

# Aplicación del Modelo de Cabrera-Vermilyea a la Inhibición del Crecimiento de Soluciones Sólidas

/ CARLOS M. PINA\*.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (España).

## ANTECEDENTES.

En 1958, Cabrera y Vermilyea propusieron un modelo para describir el efecto de las impurezas sobre la cinética de crecimiento de la superficie de un cristal (Cabrera y Vermilyea, 1958). Este modelo considera que la presencia de impurezas adsorbidas sobre una superficie cristalina constituye un obstáculo físico para el avance de los escalones monomoleculares, de tal manera que aumentando su concentración se puede conseguir la inhibición total del crecimiento (ver figura 1).

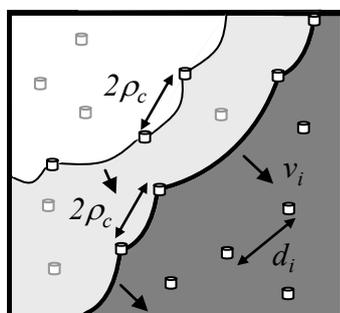


fig. 1. Representación esquemática de la inhibición del avance de escalones monomoleculares sobre la superficie de un cristal según el modelo de Cabrera y Vermilyea. Las impurezas adsorbidas sobre la superficie del cristal entorpecen el avance de los escalones. Cuando la distancia entre impurezas,  $d_i$ , es menor que el doble del radio crítico para la nucleación bidimensional,  $\rho_c$ , el segmento de escalón comprendido entre las impurezas no puede avanzar. Así, un aumento progresivo de la concentración de impurezas conducirá a una reducción de la distancia media entre ellas y, finalmente, a la inhibición total del crecimiento del cristal.

Según el modelo de Cabrera y Vermilyea, una determinada concentración de impurezas en el medio de cristalización,  $[I]$ , se relaciona de forma inversa con la distancia entre impurezas adsorbidas en la superficie

del cristal,  $d_i$ , mediante la expresión siguiente:

$$d_i = A \left( \frac{1}{[I]} \right)^{0.5} \quad (1)$$

donde  $A$  es una constante de proporcionalidad que depende de cada sistema cristal-impureza.

Por otro lado, los segmentos de escalones comprendidos entre dos impurezas adsorbidas son sólo capaces de avanzar cuando se cumple la condición  $d_i > 2\rho_c$ , en donde  $\rho_c$  es el radio crítico para la nucleación bidimensional. Según la teoría clásica del crecimiento cristalino dicho radio crítico viene dado por:

$$\rho_c = \frac{\alpha\Omega}{kT \ln \beta} \quad (2)$$

donde  $\alpha$  es la energía libre interfacial cristal-solución acuosa,  $\Omega$  es el volumen molecular de la unidad de crecimiento,  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K es la constante de Boltzmann y  $\beta = PAI/k_{sp}$  es la sobresaturación (siendo  $PAI$  el producto de las actividades iónicas de los iones que forman el cristal y  $K_{sp}$  su producto de solubilidad). Relacionando la ecuación (1) con la ecuación (2) mediante la condición  $d_i = 2\rho_c$  se obtiene la sobresaturación crítica por debajo de la cual la inhibición del crecimiento es total:

$$\beta_c = e \frac{2\alpha\Omega B [I]^{0.5}}{kT} \quad (3)$$

donde  $B$  es un factor que incluye a la constante de proporcionalidad  $A$  y una serie de parámetros que describen el comportamiento de adsorción de las

impurezas (Weaver et al., 2007).

Por encima de la sobresaturación crítica, la velocidad total de avance de los escalones,  $v_i$ , se considera igual a la media geométrica de las velocidades de avance de los segmentos de escalones cuyo crecimiento se ve modificado por la presencia de impurezas y de aquellos segmentos que no se ven afectados por ellas (por estar muy distantes entre sí):

$$v_i = v_0 \left( 1 - \frac{\ln \beta_c}{\ln \beta} \right)^{0.5} \quad \text{para } \ln \beta \geq \ln \beta_c \quad (4)$$

donde  $v_0$  es la velocidad de crecimiento de un escalón en ausencia de impurezas. La combinación de las ecuaciones (3) y (4) permite, por tanto, una descripción completa de la cinética de inhibición del crecimiento de una superficie cristalina mediante una impureza con concentración creciente en el medio de cristalización.

Aunque el modelo de Cabrera y Vermilyea resumido arriba considera únicamente cristales con composición fija, es posible generalizarlo para el caso del crecimiento de cristales con composición variable, es decir, para soluciones sólidas (Pina, 2011). Seguidamente se explicarán las generalidades y principales consecuencias de la aplicación del modelo de Cabrera y Vermilyea a la inhibición del crecimiento de soluciones sólidas.

## MODELO DE INHIBICIÓN DEL CRECIMIENTO DE SOLUCIONES SÓLIDAS.

La generalización del modelo de Cabrera Vermilyea para el caso de sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA) requiere considerar que la sobresaturación y los diferentes parámetros fisicoquímicos de una

**palabras clave:** Crecimiento cristalino. Sistemas Solución Sólida-solución acuosa. Inhibición del crecimiento. Modelo de Cabrera y Vermilyea

**key words:** Crystal growth. Solid solution- aqueous solution systems. Growth inhibition. Cabrera-Vermilyea model.

solución sólida son funciones de la composición de dicha solución sólida. Teniendo esto en cuenta, las ecuaciones (2) y (3) pueden reescribirse como:

$$\rho_c(x) = \frac{\alpha(x)\Omega(x)}{kT \ln \beta(x)} \quad (5)$$

y

$$\beta_c(x) = e^{\frac{2\alpha(x)\Omega(x)B[II]^{0.5}}{kT}} \quad (6)$$

En donde  $(x)$  indica las funciones de la composición de la solución sólida. Las ecuaciones (5) y (6) implican que la eficacia de una impureza para inhibir el crecimiento de una solución sólida es diferente para cada composición posible de dicha solución sólida (ver figura 2)

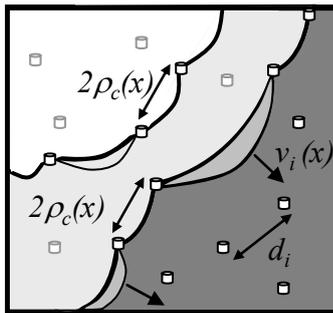


fig. 2. Representación esquemática de la inhibición del avance de escalones monomoleculares de una solución sólida. A diferencia de lo que ocurría en la figura 1, para una determinada concentración de impurezas con una distancia media,  $d_i$ , es posible que la inhibición del crecimiento sólo afecte a un intervalo de composiciones de la solución sólida. Esto es una consecuencia del hecho de que en sistemas SS-SA tanto el radio crítico como la sobresaturación crítica son funciones de la composición de la solución sólida.

En sistemas SS-SA, la sobresaturación de una solución acuosa con respecto a una solución sólida binaria puede calcularse mediante la siguiente expresión (Prieto, 2009):

$$\beta(x) = \frac{a(B^+)^x a(C^+)^{1-x} a(A^-)}{(K_{BA} X_{BA} \xi_{BA})^x (K_{CA} X_{CA} \xi_{CA})^{1-x}} \quad (7)$$

en donde  $X_{BA} = x$  y  $X_{CA} = 1-x$  son las fracciones molares de los componentes BA y CA en la solución sólida ( $x$  describe la estequiometría y varía de 0 a 1);  $\xi_{BA}$  y  $\xi_{CA}$  son los coeficientes de actividad de BA y CA en la solución sólida ( $\xi_{BA}$  y  $\xi_{CA} = 1$  para una solución sólida ideal);  $a(B^+)$ ,  $a(C^+)$  y  $a(A^-)$  son las actividades de los iones en la solución acuosa;  $K_{BA}$  y  $K_{CA}$  son los productos de solubilidad de los

términos extremos de la solución sólida. Teniendo en cuenta la ecuación (7) y modificando la ecuación (1) de acuerdo con el modelo de adsorción de Langmuir (Weaver et al., 2007), es posible derivar una ecuación análoga a la ecuación (4), la cual describe la cinética de avance de escalones de una solución sólida en presencia de una impureza inhibidora:

$$v_i(x) = v_0(x) \left[ 1 - \frac{e^{\left( \frac{B \frac{2\alpha(x)}{kT} \left[ \frac{h(x)\Omega(x)\varphi[II]}{1+\varphi[II]} \right]^{0.5} - 1 \right)^{0.5}}}{\beta(x) - 1} \right] \quad (8)$$

en donde  $\varphi = k_A/k_D$  es el cociente entre los coeficientes de velocidad de adsorción y desorción de la impureza, y  $h(x)$  la altura del escalón monomolecular de la solución sólida.

La figura 3 muestra un gráfico de velocidades de avance de escalones frente a la composición de una solución sólida hipotética y la concentración de una impureza inhibidora, también hipotética. Gráficos como el mostrado en esta figura permiten describir el efecto de una impureza sobre la cinética de crecimiento y la composición de una solución sólida.

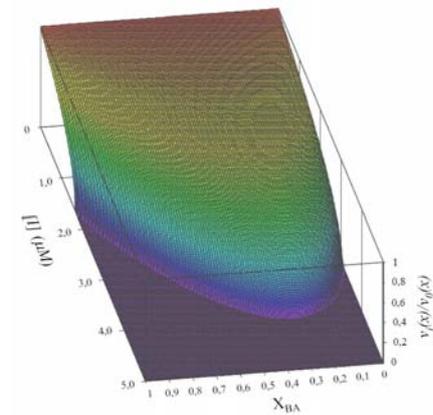


fig. 3. Gráfico tridimensional en el que se muestra la velocidad de crecimiento de los escalones monomoleculares de una solución sólida ideal para concentraciones crecientes de una impureza inhibidora. Este gráfico ha sido construido utilizando la ecuación (8) y para las siguientes condiciones:  $a(B^+) = 10^{-6}$ ;  $a(C^+) = 2,5 \times 10^{-3}$  y  $a(A^-) = 10^{-3}$ ;  $B = 2,5 \times 10^{-3}$ ;  $\varphi = k_A/k_D = 10^2$ ;  $T = 298$  K;  $K_{BA} = 10^{-9,98}$ ;  $K_{CA} = 10^{-6,63}$ ;  $\alpha_{BA} = 84$  mJ/m<sup>2</sup>;  $\alpha_{CA} = 67$  mJ/m<sup>2</sup>;  $\Omega_{BA} = 8,64 \times 10^{-29}$  m<sup>3</sup>;  $\Omega_{CA} = 7,69 \times 10^{-29}$  m<sup>3</sup>;  $h_{BA} = 3,6 \times 10^{-10}$  m;  $h_{CA} = 3,8 \times 10^{-10}$  m. (Se ha considerado que los parámetros de la solución sólida varían linealmente con la composición).

Algunas de las principales consecuencias de la aplicación del modelo de Cabrera y Vermilyea al caso de la inhibición de soluciones sólidas son las siguientes:

1.- En un sistema SS-AS, parámetros

tales como la sobresaturación, la energía libre interfacial o el volumen molecular son funciones de la composición de la solución sólida. Ello implica que el radio crítico para la nucleación bidimensional y, por tanto, la sobresaturación crítica para la completa inhibición por una impureza son diferentes para cada composición de la solución sólida.

2.- El hecho de que la completa inhibición de las distintas composiciones de una solución sólida se produzca para diferentes concentraciones de una impureza inhibidora tiene un efecto sobre la composición de una solución sólida. Así, mientras el crecimiento de unas determinadas composiciones de la solución sólida puede estar inhibido otras pueden seguir creciendo. Este fenómeno podría relacionarse con la observación de zonados intrasectoriales en algunas superficies minerales (Rakovan & Reader, 1994).

3.- La progresiva inhibición del crecimiento de una solución sólida por un aumento de la concentración de una impureza inhibidora conduce a una evolución en la composición de la solución sólida.

**AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco a Victor Vinograd sus interesantes comentarios al modelo explicado en este trabajo.

**REFERENCIAS.**

Cabrera, N. & Vermilyea, D.A. (1958): *The growth of crystal from solution*, in: Doremus, R.H. Roberts B.W & Turnbull, D. (eds): *Growth and Perfection of Crystals*. London: Chapman & Hall. p. 393-410.  
 Pina, C.M. (2011): *Inhibition of growth in solid solution-aqueous solution systems by non-incorporating impurities*. *Surf. Sci.*, **605**, 545-550.  
 Prieto, M. (2009) *Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems*, in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **MSA 70**, 47.  
 Rakovan, J., Reader, R. (1994) *Incorporation of trace elements and dissymmetrization in apatite: The role of surface structure during growth*. *Amer. Mineral.*, **79**, 892-903.  
 Weaver, M.L., Qiu S.R., Hoyer, J. R., Casey W.H., Nancollas, G.H. & De Yoreo, J.J. (2007): *Inhibition of calcium oxalate monohydrate growth by citrate and the effect of the background electrolyte*. *J. Cryst. Growth*, **306**, 135-145.