2. Conclusión.
3. Forma de los cristales por Microscopía Electrónica.

VII. DISCUSION Y CONCLUSIONES.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

I. INTRODUCCION.

Durante un trabajo previo (+), apreciamos que los cristales de ZnO con mayor esfericidad (con más planos cristalográficos conteniendo el volumen de la partícula), poseen un valor anormal - mente alto de conductividad y capacitancia.

Este cristal, (aproximadamente obtenido a 750°C en el proceso frances), tiene una forma y tamaño diferentes a los polvos obtenidos en fase líquida y a temperatura ambiente.

Los cristales fotoquímicamente activos son más grandes (diámetro de aproximadamente $1\mu(++)$) que los no activos (aproximadamente 0.3μ) y cuya forma es acicular. Sin embargo, el cambio en el tamaño y la forma de los cristales no son eventos independien - tes entre sí. Para que los cristales crezcan a un tamaño mayor, estos deben permanecer durante un tiempo mayor en un ambiente propicio al crecimiento o bien, deben crecer más rápidamente.

$$L = L(t, \Delta\mu)$$

$$R = dL/dt \dots\dots\dots R = R(\Delta\mu, T)$$

En condiciones en que se mantiene constante,

$$R = R(T)$$

En donde:

$L = (V_p/S_p)$ es la dimensión característica del cristal.

(+) Rev. Soc. Quím. Méx., vol.24, n.6 ; Nov/Dic., 1980, p. 323.

$(++)\mu = 10^{-6}$ cm.

- V = Volumen del cristal.
 S_p = Superficie del cristal.
 R_p = Rapidez de crecimiento del cristal (Long/tiempo).
 = Sobresaturación de soluto en la fase fluida.
 T = Temperatura del sistema.
 t = Tiempo de crecimiento.

Un cristal con una superficie "extensa" (Rugosa, caras con índices de Miller altos) posee energía libre superficial en exceso, comparada con la correspondiente para formas de equilibrio y por lo tanto es inestable termodinámicamente; tal cristal debe ser entonces el resultado de los procesos cinéticos durante el crecimiento del mismo.

En esto hay dos factores:

- 1).- La temperatura.- Si la temperatura aumenta, aumenta el contenido de energía del sistema, aumenta la posibilidad de rugosidad en la superficie y entonces la integración en la interfase deja de ser una resistencia importante para el crecimiento del cristal; por arriba de un cierto valor de la temperatura todas las caras del cristal serán suficientemente rugosas y entonces todas crecerán con rapidez comparable, obteniéndose un crecimiento isotrópico, tendiendo la partícula hacia la esfericidad.
- 2).- La supersaturación (ΔM).- Cuando ΔM aumenta o es relativamente grande, la lluvia de partículas hacia la interfase es intensa y cualquier unidad de crecimiento depositada en la superficie del cristal es cubierta por la siguiente capa que llega, impidiendo

do la difusión de regreso al seno de la solución o un eventual acomodo definitivo en la malla cristalina. Entonces cualquier zona crecera con la misma rapidez y habra numerosos defectos en la superficie.

La semilla se desarrolla en forma isométrica y, frecuentemente sin facetas. Cuando la supersaturación decrece el crecimiento sera lento, si esto ocurre a temperaturas relativamente bajas, tendremos condiciones externas cercanas a las "condiciones de equilibrio de Gibbs" (+), requieren que la energía superficial sea mínima:

$\sum \sigma_i A_i = \text{mínima}$, es decir que el área de una cara del cristal y por lo tanto su importancia morfológica decrece al aumentar la energía libre de la superficie (#).

Por consiguiente, cerca del equilibrio, la energía libre de la superficie empieza a dirigir el proceso de crecimiento.

Entonces:

Crecimiento Lento.- (Cerca del equilibrio) La super

(+) N.N. Sheftal' & I.V. Gavrilova, Growth of Crystals, vol. 5, p. 24 IZV. Akad, Nauk SSSR(1965).

English translation: New York, Consultants Bureau (1966).

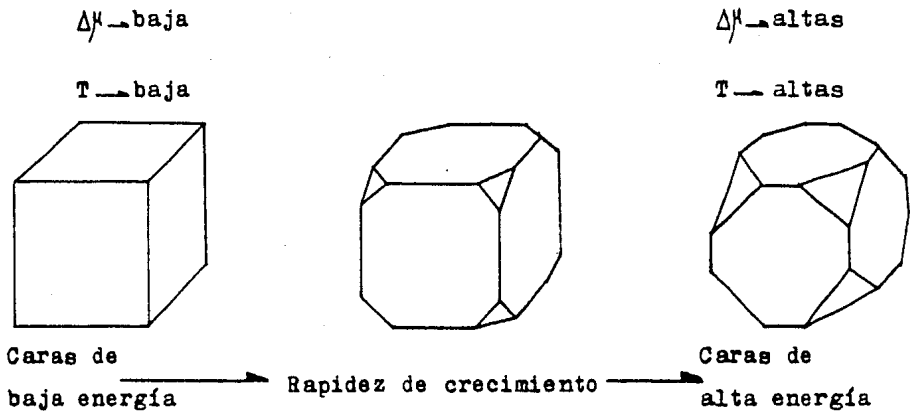
(#) σ_i = Energía libre específica de la superficie.

A_i = Area de la cara iésima.

ficie controla el proceso (∇_i). La superficie es lisa. Se obtienen cristales facetados cuyas caras son planos de baja energía, (Indices de Miller bajos).

Crecimiento Rapido.- (Lejos del equilibrio) La superficie no controla el proceso. La superficie es rugosa, con valores de ∇_i altos. Se obtienen cristales no facetados, las caras tienden a ser preferencialmente planos de alta energía (Indices altos). La forma del cristal se acerca a una esfera.

Ejemplo:



Por lo tanto los cristales esféricos no facetados crecen tanto a altas sobresaturaciones, por el efecto de la lluvia de soluto, como a temperaturas altas, cuando hay energía disponible suficiente para que existan planos de cristalización que de otra manera serían inestables.

El parametro relevante para el caso de la obtención de la superficie rugosa es la entropia del cambio de fase, la cual es pequeña para superficies rugosas y grande para superficies lisas.

El conocimiento de la estructura de la superficie del cristal es central (+) para cualquier interpretación del crecimiento del mismo. Alguna suposición de su forma siempre está presente en los modelos de rapidez de crecimiento de cristales (++).

La estructura de la interfase depende del grupo:

$$L/kT_e$$

Donde: L = Calor latente de transición.

k = Constante de Boltzman.

T_e = Temperatura de equilibrio.

La rugosidad de una superficie (R), que se define como la energía de la superficie relativa a la energía de una superficie lisa, se ha encontrado que aumenta con kT_e/L .

Es ilustrativo observar algunos resultados (#) obtenidos

(+) H.J. Leamy & K.A. Jackson.

Roughness of the Crystal-Vapor Interface.

Journal of Applied Physics. vol.42, no.5, (1971), p.2121-2127

(++) M.O'hara & R. Reid.

Modellnig criptal groxth rates from solution.

Prentice Hall 1973.

(#) H.J. Leamy & G.H. Gilmer.

Journal of Crystal Growth 24/25(1974), p.299-502.

THE EQUILIBRIUM PROPERTIES OF CRYSTAL SURFACE STEPS

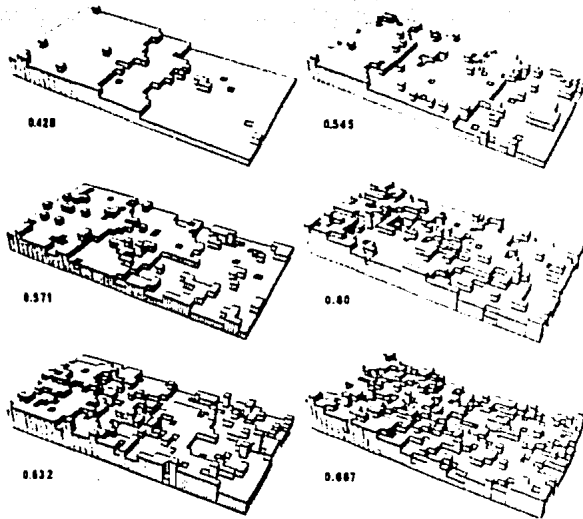


Fig. 1. Perspective drawings of representative (20, 1, 0) surface configurations at various values of λ .

Fig. 1

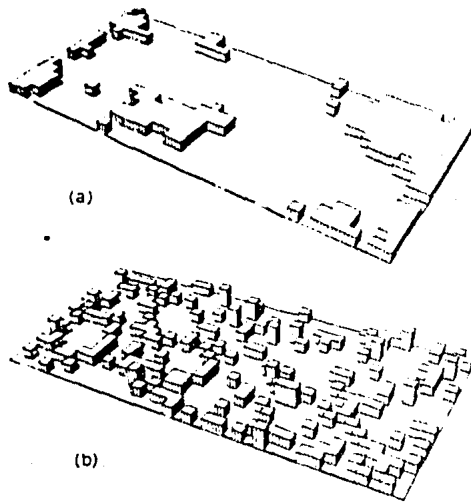


Fig. 1. Typical interface configurations after growth of 25 of a monolayer. (a) $L/kT = 12$ and $\Delta\mu/kT = 2$. (b) $L/kT = 12$ and $\Delta\mu/kT = 20$. Only 1.8% of the deposited atoms remained with the crystal in (a), whereas 100% remained in (b).

Fig. 2

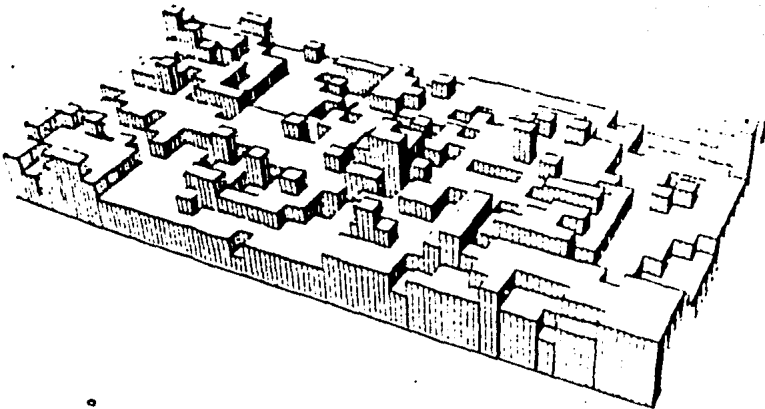


Fig. 4. A typical equilibrium interface configuration for $L/kT = 4.5$.

Fig. 3

(Foto 1,2 y 3) por medio de métodos de simulación de Monte Carlo (en computadora), para diferentes valores del grupo $kT\epsilon/L$, donde $L = 3\zeta$ (ζ = Energía de asociación/átomo).

Concluimos preliminarmente que la fotoconductividad en -
contrada en los cristales obtenidos originalmente (1980), es debida a la existencia preferencial de caras con índices de Miller altos, que ocurren lejos de la forma de equilibrio de Gibbs(+).

Para confirmar éstas sugerencias nos dimos a la tarea de construir un pequeño reactor/cristalizador en el laboratorio, de tal manera que obtuviéramos cristales de ZnO de diferentes formas, modificando las condiciones de obtención. Este equipo fué una adaptación del proceso francés (Industrial) de obtención del ZnO.

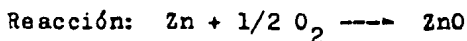
Buscamos en su diseño y construcción que la flexibilidad de operación fuera lo suficientemente amplia para poder obtener cristales claramente diferenciados.

Como se verá más adelante la variable más fácilmente manejada es la temperatura de obtención de los cristales (pág. 23)

(+) Gibbs, J.W. "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" (1878) in "Collected Works", p.235, Longmans, Green & Co., N. Y. (1928).

II. PROCESOS TÍPICOS UTILIZADOS EN LA OBTENCIÓN DEL ZnO.

1. Proceso francés o indirecto a partir de zinc metálico.



Material requerido para obtener una tonelada de ZnO:

Zinc metálico 1740 lb.

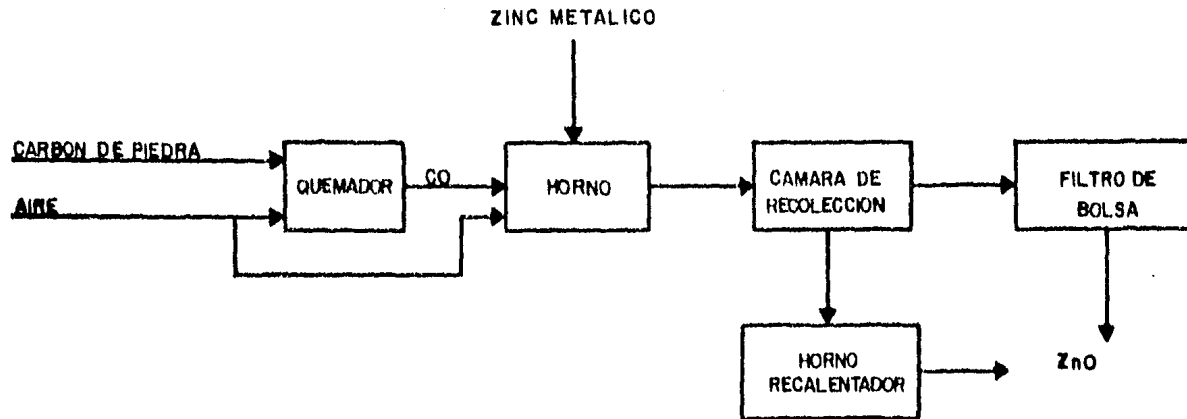
Antracita 1300 lb.

Electricidad 35 KwHr.

Proceso:

El proceso francés para la producción de ZnO involucra la vaporización del zinc metálico seguido por la oxidación de los vapores que finalmente dan el óxido de zinc. El producto es reunido y clasificado en productos de partículas de varios tamaños, tamizándolo con el fin de separar las partículas grandes de las pequeñas.

El zinc metálico se coloca en un crisol donde se funde y posteriormente se evapora por calentamiento indirecto y una corriente de monóxido de carbono (gas). El aire precalentado entra a una cámara de combustión adyacente y oxida el vapor de zinc, convirtiéndolo en óxido de zinc y al monóxido de carbono en dióxido de carbono. De esta manera si se presenta algo de plomo en el horno, queda convertido en carbonato de plomo. Si este plomo permanece ahí (PbO, litargirio), le dará un indeseable tono amarillento al ZnO. El producto del horno se manda hacia una cámara donde se

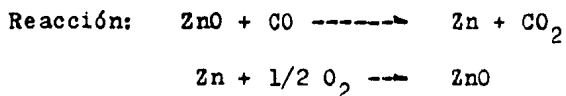


PROCESO FRANCES

quedarán las partículas grandes, ya que las partículas pequeñas (que a su vez son las mas deseadas) se recolectarán en una bolsa. Posteriormente las partículas mayores se pasan a un horno de recalentado donde son revueltas.

Tres productos del proceso de oxidación francés son vendidos y se conocen como: "Sello Blanco", "Sello Verde" y "Sello Rojo". Los grados varían de acuerdo al grado de pureza, densidad y fineza. "Sello Blanco" es el producto más puro y más fino, "Sello Verde" es de mayor densidad que el "Sello Blanco" y el Sello Rojo" es el de menor calidad en todos aspectos.

2. Proceso americano o directo a partir de zinc metálico.

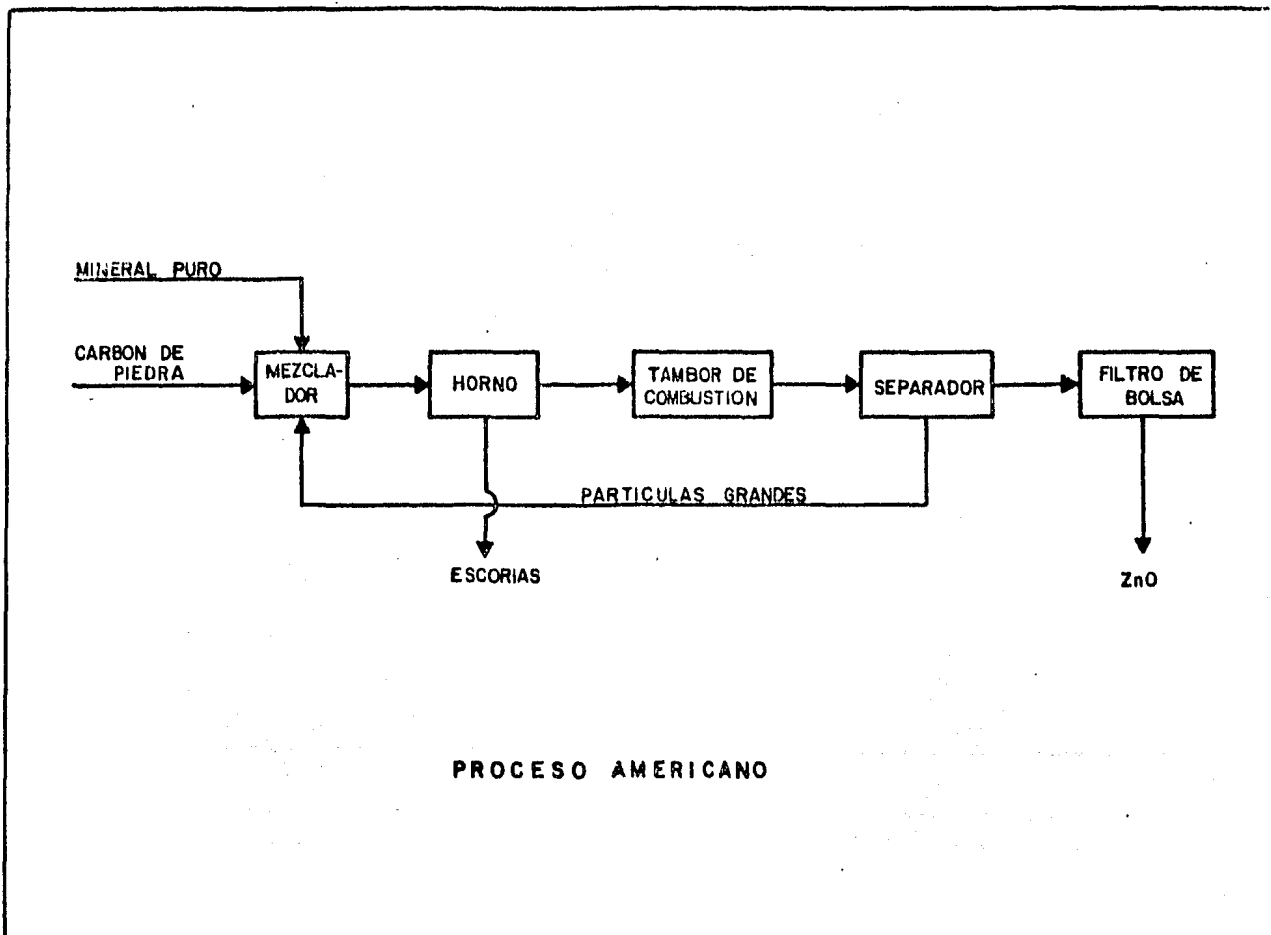


Material requerido para obtener una tonelada de ZnO:

Mineral puro (20% ZnO)	5.25 Tons.
Carbón	3-5 Tons.
Electricidad	360 KwHr.

Proceso:

En el proceso americano para la producción de ZnO, una vez que el mineral puro ha sido comprimido, se junta con carbón de piedra en un horno. El vapor de zinc se desprende del mineral y se oxida con aire bajo unas condiciones controladas con el fin de producir partículas de ZnO.



El mineral puro (combinación de manganeso, hierro, óxido de hierro con óxido de zinc) usualmente contiene alrededor de 20% de ZnO. El mineral ya concentrado y comprimido es mezclado con carbón de piedra fino y colocado en un horno especialmente diseñado para utilizarse en este proceso.

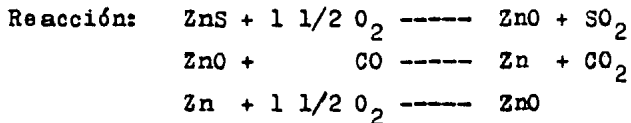
En una planta el mineral y el carbón son mezclados y pagtillados con licor de sulfito y puesto en el horno, donde carbono sólido y monóxido de carbono gaseoso reducen el óxido de zinc a zinc metálico el cual se evapora a una temperatura (misma que queda retenida en el horno) de 900 a 1000°C. El vapor de zinc aún en una atmósfera reducida de monóxido de carbono se va a un tambor de combustión en donde se le agrega aire, reoxidándolo para finalmente convertirlo en partículas de óxido de zinc. El producto pasa a través de un separador donde las partículas grandes son removidas y regresadas al proceso. En algunos casos el material grande es usado en la fabricación de Litopón (pigmento blanco, fundamentalmente sulfuro de zinc y sulfato de bario). Las partículas finas son removidas en un filtro de bolsa, cernidas y empacadas. Los residuos del horno contienen manganeso y hierro del mineral así como carbon no quemado. Esta escoria de fundición se puede tirar ó ser usada para la obtención de una aleación de manganeso (15 a 30%), hierro y 4.5 a 6.5% de carbón, la cual se usa en la elaboración del acero.

Otros óxidos aparte de la Franklinita y la Smithzonita ($ZnCO_3$) por ejemplo, se pueden usar como materia prima con solo algunas pequeñas modificaciones en el proceso. Si se desea óxido de zinc con plomo, se puede cargar galena (sulfuro de plomo) en el horno junto con el mineral puro ($ZnCO_3$) y el producto resultante

será óxido de zinc conteniendo hasta un 35% de sulfato de plomo.

Normalmente, el óxido del proceso americano consiste de partículas más grandes de producto que las que se obtienen a través del proceso francés. En años recientes se ha encontrado que el tamaño de las partículas y su tipo se pueden controlar valiéndose del grado de calentamiento, de este modo con cualquier proceso se puede obtener el producto deseado (aparentemente). Estos efectos pueden apreciarse en la gráfica de la página 23, en donde se puede apreciar la variación de la temperatura de operación, con las variables del proceso; pérdidas de calor y cantidad de aire manejado.

3. Proceso Electro-Térmico.

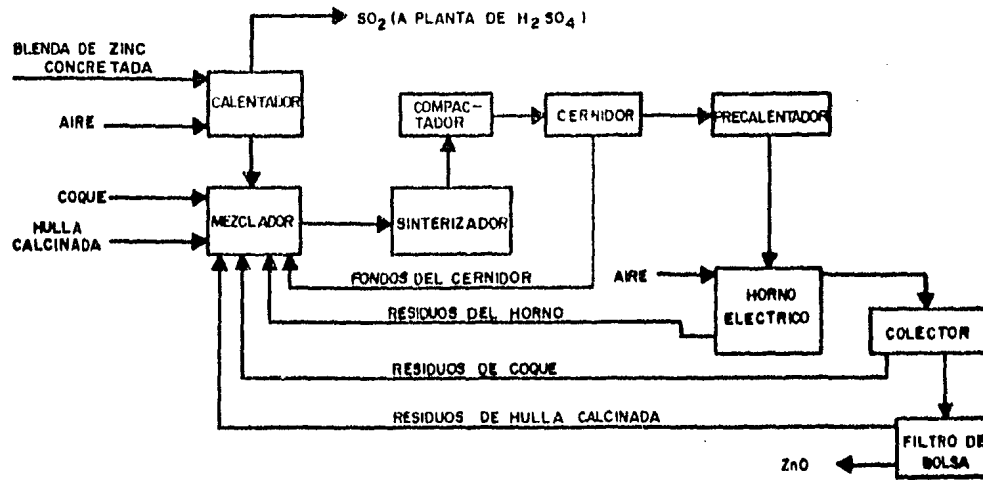


Material requerido para obtener una tonelada de ZnO:

Sulfato de Zinc al 100%	2600 lb.
Coque	1700 lb.
Fluxes	Variable.

Proceso:

Cuando el mineral de sulfuro es usado para la producción de óxido de zinc, primero tiene que calentarse para eliminar el azufre. El dióxido de azufre formado es enviado a una planta de ácidos para la producción de ácido sulfúrico, o a una planta de absorción para evitar la contaminación. El residuo de óxido de zinc



PROCESO ELECTRO-TERMICO

puede entonces ser convertido en el producto deseado de óxido de zinc, por medio de cualquiera de los dos procesos ya descritos ó con algunas ligeras modificaciones a ellos.

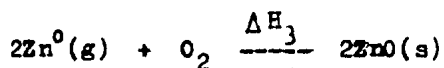
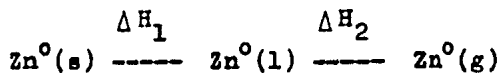
El sulfuro de zinc o blenda de zinc concentrada es calentada para reducir su contenido de sulfuro hasta un 1%. El dióxido de azufre y el exceso de aire desprendidos son enviados a una planta adyacente de ácido sulfúrico, o una planta de absorción. El producto del tostador ó calantador se mezcla con hulla calcinada y fundente, así como con coque y hulla sin calcinar en períodos anteriores (de recirculación). Esta mezcla se pone a sinterizar a 1600°C , y después de cernida y compactada es mezclada con hulla calcinada (precalentada) y se lleva a un horno eléctrico donde se calienta a 1200°C y volatiliza el zinc. El zinc se evapora y el monóxido de carbono que deja el horno es oxidado por aire que se agrega para producir óxido de zinc y dióxido de carbono. El producto se junta y se evalúa con los procesos descritos anteriormente.

III. BALANCE DE ENERGIA EN LA OBTENCION DE ZnO.
(PROCESO FRANCES).

Eventos considerados.

- A. Calentamiento de el Zinc metálico.
- B. Fusión del zinc.
- C. Calentamiento del zinc líquido.
- D. Evaporación del zinc.
- E. Calor generado por la reacción de oxidación.
- F. Calor acarreado por el óxido de zinc y los gases en el sistema de extracción.

Reacción Química.



Balance.

$$A + B + C + D + E = F$$

$$A = \left(\frac{W}{m}\right)_x C_{px} (T_f - T_a)$$

$$B = \left(\frac{W}{m}\right)_x \Delta H_1$$

$$C = \left(\frac{W}{m}\right)_x C_{px(1)} (T_b - T_f)$$

$$D = \left(\frac{W}{m}\right)_x \Delta H_2$$

$$E = \left(\frac{W}{m}\right)_z \Delta H_3$$

$$F = \left(\frac{W}{m}\right)_z C_{pz} (T_m - T_a) + \left(\frac{W}{m}\right)_a C_{pa} (T_m - T_a)$$

Para evaluar los H:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H^0)}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P^0 = \alpha_z C_{pz} - \alpha_x C_{px} - \alpha_y C_{py}$$

Integrando:

$$\int_{T_0}^T d(\Delta H^0) = \int_{T_0}^T C_P^0 dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T C_P^0 dT$$

Aproximando:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta C_{P_{tm}}^0 (T - T_0)$$

Calculos.

Utilizando como base para nuestro cálculo, 100 g/mol/hr de Zn⁰, substituyendo cantidades y valores en la ecuación del balance de energía, tenemos los siguientes resultados:

$$A = 230.79 \text{ Kcal/hr.}$$

$$B = 159.50 \text{ Kcal/hr.}$$

$$C = 357.10 \text{ Kcal/hr.}$$

$$D = 2743.00 \text{ Kcal/hr.}$$

$$E = 720.15 \text{ Kcal/hr.}$$

$$F = 11,219.68 \text{ Kcal/hr.}$$

Este calor total, bajo condiciones de operación adiabática, se debe encontrar completamente en los gases y el ZnO a la salida del reactor.

El balance pertinente es pues:

$$Q = \left(\frac{W}{M}\right)_z C_{pz} (T_m - T_a) + \left(\frac{W}{M}\right)_a C_{pa} (T_m - T_a)$$

Realizando operaciones, (despejando T_m):

$$T_m = (Q + 25\dot{V})/\dot{V}$$

$$\dot{V} = 1209.251 + 7\left(\frac{W}{M}\right)_a$$

$$T_m = (11,219,683.43 + 25\dot{V})/\dot{V}$$

Resolviendo la ecuación para diferentes valores de aire manejados, $\left(\frac{W}{M}\right)_a$, obtenemos los valores de la primera columna en la Tabla I.

Nomenclatura.

$\left(\frac{W}{m}\right)_x$ = gmol del Zn metálico.

$\left(\frac{W}{m}\right)_y$ = gmol del O_2 .

$\left(\frac{W}{m}\right)_z$ = gmol del ZnO.

$\left(\frac{W}{m}\right)_a$ = gmol de Aire.

C_{px} = Capacidad calorífica del Zn sólido, (Cal/°C gmol)

$C_{px(l)}$ = Capacidad calorífica del Zn líquido, (Cal/°C gmol)

C_{pz} = Capacidad calorífica del ZnO sólido, (Cal/°C gmol)

C_{pa} = Capacidad calorífica del aire, (Cal/°C gmol)

T_a = Temperatura ambiente, 25°C.

T_b = Temperatura de ebullición del Zn, 869.3°C.

T_f = Temperatura de fusión del Zn, 419.5°C.

T_m = Temperatura resultante en la mezcla de gases, (°C)

$$H_1 = 1595 \text{ Cal/gmol.}$$

$$H_2 = 27430 \text{ Cal/gmol.}$$

$$H_3 = -83360 \text{ Cal/gmol.}$$

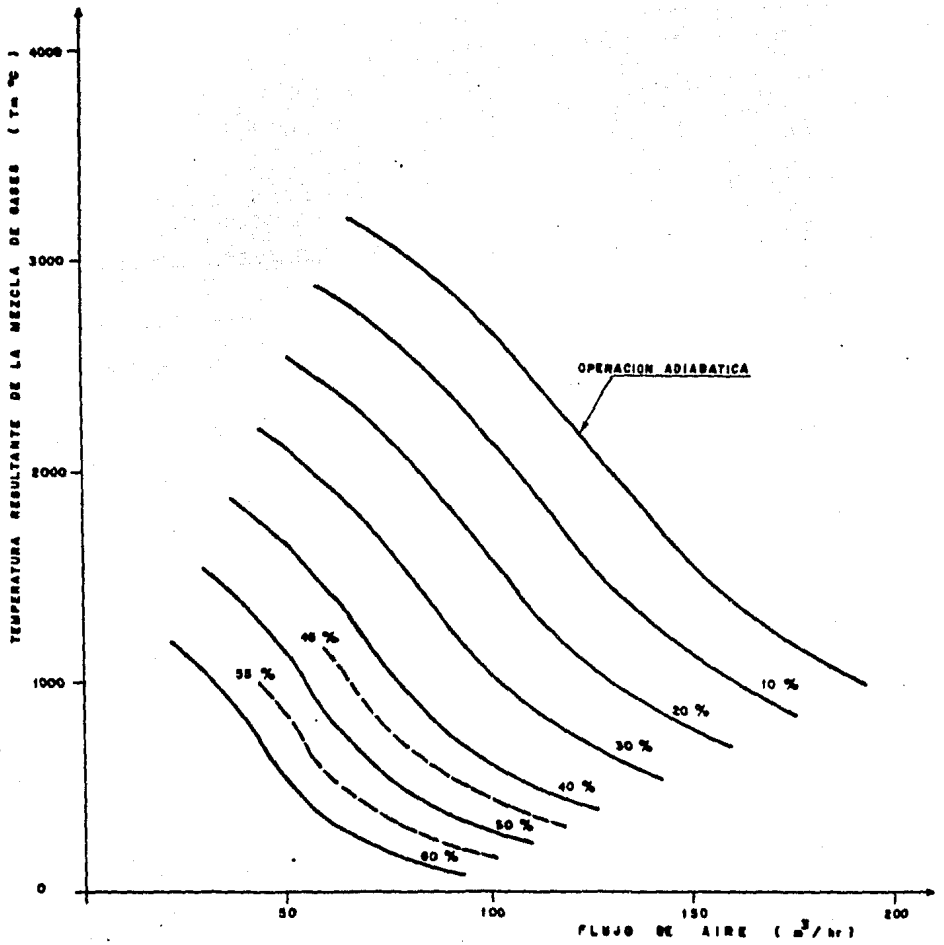
Q = Calor acarreado por el oxido de Zn y los gases en el sistema de extracción, (Kcal/hr.).

$\alpha_z, \alpha_y, \alpha_x$ = Coeficientes estequimetricos de la reacción.

TEMPERATURA DE REACCION EN FUNCION DE LA CANTIDAD DE GASES.

OPERACION ADIABATICA			PERDIDAS DE CALOR, 10%	PERDIDAS CALOR, 20%	PERDIDAS DE CALOR, 30%	PERDIDAS 40%	PERDIDAS 50%	PERDIDAS 60%
WA/WA	(M ³ /HR)	TM	(M ³ /HR) TM	(M ³ /HR) TM	(M ³ /HR) TM	(M ³ /HR) TM	(M ³ /HR) TM	(M ³ /HR) TM
ESTEQ.	66.1	3213	59.5 2894	52.9 2575	46.4 2256	39.8 1937	33.3 1619	26.7 1300
20% EXC.	78.6	3025	70.8 2725	62.9 2425	55.2 2125	47.4 1825	39.6 1525	31.8 1225
40% "	89.6	2847	80.7 2565	71.8 2283	62.9 2000	54.0 1718	45.2 1436	36.3 1154
100% "	113.9	2355	102.6 2122	91.4 1889	80.1 1656	68.8 1423	57.6 1190	46.3 957
200% "	140.2	1795	126.4 1618	112.6 1441	98.7 1264	84.9 1087	71.1 910	57.3 733
300% "	158.4	1443	142.8 1301	127.3 1159	111.7 1018	96.1 875	80.6 734	65.0 592
400% "	172.7	1205	155.8 1087	138.9 969	121.9 851	105.1 733	88.2 615	71.2 497

LA SIGUIENTE GRAFICA PRESENTA LOS DATOS CONTENIDOS EN ESTA TABLA Y NOS MUESTRA LA GRAN SENSIBILIDAD QUE LA TEMPERATURA DE CRISTALIZACION TIENE CON RESPECTO A LAS CONDICIONES DE DISEÑO Y OPERACION DEL REACTOR.



GRAFICA I

IV. DESCRIPCION DEL EQUIPO A UTILIZAR EN EL LABORATORIO.

Diseñado y construido en el laboratorio de Físico-Química de la División de Estudios de Posgrado.

En la etapa inicial el equipo consistió de :

- a) Horno de fundición y evaporación de Zn^0 .
- b) Ducto de enfriamiento.
- c) Filtros y sistema de extracción.

1. Horno.

Se utilizó como recipiente un crisol rodeado con carburo de silicio dentro de un crisol más grande, estas partes se colocaron en el horno. (Fig. 1)

El horno está formado :

En la base se colocaron ladrillos refractarios planos unidos con cemento refractario; en el centro se dejó una abertura sobre la cual se colocó la mitad de un ladrillo rectangular hueco (en una de las paredes se le hicieron perforaciones, ésto con el fin de que actuara como una chimenea), alrededor del ladrillo se colocó bermiculita (aislante de conductividad térmica de aproximadamente $0.12 \text{ Kcal}/(\text{hr})(\text{m}^2)(^{\circ}\text{C}/\text{m})$) rodeada por una pared cilíndrica de lámina de fierro; todo se tapó (dejando la abertura para colocar el crisol y la chimenea) con tela de alambre y cemento refractario. (Fig. 2)

Se utilizaron dos mecheros, para la fusión y evaporación del zinc metálico (Zn^0).

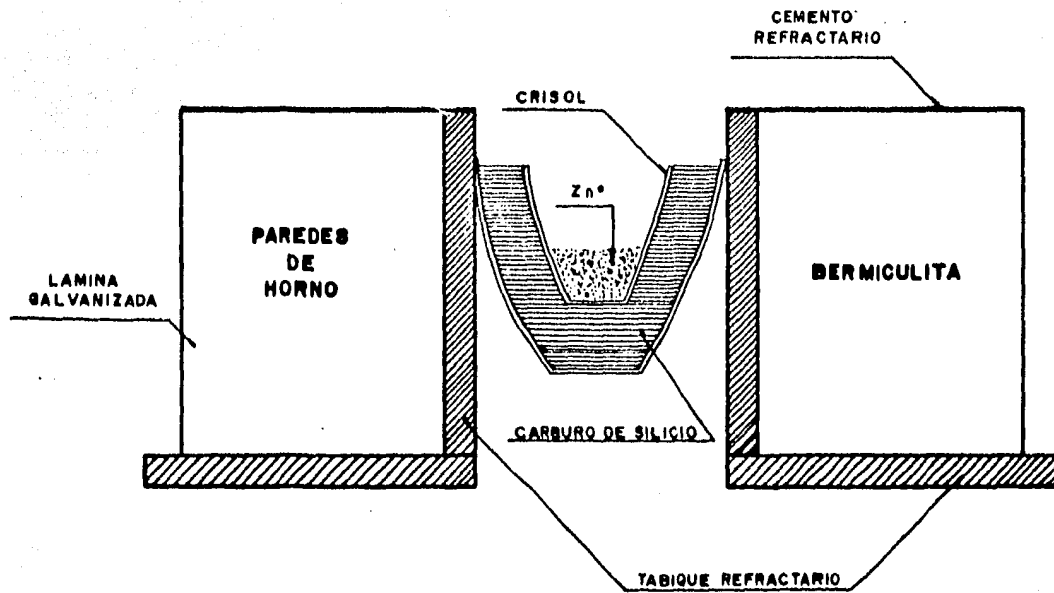


FIG. 1 HORNO

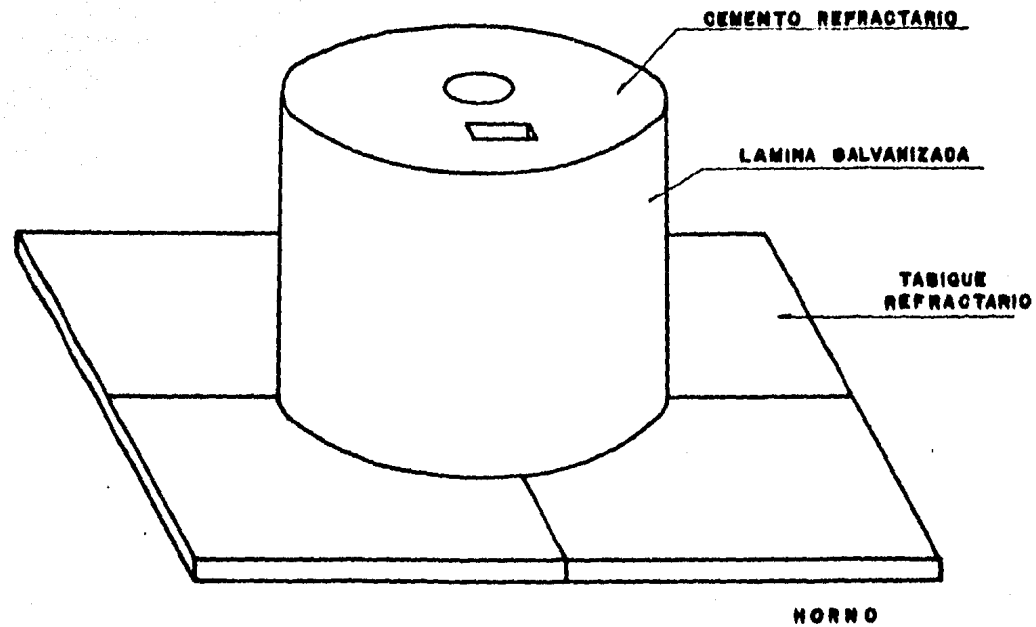


FIG. 2 HORNO

2. Ducto de colección y enfriamiento.

Para este sistema, se utilizó un tubo de diámetro nominal de 1/2 pulgada cedula 40 y 1 m de largo, al que se soldaron ocho láminas de acero, de 1 m de largo, 3 cm de ancho y 1 mm de grueso.

El objetivo principal del tubo alateado descrito, es la de conducir gases y cristales, y disminuir la temperatura de los gases de combustión por convección al exterior, con partículas de cristales de ZnO ya que éstos salen de la zona de formación aproximadamente dentro de un rango de temperatura entre 700 y 900°C.

En uno de los extremos se le colocó una campana, la cual se instala a poca distancia de la boca del reactor, el otro extremo está unido al bote en que se encuentran los filtros. (Fig. 3)

3. Filtros y Extracción.

Para la construcción del filtro se utilizó un bote de 16 cm de diámetro y 18 cm de altura. En la tapa se soldó un tubo de 1.5 cm de diámetro, el cual tiene soldado un bote más pequeño de 12 cm de diámetro, con perforaciones en la mitad de su superficie total. (Fig. 4)

Dentro de este bote, en el tubo, se colocó una tela de alambre cubierta con media de nylon. El otro extremo del tubo se conectó al sistema de extracción, a través de una trampa como se aprecia en la figura 4.

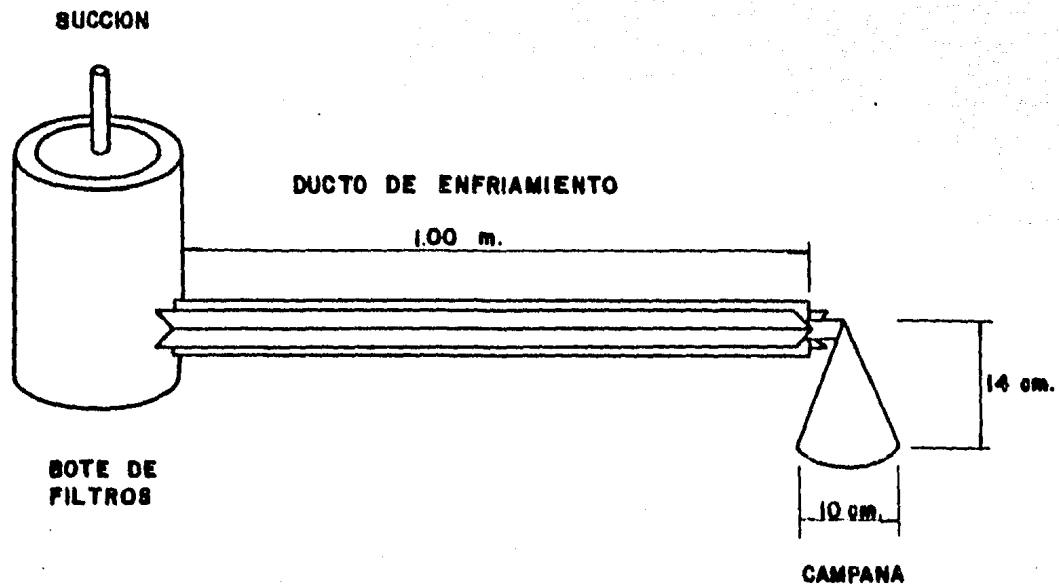


FIG. 3 DUCTO DE COLECCION Y ENFRIAMIENTO

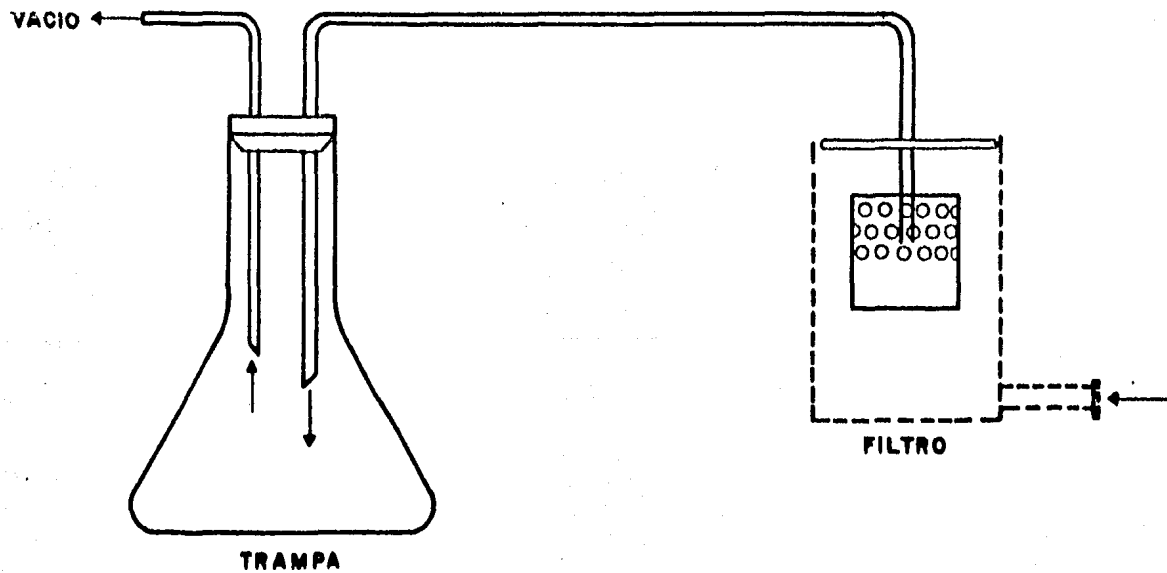
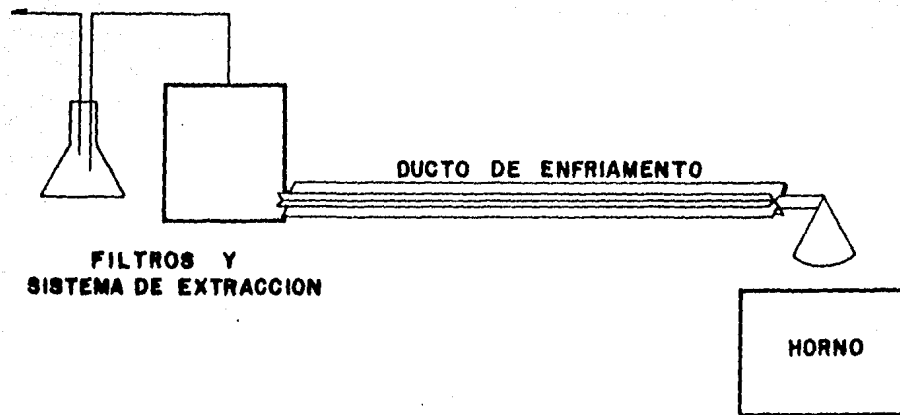


FIG. 4 FILTROS Y EXTRACCION

El tubo que esta dentro del bote pequeño, se cubrió con tela de alambre (como soporte) y tela de algodón (filtro), el bote se cubrió con tela de algodón y medias de nylon (para sujetar).

La extracción se efectuó con el sistema de vacío del laboratorio.



PRIMER EQUIPO DE OBTENCION

4. Con el equipo descrito anteriormente, se obtuvieron las siguientes muestras de ZnO.

Muestra 1: Tiempo total de obtención= 1 hr, 30 min.

La extracción se efectuó con dos tomas de vacío. Se usó camisa de arena en los crisoles. Los cristales se quedaron en la superficie del crisol.

Muestra 2: Tiempo total de obtención= 1 hr, 10 min.

La extracción se efectuó con tres tomas de vacío. Se usó camisa de arena en los crisoles. Se recolectaron pocos cristales en el filtro, la mayor parte se quedó en el crisol.

ESTAS DOS MUESTRAS SE OBTUVIERON SOLAMENTE CON EL TABIQUE CENTRAL QUE SOSTENIA A LOS CRISOLES, SIN AISLAMIENTO CON BERMICULITA.

LOS SIGUIENTES EXPERIMENTOS SE EFECTUARON CON CAMISA DE CARBURO DE SILICIO ENTRE LOS CRISOLES, Y EL TABIQUE CENTRAL AISLADO CON BERMICULITA.

Muestra 3: Tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción= 1 hr.

Tiempo que duró la reacción= 1 hr.

La extracción se efectuó con cuatro tomas de vacío. Se obtienen bastantes cristales en el filtro y la mayor parte se quedó en el crisol.

Muestra 4: Tiempo de precalentamiento para efectuar la

reacción= 1 hr.

Tiempo que duró la reacción= 1 hr.

La extracción se efectuó con seis tomas de va
cío. Se obtuvieron bastantes cristales en el
filtro, la mayor parte se quedó en el crisol.

Muestra 5: Tiempo de precalentamiento para efectuar la
reacción= 1 Hr.

Tiempo que duró la reacción= 1 hr.

La extracción se efectuó con seis tomas de va
cío. Se obtuvieron pocos cristales, a compa-
ración con el anterior, la mayor parte se que
dó en el crisol.

Muestra 6: Tiempo de precalentamiento para efectuar la
reacción= 1 hr.

Tiempo que duró la reacción= 1 hr.

La extracción se efectuó con seis tomas de va
cío. Se obtuvieron muy pocos cristales, a
comparación con el anterior, la mayor parte
se queda en el crisol.

Muestra 7: Tiempo de precalentamiento para efectuar la
reacción= 1 hr.

Tiempo que duró la reacción= 2 hr.

La extracción se efectuó con seis tomas de va
cío. Se obtuvo una gran cantidad de crista -
les, para este caso se modificó el bote peque-
ño del filtro, ya que se le hicieron más per-
foraciones y se le quitó su tapa. El tiempo
de reacción fue el doble que los anteriores
experimentos. El crisol se sumió un poco en
en el horno.

V. DESCRIPCION DE LAS MODIFICACIONES AL EQUIPO.

Apartir de los resultados y de las observaciones hechas a la operación del equipo, decidimos hacer algunas modificaciones a nuestro equipo.

- a) Al Horno.
- b) Al Ducto de enfriamiento.
- c) Filtros y Sistema de extracción.

1. Horno.

Se le aumentó el grosor de aislante con más bermiculita, colocando un cilindro externo de lámina con un diámetro más grande que el anterior. El aislamiento se cubrió con tela de alambre y cemento refractario. (Fig. 5)

Con estos cambios tenemos menos pérdidas de calor y aumentamos la temperatura de obtención de los cristales de ZnO.

2. Ducto de enfriamiento.

Substituimos el tubo anterior por dos tramos de tubo aletado helicoidalmente de 1 m de largo, 3/4 de pulgada de diámetro nominal cedula 40 cada uno, y 7 aletas por pulgada. Estos tubos de fabricación industrial fueron donados por la empresa Radiadores Especiales S.A. (Fig. 6)

A uno de los tubos se le soldó una nueva campana con un diámetro menor que el original para aumentar la velocidad de captura de partículas. En los extremos de los tubos, se soldaron bridas, para unirlos entre sí y al filtro. Entre las uniones coloca-

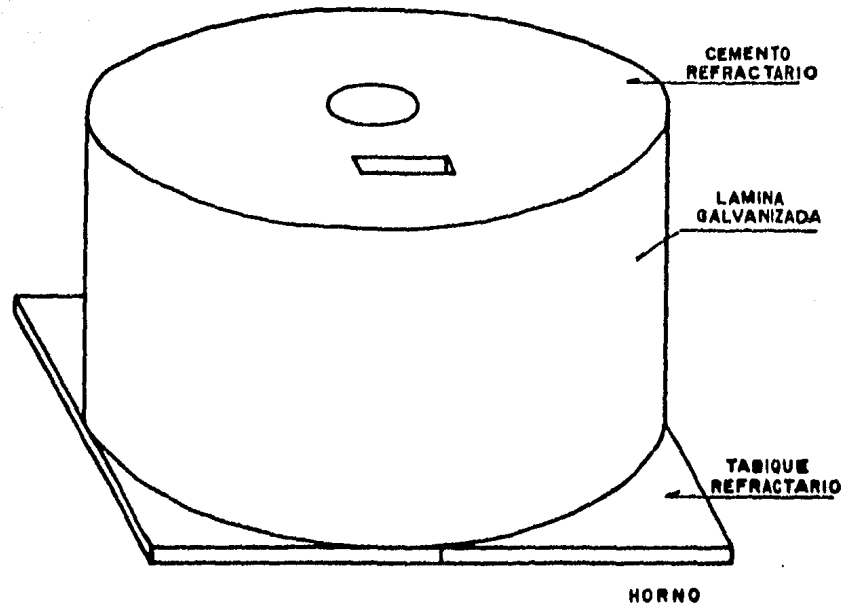


FIG. 5 HORNO

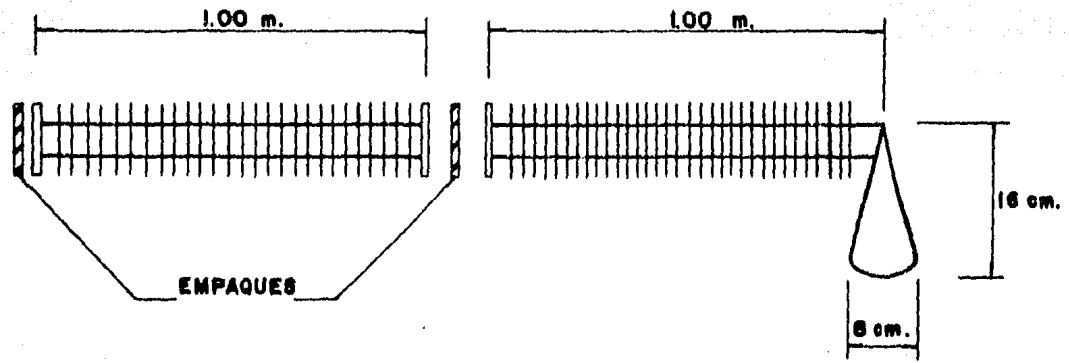


FIG. 6 DUCTO DE ENFRIAMIENTO

mos empaques aislantes de corcho de 3 mm de grueso. (Fig. 6)

Tabla : Relación de áreas en las campanas.

	Area (cm ²)
1a. Campana	78.5
2a. Campana	50.3

Relación de velocidades: 1.55

Con estos cambios aumentamos la capacidad de enfriamiento, al tener un área de transmisión de calor mayor (+). La campana se cambió para mejorar el tiro, aumentando la velocidad de captura de las partículas (ver tabla anterior).

3. Filtros y Sistema de extracción.

En la modificación del filtro se utilizó una lata rectangular grande de 35 cm de altura, por 23 cm de ancho, en una de las esquinas de la parte inferior, se le colocó un pedazo de tubo de 5 cm diámetro, soldado a una brida. (Fig. 7)

En la tapa se soldarán dos tubos de 5 cm de diámetro cada uno y un longitud de 10 cm, estos están unidos a un tubo de 10 cm de diámetro y 30 cm de largo, el otro extremo de los tubos estan soldados a dos botes pequeños cada uno de 9 cm de diámetro, estos tienen perforaciones en las 3/4 partes de su superficie total, se utilizaron sin tapas. (Fig. 8). La parte interior de los botes (en los tubos), así como la parte exterior se cubrieron con

(+). Ver cálculo al final de este capítulo.

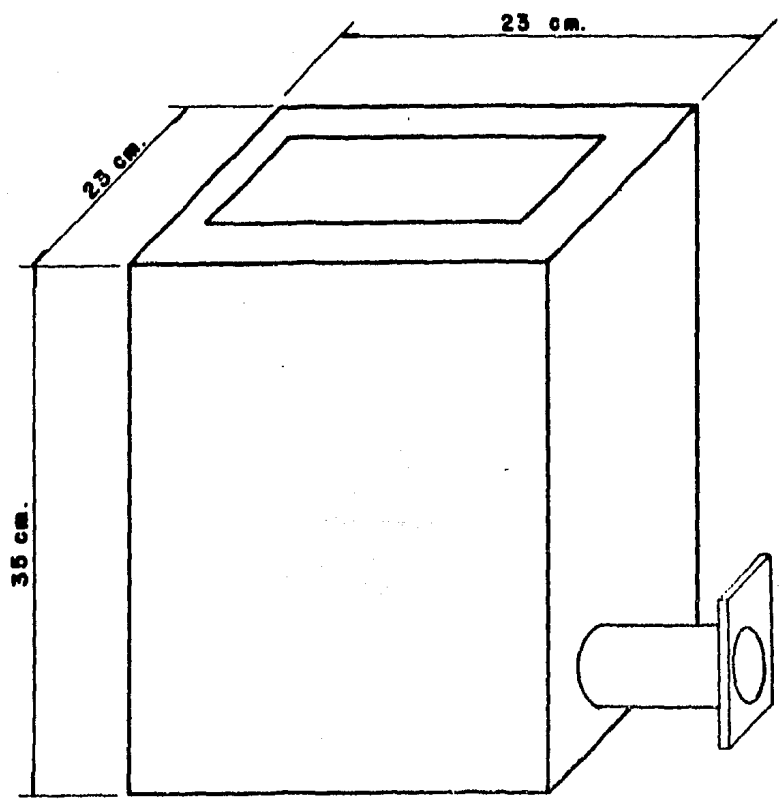


FIG. 7 BOTE DE FILTROS

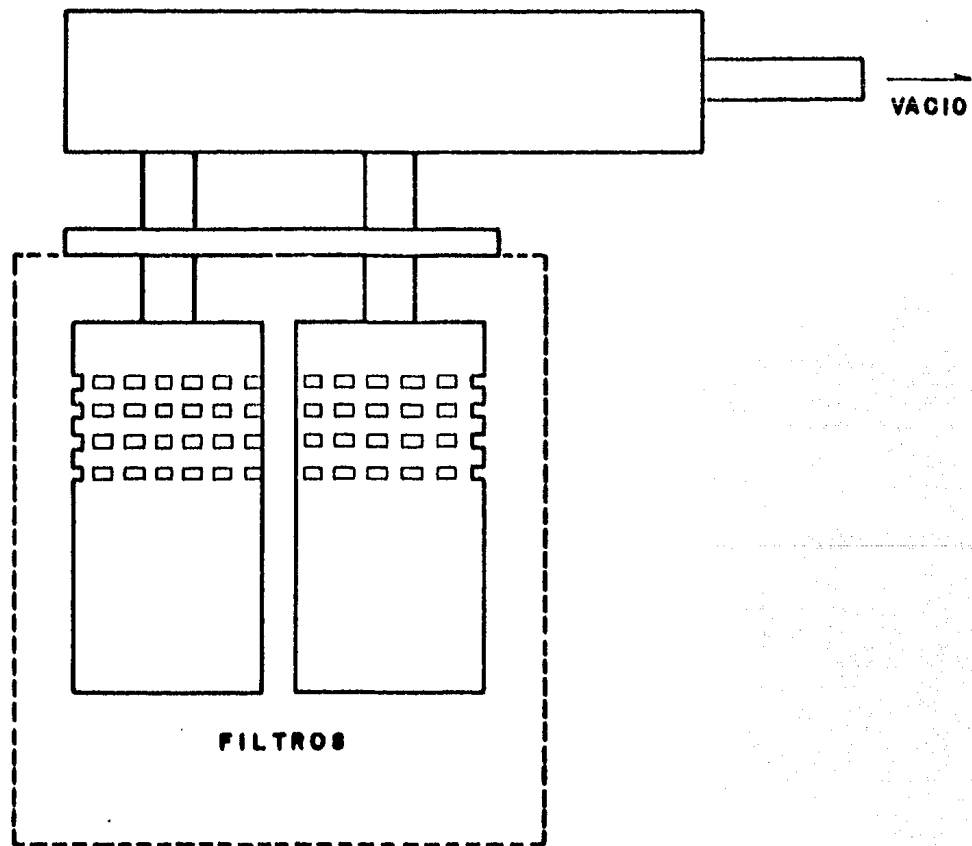
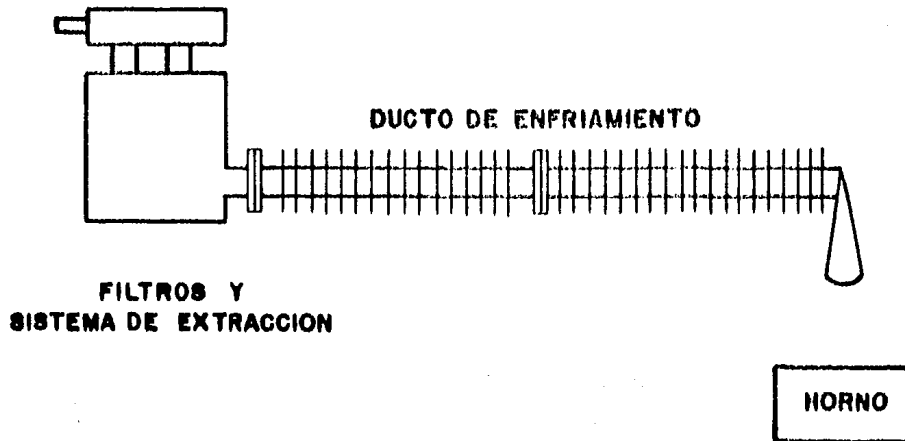


FIG. 6 FILTROS Y SISTEMA DE EXTRACCION

tela de algodón como medio filtrante y sujetadas en su posición por material de medias de nylon.

Con éstos cambios el área de filtro aumentó aproximadamente en un 87% y redujo la caída de presión a través del sistema por consiguiente se favoreció el flujo del aire y se pudo coleccionar una mayor cantidad de cristales.

En este caso, se utilizó como extracción una aspiradora doméstica, a la cual se le adaptó un tubo con el mismo diámetro que la boca de la aspiradora, unido al tubo del filtro.



SEGUNDO EQUIPO DE OBTENCION

4. Durante el trabajo con el equipo se obtuvieron las siguientes muestras de ZnO.

Muestra 8: Tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción= 45 min.
Tiempo que duró la reacción= 1 hr.
Se obtuvieron una gran cantidad de cristales, una parte se quedó en el crisol.

Muestra 9: Tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción= 35 min.
Tiempo que duró la reacción= 1 hr.
Se obtuvo una gran cantidad de cristales, una parte se quedó en el crisol. Se mejoró el tiempo para efectuar la reacción.

Muestra 10: Tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción= 30 min.
Tiempo que duró la reacción= 1 hr 20 min.
Se obtuvo una mayor cantidad que las anteriores muestras, una parte se quedó en el crisol.

Muestra 11: Tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción= 30 min.
Tiempo que duró la reacción= 40 min.
Se obtuvieron pocos cristales, ya que el tiempo que duró la reacción fue poco, por falta de corriente eléctrica.

Muestra 12: Tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción = 27 min.

Los cristales resultaron de calentar el Zn^0 durante 15 min en su punto de ebullición antes de dejarlo reaccionar con el aire, para esto se cubrió el crisol, alcanzando una temperatura mayor. Se obtuvieron una gran cantidad de cristales, una parte se quedó en el crisol.

5. Comentarios.

Con las modificaciones hechas al equipo, se redujo el tiempo de precalentamiento para efectuar la reacción, también se obtuvo una mayor cantidad de cristales en el filtro, y un mejor funcionamiento y control del equipo, aumentó la temperatura de obtención de los cristales y disminuyó el ZnO en la boca del crisol que obstruía la evaporación en los experimentos preliminares, la evaporación se mantuvo por más tiempo.

6. CALCULO Y COMPARACION DE AREAS DE ENFRIAMIENTO.

Ecuaciones.

$$A1 = 2\pi\left(\frac{D1}{2}\right)L - n1(a)L + n1(h)(L)2$$

$$A2 = 2\pi\left(\frac{d}{2}\right)L1 - 2\pi\left(\frac{d}{2}\right)(LA)(n2)L1 + (1/4)(D^2 - d^2)(n2)(L1)2$$

Donde:

A1 : Area de enfriamiento del primer ducto aletado.

D1 : Diámetro externo del tubo.

L : Longitud del tubo.

n1 : Número de aletas.

a : Espesor de la aleta.

h : Altura de la aleta.

A2 : Area del segundo ducto aletado helicoidal, para un tramo.

d : Diámetro externo del tubo.

L1 : Longitud del tubo.

LA : Espesor de la aleta.

n2 : Número de aletas.

D : Diámetro de la aleta helicoidal.

Datos:

$$D1 = 0.021336 \text{ m.}$$

$$L = 1.0 \text{ m.}$$

$$n1 = 8$$

$$a = 1 \text{ mm} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m.}$$

$$h = 0.03 \text{ m.}$$

Para un tramo del segundo equipo.

$$d = 0.02667 \text{ m.}$$

$$L1 = 1.0 \text{ m.}$$

$$LA = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m.}$$

$$n2 = 7/\text{pulgada.} = 275.59/\text{m.}$$

$$D = 0.07747 \text{ m.}$$

Cálculo:

$$A1 = 2\pi\left(\frac{0.021336}{2}\right)(1) - 8(0.001)(1) + 8(0.03)(1)2$$

$$A1 = 0.48 \text{ m}^2.$$

$$A2 = 2\pi\left(\frac{0.02667}{2}\right)(1) - 2\pi\left(\frac{0.02667}{2}\right)(.001)(275.59)(1) + \\ + (1/4)(0.07747^2 - 0.02667^2)(275.59)(1)(2)$$

$$A2 = 2.35 \text{ m}^2. \text{ (Como son dos tramos)}$$

$$A2' = 4.7 \text{ m}^2.$$

Relación de áreas de enfriamiento entre las dos etapas del reactor:

$$\frac{A2'}{A1} = 8.7$$

7. CALCULO Y COMPARACION DE AREAS DE FILTROS.

Ecuaciones.

$$A_3 = \pi(r)H + \pi(1/4)r^2$$

$$A_4 = 2(\pi r' H' + \pi(1/4)r'^2)$$

Donde:

A_3 : Area del filtro del primer equipo.

r : Diámetro del filtro.

H : Altura del filtro. (Como este bote tiene perforaciones en la mitad de su superficie: $H = L/2$; donde L es la altura total del bote.)

A_4 : Area del filtro del segundo equipo.

r' : Diámetro del filtro.

H' : Altura del filtro. (Como este bote tiene perforaciones en la $3/4$ de su superficie; $H = (3L)/4$; donde L es la altura total del bote.)

Datos:

$$r = 12 \text{ cm.}$$

$$H = 12/2 = 6 \text{ cm.}$$

$$r' = 9 \text{ cm.}$$

$$H' = (12)3/4 = 9 \text{ cm.}$$

Cálculo:

$$A3 = \pi(12)(6) + \pi(1/4)(12)^2$$

$$A3 = 339.29 \text{ cm}^2$$

$$A4 = 2(\pi(9)(9)) + \pi(1/4)(9)^2$$

$$A4 = 636.18 \text{ cm}^2.$$

Relación de áreas de filtros entre las dos etapas del reactor:

$$\frac{A4}{A3} = 1.88$$

VI. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES.

De la primera etapa de diseño se escogieron las muestras 2, 4, 5 y 7, las cuales se obtuvieron a temperaturas relativamente bajas, aproximadamente a 600 - 700°C.

De la segunda etapa de diseño se escogieron las muestras 8, 9, 10 y 12, el cual se controló mejor y fué mas fácil de operar estimamos que las temperaturas de obtención fueron superiores a los 800°C.

Se utilizo una muestra de control (C), de procedencia industrial.

A cada muestra se le determinó:

- a) Distribución de tamaños de partículas (Contador Coulter).
- b) Forma de los cristales por Microscopía Electrónica.
- c) Conductividad y Capacitancia.

1. Distribuciones experimentales de tamaño de cristales.

Las distribuciones de tamaños de cristales, se determinó con el contador de partículas COULTER-TAII del Departamento de Fisicoquímica (División de Estudios de Posgrado).

El contador COULTER, determina el número y tamaño de las partículas que se encuentran suspendidas en un electrolito, forzando

do a suspensión a fluir a través de una pequeña apertura y monitoreando una corriente eléctrica. Dos electrodos se encuentran sumergidos en el electrolito a ambos lados de la apertura. Cuando una partícula pasa a través de la apertura, esta provoca un cambio de la resistencia entre los electrodos, esto implica la formación de un impulso eléctrico de corta duración que tiene una magnitud proporcional al volumen de la partícula. Esta serie de impulsos es contada y medida eléctricamente.

Los resultados se presentan a continuación junto con las gráficas de distribución.

Donde:

$d(\mu)$.- Diámetro de partícula (10^{-6})

%Volumen .- Porcentaje acumulado (Volumen relativo a cada tamaño de partícula medido en porcentaje)

Pop .- Total de partículas acumuladas a los diferentes tamaños.

%Vol. Normalizado .- Volumen relativo a cada tamaño de partícula considerando una suma del 100%.

t .- Tiempo que tarda en fluir una cantidad de suspensión a través de la apertura, medido en segundos.

Total Count .- Total de partículas acumuladas en el proceso.

Muestra 10:

d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	1.0	5024	0.89
0.63	2.0	75445	1.78
0.794	2.2	95390	1.95
1.00	1.1	12930	0.97
1.26	0.6	38029	0.53
1.59	1.8	32764	1.60
2.00	6.3	56601	5.60
2.52	20.8	3945	18.52
3.17	29.4	59439	26.17
4.00	30.6	17003	27.24
5.04	16.1	13304	14.33
6.35	0.2	113	0.17
8.00	0.0	19	0.0
10.08	0.0	5	0.0
12.70	0.0	2	0.0
16.00	<u>0.2</u>	7	<u>0.17</u>
	112.3		99.92 Total

t = 300 seg.

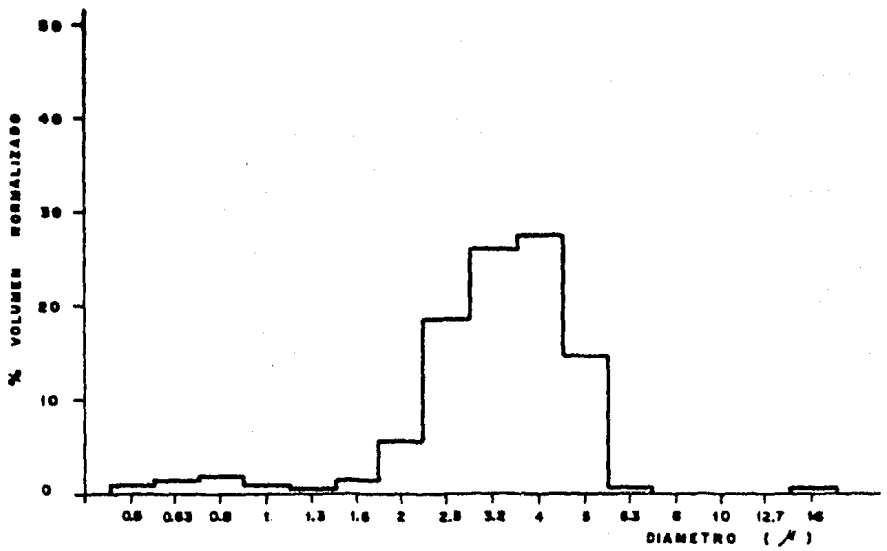
Total Count. = 510020

Muestra 9:

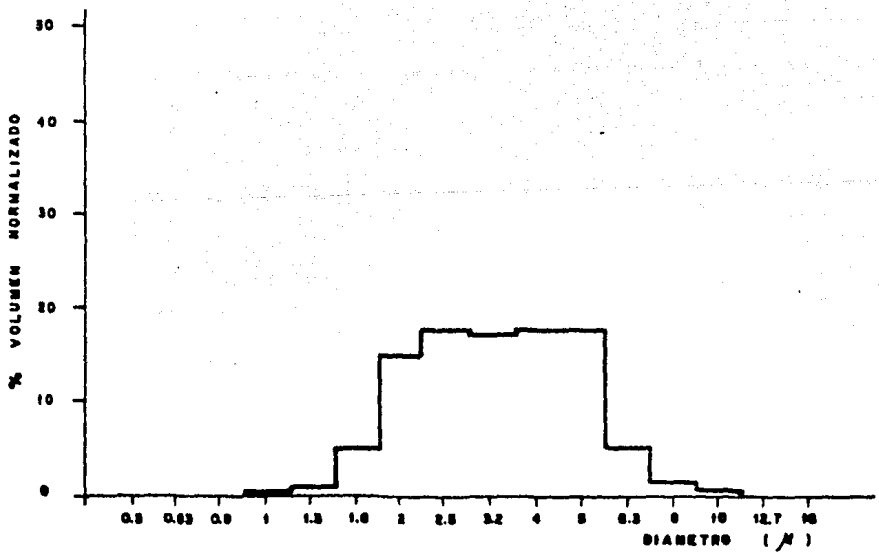
d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	0.0	7120	0.0
0.63	0.0	11799	0.0
0.794	0.0	21135	0.0
1.00	0.2	34324	0.122
1.26	1.8	75370	1.098
1.59	7.8	34497	4.761
2.00	25.0	24458	15.262
2.52	29.1	65965	17.765
3.17	28.9	28252	17.643
4.00	30.0	21596	18.315
5.04	29.5	56097	18.009
6.35	8.0	2831	4.884
8.00	2.5	588	1.526
10.08	0.7	37	0.427
12.70	0.3	21	0.183
16.00	<u>0.0</u>	3	<u>0.0</u>
	163.8		99.900 Total

t = 500 seg.

Total Count. = 384093



MUESTRA N° 10



MUESTRA N° 9

Muestra 12:

d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	24.1	12380	23.83
0.63	22.9	2026	22.65
0.794	20.2	98523	19.98
1.00	13.3	72629	13.15
1.26	5.2	18674	5.14
1.59	3.6	5767	3.56
2.00	1.8	1539	1.78
2.52	0.8	363	0.79
3.17	0.7	161	0.69
4.00	0.9	86	0.89
5.04	0.5	29	0.49
6.35	0.7	18	0.69
8.00	1.0	11	0.98
10.08	1.8	9	1.78
12.70	0.5	2	0.49
16.00	<u>3.1</u>	4	<u>3.06</u>
	101.1		99.95 Total

t = 300 seg.

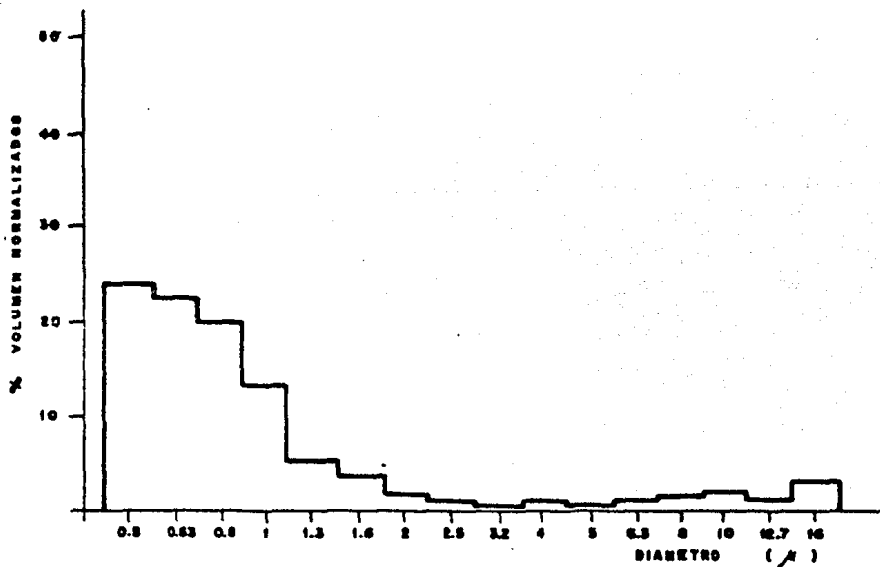
Total Count. = 212221

Muestra 8:

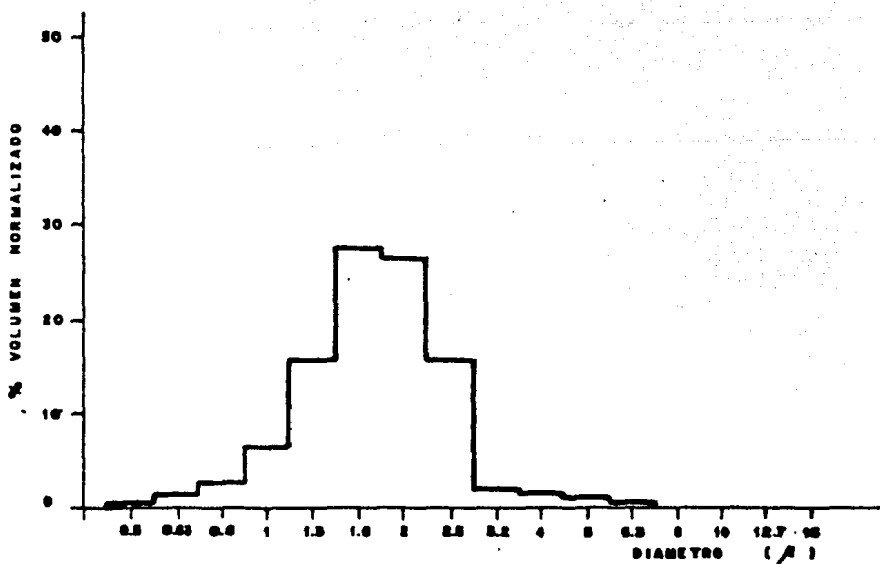
d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	0.5	58272	0.44
0.63	1.4	69599	1.23
0.794	3.2	66390	2.82
1.00	7.1	12089	6.26
1.26	17.8	52551	15.69
1.59	30.8	49955	27.16
2.00	30.1	22723	26.54
2.52	17.8	34502	15.69
3.17	2.0	16029	1.76
4.00	1.7	4107	1.49
5.04	0.7	887	0.61
6.35	0.3	368	0.26
8.00	0.0	34	0.0
10.08	0.0	11	0.0
12.70	0.0	0	0.0
16.00	<u>0.0</u>	2	<u>0.0</u>
	113.4		99.95 Total

t = 300 seg.

Total Count. = 387519



MUESTRA N° 12



MUESTRA N° 8

Muestra 2:

d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	0.3	8397	0.13
0.63	0.9	63567	0.40
0.794	2.0	5809	0.89
1.00	3.4	71716	1.52
1.26	4.1	65170	1.83
1.59	13.1	37818	5.87
2.00	18.9	83814	8.47
2.52	21.7	24042	9.73
3.17	22.5	76109	10.08
4.00	29.7	55944	13.31
5.04	29.3	20823	13.13
6.35	23.9	8990	10.71
8.00	16.3	3788	7.30
10.08	7.9	761	3.54
12.70	4.3	222	1.92
16.00	<u>24.7</u>	463	<u>11.07</u>
	223.0		99.90 Total

t = 300 seg.

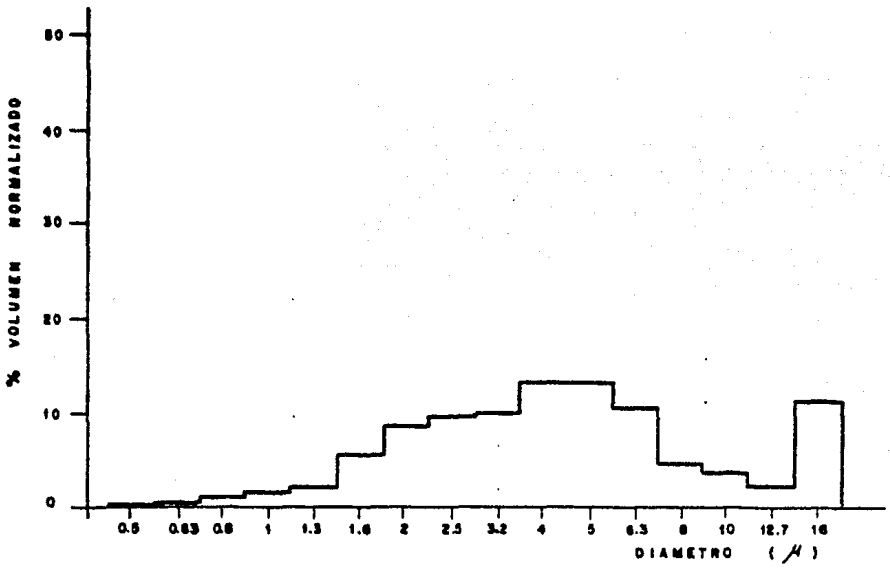
Total Count. = 527501

Muestra 4:

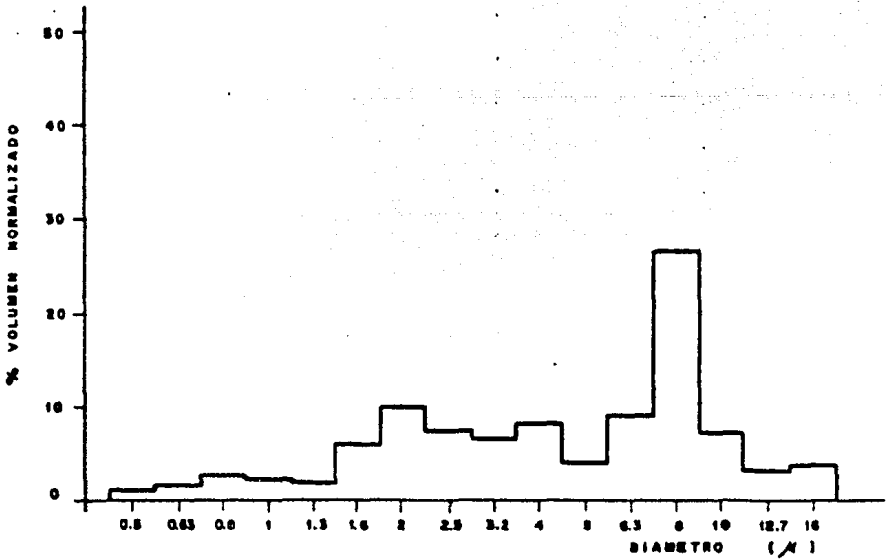
$d(\mu)$	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	0.7	22790	0.62
0.63	1.7	86372	1.51
0.794	2.8	88149	2.49
1.00	2.7	7732	2.40
1.26	2.4	28043	2.13
1.59	6.6	7661	5.88
2.00	11.1	4846	9.89
2.52	8.7	42168	7.75
3.17	7.4	22593	6.59
4.00	9.3	12306	8.28
5.04	4.8	3136	4.27
6.35	9.8	2773	8.73
8.00	29.2	8436	26.47
10.08	7.7	1126	6.86
12.70	3.6	301	3.20
16.00	<u>3.7</u>	200	<u>3.29</u>
	112.2		100.36 Total

t = 300 seg.

Total Count. = 338632



MUESTRA N° 2



MUESTRA N° 4

Muestra 15:

d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	0.1	96069	0.04
0.63	0.6	82897	0.29
0.794	1.1	65908	0.54
1.00	1.5	27180	0.74
1.26	2.4	15364	1.19
1.59	7.7	39184	3.83
2.00	18.9	73159	9.42
2.52	29.1	75809	14.50
3.17	28.9	55823	14.40
4.00	29.9	9493	14.90
5.04	30.0	34422	14.95
6.35	14.8	6087	7.37
8.00	3.1	750	1.54
10.08	4.4	378	2.19
12.70	1.2	58	0.59
16.00	<u>26.9</u>	621	<u>13.40</u>
	200.6		99.89 Total

t = 300 seg.

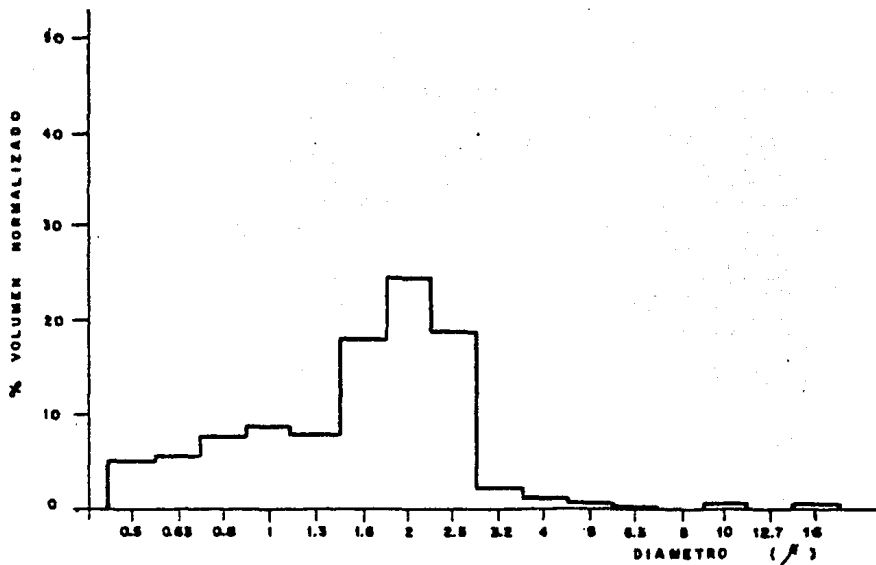
Total Count. = 583232

Muestra 7:

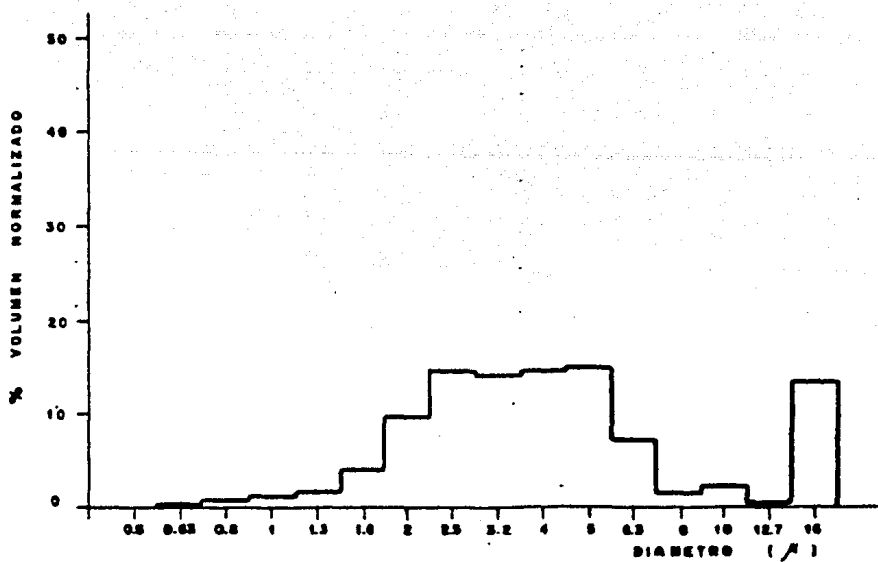
d(μ)	%Volumen	Pop.	%Vol. Normalizado
0.50	4.9	13593	4.9
0.63	5.9	67647	5.9
0.794	7.5	15231	7.5
1.00	8.6	96976	8.6
1.26	7.8	45641	7.8
1.59	18.0	19562	18.0
2.00	24.7	93983	24.7
2.52	18.6	44260	18.6
3.17	1.7	2485	1.7
4.00	0.7	319	0.7
5.04	0.4	90	0.4
6.35	0.3	52	0.3
8.00	0.0	11	0.0
10.08	0.5	17	0.5
12.70	0.0	3	0.0
16.00	<u>0.4</u>	3	<u>0.4</u>
	100.0		100.0 Total

t = 300 seg.

Total Count. = 399873



MUESTRA N° 7



MUESTRA N° 15

1.1. Comentarios.

Con los datos experimentales de las distribuciones de tamaño de cristales para cada muestra, obtenemos el diámetro medio (\bar{X}) y su desviación estandar (s), las ecuaciones son:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^m X_j F(X_j)$$

$$s^2 = \frac{n}{n-1} \sum_{j=1}^m (X_j - \bar{X})^2 F(X_j)$$

$$s = s^2$$

Donde:

X : $d(\mu)$

$F(X_j)$: %Volumen Normalizado.

\bar{X} : Diámetro medio de las partículas (μ).

s^2 ; Variancia.

s : Desviación Estándar.

n : Total de %Volumen.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

#Muestra	$\bar{X}(\mu)$	s	T(°C)+
10	3.40	9.52	800
9	3.16	16.10	800
12	0.85	4.96	800
8	1.80	6.99	800
2	4.40	23.48	750
4	5.60	37.22	750
5	3.85	18.32	750
7	1.70	7.71	800

Como se puede observar de esta tabla el diámetro medio es menor en las muestras obtenidas con el segundo equipo a mayor temperatura. La muestra 12, que presenta menor tamaño, fué obtenida en condiciones de temperatura mucho más altas que las de las otras muestras. La última muestra obtenida en el primer equipo (muestra 7) presenta un diámetro medio mucho menor que algunas de las muestras del segundo equipo, consideramos que las pequeñas modificaciones previas hechas al equipo ayudaron a obtener cristales a mayor temperatura.

1.2. Conclusión.

Se producen cristales de menor tamaño al mejorar el equipo, por lo tanto se obtuvo una mayor temperatura y una mejor desviación estandar de distribución de cristales.

+ Estimadas.

2. Conductividad y Capacitancia.

Para esta determinación preparamos pastillas de ZnO, en los laboratorios de Físico-Química de la División de Estudios de Posgrado (Semiconductores) de acuerdo al procedimiento recomendado por M. en C. Mauricio Castro A.(1) y basado en el procedimiento de Hodge (2), que consiste fundamentalmente en hacer una pastilla del compuesto, empleando un pastillador y aplicando presión, (3). (Fig. 9)

Para nuestro experimento se empleó una presión de 10 - Kg/cm² con el objeto de disminuir el riesgo de afectar la estructura cristalina. Posteriormente, las pastillas se sinterizaron a 600°C durante 8 hr, lo cual facilita el manejo de la muestra y la aplicación de los electrodos de cobre en la superficie de la misma.

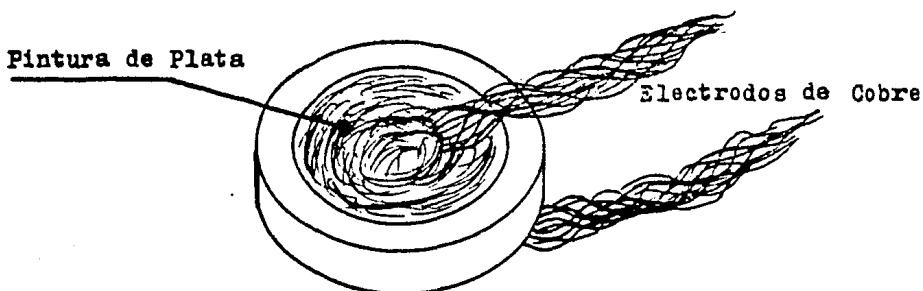


Fig. 9 Pastilla de ZnO.

-
- (1) Dept. de Físico-Química. Div. Est. Posgrado. (Comunicación personal)
 - (2) Hodge, I.M., Ingram, M.K y West, A.R. (1976) Ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{GeO}_4$, and their solid solutions.
 - (3) C.M. Castro Acuña, J. Noriega, M. Rius de Riepen. Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Polvos Industriales de ZnO. (1980)

Los electrodos se soldaron a la pastilla utilizando pintura de plata, se colocó está y después se calentó a 200°C durante 3 hr, con el objeto de evaporar el solvente de la pintura.

En la determinación de las propiedades eléctricas se empleó un puente de capacitancia Video BRIDGE 2100. Con este puente se obtienen directamente las lecturas de conductancia (L) y capacitancia (Cp), su principio se basa en el puente de Wheatstone.

El montaje del puente de Wheatstone se utiliza mucho para efectuar medidas rápidas y precisas de resistencias. Fue inventado en 1843 por el físico inglés Charles Wheatstone. En la Fig. 10, M, N y P son resistencias variables previamente graduadas, y X representa la resistencia desconocida. Para utilizar el puente se cierran los interruptores K1 y K2, y se modifica la resistencia S hasta que el galvanómetro G no experimente desviación. Los puntos b y c están ahora al mismo potencial, o, en otras palabras, la caída de potencial entre a y b es igual a la caída de potencial entre a y c. Asimismo, la caída de potencial entre b y d es igual a la existente entre c y d. Puesto que la intensidad de la corriente en el galvanómetro es nula, la intensidad de la corriente en M es igual a la de N, o sea i1, y la intensidad de la corriente en P es igual a la de X, o sea i2. Entonces, dado que $V_{ab} = V_{ac}$, se deduce:

$$i1N = i2P$$

y puesto que $V_{bd} = V_{cd}$

$$i1M = i2X$$

Si dividimos la segunda ecuación por la primera, se encuentra:

$$X = \frac{M}{N} P$$

Por consiguiente, si se conocen M, N y P, puede calcularse X.

Para obtener la conductividad (σ) de la muestra es necesario tener la constante de la celda (K), que incluye las dimensiones de la pastilla:

$$K = \frac{E}{A}$$

$$A = \frac{D^2}{4}$$

Donde:

E : Espesor de la muestra.

A : Area de una de las caras de la muestra.

D : Diámetro de la muestra.

Se escogió el área total para determinar la constante, ya que otros autores (Hodge Et al., 1976) consideran exclusivamente el área de la pastilla que se encuentra en contacto directo con los electrodos de cobre, y de esta forma se han encontrado variaciones en la constante de $\pm 50\%$, debido a la dificultad de evaluar la zona exacta de contacto.

De las muestra 4 y 5, no se lograron obtener las pastillas, por no tener el suficiente ZnO para formarlas.

Las ecuaciones son:

$$L = 1/R$$

$$f = R/\kappa$$

$$\sigma' = 1/f$$

Donde:

R = Resistencia, (Ohm, Ω)

f = Resistividad, (Ohm.cm, $\Omega \cdot \text{cm}$)

L = Conductancia, ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$)

σ' = Conductividad, ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

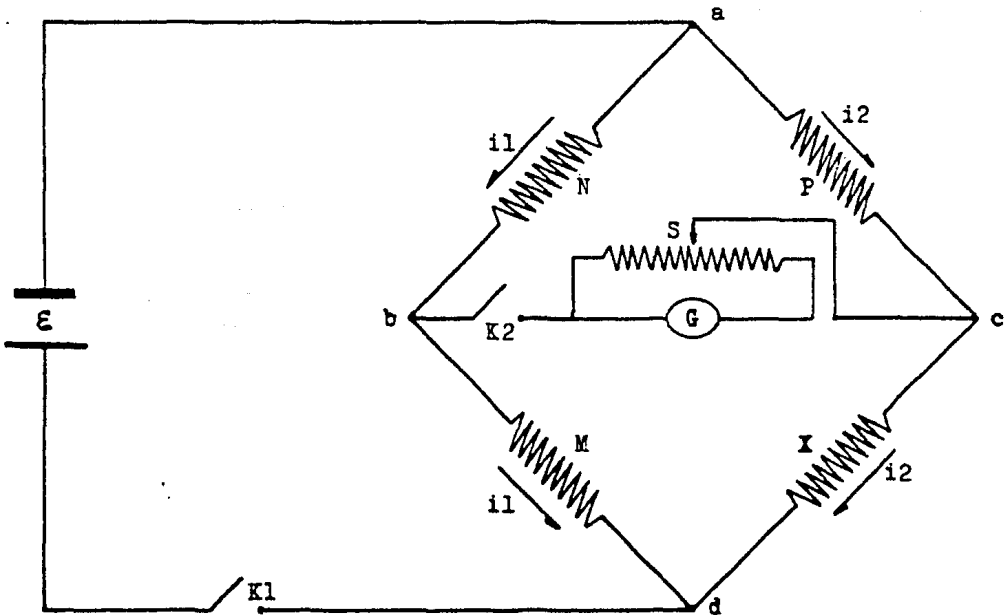


Fig. 10 Esquema del puente de Wheatstone.

PASTILLAS DE ZNO SINTERIZADAS A 600 °C

MUESTRA	AREA (cm ²)	ESPESOR (cm)	Cta. de Celda (cm ⁻¹)	10000 Hz y 100 mV Cp (pf)	10000 Hz y 100 mV r (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	10000 Hz y 50 mV Cp (pf)	10000 Hz y 50 mV r (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
C-a	1.1310	0.10	0.0884	89.920	4.9493 x 10 ⁻⁸	32.390	1.8476 x 10 ⁻⁷
C-b	1.1310	0.10	0.0884	88.005	4.1622 x 10 ⁻⁸	40.090	7.3301 x 10 ⁻⁷
C-c	1.1310	0.12	0.1061	80.544	5.8036 x 10 ⁻⁸	28.620	2.5865 x 10 ⁻⁷
C-d	0.5655	0.10	0.1768	89.350	1.0487 x 10 ⁻⁸	34.030	7.8121 x 10 ⁻⁷
2-a	1.1310	0.12	0.1061	41.236	2.0690 x 10 ⁻⁸	18.630	1.6763 x 10 ⁻⁷
2-b	1.1310	0.12	0.1061	41.742	2.3534 x 10 ⁻⁸	19.770	1.1257 x 10 ⁻⁷
7-a	1.1310	0.10	0.0884	258.000	1.0690 x 10 ⁻⁵	151.000	1.2013 x 10 ⁻⁵
7-b	0.7854	0.12	0.1528	289.820	1.7052 x 10 ⁻⁵	113.500	1.7680 x 10 ⁻⁵
8-a	0.7854	0.20	0.2546	108.780	1.4341 x 10 ⁻⁴	49.580	5.3593 x 10 ⁻⁷
9-a	0.8483	0.10	0.1179	13.234	9.4163 x 10 ⁻⁹	5.928	5.5082 x 10 ⁻⁸
10-a	0.9503	0.20	0.2105	23.952	2.9840 x 10 ⁻⁸	10.760	1.3985 x 10 ⁻⁷
10-b	0.9503	0.20	0.2105	20.659	2.2999 x 10 ⁻⁸	10.670	1.2642 x 10 ⁻⁷
10-c	1.1310	0.12	0.1061	28.938	1.9993 x 10 ⁻⁸	21.390	7.1018 x 10 ⁻⁷
12-a	1.1310	0.10	0.0884	156.110	6.8603 x 10 ⁻⁸	48.980	2.2170 x 10 ⁻⁷
12-b	1.1310	0.10	0.0884	157.330	6.8769 x 10 ⁻⁸	44.560	2.1039 x 10 ⁻⁷
12-c	1.1310	0.10	0.0884	123.290	6.9252 x 10 ⁻⁸	56.920	2.7801 x 10 ⁻⁷
12-d	1.1310	0.10	0.0884	215.880	3.8826 x 10 ⁻⁸	67.430	6.2824 x 10 ⁻⁷

$$\text{Cta. de Celda} = \frac{\text{ESPESOR}}{\text{AREA}}$$

Valores de Cp y r obtenidos con el Video Bridge 2100 de Electro Scientific Industries Inc.

2.1 Comentarios.

De la tabla podemos observar que la capacitancia y conductividad de las muestras tienen el siguiente orden:

Capacitancia:

$$C_p(7) > C_p(12) > C_p(8) > C_p(C) > C_p(2) > C_p(10) > C_p(9)$$

Conductividad:

$$\sigma'(8) > \sigma'(7) > \sigma'(12) > \sigma'(C) > \sigma'(2) \cong \sigma'(10) > \sigma'(9)$$

Como se puede observar las muestras con mayor conductividad y capacitancia son 7, 8, y 12, de estas consideramos como valores más firmes las correspondientes a las muestras 7 y 12. De la muestra 8 sólo se pudo construir una sola pastilla.

Como se mencionó anteriormente, los cristales de la muestra 7 se obtuvieron con pequeñas modificaciones hechas al primer equipo. Los cristales de la muestra 12 resultaron de calentar el Zn^0 durante 15 min., en su punto de ebullición antes de dejarlo reaccionar con el aire, para esto se cubrió el crisol, alcanzando una temperatura mayor.

2.2 Conclusión.

Las condiciones de mayor uniformidad de temperatura en el sistema producen cristales con conductividad y capacitancia altos.

3. Forma de los cristales por Microscopía Electrónica.

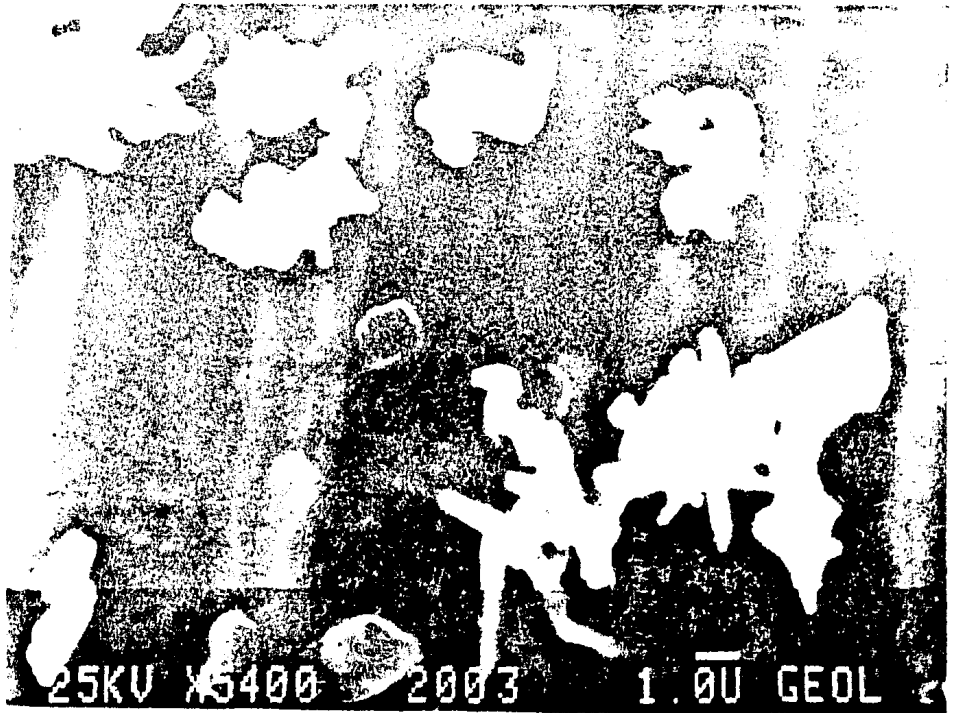
Tomamos fotografías de las muestras descritas anteriormente, para esto usamos el microscopio Electrónico de Barrido, (Micro-Sonda), del Instituto de Geología (por Cotasía del Dr. Liberto de Pablo).

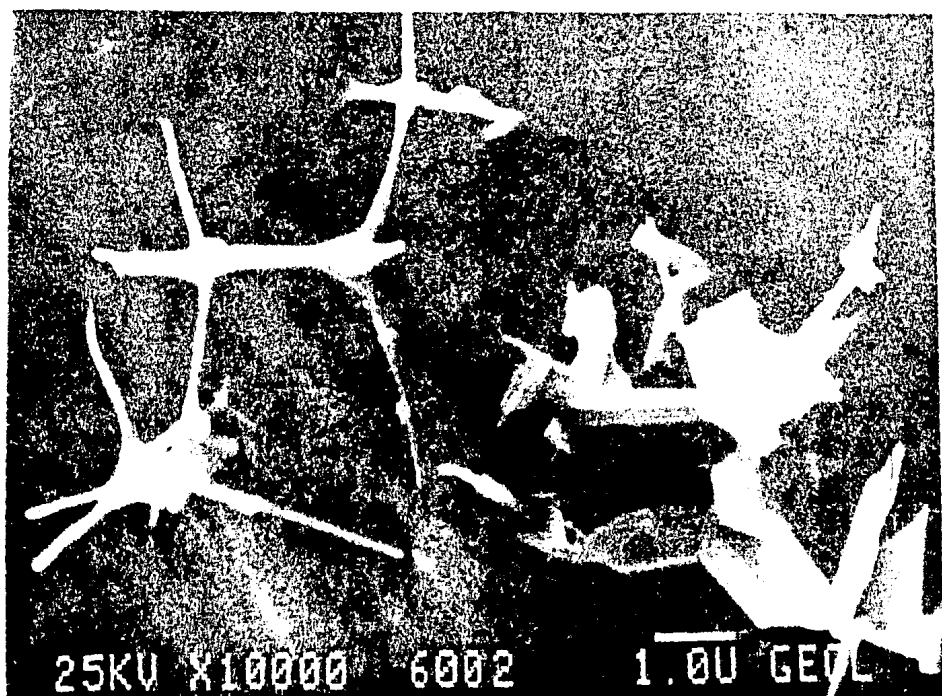
A partir de ellas podemos hacer los siguientes comentarios:

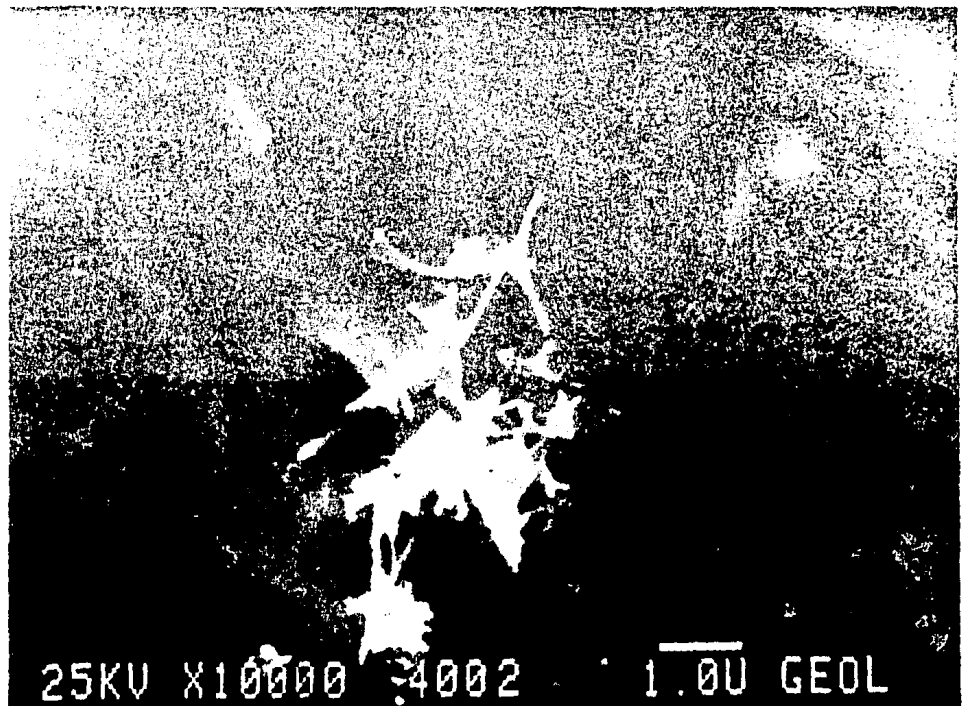
Muestra:

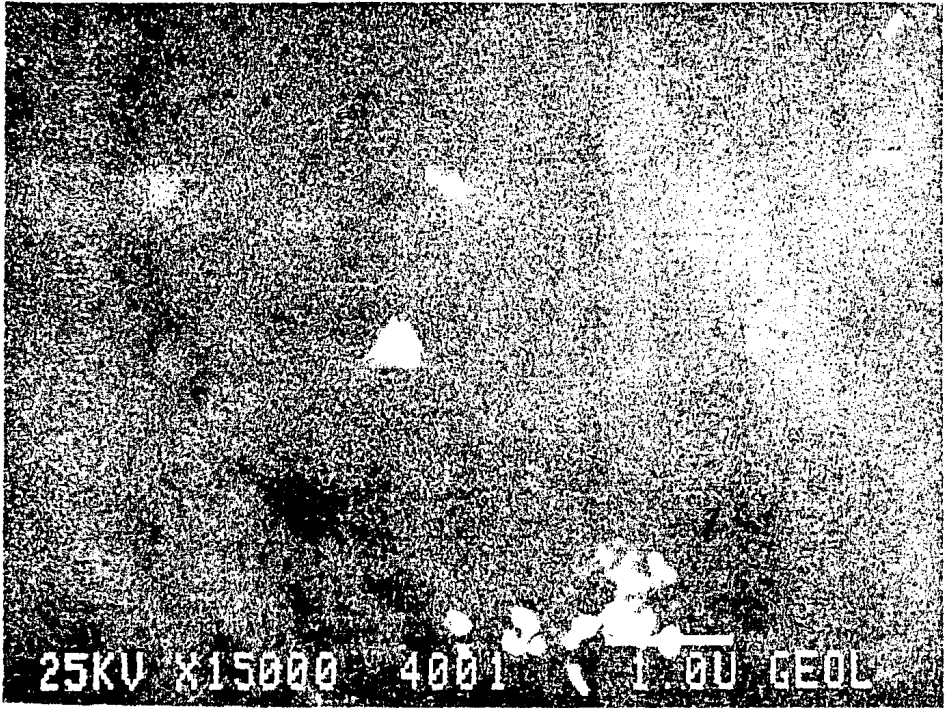
- C Se observan algunos cristales no facetados tendiendo a parecer pelotitas, algunos otros tienden a ser agujas formando "estrellas".
Fotos 2001 y 2003.
- 2 Se observan cristales en forma de agujas formando "estrellas". En unos cristales las puntas tienden a deformarse. Existen también cristales en forma de hojuelas.
Fotos 6002 y 6001.
- 10 Se observan cristales con puntas en forma de agujas distorcionadas.
Fotos 4001 y 4002.
- 12 Se observan cristales con apariencia de agujas deformes. Algunos cristales tienden a formar paralelepípedos.
Fotos 9001 y 9002.

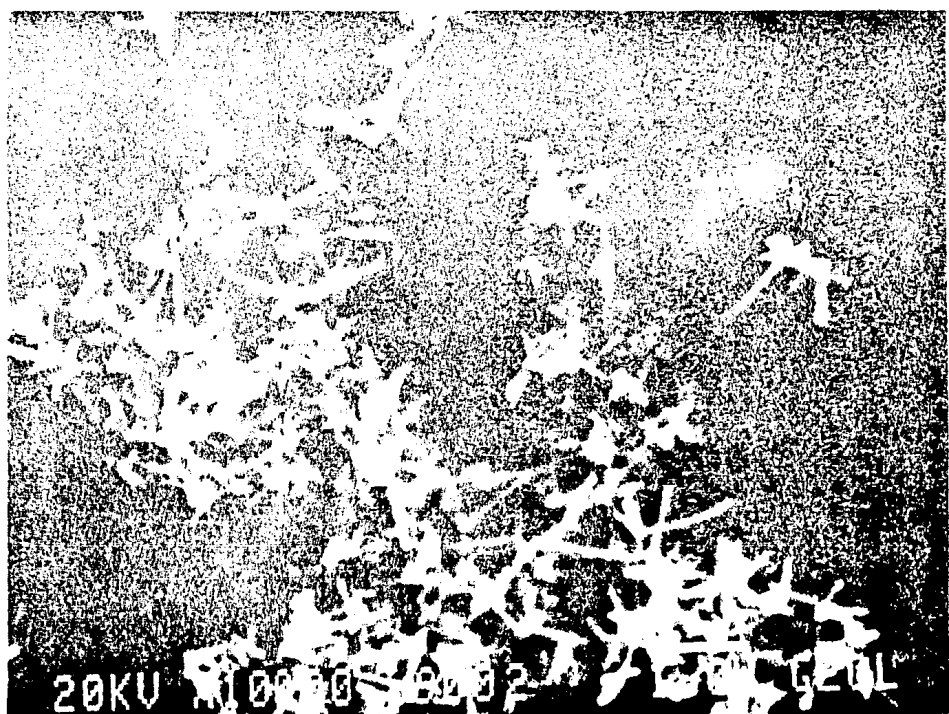
- 8 Se observan cristales con tendencia esférica. El cristal aparentemente crece en forma irregular. También hay cristales muy grandes con formas regulares.
Foto 7002, 7003 y 7004.
- 9 Formación de estrellas pequeñas y gran cantidad de partículas pequeñas sin forma.
Fotos 3001 y 3002.
- 4 Se observan cristales con puntas en forma de agujas formando "estrellas". Las puntas tienden a deformarse. También se aprecian pequeños cristales con formas redondas.
Fotos 1301, 1302 y 1303.
- 7 Se observan cristales en forma de estrellas. La gran mayoría presentan ésta característica pero en algunos las puntas tienden a deformarse.
Fotos 1701 y 1702.



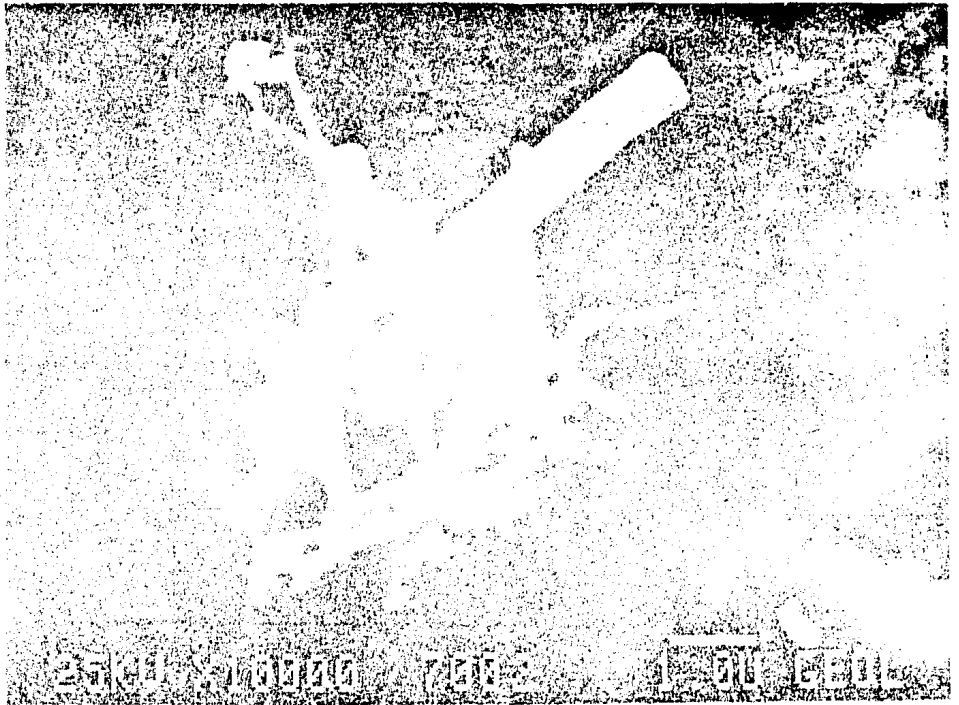


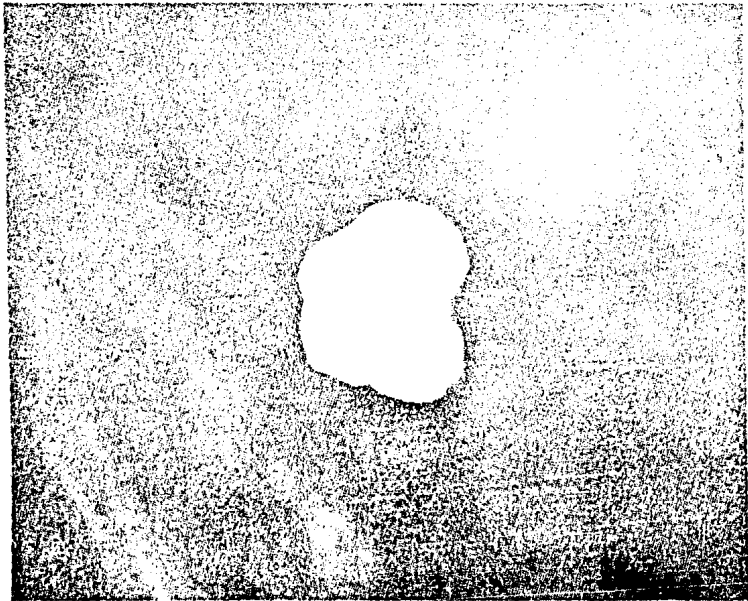
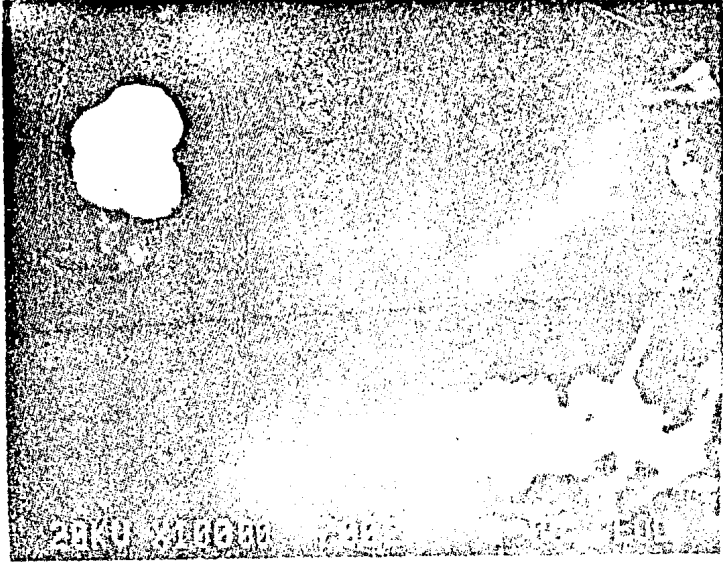




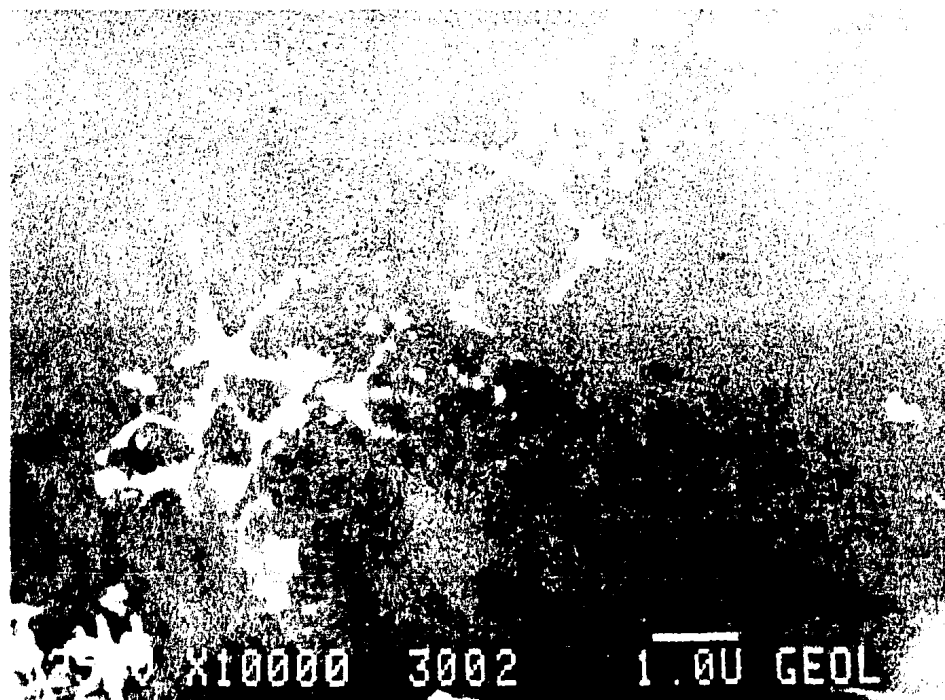
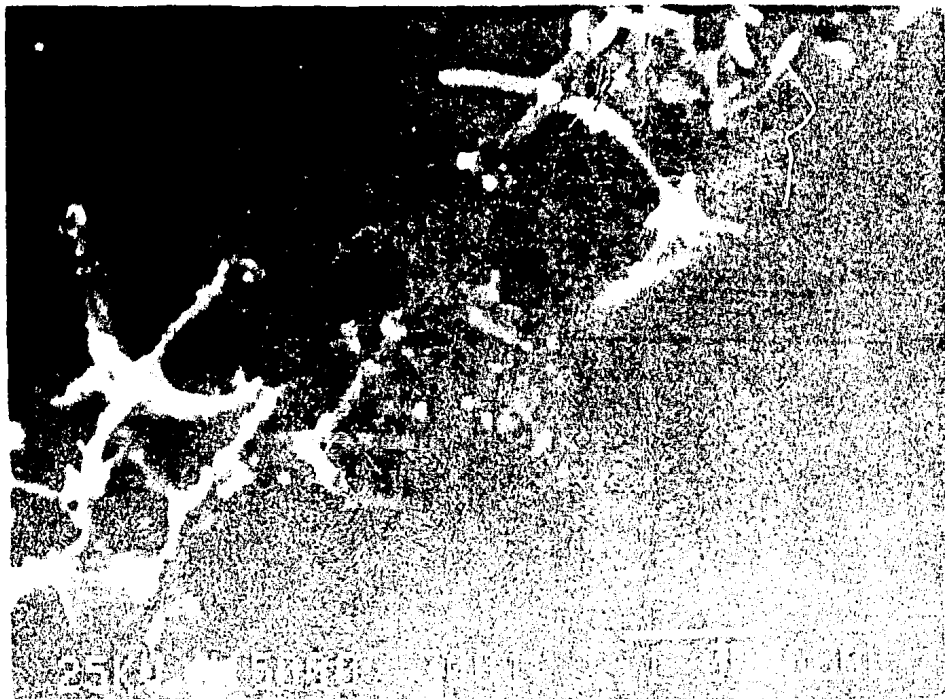


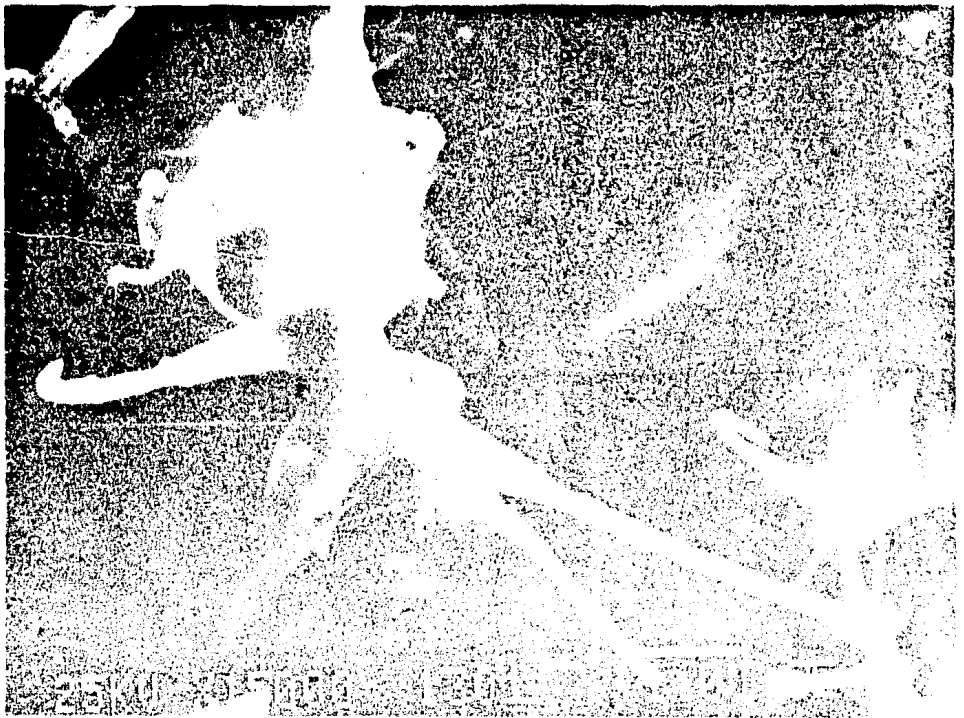




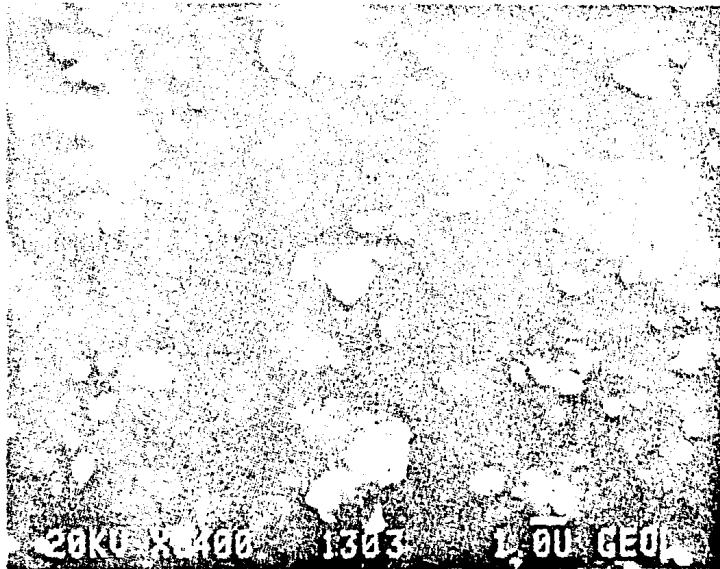
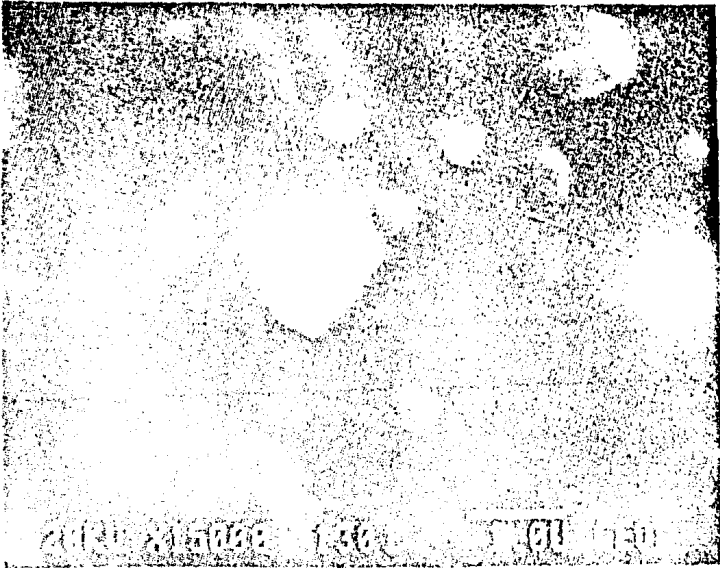


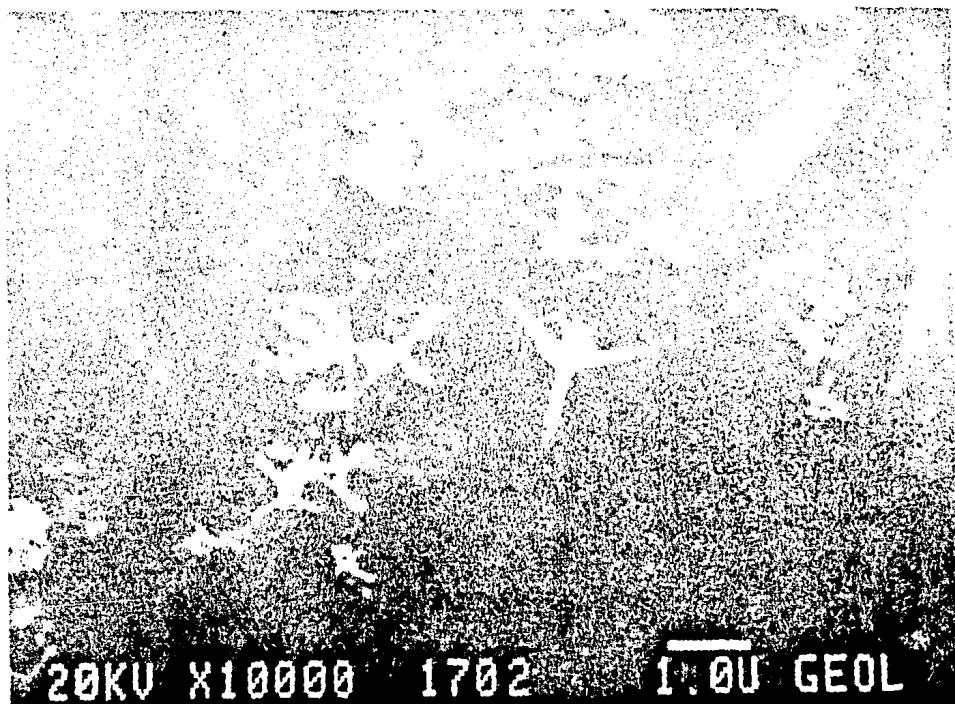
X15000 7004





25 0 X10000 1302 1.0U GEOL





20KV X10000

1702

100 GEOL

VII. DISCUSION Y CONCLUSIONES.

- 1.- Al mejorar el diseño del reactor experimental y familiarizarnos con su operación, obtuvimos muestras de ZnO mejor definidas, las distribuciones del tamaño de partículas son más estrechas en torno al valor medio. Con esto demostramos que es posible la construcción y operación de un pequeño cristizador (reactor) para obtener cristales de formas diversas.
- 2.- Al optimizar nuestro reactor/catalizador experimental el tamaño individual de los cristales disminuye, aunque algunos pocos siguen siendo bastante mayores que los obtenidos en el proceso industrial. Se disminuye la tendencia a formar probablemente aglomerados, lo anterior se puede constatar del análisis de las distribuciones de partículas presentadas en el capítulo VI.
- 3.- En los rangos de operación explorados (temperaturas mayores de 700°C y aire atmosférico con densidad aproximada a 0.75Kg/m^3), al aumentar la temperatura aumentamos la rapidez de crecimiento y por lo tanto los cristales que se presentan son de forma irregular (ver fotografías capítulo anterior.).
- 4.- Por otra parte al aumentar la temperatura también aumenta la nucleación y se nota un incremento en el número de cristales por unidad de peso, esto es debido a que la rapidez de crecimiento es menos rápida que

la rapidez de nucleación, es aquí cuando ambos procesos empiezan a competir fuertemente, puesto que los cristales ya no pueden aumentar mas su rapidez de crecimiento y la sobresaturación existente (alta) promueve el mecanismo de nucleación, por lo que si aumentamos la nucleación tendremos más cristales de ZnO, más pequeños, menos aglomerados y con un crecimiento irregular.

- 5.- Se puede observar en las fotografías (7002, 7003, 7004, 1301 y 1303) la aparición de formas irregulares y redondeadas, las cuales son evidencia de un crecimiento no controlado por la energía superficial.

Los cristales obtenidos presentan similitud (en su forma) a los obtenidos por otros autores. (M.L. Fuller y G.W. Sears & R. Powal & B. Dimn; además, nuestros resultados son consistentes con los obtenidos por Shiojiri & Sato (Journal of Growth, 52 (1981) 173-77).

- 6.- El valor mayor tanto de la conductividad como de la capacitancia corresponde principalmente a cristales que crecen en forma irregular, los cuales están sujetos a mayores deformaciones y que presentan una alta densidad de defectos cristalinos.

- 7.- Por lo tanto las muestras que presentan las características anteriores son las obtenidas a mayor temperatura y supersaturación, con índices de Miller al -

tos y con mayor energía libre específica de la superficie, por lo que seguramente estamos en las cercanías de la temperatura de rugosidad del ZnO.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

Bretano J. C. M. & Goldeberg C.

The electrical conductance of pressed powders, in particular of Zinc Oxide.

Physical Review. Vol. 94, p. 56-60. (1954).

C.M. Castro Acuña, J. Noriega, M. Rius de Riepen.

Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Polvos Industriales de Oxido de Zinc.

Revista de la Sociedad Química de México.

Vol. 24, No. 6, Nov/Dic., 1980, p. 323.

Fuller, M.L.

Twinning in Zinc Oxide.

Journal of Applied Physics. Vol. 15, 1944, p. 164-170.

Gibbs, J.W.

On the Equilibrium of Heterogeneous Substances.

In "Collected Works", (1878), p. 235.

Longmans, Green & Co., N.Y. (1928).

Gilmer, G.H., H.J. Leamy & K.A. Jackson & H. Reiss.

Pair Approximation for Interface Kinetics.

Journal of Crystal Growth 24/25 (1974), p. 495-498.

North-Holland Publishing Co.

Grunze, M., W. Hirschwald & D. Hofmann.

Zinc Oxide: Surface structure, stability, & mechanism of surface reactions.

Journal of Crystal Growth 52(1981) 241-249.

Hahn E.E.

Some Electrical Properties of Zinc Oxide Semiconductor.

Journal of Applied Physics. vol.22, no. 7, p.855-863.

(1951)

Jackson, K.A. & C.E. Miller.

Experimental observation of the surface roughening transition in vapor phase growth.

Journal of Crystal Growth. vol. 40, 1977, p. 169-172.

Leamy, H.J. & K.A. Jackson.

Roughness of the Crystal-Vapor Interface.

Journal of Applied Physics. vol. 42, no. 5, 1971, p.2121

Leamy, H.J. & G.H. Gilmer.

The Equilibrium Properties of Crystal Surface Steps.

Journal of Crystal Growth 24/25, (1974), p. 499-502.

Masasuke Takata, Daisuke Tsubone & Hiroaki Yanagida.

Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering.

Journal of the American Ceramic Society. vol. 59, no.1-2

Jan/Feb. 1976, p. 4-8.

Miller P.H.

The Electrical Conductivity of Zinc Oxide.

Physical Review. vol. 60, p. 890-895. (1941)

Nielsen K.F.

Growth of ZnO single crystals by the vapor phase reaction method.

Journal of Crystal Growth, vol. 3, no. 4, 1968, p.141-145

O'hara, M. & R. Reid.

Modellnig criptal growth rates from solution.

Pretrice Hall 1973.

Perkins, J.

Journal of Crystal Growth. vol. 40, 1977, p. 152-156.

Richard C. Ropp, Stacey W. Hall, Richard J, Ropp & Benjamin Carrol.

Direct Measurement of Intrinsic Conductivity of ZnO Powders.

Ceramic Bulletin. vol. 58, no. 2, p. 197-200. (1979).

Sears, G.W. & R. Powell.

Structure of Zinc Oxide Nuclei.

The Journal of Chemical Physics. vol. 39, no. 9, (1963)
p. 2248-2251.

Sheftal' N.N & I.V. Gavrilova.

Growth of Crystals.

Vol. 5, p.24. Izv. Akad, Nauk SSSR (1965).

English Translation; New York, Consultants Bureau (1966)