

ARTICULO TECNICO

Variación de las propiedades físicas del óxido de cinc con la temperatura

L. F. VERDEJA GONZALEZ, M.^a P. GARCIA COQUE, M.^a A. HUERTA NOSTI

Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Escuela de Minas. Universidad de Oviedo.

RESUMEN: Variación de las propiedades físicas del óxido de cinc con la temperatura.

Variación de las propiedades físicas del óxido de cinc obtenidos por reacción homogénea en fase gaseosa del cinc vapor y el oxígeno. Se estudia igualmente la variación de las características superficiales de los polvos de ZnO con la temperatura de calcinación en atmósfera de aire.

Se pone de manifiesto el escaso crédito que tienen algunas propiedades físicas: tamaño de partícula, diámetro de poro y área superficial, si se pretende significar el valor absoluto de las mismas dadas las especiales características que intervienen en la fabricación de los polvos de ZnO.

PALABRAS CLAVE: Óxido de cinc. Propiedades superficiales. Variación con la temperatura.

ABSTRACT: Variation of the physical properties of zinc oxide as a function of temperature.

In the present work the physical characteristics of the zinc oxide powder (ZnO) produced by homogeneous reaction in gas phase of zinc-vapour with oxygen are analyzed. It has also been studied the variation of the surface parameters of ZnO-powder with the temperature during its calcination in air.

The experimental observations carried out at laboratory scale indicate that, some properties like particle size, pore diameter and specific surface play a limited role when its absolute value is considered in relation to the industrial production of zinc oxide powder.

KEY WORDS: Zinc Oxide powder. Surface characteristics. Processing parameters. Temperature dependence.

1. INTRODUCCION

El óxido de cinc es un polvo blanco que tiene una gran variedad de aplicaciones comerciales: En las industrias del caucho, cerámica, pintura y de productos químicos así como en la agricultura (1).

Desde el punto de vista cristalográfico, el óxido de cinc presenta una estructura de tipo wurtzita que puede considerarse como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones oxígeno en el cual, la mitad de los intersticios tetraédricos se encuentran ocupados por cationes de cinc (2) (3).

El óxido de cinc puede obtenerse por reacción en fase gaseosa del vapor de cinc con el oxígeno del aire a elevadas temperaturas. Industrialmente existen dos procesos para la obtención del ZnO conocidos como: El proceso directo o americano y el indirecto o francés. La diferencia entre ambos reside en el tipo de materia prima que utilizan. En el proceso americano los sulfuros de cinc junto con la antracita, alimentan un horno rotativo dentro del cual, el monóxido de carbono procedente de la combustión parcial de la antracita, reduce el mineral al estado de vapor cinc que es arrastrado por los gases del horno hacia las cámaras de combustión. La oxidación (combustión) controlada del vapor de cinc nos conduce a la producción del ZnO que se recoge en filtros de mangas. En el proceso indirecto la materia prima es el cinc de calidad metalúrgica que se vaporiza en una columna de destilación con platos y paredes de carburo de silicio (Procesos New Jersey) (4).

Las características más importantes asociadas a la mayoría de los polvos cerámicos son aquellas relacionadas con su composición química y sus propiedades físicas: Alta pureza, pequeño tamaño de partícula, baja densidad aparente o elevada superficie específica. Para garantizar unas propiedades químico-físicas homologables a lo que se suele denominar un polvo cerámico, es preciso trabajar bajo una condiciones operativas determinadas.¹

La producción de óxido de cinc por reacción homogénea en fase gaseosa del oxígeno y del cinc vapor, proporciona unas condiciones experimentales altamente favorables para la obtención de un ZnO de calidad cerámica. La pureza del producto desde el punto de vista químico, está relacionada con la contaminación de las materias primas utilizadas, mientras que las características físicas de los polvos se encuentran mediatizadas por las velocidades relativas en el flujo gaseoso de los reactivos.

La consideración del óxido de cinc como una materia prima dentro del campo cerámico es reciente. El Boletín de la Sociedad Americana de Cerámica, en el análisis que anualmente realiza en su número de Mayo sobre las Materias Primas Cerámicas más importantes, incorpora por primera vez en el año 1987 el estudio relativo al ZnO. En el Annual Mineral Review del 92, Allen Perl señala que las características químico-físicas del óxido de cinc de calidad cerámica obtenido por el proceso directo americano son las siguientes (5):

ZnO = 99.50%
CdO = 114 ppm
PbO = 539 ppm

Diámetro medio = 5,4 micras
(de partícula de polvo)

Recibido el 12/92 y aceptado el 2/93

Densidad real = 5.60 g/cm³

Densidad global = 1.201 g/cm³
(Bulk density)

En España, Asturiana de Cinc produce 8000 toneladas año de óxido de cinc, que en la peor de las situaciones como es la que presentan todos aquellos polvos que se recogen en una tolva situada a poca distancia de la cámara de oxidación, tienen unas características físico-químicas superiores a la calidad americana anteriormente citada (muestra del Tolvín del 30/7/91):

ZnO = 99.97%
CdO = 25 ppm
PbO = 95 ppm

Diámetro medio = 0.75 micras
(de partícula del polvo)

Densidad Real = 5.68 g/cm³
Densidad global = 0.83 g/cm³

Las últimas publicaciones reflejadas en el Ceramics Abstracts o en el Ceramic Source, señalan fundamentalmente las propiedades eléctricas del ZnO e indican por ejemplo, como pueden elaborarse varistores de ZnO con pequeñas proporciones de Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃, prensando y sinterizando el material homogeneizado resultante en aire a 1200°C. El presente artículo quiere centrar su atención sobre la variación de las propiedades físicas del ZnO con la temperatura: Tamaño de partícula, superficie específica y porosidad. Por otra parte se pretende poner de manifiesto la incertidumbre que existe en la determinación de ciertas propiedades físicas de los polvos de óxido de cinc, tal y como puede ser la superficie específica, en función de la técnica instrumental utilizada: BET, porosimetría de Hg o del diámetro medio de la distribución de partículas.

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Utilizando la muestra del Tolvín (30/7/91) proporcionada por Asturiana de Cinc, se realizó un estudio sistemático de la evolución con la temperatura de las siguientes propiedades del ZnO:

- Densidad Real
- Tamaño de partícula
- Tamaño de los poros
- Superficie específica

Las condiciones experimentales bajo las cuales se calcinaron las muestras de ZnO fueron: Atmósfera de aire y tiempo de permanencia de las muestras en el horno de quince horas.

2.1. Densidad Real

Utilizando un picnómetro de helio Micromeritics 1320, se realizaron las determinaciones de la densidad real del ZnO en función de la temperatura de calcinación

TABLA I

VARIACION DE LA DENSIDAD REAL DEL ZnO CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION

DENSIDAD REAL, ρ_r (g/cm ³)	TEMPERATURA (°C)
5.68	20
5.67	200
5.66	600
5.65	800
5.65	1000

en atmósfera de aire. Los resultados experimentales se muestran en la tabla I.

El análisis de la distribución de tamaños de los polvos de ZnO se realizó utilizando dos procedimientos:

1) Para aquellas muestras con un diámetro medio de partícula inferior a 1.44 μm , se trabajó con el Sedigraph 5100 de Micromeritics, el cual calcula el tamaño de las partículas presentes en la muestra suponiendo que las dispersiones en Calgón (0,05%) del ZnO cumplen la ley de Stokes (6) (7).

2) Para aquellas muestras con un diámetro medio de partícula superior a 1.44 μm , se trabajó con series de tamices estándar ASTM.

En ambas situaciones, el análisis tiene lugar en húmedo efectuándose la dispersión de la muestra de ZnO en una disolución de Calgón al 0.05% (Hexametáfosfato de sodio) mediante la ayuda de un baño de ultrasonidos a lo largo de un período de diez minutos.

La variación del diámetro medio de partícula del ZnO en función de la temperatura de calcinación se representa en la tabla II. Igualmente en la fig. 1, se presenta la variación de los porcentajes acumulativos de las muestras de ZnO calcinadas a diferentes temperaturas en función del tamaño de los polvos.

TABLA II

VARIACION DEL DIAMETRO MEDIO DE PARTICULA DE LAS MUESTRAS DE ZnO CON LA TEMPERATURA

\bar{D}_{part} (micras)	TEMPERATURA (°C)
0.71	20
0.76	200
0.94	400
1.03	500
1.2	600
1.44	700
63	800
153	900
235	1000

2.3. Tamaño de los poros

El tamaño y distribución de los poros existentes en las muestras de ZnO se determinó mediante el porosímetro de mercurio Micromeritics 9305. En la tabla III, se mues-

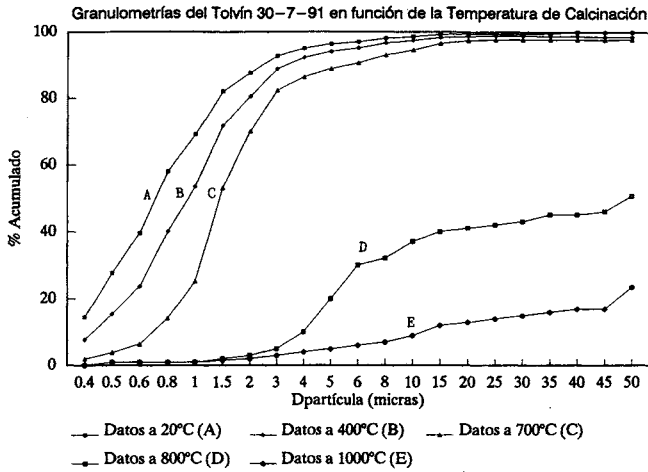


Fig. 1. Variación con la temperatura de calcinación de las distribuciones acumulativas por tamaños de las muestras de ZnO.

tra la evolución de la densidad global, ρ_g , y del diámetro medio de poro de la distribución (considerando que la geometría de los poros presentes en el ZnO es cilíndrica) en función de la temperatura de calcinación.

En la fig. 2 se muestra la variación de la distribución acumulativa del tamaño de los poros según su diámetro, en función de la temperatura de calcinación del óxido de cinc.

TABLA III

VARIACION DEL DIAMETRO MEDIO DE PARTICULA DE LAS MUESTRAS DE ZnO CON LA TEMPERATURA

ρ_g (g/cm ³)	\bar{D}_{poro} ($4V_p/A_p$) (μm)	TEMPERATURA (°C)
0.83	0.091	20
0.71	0.052	400
0.75	0.053	500
1.11	0.043	700
1.68	0.078	900
2.00	0.149	1000

El cálculo del tamaño de poro, se realiza utilizando la expresión de Young-Laplace básica en el estudio de la capilaridad (8).

$$\bar{D}_{poro} = \frac{4\gamma \cos\theta}{\Delta p} \quad [1]$$

en donde θ es el ángulo de contacto del Hg con el ZnO, γ el coeficiente de tensión superficial del mercurio (484 dinas/cm) y Δp la presión aplicada.

Para la determinación del ángulo de contacto se trabajó con el Anglómetro de Micromeritics 1501 mediante

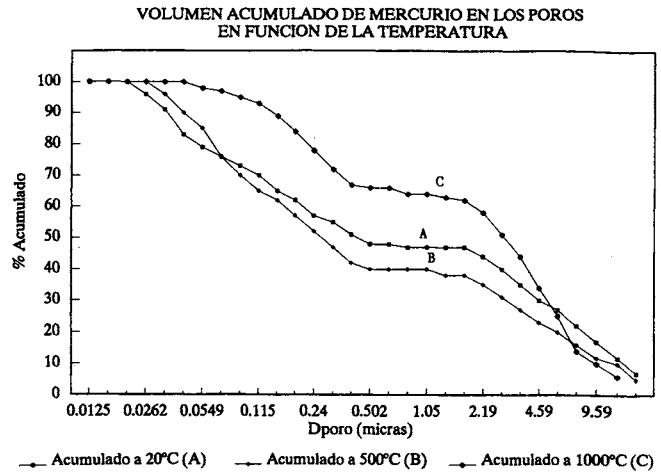


Fig. 2. Distribución acumulativa del tamaño de poro para las muestras de ZnO en función de la temperatura de calcinación. Datos obtenidos para el proceso de intrusión del mercurio.

el cual medimos la máxima altura que puede alcanzar una gota de líquido (mercurio) sobre la superficie del polvo prensado de ZnO al realizar sucesivas adiciones de mercurio. La expresión para calcular el ángulo de contacto para valores de θ comprendidos entre 0° y 90° es la siguiente:

$$\cos\theta = 1 - \sqrt{\frac{B}{3(1-\epsilon)} \left(1 - B \frac{h^2}{2}\right)} \quad [2]$$

$$B = \frac{\rho g}{2\gamma}$$

en donde:

- ρ , es la densidad del líquido, g/cm³
- g , es la aceleración de la gravedad, 980 cm/2
- γ , es el coeficiente de tensión superficial, dinas/cm
- h , es la altura máxima que alcanza la gota de líquido, cm
- ϵ , es la porosidad del polvo compactado d ZnO, en tanto por uno.

La muestra de ZnO del Tolvín (30-7-91) se ha compactado en una prensa hidráulica alcanzándose porosidades del 43% cuando aplicamos una presión de dos toneladas. El valor promedio obtenido para el ángulo de contacto fue de 85°.

2.4. Superficie específica

La superficie específica de los polvos de ZnO se determina suponiendo que la absorción de nitrógeno sobre el ZnO cuple los postulados establecidos por la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET). Con el ASAP 2200 de Micromeritics se determinaron las superficies específicas BET de las muestras de óxido de cinc en función de la temperatura de calcinación, fig. 3.

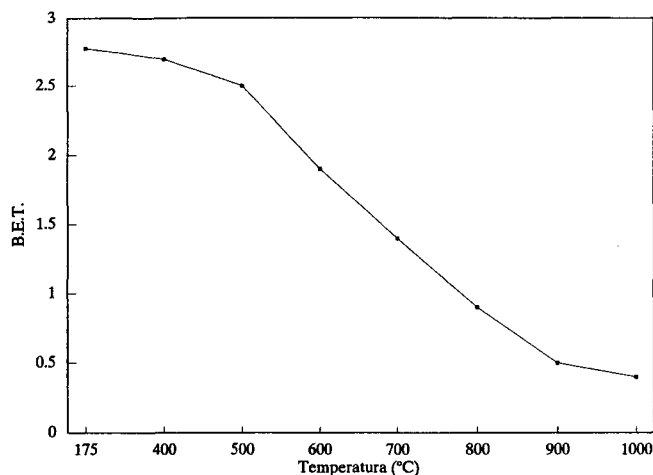


Fig. 3. Variación de la superficie específica, BET, del ZnO en función de la temperatura de calcinación

3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

La superficie específica de un material puede determinarse aplicando el método de BET, o bien utilizando aquellos datos relacionados con el tamaño (Diámetro medio de partícula de la distribución) de las partículas y con los poros de la muestra.

La expresión para calcular la superficie específica en función del tamaño medio de partícula de la distribución, bajo el supuesto cumplimiento de la ley de Stokes y que la forma de todas las partículas de la muestra fuese esférica, es la siguiente:

$$S_e = \frac{6}{D_{part} \rho_r} \quad [3]$$

De forma semejante, a partir de los datos de intrusión con mercurio, podemos calcular la superficie específica según las técnicas de porosimetría a partir de la expresión (9) (10).

$$S_e = \frac{1}{\gamma \cos\theta} \int_0^V P dV \quad [4]$$

que es independiente de la geometría interna de los poros presentes en la muestra.

En la tabla IV, se muestran los valores de la superficie específica, S_e , para la muestra de óxido de cinc, Tolvín (30-7-91).

Por otra parte, el análisis de la porosidad de las muestras de óxido de cinc introduce en los autores del presente trabajo, un cierto nivel de incertidumbre al com-

TABLA IV

ESTUDIO COMPARADO DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA PARA LA MUESTRA DE ZnO, TOLVIN (30-7-91)

S_e , BET = 2.8 m ² /g
D_e , D_{part} = 1.5m ² /g
S_e , Pors. Hg = 40.0 m ² /g

probar que los resultados del ángulo de contacto mercurio - óxido de cinc, citados en la bibliografía: 141.4° (9) no se corresponden con los determinados con el aglómetro de Micromeritics 1501: 85°. Se piensa que las características del ZnO citado anteriormente en la bibliografía, pueden ser muy distintas a las del ZnO-AZSA debido a que los métodos de obtención de los polvos sean diferentes.

En el supuesto de aceptar ángulos de contacto de 141.4°, los valores obtenidos para la superficie específica y el diámetro medio de poro de la distribución, suponiendo en este último caso, que la geometría de los poros fuera cilíndrica, son los siguientes:

$$S_e, \text{ Pors. Hg (141.4°)} = 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\bar{D}_{poro} (4V_p/A_p) = 0.82 \text{ } \mu\text{m}$$

Como podemos comprobar, los datos de S_e , Pors. Hg (141.4°) son mayores (casi duplican su valor) a los obtenidos por la isoterma de BET. No obstante, el orden de magnitud del diámetro medio de poro se correlaciona de forma sorprendente con los valores medios del tamaño de partícula obtenidos en el Sedigraph de Micromeritics: 0.71 μm .

Suyama y col. (11) estudiaron la forma, estructura y tamaño de las partículas de ZnO producidas por reacción homogénea en fase gaseosa del cinc vapor y el oxígeno. Se confirma que la estructura de los cristales de óxido de cinc aún durante las primeras etapas de crecimiento es la de tipo wurtzita, y que los tamaños medios de los gérmenes cristalinos encontrados son inferiores a los 50 nanómetros (10-3 μm). Si quisiéramos obtener la superficie específica del polvo de ZnO en función de los tamaños de partículas dados por Suyama aplicando la ecuación (3), obtendríamos un valor de 21.1 m²/g. ($D_{part} = 50 \text{ nm}$).

En el estudio comparado de las superficies específicas de los polvos de ZnO se razona que cuando los resultados de las áreas superficiales calculadas mediante porosimetría de mercurio (ecuación (4)) son superiores a las áreas BET, la forma de los poros sería semejante «al cuello de una botella», con un diámetro de acceso a los mismos muy pequeño comparado con las dimensiones existentes en el interior de los poros. Por esta razón, las muestras que presentan estas características, tienen un volumen de mercurio instruido excesivamente grande en comparación con los tamaños de los poros presentes en el material, dando lugar a valores elevados en los cálculos de la superficie específica (9) (10).

La comprobación empírica que podemos realizar con el objeto de demostrar la existencia de poros tipo «cuello de una botella», es analizar los datos del proceso de extrusión del mercurio que se encuentra dentro de los poros de la muestra. Para la muestra de ZnO, Tolvín (30-7-91), nos encontramos que al disminuir la presión, el mercurio sigue aún retenido por la muestra incluso si alcanzamos niveles de presión próximos a la atmosférica. Únicamente en la muestra calcinada a 1000°C se advierte una recuperación del 20% del volumen de mercurio instruido por gramo de muestra.

4. CONCLUSIONES

A pesar de no alcanzar las especificaciones físico-químicas normales en los polvos de ZnO producidos por

Asturiana de Cinc S. A. (AZSA) en su factoría de Arnao (Avilés, las características de la muestra de ZnO, Tolvín (30-7-91), son superiores a las calidades cerámicas ofertadas por los fabricantes norteamericanos.

Estudiadas las características físicas de los polvos de óxido de cinc: Densidad real y global, tamaño de partícula, porosidad y superficie específica, y su variación con la temperatura, no podemos asegurar el valor absoluto obtenido para algunas de ellas: tamaño de partícula y superficie específica, debido a las especiales características de los polvos de óxido de cinc obtenidos por reacción del cinc vapor y el oxígeno a temperaturas comprendidas entre 850°C y 1050°C.

Los resultados experimentales obtenidos en porosimetría de mercurio, nos demuestran que todos los poros presentes en los polvos de ZnO tienen estructura de «cuello de botella», lo cual nos indica que los valores obtenidos para la superficie específica calculada a partir del diámetro de poro son siempre mayores a las verdaderas S_e presentes en el material.

Las medidas del ángulo de contacto Hg-ZnO nos hacen pensar que, aunque desde el punto de vista de los valores de S_e Pors. Hg para $\theta = 141.4^\circ$ sean comparables al S_e BET, el orden de magnitud de los tamaños de poro en el polvo es igual al diámetro medio de partícula obtenido por Sedigraph. El valor del ángulo de contacto Hg-ZnO de 85° nos parece más coherente con el resto de las propiedades de los polvos de ZnO ya que aunque los valores de S_e Pors. Hg son muy elevados comparándolos con S_e BET, el 60% del diámetro de los poros es menor al tamaño medio de partícula.

Los valores obtenidos para el diámetro medio de partícula y la superficie específica en un material de las características del ZnO producido por AZSA, utilizando los métodos instrumentales anteriormente mencionados, pensamos que no pueden merecer una consideración absoluta, aunque admitimos que las citadas técnicas instrumentales tengan una presencia significativa en el control de producción de los polvos de ZnO.

El tratamiento térmico de los polvos de ZnO además de consolidar un incremento del tamaño medio de las partículas conforme aumenta la temperatura, nos señala una tendencia progresiva de eliminación de poros de «cuello de botella» dentro del material. El producto calcinado a 1000°C presenta indicios de recuperación en la estructura del material produciéndose una notable aproximación en los valores de las propiedades superficiales calculadas por BET con las obtenidas mediante porosimetría de mercurio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren hacer patente su público agradecimiento a la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT) y a la Asturiana de Cinc S. A. (AZSA) por el apoyo técnico y financiero realizado durante el desarrollo del Proyecto de Investigación «Caracterización de los polvos de óxido de cinc», así como a todas aquellas personas que han participado en la elaboración del presente trabajo.

6. BIBLIOGRAFIA

1. VERDEJA, L. F.; GARCIA, M.^a P. Y HUERTA, M.^a A.: El óxido de cinc: Propiedades y aplicaciones. *Revista de Minas*. 7. (1992), 87-96.
2. GREENWOOD, N. N.: Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría. Edit. Alhambra, Madrid, 1970, pág. 61.
3. SIENKO, M. J. Y PLANE, R. A.: Química-Física Inorgánica. Edit. Reverte, Barcelona, 1970, pág. 83.
4. ROSENQUIST, T.: Principales of Extractive Metallurgy. Edit. Mc. Graw-Hill, Tokyo, 1974, pág. 316.
5. PERL, A. S.: Annual Minerals Review: Zinc Oxide. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71. (1992), 5, 821-822.
6. HIRLEMAN, E.; BACHALO, W. Y FELTON, P.: Liquid particle size measurement techniques. Edit ASTM Committee Publications E 29, 2th volume, Baltimore, 1990, pág. 9-14.
7. SHEPPARD, L. M.: Particle Analysis Equipment: Capabilities expand. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71. (1992), 5, 715-727.
8. ADAMSON, A. W.: Physical Chemistry of Surfaces. Edit. John Wiley, 4th edition, New York, 1982, págs. 6-8.
9. LOWELL, S. Y SHIELDS, J. E.: Powder surface area and porosity Edit. Chapman and Hall. 2th. London, 1984, págs. 6, 119-120 y 216.
10. MIKIJELJ, B.; ARANA, J. Y WHITTEMORE, O. J.: Equivalence of surface areas determined by nitrogen adsorption and mercury porosimetry. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70 (1991) 5. 829-831.
11. SUYAMA, Y.; YOSHITSUGU, T.; MANABE, T. Y TANAKA, E.: Shape and structure of zinc oxide particles prepared by vapor-phase oxidation of zinc vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* 71. (1988), 5, 391-395.

NORMAS DE PUBLICACION EN EL BOLETIN DE LA S.E.C.V.

Los originales se enviarán a la Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, carretera de Madrid-Valencia, km 24,300, Arganda del Rey (Madrid).

1. TITULO

El título deberá ser lo más conciso posible y reflejar con la mayor precisión el contenido del trabajo. En el caso de que el trabajo hubiera de publicarse en varias partes, cada una de ellas deberá ir precedida de un subtítulo adicional.

2. AUTORES

Debajo del título se indicará el nombre y apellidos del autor o autores y el nombre del Centro donde se haya realizado el trabajo.

3. RESUMEN

El texto deberá ir precedido de un breve resumen, de una extensión máxima de 200 palabras, que refleje con la mayor concisión y claridad el propósito del trabajo, el método operatorio empleado y los resultados obtenidos.

Es necesario acompañar un resumen en inglés, con una extensión máxima de 200 palabras.

4. TEXTO

El texto deberá presentarse en castellano o en inglés, mecanografiado a doble espacio por una sola cara, ajustándose en lo posible al tamaño de 21 por 29,7 cm (UNE-A4), con un margen lateral izquierdo de 2 a 3 cm.

Su extensión total no deberá exceder normalmente de 12 páginas del formato indicado. En caso de que excediera de esta extensión, el trabajo deberá dividirse en dos o más partes.

Para facilitar su comprensión, el texto se dividirá en apartados lógicos con un breve epígrafe precedido de su número de orden en caracteres arábigos. Dentro de cada apartado se establecerán las subdivisiones necesarias para una clara sistemática expositiva, como indica el siguiente ejemplo:

1. INTRODUCCION

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Identificación de las materias primas

2.1.1. ANALISIS QUIMICO

2.1.1.1. Granulometría

La redacción deberá ser lo más concisa posible evitando descripciones innecesarias y detalles experimentales superfluos. Se evitará asimismo la explicación de procedimientos ya descritos en otros trabajos, a los que el autor deberá limitarse a remitir mediante la correspondiente cita bibliográfica.

El empleo de símbolos, abreviaturas de magnitudes físicas y unidades deberá ajustarse al Sistema Internacional de Unidades.

5. TABLAS, GRAFICAS Y FOTOGRAFIAS

Las tablas y figuras (gráficas y fotografías) deberán ajustarse, en cada caso, a la extensión y a los requerimientos del trabajo, procurando, sin embargo, reducir su número al mínimo indispensable.

Siempre que no redunde en perjuicio de su claridad se recomienda la yuxtaposición de curvas que puedan referirse al mismo sistema de representación.

Salvo casos excepcionales no deberán emplearse simultáneamente tablas y gráficas para representar los mismos resultados.

Las tablas deberán numerarse en su cabecera con caracteres romanos e ir provistas de un breve título. Se presentarán en hojas separadas reunidas al final del texto.

Las figuras (gráficas y fotografías) se numerarán correlativamente de acuerdo con su cita en el texto. Los pies de todas las figuras deberán ser por sí solos suficientemente aclaratorios de la representación a que se refieren. Precedidos de su correspondiente número, se reunirán en una hoja aparte que se incluirá, junto con las tablas, al final del texto.

Tanto las tablas como las figuras deberán citarse expresamente en el texto, no incluyéndose aquéllas a las que no se hiciera referencia directa.

El autor indicará en el margen del texto el lugar aproximado en que desee ser intercalada cada tabla y figura. El lugar definitivo de su inserción dependerá siempre de las exigencias de la composición tipográfica.

Las gráficas y dibujos se presentarán en tinta china sobre papel vegetal y en hojas independientes. No se admitirán figuras o gráficos realizados con ordenador, salvo casos excepcionales.

La anchura de las figuras en la publicación será la correspondiente a una columna (7 cm) y, en casos excepcionales, la de una doble columna (14 cm).

Cuando sea necesario diferenciar curvas representadas conjuntamente, deberán dibujarse en línea de trazo continuo, línea de trazos, línea de puntos y línea de trazo y punto.

La representación de los puntos experimentales deberá hacerse utilizando los símbolos ○ ● □ ■ ▲ por el orden de preferencia indicado.

El trazado de la curva deberá interrumpirse en las inmediaciones de cada símbolo, sin llegar nunca a cruzarlos, a fin de respetar la mayor claridad de la gráfica.

Las fotografías se enviarán en papel blanco y negro brillante a un tamaño mínimo de 9×12 cm, indicando en su caso la referencia gráfica de la escala.

Con el fin de permitir su identificación, cada gráfica o dibujo llevará anotado al margen y a lápiz (las fotografías, al dorso) su número correspondiente, el apellido del autor del trabajo y una abreviación de su título.

6. BIBLIOGRAFIA

Las referencias bibliográficas (lo mismo que las notas a pie de página) se numerarán correlativamente por orden de cita. Su número se indicará entre paréntesis, precedido del apellido de su autor, escrito en letras mayúsculas.

Toda la bibliografía citada se reunirá por orden correlativo en hoja independiente que se incluirá al final del texto. En el caso de revistas, cada cita debe incluir, por el orden siguiente, los datos que se indican a continuación: apellidos del autor (en mayúsculas), inicial del nombre del autor, título del trabajo en su idioma original (en el caso de idiomas escritos con caracteres no latinos deberá sustituirse por su traducción española, indicándose entre paréntesis en qué idioma fue escrito originalmente), abreviatura de la revista (según las abreviaciones internacionales empleadas por Chemical Abstract), volumen, año (indicado entre paréntesis), número, página inicial y página final, separadas por guión.

Ejemplo:

1. Hasselman, D.P.H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramic. *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) 11, 600-604.

En el caso de libros deberá indicarse inicial del nombre del autor, apellidos del autor (en mayúsculas), título original del libro, editorial, lugar de publicación, año de la edición, páginas.

Ejemplo:

2. Morey, G. W.: The properties of glass. *Edit. Reinhold Publish. Corp.*, New York, 1963, pág. 161.

En el caso de patentes se indicará inicial del nombre del autor, apellidos del autor (en mayúsculas), nombre de la empresa registradora (entre paréntesis), título original de la patente, país, número, fecha (entre paréntesis).

Ejemplo:

3. BABCOCK, E. W. y VASIC, R. A., Libbey-Owens-Ford Glass Co. *Glass sheet suport frame*. USA, núm. 3.347.655 (17-10-1967).

7. PRUEBAS

Los autores recibirán las correspondientes pruebas de imprenta que deberán devolver corregidas en el plazo de una semana a partir de su recepción. Pasado este plazo, las correcciones serán realizadas por la redacción de este BOLETIN, declinandose toda responsabilidad sobre las erratas que involuntariamente pudieran quedar sin corregir.

No se admitirán en las pruebas de imprenta modificaciones con respecto al texto original recibido, o, en tal caso el importe de éstas será a cargo de los autores.

8. SEPARATAS

Los autores recibirán gratuitamente 25 separatas de su trabajo y un ejemplar del número en que aparezca publicado. Podrán recibir además, a su cargo, todas las separatas que deseen, siempre que su petición se haga constar en la primera página del original enviado.

9. ADMISION DE ORIGINALES

El Comité de redacción examinará y juzgará todos los originales recibidos, devolviendo a sus autores los que no se ajusten al carácter del BOLETIN o a las normas. En todo caso podrá solicitar el autor las modificaciones pertinentes sobre su texto original, a juicio de los supervisores encargados de su revisión.

Sólo se aceptarán trabajos originales que no hayan sido anteriormente publicados en otras revistas.