

Ensayos

Cálculo de parámetros teóricos y tamaño de partícula para un flujo laminar en un horno de tres secciones

Resumen

La ruta de síntesis por aerosol, ofrece ventajas para la obtención de nanopartículas, especialmente con características controladas de morfología, estado de aglomeración, estructura cristalina y composición química, entre otras. Aplicado a una variante de la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU), se consideran los parámetros, tales como: Frecuencia de vibración del piezoeléctrico, tamaño de gota y flujo de vaporización generados, para un posterior tratamiento térmico. Considerando los modelos de flujo laminar y la viscosidad de una mezcla de Wilke, se obtiene la velocidad de flujo y tiempo de residencia. Ponderando un balance de energía y su consecuencia en cambio de fase. Se calculan los principales parámetros involucrados en un proceso de RPU de reducción de tamaño de partícula. Estos resultados serán utilizados como una modificación de la técnica RPU, destinada a la obtención de películas y polvos nanoestructurados.

Abstract

The aerosol synthesis route provides advantages for obtaining nanoparticles, especially with controlled features of morphology, state of agglomeration, crystal structure and chemical composition, among others. Applied to a variant of the spray pyrolysis technique by ultrasonic generation, parameters such as the following are considered: piezoelectric vibration frequency, drop size and vaporization flow generated for a subsequent heat treatment. Considering models of laminar flow and the viscosity of a Wilke's mixture, flow velocity and residence time are obtained. Analyzing an energy balance and its consequence in phase change, the main parameters involved in a spray pyrolysis process by ultrasonic generation of particle size reduction are calculated. These results will be used as a modification of the spray pyrolysis technique by ultrasonic generation aimed at obtaining films and nanostructured powders.

Résumé

Le procédé de synthèse par aérosol offre des avantages pour l'obtention de nanoparticules, spécialement avec des caractéristiques contrôlées de morphologie, d'état d'agglomération, de structure cristalline et de composition chimique entre autres. Dans ce travail, on décrit le calcul des principaux paramètres présents dans un processus (CVD) de réduction de taille des gouttelettes, en particulier appliqué à une variante de la technique de pulvérisation pyrolytique par génération ultrasonique. Les paramètres suivants sont pris en considération : Fréquence de vibration du piézoélectrique, taille des gouttelettes et flux de vaporisation généré pour un traitement thermique ultérieur, en analysant la vitesse d'évaporation du solvant, la densité, la viscosité et la réduction volumétrique dans un flux laminaire. Ces résultats seront utilisés dans l'élaboration d'un dispositif appliqué à l'obtention de pellicules et poussières nanostructurées.

Jorge Carmen Flores Juan,
Evaristo Isac Velázquez Cruz,
Guillermo Juárez López,
Julián Javier Carmona Rodríguez,
Rafael Martínez Martínez

Palabras clave: Aerosol, flujo laminar, rocío pirolítico.

Introducción

En la actualidad existe una tendencia tecnológica y científica dentro del área de ciencia de materiales, por la miniaturización y el refinamiento de la microestructura, básicamente y en forma paralela es seguido por el creciente interés por la caracterización y comprensión de nanoestructuras. En el campo de la nanociencia y la nanotecnología se ha tenido un avance significativo en los últimos años, sobre todo en relación con el control de la síntesis de partículas ultrafinas o nanopartículas que tiene un gran potencial para su uso en materiales y dispositivos funcionales de estado sólido, como fósforos, sensores, catalizadores, soportes de administración de fármacos, etc., (Milosevic *et al.*, 2009). De igual forma la síntesis de polvos submicrométricos y películas delgadas nanométricas, representan un área de alto interés y ofrece nuevas oportunidades en ciencia e ingeniería de materiales. Por otra parte, las rutas de CVD y pro-

Universidad Tecnológica de la Mixteca,
Oaxaca, México.

cesamiento a baja temperatura minimizan el potencial de contaminación, lo cual es muy importante para la mayoría de las aplicaciones en la industria electrónica, optoelectrónica, química, etc., que son sensibles a las impurezas, (Kodas, 1999). En comparación con otras técnicas de procesamiento, la síntesis de polvos a través de rutas de aerosol permite la generación de polvos finos, desde dimensiones submicrométricas hasta nanoescala, ya sean simples o complejos, a partir de una variedad de soluciones del precursor, (Schwartz, 2006). Con base en las consideraciones anteriores, nace esta propuesta de cálculos de parámetros para un horno de tres secciones con flujo laminar (TSFL), a diferencia de otros reportados en la literatura (Chen et al., 2008, Morales et al., 1999). El control del flujo de la mezcla, del gas de arrastre y la solución precursora atomizada, permite reducir el tamaño de gota mediante un tratamiento térmico, que culmine en la obtención de películas delgadas y/o polvos nanométricos.

Materiales y método

El cuerpo principal del horno y que a su vez es también la zona de reacción pirolítica, está formado por un tubo de cuarzo con diámetro interno de 50.8 mm, espesor de pared 2.6 mm y 1 m de longitud. La solución precursora propuesta tiene una concentración 10^{-3} M y el solvente es agua, por lo que se puede tratar como una solución ideal y sus propiedades son prácticamente las del solvente puro. Es válido decir que el fluido que entra al horno es una mezcla de aire (material de arrastre) y pequeñas gotas de agua atomizadas por un piezoeléctrico de 1.7 MHz a 293 K, el tamaño de gota estimado para esta frecuencia se encuentra en el intervalo de 8 a $14 \mu\text{m}$ [Timo Vesala, et al, 1997]. Como condición inicial se consideró un flujo laminar, con un número de Reynolds (Re) = 2000.

Por medio de la expresión que define el número de Reynolds (ecuación 1), se puede calcular la velocidad del fluido, que servirá de base para el cálculo del tiempo de residencia del fluido dentro del horno y de la potencia requerida del mismo. Entonces se tiene que:

$$Re = (\rho v_s D) / \mu \quad (1)$$

Donde ρ es la densidad del fluido, v_s es la velocidad del fluido, D es el diámetro interno del horno y μ la viscosidad dinámica del fluido.

Como se dijo anteriormente, el fluido que entra al horno es una mezcla, por lo que se hace necesario utilizar la ecuación de Wilke (ecuación 2), para calcular su viscosidad.

$$\mu_{Mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \varphi_{ij}} \quad (2)$$

Aquí:

$$\varphi_{Mezcla(ij)} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (3)$$

Donde M_i y M_j son las masas moleculares respectivas del aire y agua, μ_i y μ_j son sus viscosidades, y x_i y x_j son la fracción molar; φ_{ij} (ecuación 3) es un factor adimensional que, calculado para las condiciones de entrada del horno, (1 atmósfera de presión y 298 K) tiene un valor de 0.2783.

Resultados y discusión

La viscosidad de la mezcla a la entrada del horno a 298 K es:

$$\mu_{Mezcla} = 1.224 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

El gasto molar de alimentación al horno, es la suma del gasto de aire más el del agua atomizada, las cuales son de 6.80×10^{-3} y 3.69×10^{-3} mol/s, respectivamente. La densidad de la mezcla se calculó como una media ponderada de la fracción masa de los componentes por su densidad, entonces:

$$\rho_{Mezcla} = 250.9 \text{ kg/m}^3$$

Por lo tanto la velocidad del fluido dentro del horno que asegura un flujo laminar es:

$$v_s = 19.2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

Considerando que el horno tiene una longitud de metro, entonces el tiempo t_R de residencia del fluido dentro del horno es:

$$t_R = 52.1 \text{ s}$$

El tiempo de residencia representa el tiempo del que disponemos para suministrar la potencia necesaria al proceso, considerando la cantidad de materia presente dentro del horno.

Por otro lado, el cálculo del diámetro promedio de las gotas generadas por el piezoeléctrico, se realizó utilizando el programa OriginPro8®, graficando los diámetros de gota reportados en la literatura (M. Langlet, et al., 1993 y Oliviera, et al., 1997) en función de la frecuencia de vibración del piezoeléctrico. Los puntos de la gráfica se ajustaron a una ecuación exponencial

(ecuación 4), debido a que ésta presentó una raíz cuadrada de ajuste de 0.99, a diferencia del ajuste de los datos a una ecuación polinomial donde la mejor raíz cuadrada de ajuste fue de 0.88.

$$D(f) = D_{\text{gotas}} = D_0 + Ae^{(R_0 f)} \quad (4)$$

Donde D_{gotas} es el diámetro promedio de las gotas generadas en μm ; D_0 , A y R_0 son constantes con los valores siguientes:

$$D_0 = 2.77 \mu\text{m}$$

$$A = 28.21 \mu\text{m}$$

$$R_0 = -7.95 \times 10^{-3} \text{ s}$$

f es la frecuencia de vibración del piezoeléctrico en kHz .

$$D(1700 \text{ kHz}) = 2.7743 \mu\text{m}$$

El número de gotas es importante en el modelo de O. Milosevic et al., (2009), ya que considera que cada gota da origen a una partícula. Una vez conocido el diámetro teórico promedio de las gotas, suponiendo que por su tamaño la gota tiene una forma esférica, y tomando en cuenta el gasto molar del solvente se calculó el número N de gotas producido:

$$N = 1.06 \times 10^{10} \text{ gotas/s}$$

Una vez llegado a este punto, se calculó el flujo de calor (\dot{Q}) requerido para el proceso considerando varias secciones: en una primera se eleva la temperatura de la mezcla desde 298K hasta 373K, en la segunda sección se inicia la evaporación del solvente de las gotas reduciendo aún más su diámetro; en la tercera sección la mezcla eleva su temperatura desde 373K hasta 873K llevándose a cabo la síntesis del material en forma de películas finas y/o de polvos nanoestructurados, ecuación (5).

$$P_{\text{Total}} = \dot{Q} = (\Delta \dot{H}_1) + (\Delta \dot{H}_2) + (\Delta \dot{H}_3) + (\Delta \dot{H}_4) + (\Delta \dot{H}_5) \quad (5)$$

El primer término, del lado derecho de la ecuación (5), es el flujo de calor sensible del agua líquida al pasar de 298K a 373K; el segundo término es el flujo de calor latente del agua; el tercero y cuarto término son el flujo de calor sensible del vapor y del aire al pasar de 373K y 298K a 873K respectivamente, y el quinto término corresponde a calor de reacción, el cual se puede despreciar por la pequeña concentración de reactivo presente en el flujo. El miembro izquierdo de la ecuación (5), es la potencia total requerida durante

el proceso. Para el caso del calor sensible se tiene la ecuación (6):

$$Q = \Delta H = \int_{T_0}^T C_p dt \quad (6)$$

A través de la ecuación (7) podemos calcular la capacidad calorífica C_p de la ecuación (6), en función de la temperatura.

$$\frac{C_p}{R} = \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) dt \quad (7)$$

Los valores constantes A , B , C y D son característicos de cada sustancia, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta. Para el agua y aire se consideran los valores de la Tabla 1.

La potencia total calculada es la mínima requerida para que se lleve a cabo el proceso, considerando un exceso del 10%, ésta se fija en $P_{\text{Total}} = 400 \text{ W}$.

Una vez conocido el valor de P_{Total} , utilizando las dimensiones del horno y sus condiciones de operación (temperatura máxima interior del horno = 873K y un coeficiente de conductividad térmica del cuarzo $k = 7.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$), se calculó la temperatura exterior del horno $T_{\text{Exterior}} = 873.8\text{K}$. La diferencia entre ambas temperaturas, exterior e interior, es mínima ya que el cuarzo es buen conductor de calor y la pared del tubo es delgada, lo que en la práctica implica que la potencia total calculada anteriormente, es suficiente para alcanzar las condiciones de operación.


Conclusiones

Se calcularon teóricamente los parámetros termodinámicos involucrados que aseguran un flujo laminar en el recinto de un horno tubular con tres zonas de calentamiento, como son: velocidad del

Tabla 1 Constantes para el cálculo del calor sensible del agua y del aire.

Agua	Aire	Energía (kJ/mol)	Potencia (W)
$A = 8.712$	$A = 3.355$		$P = \Delta H / t$
$B = 1.25 \times 10^{-3}$	$B = 0.575 \times 10^{-3}$	$\Delta H_1 = 5.68$	$\Delta \dot{H}_1 = 20.96$
$C = -0.18 \times 10^{-6}$	$C = 0$	$\Delta H_2 = 40.62$	$\Delta \dot{H}_2 = 149.88$
$D = 0$	$D = -0.016 \times 10^{-5}$	$\Delta H_3 = 18.52$	$\Delta \dot{H}_3 = 68.33$
$R = 8.314 \text{ J/molK}$	$T = 873 \text{ K}$	$\Delta H_4 = 17.62$	$\Delta \dot{H}_4 = 119.80$
$T = 373 \text{ K}$	$T_0 = 298 \text{ K}$		$P_{\text{Total}} = 358.96$
$T_0 = 298 \text{ K}$			

* Clasificación de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2001

fluido, viscosidad del fluido, tiempo de residencia del fluido dentro del horno, potencia requerida para el proceso y la cantidad de partículas que se espera obtener durante el mismo. El conocimiento de los parámetros termodinámicos de operación es trascendental para el control del tamaño de partícula en el proceso, utilizando para ello un horno de tres secciones, dando oportunidad a la formación de materiales en la escala micro y nanométrica en forma de polvo o películas 

Agradecimientos

Este grupo de trabajo expresa su agradecimiento por su asistencia a M. del S. Loyola Solano y R. García Fernández del IFM-UTM.

Bibliografía

- A C.Y. Chen, T.K. Tseng, S.C. Tsai, C.K. Lin, H.M. Lin. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis. *Ceramics International* 34 (2008) 409-416.
- T.T. Kodas, Hampden-Smith, M. J. (1999). *Aerosol Processing of Materials*. USA: Wiley-VCH.
- M. Langlet, J.C. Joubert. (1993). *Chemistry of Advanced Materials*. IUPAC. Blackwell Science. 55-79.
- O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, L.S. Gomez, K. Marinkovic. (2009 a). Aerosol route in Processing of Nanostructured Functional Materials. *KONA Powder and Particle Journal* No.27, 84-106.
- Oliviera Milosevic, Vladimir Gagic, Joze Vodnik, Aleksandra Mitrovic, Ljiljana Karanovic, Biljana Stojanovic, Ljiljana Zivkovic. (1997 b). *Thin Solid Films* No. 296, 44-48.
- A. Morales, J.L. Rosas, M. Jergel, C. Falcony, R. Martínez, M. García, R.T Hernández. (1999). Two-zone furnace used to grow Ti-Ba-Ca-Cu-O films. *La revista de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales: Superficies y Vacío* 9, 154-155.
- M. Schwartz. (2006). *New Materials Processes, and Methods Technology*. USA: CRC Taylor & Francis.
- Timo Vesala, Markku Kulmala, Richard Rudolf, Aron Vrtala and Paul E. Wagne. *J. Aerosol Sci.* Vol. 28, No. 4, pp. 565-598, 1997