UN ANÁLISIS SOBRE LAS EXPRESIONES DE CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO PARA MONOCRISTALES

Dr. C. Diego de Jesús Alamino Ortega

Universidad de Matanzas – Filial Universitaria Jagüey Grande,
Calle 54 #904 e/ 9 y 11 Jagüey Grande, Matanzas.dieg.alamio@umcc.cu

CD de Monografías 2014

Resumen

La cinética de la cristalización ha sido objeto de estudio desde el punto de vista teórico y experimental, siendo uno de los parámetros esenciales en este contexto, la velocidad de crecimiento de los cristales. La forma en que se determina tiene variadas expresiones matemáticas, en el trabajo se parte de la expresión de cálculo que considera a la velocidad de crecimiento como la masa que se incorpora al cristal por unidad de área en la unidad de tiempo y que comúnmente se emplea en la práctica, pero que en este caso se reformula al tener en cuenta la variación instantánea de la masa, $\frac{dm}{dt}$ a diferencia de otras situaciones en que se considera la masa promedio. Las expresiones de cálculo de la velocidad de crecimiento obtenidas son comparadas, observándose diferencias no significativas entre las mismas.

Palabras claves*: Velocidad de crecimiento; Expresiones de cálculo.*

Introducción

La cristalización es un fenómeno de ocurrencia común en la naturaleza, ejemplo de lo cual es la formación en las cavernas de las conocidas estalagmitas y estalactitas a partir del carbonato cálcico, o de la sal común en las salinas; incluso subyace en la causa de enfermedades como la gota, que se produce cuando en las articulaciones, en los tendones y en los tejidos circundantes, se forman cristales de urato monosódico; la relevancia en la industria se puede apreciar desde el punto de vista que es el proceso fundamental en la fabricación de un producto de consumo universal, como lo es el azúcar. Para los que estudian la cinética de la cristalización (Dunning, 1967, Jackson 1984) un parámetro imprescindible resulta ser la estimación de la velocidad de crecimiento del cristal, la cual puede darse según diferentes expresiones de cálculo, entre las que están las basadas en mediciones de magnitudes macroscópicas, las que siguen un tratamiento más apegado a la Teoría Cinético Molecular y las que combinan ambos puntos de vista (Burton et al 1951, Jackson, 1984, Chernov, 1988, Taboada et al, 1999, Mendizabal y Martínez, 2006).

Una forma de estimar la velocidad de crecimiento puede ser midiendo la distancia que avanza una de las caras del cristal en la unidad de tiempo, o sea, la velocidad lineal a la que la cara correspondiente crece. Esta estimación de la velocidad de crecimiento de una cara, por lo general resulta ser difícil, a causa de variadas razones, una de ellas es que para su determinación precisa es necesaria la elección de una referencia en el propio cristal, lo cual a escala industrial o de crecimiento masivo de monocristales resulta irrealizable. En estudios que pretenden profundizar en el crecimiento de cristales y su cinética, se realiza el crecimiento de cristales de grandes dimensiones, que facilita el hacer mediciones sobre el mismo (Mantovani, 1986). En oportunidades se procede midiendo la distancia antes y después del crecimiento, entre un par de caras paralelas, o una dimensión lineal del cristal, lo cual dividido por el tiempo da un indicativo de la velocidad de crecimiento, pero que obvia las diferencias que puedan existir en cuanto a particularidades en el crecimiento de cada una de las caras.

El la práctica del crecimiento de monocristales se ha adoptado expresar la velocidad de crecimiento en términos de la variación de la masa (Δm) del cristal por unidad de área (A) y de tiempo (t); mg/m^{2}min (Ameneiro y Wong, 1985)

$$v = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \qquad (1)$$

El área de un monocristal es también de difícil estimación, pero teniendo en cuenta que está relacionada con el cuadrado de la longitud, puede plantearse:

$$A = K_A L^2 \qquad (2)$$

Donde K_A es un factor de forma de superficie, y como la masa de un cristal puede calcularse como:

$$m = \rho K_V L^3 \qquad (3)$$

Siendo ρ la densidad y K_V un factor de forma volumétrica, combinando (2) y (3), se obtiene que:

$$A = K_A \left(\frac{m}{\rho K_V} \right)^{\frac{2}{3}} = K m^{\frac{2}{3}} \qquad (4)$$

Como se puede apreciar, para poder obtener el valor de K, que comprende la densidad y los factores de forma, se requiere de un trabajo experimental paciente y meticuloso. En el caso de la sacarosa, la cual se tomará como ejemplo, el valor de K fue obtenido por Kucharenko (citado por VanHook, p.131), quien reportó la relación $A^3=Cm^2$ con C=69,93, de donde se deduce para K el valor 4,12, en el caso en que la masa se expresa en gramos (g), y el área en centímetros cuadrados (cm^2).

Según crece el cristal varía la masa y el área, acorde a la relación $A=Km^{2/3}$. ¿Qué área tomar para sustituir en la expresión (1)? En algunos casos se ha observado que se emplea:

$$A = K\bar{m}^{2/3}$$

En contraposición de:

$$A = K\overline{m^{2/3}}$$

Por consideración elemental de lo que significa el promedio: $\overline{m^{2/3}} \neq \bar{m}^{2/3}$, entonces, la primera relación no es correcta y conduce a una expresión no adecuada para calcular la velocidad de crecimiento, la cual en oportunidades se ha visto usar en los cálculos y que resulta ser:

$$v_1 = \frac{m_f - m_0}{K\ \Delta t(\frac{m_f - m_0}{2})^{2/3}}$$

Donde m_f y m_0 son las masas inicial y final del cristal en crecimiento.

La solución práctica de esta incongruencia consiste en tomar el valor del área promedio a través de las masas del cristal antes y después del crecimiento, como ha propuesto Smythe (1967):

$$\overline{A} = \frac{A_f + A_0}{2} = \frac{Km_f^{\frac{2}{3}} + Km_0^{\frac{2}{3}}}{2} \qquad (5)$$

En el presente trabajo se obtendrá una expresión para la velocidad de crecimiento que tiene en cuenta el comportamiento instantáneo de la masa y se compara con la expresión que considera el comportamiento promedio.

1- Obtención de la expresión que se propone para el cálculo de la velocidad de crecimiento.

Para la obtención de la que se llamará, para identificarla, *nueva expresión* para el cálculo de la velocidad de crecimiento, se parte de la definición (1), expresándola ahora como:

$$v = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} \qquad (6)$$

Considerando la expresión (4) y sustituyendo en (6), se obtiene:

$$v\,dt = \frac{dm}{Km^{\frac{2}{3}}}$$

Integrando bajo la consideración de que la velocidad de crecimiento es constante en el tiempo, lo que en cierta medida equivaldría a decir que se tienen condiciones de crecimiento uniformes, se obtiene la nueva expresión para el cálculo de la velocidad de crecimiento que queda como:

$$v` = \frac{3(m_f^{\frac{1}{3}} - m_0^{\frac{1}{3}})}{K\Delta t} \qquad (7)$$

La expresión que comúnmente se emplea se obtiene de combinar (1) y (5), que tiene en cuenta el área promedio, y resulta como:

$$v = \frac{m_f - m_0}{\frac{K}{2}\left(m_f^{\frac{2}{3}} + m_0^{\frac{2}{3}}\right)\Delta t} \qquad (8)$$

Si se hace un análisis dimensional de las expresiones, (7) y (8), se llega a que posen las mismas dimensiones: masa por unidad de área y de tiempo, como se acostumbra a expresar la velocidad de crecimiento de monocristales.

2- Comparación entre las dos expresiones de la velocidad de crecimiento.

2.1 Caso hipotético de un cristal esférico.

Como un elemento fundamental que diferencia a las expresiones (7) y (8) es el tratamiento dado al área, se pasará a obtenerlas nuevamente en un caso que permita expresar fácilmente el área: caso hipotético de un cristal esférico.

Teniendo en cuenta el área de una esfera y su volumen, en función del radio r, y la definición de densidad (ρ), se obtiene, ahora una nueva relación área-masa:

$$A = \left(\frac{36\pi}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}} m^{\frac{2}{3}} \qquad (8)$$

Apréciese que aquí ha aparecido una expresión para el factor de forma, en el caso de una esfera: $K = \left(\frac{36\pi}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}}$

Teniendo en cuenta que: $m = \frac{4}{3}\pi\rho r^3$ y sustituyendo en (7) se obtiene:

$$v` = \frac{\rho(r_2 - r_1)}{\Delta t} \qquad (9)$$

De igual modo sustituyendo convenientemente en (8), se modifica esta expresión, quedando como:

$$v = \frac{\rho(r_2{}^3 - r_1{}^3)}{3(r_2{}^2 + r_1{}^2)}\frac{1}{\Delta t} \qquad (10)$$

Las expresiones (9) y (10) son las mismas que (6) y (7), pero en este caso expresadas para un cristal esférico. Se puede apreciar que la *nueva expresión* entraña una forma más simple y de una significación física inmediata, pues puede interpretarse como la velocidad lineal a la que avanza la frontera del cristal (creciendo en forma uniforme) multiplicada por la densidad de la sustancia depositada.

2.2 Valoraciones sobre el comportamiento de las dos expresiones.

Si en las expresiones (9) y (10), se hace el siguiente cambio de variable:

$$r_2 = r + \delta \quad \text{y} \quad r_1 = r$$

Queriendo significar con δ el incremento en el radio, entonces:

$$\frac{v}{v^{'}} = \frac{3r^2\delta + 3r\delta^2 + \delta^3}{6r^2\delta + 6r\delta^2 + 3\delta^3}$$

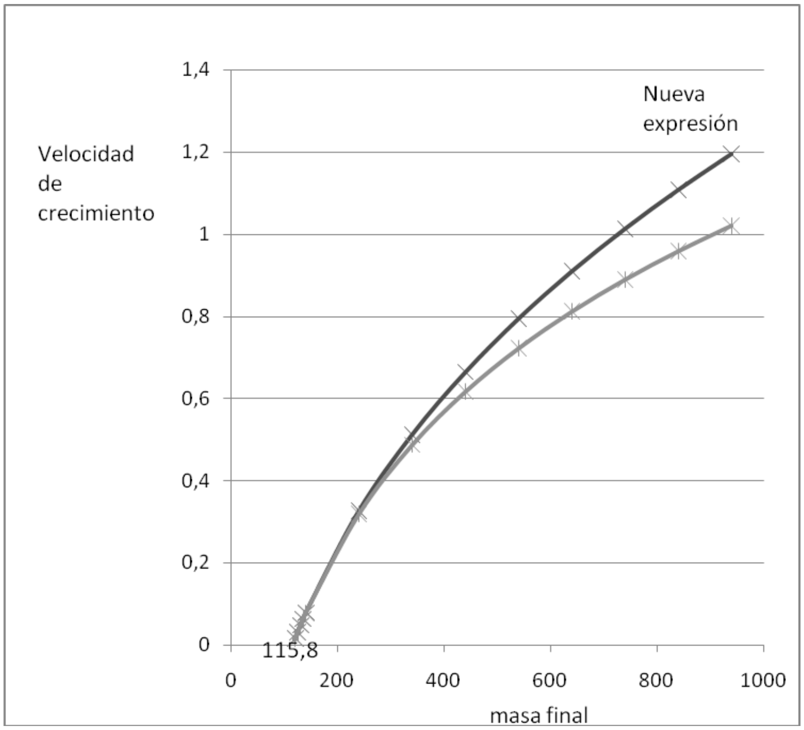
Apreciándose que para grandes valores de δ (límite cuando $\delta \to \infty$), $\frac{v}{v^{'}} = \frac{1}{3}$, por lo que puede generalizarse que, para valores grandes del incremento de masa la velocidad calculada por la *nueva expresión* se diferencia de la comúnmente empleada, aportando valores superiores de la velocidad de crecimiento.

Si en las expresiones (7) y (8), se tiene en cuenta un pequeño incremento en masa, o sea, $m_f \to m_o$, ambas tienden a cero, lo cual es indicativo de que para valores pequeños de incremento de masa hay coincidencia.

La relación $\frac{v}{v^{'}}$ es independiente del tiempo de crecimiento y para iguales incrementos en masa los valores de las velocidades se modifican, manteniendo la diferencia entre ellas una relación de proporcionalidad que depende de los valores del incremento de masa.

2.3 Análisis gráfico.

Representando en un mismo gráfico las dos expresiones (7) y (8) para el cálculo de la velocidad de crecimiento en función del incremento de masa para un mismo tiempo de crecimiento del cristal, se podrá tener una apreciación visual del comportamiento de las mismas. Las gráficas son representativa de cómo se comporta la velocidad de crecimiento de un cristal de sacarosa que parte de una masa inicial de 115, 8 mg y crece durante un tiempo de 300 minutos, o sea 5 horas, que es un tiempo prudencial en trabajos de crecimiento de cristales. Observe que hasta un incremento de la masa de aproximadamente 130 mg, las dos gráficas coinciden, comenzando a partir de este punto a diferenciarse, manteniéndose el valor obtenido con el uso de la *nueva expresión* por encima de la que comúnmente se emplea, lo cual concuerda con la valoración anterior realizada para el caso hipotético de un cristal esférico. El comportamiento de una gráfica con respecto a la otra es independiente del tiempo que demora el proceso de cristalización, no así el valor de la velocidad que con el incremento del tiempo para iguales variaciones de masa, se reduce.



Conclusiones

Se ha obtenido una expresión para el cálculo de la velocidad de crecimiento de monocristales, la cual, ya no tiene implícito el empleo de valores promedios, tendiendo a acercarse a valores instantáneos, aunque al igual que la comúnmente empleada tiene en cuenta las determinaciones de masa antes de iniciar el crecimiento y después de finalizado.
La *nueva expresión* resulta más simple a la hora de los cálculos matemáticos pues entraña menos operaciones y posee una interpretación física más directa. La diferencia de la *nueva expresión* con la comúnmente empleada se presenta para altos incrementos de masa, lo cual es algo ordinario en la práctica de la industria.

Bibliografía y referencias

1. AMENEIRO, S. y WONG, M. Cinética del crecimiento de cristales de sacarosa en soluciones impuras (II) *Revista cubana de Física* Vol. V No.2y 3 1985.
2. BURTON, W.K., CABRERA, N. y FRANK, F.C. The growth of crystal and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London*, series A: Vol.243, pp. 299-358, 1951.
3. CHERNOV, A.A. et al. Growth of KDP-group crystals from solution, *Growth of Crystals*, E.I. Givargizov (Editor),15, pp 43-91, 1988.
4. DUNNING, W.J. Kinetics of Crystallization of Sugar. Sugar Crystallization and Miscellaneous Sugar Technics, *XIII Assemblée Générale de la Commission Internationale Technique de Sucrerie. Falsterbo* (Suède)

5. JACSON, K.A. Crystal Growth Kinetics. *Materials Sciences and Engineering*, 65 (1984) 7-13
6. MANTOVANI, G. Evolution of the work of research group on connection between crystal habit modification and growth kinetics. *Commission Internationale Tecnique de Sucrerie, C.I.T S*., Ferrara April 8 1986
7. MARÓN, E. y PAUL-MOYA, H. Cambios ultraestructurales secuenciales en el crecimiento de cristales de urato monosódico; *Archivos de Reumatología.*
8. MENDIZABAL, G. y MARTÍNEZ, E. (2006). Software de análisis de patrones de RHEED para medición in situ de velocidad de crecimiento y relajación de películas delgadas crecidas por Epitaxia de Haces Moleculares, *Superficies y Vacío* 19(2), 18-22, junio de 2006 Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.
9. SMYTHE B. M. Sucrose crystal Growth. Rate of crystal growth in pure solutions *Aust J. Chemical* 1967, 20, p. 1087-95
10. TABOADA M.E., GRABERT T.A. y BASTIAS E. (1999). Un nuevo método de obtención de datos cinéticos para cristalización Bath desde soluciones acuosas, *Bol. Soc. Chil. Quím.* Vol. 44 No.3 Concepción, 1999.
11. VAN HOOK, A. *Nucleación en soluciones de sacarosa sobresaturadas*. En Principios de Tecnología Azucarera, Tomo II, Editor P. Honig, Compañía Editorial Continental S.A., España, 1969.