

# Sobre la dependencia del hábito cristalino respecto de la hidrodinámica del medio en que crece el cristal, referido al caso del NaCl

por RAFAEL RODRÍGUEZ CLEMENTE \*

## RESUMEN

Se describe un modelo explicativo de la modificación de hábito de los cristales de NaCl, por acción de la hidrodinámica de la solución madre, basado en los diferentes mecanismos de aporte sobre caras homólogas.

## SUMMARY

A model explaining the habit modification of NaCl single crystals, by the action of mother solution hydrodynamics, based in the different mass transfer mechanism of similar faces, is described.

## 1. INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que los cristales naturales y artificiales presentan, las más de las veces, desarrollos distintos de las caras de una misma forma cristalina. Esto es debido a la diferente velocidad de crecimiento de las mismas. Dado que estructuralmente todas las caras pertenecientes a una forma son iguales, tendremos que buscar el elemento modificador de la velocidad de crecimiento, bien en la perfección cristalina, bien en la influencia del medio.

La influencia de la perfección cristalina sobre la distinta velocidad de crecimiento de las caras de las formas de equilibrio, es un hecho conocido (MUS-SARD y GOLDSZTAUB 1972) y justificado teóricamente (BURTON, CABRERA y FRANK 1951). Sin embargo, la diferencia de velocidades por este mecanismo, sólo es apreciable, por lo menos desde un punto de vista teórico, entre caras sin defectos y homólogas con alguna dislocación helicoidal que intersecte su superficie.

La influencia del medio sobre el hábito cristalino es un fenómeno más conocido. Generalmente los diversos investigadores han centrado su atención sobre la influencia de factores tales como las impurezas

(BUCKLEY 1951), pH (MULLIN 1972) y sobresaturación (KERN 1953). Sin embargo, hay ciertos tipos de sustancias, generalmente iónicas y moleculares, en las que la velocidad de crecimiento está controlada por el aporte de sustancia a su superficie, esto hace que la existencia de distintos mecanismos de aporte a caras homólogas nos genere un desarrollo desigual de éstas. En este trabajo se presenta este problema y se indican las condiciones límites de homogenización del crecimiento de caras en función del aporte, respecto a la hidrodinámica del medio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha estudiado la velocidad de crecimiento de caras homólogas (100) de monocristales de NaCl, respecto a la velocidad del flujo de solución madre sobresaturada. Para ello se ha empleado un dispositivo experimental descrito anteriormente (RODRÍGUEZ 1974), en el que, en una célula termostata se ubica el germen, la corriente pasa a través de la célula incidiendo sobre las caras del cristal; la perpendicular al flujo la llamamos cara 1, la paralela al flujo la llamamos cara 2 y en principio suponemos que el régimen hidrodinámico sobre la cara 1 es turbulento, y sobre la cara 2 laminar (fig. 1).

Controlamos el crecimiento de ambas caras mediante fotos tomadas con un fotomicroscopio en cuya platina va montada la célula. A lo largo de las experiencias mantenemos constantes la sobresaturación en la masa de la solución y la temperatura de cristalización.

Se ha observado que al aumentar el valor de  $V_s$  (velocidad de la solución) aumenta el valor de la velocidad de crecimiento hasta un valor límite, en el que, por mucho que aumentemos  $V_s$ , la velocidad de crecimiento ( $R_g$ ) permanece constante. La función de incremento de  $R_g$  respecto a  $V_s$  es, sin embargo, distinta para las dos caras como puede verse en el

\* Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología, Universidad de Barcelona.

ejemplo mostrado en la fig. 2, donde se aprecia la evolución de la velocidad de crecimiento de las dos caras de un monocristal en función de la variación de la velocidad lineal de la solución, manteniendo constante la sobresaturación y la temperatura.

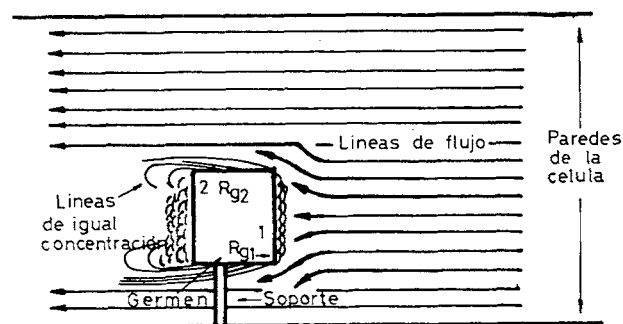


FIG. 1. — Posición del germe respecto al flujo de solución.

### 3. DISCUSIÓN

La anisotropía del medio creada por el flujo de solución, nos origina mecanismos de aporte diferentes para las caras 1 y 2. La cara 1 tiene un régimen de aporte turbulento y la relación entre el incremento de Rg y Vs se halla aplicando el formalismo de la adsorción de moléculas sobre una superficie por efecto de la presión del flujo (RODRÍGUEZ 1974), lo que nos da una función tal como:

$$Rg_1 = Kr Co^n \left[ \frac{K Vs \sigma}{1 + K Vs} + \frac{\sigma_i}{1 + K Vs} \right]^n$$

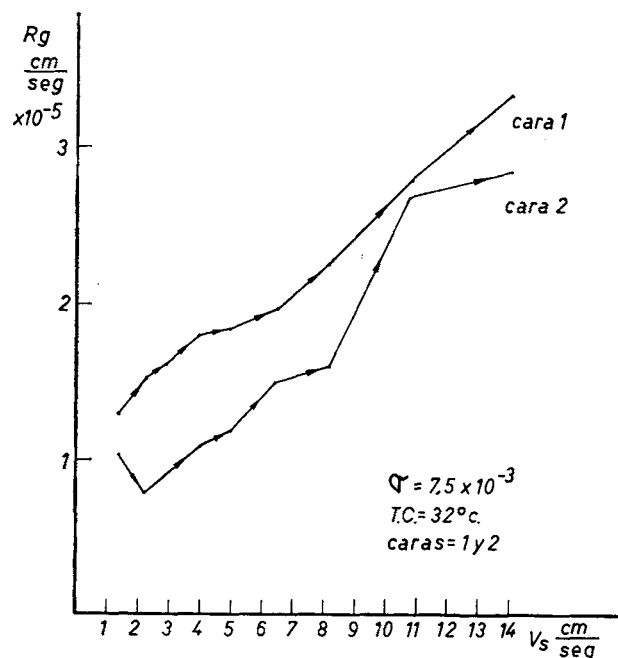


FIG. 2. — Evolución de la velocidad de crecimiento de las caras 1 y 2 de un monocristal al cambiar el valor de Vs para la sobresaturación y temperatura de orystalización dadas.

El aporte sobre la cara 2 ha sido estudiado por diversos autores (CARLSON 1958, BENNEMA 1965, COULSON y RICHARDSON 1964); en general, se supone que existe una capa de adsorción sobre la superficie del cristal, a través de la cual se establece un gradiente de aporte de materia, similar al gradiente de velocidades que genera el paso de un fluido sobre una superficie; el mecanismo de transferencia de masa se supone que se rige por las mismas leyes físicas que la transferencia de calor por una superficie, por lo tanto, el tratamiento matemático del problema nos daría una expresión tal como:

$$Rg_2 = \frac{D \cdot A}{l} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \cdot (C_\infty - C_i)$$

esta función podemos suponer que se cumple cuando el flujo sobre la cara 2 es laminar.

La experiencia muestra que para los altos valores de Vs, Rg<sub>2</sub> tiende a Rg<sub>1</sub>, como se puede apreciar en la fig. 3, donde se computan los datos de la fig. 2,

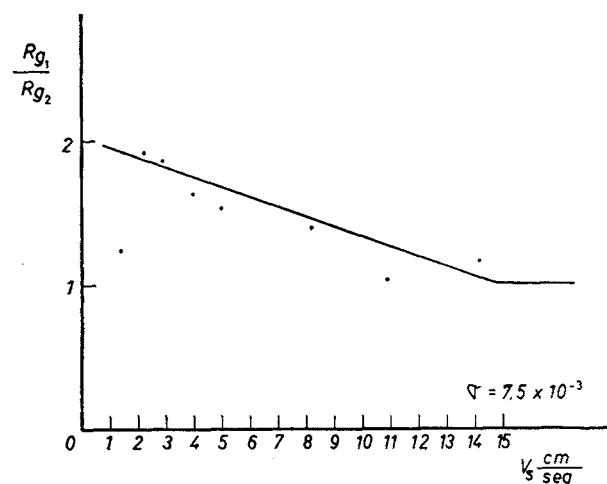


FIG. 3. — Relación entre Rg<sub>1</sub> y Rg<sub>2</sub> del monocristal de la fig. 2.

por lo que podremos afirmar que existe un valor de Vs a partir del cual el régimen de aporte sobre la cara 2 se vuelve similar al de la cara 1. El número de Reynolds por partícula (grado de turbulencia) (MULLIN 1972) que nos marca este tránsito para el caso de la solución saturada de NaCl a 32 °C valdrá:

$$Re_p = \frac{Vs \bar{L}_p}{\eta} = \frac{14 \text{ cm/seg} \cdot 0,1 \text{ cm} \cdot 1,190 \text{ gr/cm}^2}{1,192 \cdot 10^{-2} \text{ g/seg cm}} = 140$$

Es decir que a partir de un número de Reynolds por partícula, superior a 140, el medio homogeniza la turbulencia alrededor del cristal, eliminando la

anisotropía en el aporte, con lo que, desde este punto de vista, todas las caras del cristal pueden crecer con igual velocidad si pertenecen a la misma forma. Esto se aprecia perfectamente en la evolución del cristal mostrado en la fig. 4 donde se ve el desplazamiento de las caras 1 y 2 para distintas condiciones de  $V_s$ .

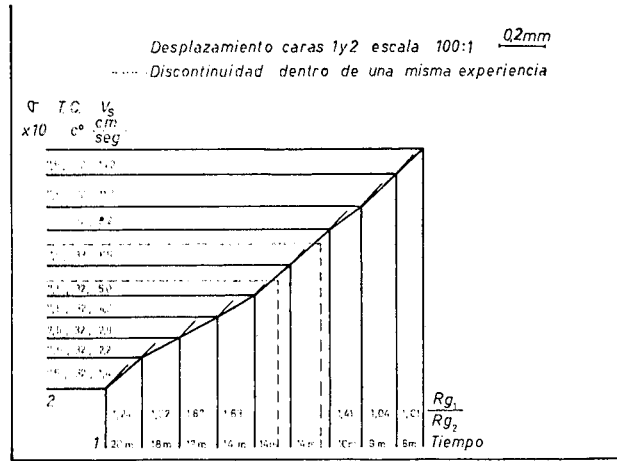


FIG. 4. — Evolución del perfil de un monocristal distinto del de la fig. 2, al cambiar el valor de  $V_s$  en el curso de su crecimiento. Las condiciones están indicadas sobre el dibujo.

#### 4. CONCLUSIONES

El crecimiento de un cristal, cuya velocidad de crecimiento dependa del aporte, en un medio dinámico donde exista una corriente, origina un desarrollo desigual de las caras si el número de Reynolds es inferior a un cierto valor límite. En un sistema donde crezcan cristales naturales, el hábito de éstos dependerá de la presencia de impurezas y la dirección de aporte, siendo, por tanto, un indicativo ideal de ciertas condiciones físico-químicas de formación.

#### BIBLIOGRAFÍA

- BENNEMA, P. (1965): "Thesis". *Technical University of Delft*. Holanda.
- BUCKLEY, H. E. (1951): "Crystal Growth". *J. Wiley & Sons N. Y.*, 339-387.
- BURTON, W. K., CABRERA, N., and FRANK, F. C. (1951): *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 243, 299-358.
- CARLSON, A. (1958): "Growth and Perfection of Crystals". *J. Wiley & Sons N. Y.*, 421-426.
- COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. (1964): "Chemical Engineering" 2 ed. *Pergamon Press*.
- KERN, R. (1953): *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, 76, 325-364.
- MULLIN, J. W. (1972): "Crystallization". 2 edición, *Butterworths*. Londres, 174-232.
- MUSSARD, F., and GOLDSZTAUB, S. (1972): *J. Crystal Growth*, 13/14, 445-448.
- RODRÍGUEZ, R. (1974): "Tesis". *Universidad de Barcelona*. En prensa.

#### SÍMBOLOS EMPLEADOS

- A Constante
- $C_{\infty}$  Concentración en la masa de la solución expresada en g soluto/100 g solución
- $C_i$  Concentración en la interfase sólido solución
- $C_0$  Concentración de saturación a T.C.
- C Constante
- D Coeficiente de difusión molecular, en el volumen de la solución
- K Constante de adsorción de Langmuir
- $K_r$  Constante de reacción en el proceso de crecimiento
- $\bar{L}$  Tamaño medio del cristal creciente
- $Re_p$  N.º de Reynolds por partícula =  $V_s \cdot \bar{L} \cdot \rho_s / \eta$ , sin dimensiones
- $V_s$  Velocidad lineal de la solución expresada en cm/seg
- $Sc$  N.º de Schmidt =  $\eta / D \cdot \rho_s$ , sin dimensión
- T.C. Temperatura de cristalización
- Rg Velocidad de crecimiento del cristal en cm/seg
- $\sigma$  Sobresaturación en la masa de la solución ( $C_{\infty} - C_0$ )/ $C_0$
- $\sigma_i$  Sobresaturación en la interfase sólido solución ( $C_{\infty} C_i$ )/ $C_i$
- $\rho_s$  Densidad de la solución (en g/cm<sup>3</sup>)
- $\eta$  Viscosidad de la solución en Poises (g/seg. cm)