

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



TESIS DOCTORAL

**Teoría del crecimiento de cristales en geles : precipitación  
polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Juan Manuel García Ruiz**

Madrid, 2015

Juan Manuel García Ruiz

TF  
1081  
-----  
146



53-09856229-1

TEORIA DEL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES. PRECIPITACION  
POLIMORFICA Y AGREGADOS CRISTALINOS DE MORFOLOGIA INDUCIDA

Departamento de Cristalografía  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1981



BIBLIOTECA

© Juan Manuel García Ruiz  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1981  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-17697-1981

J.M. GARCIA-RUIZ

TEORIA DEL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES. PRECIPITACION POLIMORFICA  
Y AGREGADOS CRISTALINOS DE MORFOLOGIA INDUCIDA.

Memoria presentada para la obtención del grado de  
Doctor en Ciencias Geológicas.

Bajo la dirección del Prof. Dr. J.L. AMOROS.

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Geología  
Universidad Complutense

MADRID - 1980



Existe un ejemplar original de esta Tesis Doctoral en el Archivo General Universitario, Noviciado, 3, Madrid-8, para su consulta; en él se pueden apreciar con mayor detalle los gráficos, láminas, mapas y demás partes de la misma.



A mis padres.

A Pilar.



#### FE DE ERRATAS

- Pag. 39. En la segunda línea del segundo párrafo donde se lee "con objeto de similar" donde debe leerse: "con objeto de simular"
- Pag. 70. En la sexta línea del tercer párrafo se lee: "función de x en meses", donde debe leerse: "función de x en mm."
- Pag. 107. En la tercera línea del tercer párrafo se lee:  
"....(GAEUELS et al. (1960), donde debe leerse  
"....(GARRELS et al. (1960).



## AGRADECIMIENTOS

Si hoy en día estoy metido en esto de tratar de comprender las curiosidades y problemas que rodean a lo que hemos dado en llamar el cristal, se lo debo sin duda a P. TAVIRA, quien en mi temprana juventud supo, con su conocimiento y entusiasmo, contagiarme su insobornable vocación. Y si hoy en día aún me quedan ánimos de continuar por estos derroteros, debo agradecercelo al Prof. J.L. AMOROS, director de esta tesis, que además de tener la preciada cualidad de "dejar hacer", me ha enseñado a ver la magia que se esconde detrás del racionalismo de toda investigación científica.

Quisiera testimoniar también mi agradecimiento a aquellas personas que me han prestado su apoyo, de una u otra manera, durante el período de realización de esta tesis.

Entre ellas, a todos los asistentes a la "reunión de los viernes" del Departamento de Cristalografía y Mineralogía por los debates cálidos y distensos que seguían a las diferentes exposiciones, algunas de las cuales forman hoy capítulos de esta obra.

Mis compañeros, J.L. MARTÍN-VIVALDI CABALLERO, V. LOPEZ-ACEVEDO, M. PRIETO e I. LOPEZ-VALERO, no solo me hicieron agradables mis horas de trabajo, sino que fueron una ayuda constante en numerosos detalles de esta tesis.

FELIX MIGUEZ, del Centro de Cálculo de la Escuela de Minas, puso a mi disposición todos sus conocimientos, fundamentalmente a la hora de desarrollar el modelo de simulación numérica de la TCCG. Le estoy aún más agradecido por haberme enriquecido permitiéndome durante años disfrutar de su amistad.

El Departamento de Microscopia electrónica de la Universidad de Amberes me acogió durante cuatro meses. Al Prof. AMELINCK, a los Drs. Van LANDUYT y Van TENDELOO, y en general al staff de ese brillante laboratorio mi agradecimiento por su desvelo en la solución de los diversos problemas que les plantee. El análisis químico de los agregados cristalinos de morfología inducida que hemos obtenido, fué realizado en el Centro Europeo de Investigación Nuclear en Mol (Belgica), por J. HOOYBERG a petición del Prof. AMELINCK.

Quisiera agradecer asimismo al Dr. J. FERNANDEZ del Departamento de Histología de la Universidad Complutense por haberme permitido amablemente disponer con entera libertad de microscopio electrónico de barrido de su Centro.

Alguna de las fotografías de microscopía electrónica de barrido fueron realizadas en el Servicio de Microscopía del Laboratorio Central del Ministerio de Obras Públicas y Viviendas, gracias a la eficacia y amabilidad de su equipo, dirigido por el Dr. CARLOS BARBA.

La mecanografía de este trabajo ha estado a cargo de María REYES, a quien agradezco el esmero que ha puesto en su labor.

Quisiera agradecer también a aquellas personas que se han prestado a discutir diversos puntos de esta tesis. Entre ellas al Profesor TARTE de la Universidad de Lieja, al Dr. RODRIGUEZ CLEMENTE del Instituto de Geología de Madrid y a la Dra. CRUZ, de la Universidad de Orleans.

## INDICE

	pagina
I Objetivos y estructura de la Tesis.	1
II Fundamento general de la técnica de crecimiento de cristales en geles.	4
III Historia de las técnicas de crecimiento de cristales en geles.	7
III.1. Primer periodo. Hasta 1970.	7
III.2. Segundo periodo. Desde 1970 a la actualidad.	9
IV Dispositivos experimentales generales.	17
IV.1. Dispositivos de crecimiento de cristales	17
IV.2. Técnicas auxiliares utilizadas.	22
IV.2.1. Microscopia electronica de barrido.	
IV.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.	
IV.2.3. Microscopia electrónica de alta resolución.	
IV.2.4. Microscopia electrónica de alto voltaje.	
IV.2.5. Microscopia optica.	
IV.2.6. Difracción de Rayos X	
IV.2.7. Electroscopia de infrarrojos.	
IV.2.8. Crecimiento de cristales en geles de sílice.	
IV.3. Recuperación de cristales en T.C.C.G.S.	27
V Tipos de geles usados en T.C.C.G. y su papel en la optimización de los resultados.	34
V.1. Geles de sílice.	34
V.2. Geles de poliacrilamida y agar-agar.	36
V.3. Geles de gelatina y bewtonitas.	39
V.4. Medio libre. H <sub>2</sub> O como columna de difusión	40

IV

VI	El problema del transporte en geles de sílice.	41
VI.1.	Antecedentes.	41
VI.2.	Tratamiento.	47
VI.2.1.	Concepto de difusión	
VI.2.2.	Determinación experimental de la forma de transporte en geles.	
VI.2.3.	Efecto del pH del gel sobre el transporte.	
VI.3.	Resultados y discusión.	65
VI.3.1.	Condiciones de formación del primer precipitado. Lugar de formación. Primera aproximación teórica.	
VI.3.2.	Razón de concentraciones anión/catión.	
VI.3.3.	Contrastación teoría-experimento.	
VI.3.4.	Condiciones de formación del primer precipitado. Lugar de formación. Segunda aproximación.	
VI.3.5.	Condiciones de formación del primer precipitado. Sobresaturación.	
VII	Nucleación de cristales en la T.C.C.G.	88
VII.1.	Nucleación de cristales en la T.C.C.G.	88
VII.1.1.	Nucleación homogénea	
VII.1.2.	Nucleación heterogénea	
VII.1.2.1.	Nucleación heterogénea en la T.C.C.G.S	
VII.1.3.	Nucleación no clásica.	
VII.1.3.1.	La posibilidad de nucleación no clásica en la T.C.C.G.S.	
VII.2.	Precipitación polimórfica en T.C.C.G.S.	105
VII.3.	Precipitación polimórfica del $\text{CaCO}_3$ . Antecedentes.	106
VII.3.1.	Precipitación polimórfica del $\text{CaCO}_3$ . Tratamiento.	

- VII.3.2. Aleatoriedad de la acumulación.
- VII.3.3. Desorden configuracional.
- VII.3.4. Desorden configuracional relativo en los polimorfos del  $\text{CaCO}_3$ .

VIII	Crecimiento de cristales en geles de sílice a $\text{pH} > 8.3$ .	
VIII.1.	Introducción	129
VIII.2.	Comportamiento del gel de sílice. a $\text{pH}$ básico.	131
VIII.3.	Precipitación de carbonatos a $\text{pH} > 8.3$ .	138
VIII.4.	Fundamentos del método de crecimiento de cristales en geles de sílice a $\text{pH}$ básico.	145
VIII.5.	Experimental.	147
VIII.6.	Resultados y discusión.	152
	VIII.6.1. Caracterización mineralógica de los agregados cristalinos de $\text{BaCO}_3$ y $\text{SrCO}_3$ .	
	VIII.6.2. Caracterización morfológica de agregados de $\text{BaCO}_3$ y $\text{SrCO}_3$ .	
VIII.7.	Evidencia experimental del control externo de la morfología del agregado.	185
VIII.8.	Caracterización textural de algunos agregados cristalinos de carbonatos crecidos en geles de sílice a $\text{pH} > 8.3$ .	201
VIII.9.	Agregados cristalinos morfología inducida.	206
IX.	Conclusiones generales.	
	Bibliografía citada	214



## I. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Un anterior estudio sobre la técnica de crecimiento de cristales en geles de sílice que constituyó mi Tesis de Licenciatura, me había llevado a la conclusión de que el estado de esta técnica en aquel momento respondía a lo que en la teoría general de sistemas se conoce como una "caja negra", es decir, un sistema del cual se conoce su entrada (las llamadas condiciones iniciales) y su salida (los resultados experimentales) permaneciendo desconocido el mecanismo del proceso que tiene lugar en su interior y que - liga a ambas, es decir, su funcionamiento.

El primer objetivo que nos planteamos fué - profundizar en el estudio de este sistema para tratar de resolver esta caja negra, es decir, llegar a la comprensión de los mecanismos de transporte, nucleación y crecimiento de cristales que tienen lugar en ella (capítulo VI). Este estudio se ha realizado a partir de a) un modelo teórico de transporte basado en la aplicación de las leyes de FICK de la difusión a las soluciones reactivos en un medio semiinfinito y b) la contrastación de este modelo valiendonos de experimentos ad hoc.

El segundo objetivo de este trabajo consiste en la presentación de una hipótesis explicativa de la precipitación polimorfa del  $\text{CaCO}_3$ , que puede ser extendida a otras sustancias que muestran este comportamiento (capítulo VII). Nuestra explicación prescinde de las solubilidades de los distintos polimorfos, estando basada en la teoría de la nucleación cristalina a sobresaturaciones altas, razón por la cual, las bases de esta teoría son brevemente comentadas. Como trataremos de demostrar, el polimorfismo está causalmente relacionado con las mismas fuerzas que son responsables del cambio textural, vgr. la génesis de esferulitos. La formación de estas tex

ras y de los distintos polimorfos del carbonato cálcico se explican entonces - con relación a las sobresaturaciones obtenidas a partir de la aplicación del - modelo propuesto en el capítulo anterior.

En los últimos diez años, se había intuido en distintos laboratorios la posibilidad de poder simular con la ayuda de la - técnica del gel de sílice, los fenómenos de cristalización biológica, tanto - normal como patológica. La idea es sencilla y consiste simplemente en suponer que el gel juega el papel de la parte orgánica en el organismo, controlando la difusión de reactivos que llegan a un punto determinado de él. Faltaba, no obstante, materializar ese punto en un substrato que sirviera de base para la nucleación y el crecimiento de los cristales que iban a constituir el "esqueleto". Los extraños resultados que obtuvimos en un error experimental cometido durante la realización de la Tesis de Licenciatura nos llevaron a ensayar en esa dirección, que constituye el tercer objetivo trabajo que aquí exponemos. (capítulo VIII). El nexo de este capítulo con los anteriores se centra en que la sustancia cristalina que hemos empleado para la simulación "cristales biológicos" es el  $\text{CaCO}_3$  ó en general carbonatos alcalino-terreos isoestructurales con alguna de sus modificaciones polimórficas.

Junto a estos fines principales, se presenta también una historia de la técnica de crecimiento de cristales en geles, - fundamentalmente centrada a partir de 1970, año de la publicación de la última bibliografía extensa sobre este tema (capítulo III). En el capítulo IV se han discutido las ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de geles que - pueden utilizarse en la realización de experimentos de crecimientos de cristales. En esta parte la discusión que se realiza, está orientada sobre todo hacia la optimización del tamaño de monocristales. Por último, el aparato experimen-

tal que acompaña a todo ensayo de crecimiento de cristales en geles de sílice es tan pequeño, que es difícil encontrar una descripción detallada del utilla je necesario. Por otro lado, nos consta que cuando en ciertos laboratorios no especializados, se ha intentado la cristalización de alguna substancia por es te método, se han encontrado con multitud de pequeños problemas en la fabrica ción del gel, en su extracción, en la recuperación de cristales etc. Por ello, en el capítulo V, que contiene una descripción somera de todas las técnicas ex perimentales utilizadas, hemos tratado con mayor detalle el apartado relativo al crecimiento y extracción de cristales.

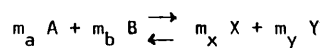
## II- FUNDAMENTO GENERAL DE LA TECNICA DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES (T.C.C.G.).

La T.C.C.G. es una vieja técnica de crecimiento de cristales (véase apartado III-1). que ha sido sometida a revisión durante la última década. Se puede considerar (y de hecho en el Master Index de las más prestigiosas revistas del tema, así se considera últimamente) como una variante de la técnica de crecimiento a partir de soluciones a temperatura ambiente.

Desde un punto de vista termodinámico, la fuerza generadora de la nucleación y del crecimiento de un cristal en solución, es la diferencia entre los potenciales químicos de las unidades de crecimiento (U.C.) en la solución y en el interior del cristal. Este potencial químico  $\mu$  es dependiente de la concentración  $c$  de la solución y puede definirse en función de la sobresaturación  $\alpha$  del medio. Todas las técnicas que derivan del crecimiento de monocristales en solución se reducen a un control de dicha sobresaturación. Una gran cantidad de substancias de alta solubilidad en agua y/o solubilidad dependiente de la temperatura han sido crecidos con éxito, por las técnicas de evaporación, descenso lento de temperatura, convección forzada, etc.

Sin embargo, con substancia de baja o muy baja solubilidad en agua (o solubles en solventes, de comportamiento no bien conocido) obviamente, tales técnicas no pueden ser utilizadas. Se recurría en tales casos a técnicas más sofisticadas, de alta temperatura y/o alta presión, a veces incluso sin grandes resultados. Un método adecuado de obtener tales compuestos es el que utiliza su reacción de formación (de doble descomposición en el caso de sales iónicas, de reducción en el caso de metales, etc..) que permitiera, mediante la mezcla de dos reactivos, la precipitación química de la substancia deseada más un subproducto de la reacción soluble en el medio. En términos gene

les:



donde A, B, etc., son fórmulas moleculares y  $m_a$ ,  $m_b$ ... los correspondientes coeficientes estequiométricos.

Este método de preparación por precipitación química a partir de soluciones, ha sido ampliamente utilizado en el estudio de la cinética química de sales debilmente solubles (DOREMUS 1970). Pero desde el punto de vista del crecedor (o rindiéndonos a la no transitividad del verbo crecer en castellano, cultivador de cristales), este método, tiene el inconveniente de que la velocidad de reacción

$$K_R = \frac{1}{m_A} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{m_B} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{m_X} \frac{dC_X}{dt} = \frac{1}{m_Y} \frac{dC_Y}{dt} \quad \text{Ec. (11-1)}$$

es lo suficientemente alta como para que la concentración  $C_X$  de la substancia problema formada, supere rapidamente la concentración de equilibrio  $C_{OX}$ , aumentando drásticamente la sobresaturación. Como se deduce facilmente de la teoría de la nucleación (Cap.VI.11) ello se traduce en la nucleación y subsecuente crecimiento de una multitud de diminutos cristales en la forma de lo que se conoce como un precipitado. Puesto que el sistema se considera fisicamente cerrado es requisito indispensable para la obtención de grandes monocristales, la disminución del grado de nucleación.

En cualquier reacción bimolecular pueden ser considerados dos estadios sucesivos: en primer lugar la difusión de los reactivos A y B hasta que estos se encuentran próximos unos a otros y en segundo lugar

la propia reacción química, con velocidad constante  $K_R$  que da el producto de la reacción.

Haciendo uso de la ley general que dice que un sistema S viene regulado por la velocidad más lenta de los procesos que actúan en él, podemos controlar velocidad de sobresaturación y por ende la nucleación y el crecimiento de esos cristales disminuyendo la velocidad de aporte de los reactivos, dejando actuar como único mecanismo de transporte la difusión. Existen varios dispositivos experimentales que permiten materializar esta idea. Entre ellos, mantener una columna de solvente entre las soluciones reactivos, (KIROV (1968) LENDVAY 1968) o bien una membrana porosa (GUGGENHEIM y BAHNCK (1974). Ambos métodos tienen grandes problemas de inestabilidad física, y riesgos de transporte por convección. Una tercera técnica alternativa consiste en interponer entre las soluciones reactivos una columna de gel, con un tamaño de poro que permita exclusivamente el transporte de tales reactivos por difusión.

La técnica de crecimiento de cristales en gels es pues, un caso concreto del llamado crecimiento por difusión, en el cual se interpone entre las soluciones reactivos y la zona de reacción un medio poroso tridimensional, el gel, que anula las corrientes de convección, sirve de soporte de la cristalización y controla la velocidad de flujo de los reactivos.

### III- HISTORIA DE LAS TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES.

#### III-1. PRIMER PERIODO. HASTA 1970.

La historia de la técnica de crecimiento de cristales en geles (T.C.C.G.) durante este primer periodo ha sido resumida por H.K. HENISCH en las treinta y siete primeras páginas de su libro titulado "Crystal Growth in gels" (1970). En ellas se puede encontrar una crítica de la amplia bibliografía citada, razón por la cual nos ha parecido conveniente dividir este breve comentario a la historia de la T.C.C.G., entre antes y después de la fecha de aparición del citado libro. No obstante, trataremos de llenar algunos huecos que encontramos en estos antecedentes, y que se refieren en su mayor parte a los orígenes de la técnica.

En 1889, el químico y fotógrafo R.E. LIESEGANG publica sus primeros trabajos sobre la precipitación periódica en geles, posteriormente conocidos como anillos de LIESEGANG. HENISCH, movido posiblemente por la amplia difusión que tuvieron los trabajos de LIESEGANG, identifica el origen de la T.C.C.G. con la publicación de estos trabajos.

El experimento de LIESEGANG consistió en efectuar una reacción química en geles (la reacción entre el cromato potásico y el nitrato de plata en gelatina comercial, fué reproducido por el autor y puede encontrarse en su tesis de licenciatura (GARCIA-RUIZ 1976). El resultado, fué la formación de anillos concéntricos bien delimitados de cromato de plata, cuyos radios variaban según una ley exponencial. Cabía sospechar que un fenómeno tan cualificado como la reacción discontinua de LIESEGANG, no fuera precedido de ex

periencias más sencillas. Y efectivamente pueden encontrarse antecedentes más lejanos con cierta facilidad. KIROV (1972) cita los artículos de G. ROSEE fechado en 1837 y de DREWENMANN aparecido en 1854, como dos primicias del viejo método de difusión para crecimiento de cristales. Por nuestra parte, y gracias a la amabilidad del profesor Cifuentes, hemos tenido acceso a un libro del médico H.V. CARTER titulado "The microscopic structure and mode of formation of ordinary calculi" donde se citan las experiencias de D'ORD, el cual había crecido cristales de oxalato calcico en geles de gelatina como un método de simulación de los biocristales que forman los calculos renales. La obra de CARTER está fechada en 1873. Con todo, parece ser que estas experiencias fueron aisladas y no tuvieron la trascendencia necesaria en aquella época como para crear una línea continuada de estudio. Nos encontramos nuevamente hacia el final del siglo XIX con los trabajos ya citados de LIESEGANG. La belleza y la perfección geométrica de la discontinuidad, y la incomprensión del fenómeno LIESEGANG centraron la atención de numerosos investigadores sobre este campo. Corresponde pues, indiscutiblemente a K.E. LIESEGANG el "boom" que experimenta en la primera mitad del siglo XX la bibliografía sobre precipitación en geles. Ya hemos indicado que la bibliografía de esta época está recogida en su mayor parte en el citado libro de HENISCH (1970). Añadiremos no obstante, algunas ausencias que nos parecen particularmente importantes porque en ellas, se pueden encontrar ciertos tratamientos del problema, de gran calidad, y que su desconocimiento ha obligado a reencontrarlos en recientes publicaciones. Un ejemplo, el artículo de PHANI BHUSAN GANGOLY (1927) en el cual se intenta una explicación del fenómeno LIESEGANG desde el punto de la química coloidal. Junto con ello se realiza un estudio detallado de la difusión en geles de las soluciones-reactivos, basado en las leyes de FICK, encontrándose que la concentración de reactivos, en el tiempo  $t$  y a una distancia  $x$  de la interfase, donde se encuentra la solución inicial de concentración  $c_0$  es:

$$C = C_0 \left[ 1 - \sigma \left( \frac{x}{2 \sigma t} \right) \right]$$

Por aplicación de este tratamiento a las dos - soluciones reactivos GANGULI presenta una explicación de la periodicidad de los precipitados basada exclusivamente en la difusión.

Otro trabajo digno de mención es el monumental artículo de LLOYD y MOKANEK (1931) sobre la precipitación periódica, que aunque exclusivamente cualitativo, expone, basado en un amplio trabajo experimental las condiciones en las cuales se formará precipitación periódica o precipitación con tínua. Hace especial hincapie en la importancia de la permeabilidad del primer - precipitado, una observación que juega un importante papel en los tratamientos - más modernos de precipitación en geles.

### III-2. SEGUNDO PERIODO: DESDE 1970 A LA ACTUALIDAD

Desde la publicación del citado libro de H.K. HENISCH (1970), se ha incrementado notablemente el número de publicaciones que - tratan sobre esta técnica. En la mayor parte de ellas se describen los dispositivos técnicos y las condiciones experimentales de obtención de monocristales de - sustancias de bajo producto de solubilidad. En otros, sin embargo, se pone mayor énfasis a los distintos problemas teóricos relacionados con la nucleación, el - crecimiento y el transporte en geles.

Entre los primeros destacaremos la cristalización de sulfatos dobles de tierras raras  $RE_2 (Si_4)_3 K_2SO_4 \cdot 2H_2O$  por D. BLOOR - (1970). BLOOR describe brevemente el efecto del gel en el crecimiento, el cual, o

bien es desplazado por el cristal, formando las cavidades en tienda de campaña (cups cavities), o bien, es incorporado dentro del cristal, aumentando su opacidad. Los cristales que él crece se comportan como en el segundo caso, tal como se deduce del hecho de que cuando crecen en las grietas del gel (es decir, en medio líquido), no muestran ni dicha opacidad, ni los llamados velos de crecimiento. Por otra parte, la disolución de los cristales en ácido nítrico deja en trever un esqueleto de gel de sílice en su interior. No obstante, la cuestión del efecto del gel sobre el crecimiento de los cristales es un problema abierto.

BANKS, CHIANELLY y PINTCHOVSKY (1973) han descrito el crecimiento de ortofosfatos alcalinoterreos en geles de gelatina. En su artículo se puede encontrar una discusión sobre las ventajas del uso de geles de gelatina con respecto a los geles de sílice y viceversa (cuadro III-1), donde se hace hincapie en la conocida dificultad que presentan los geles de sílice a pHs básicos. CODY y SHANKS (1974) han comparado en un interesante artículo la diferente cristalización del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en geles de arcilla y en geles de sílice. Según estos autores, los geles de bentonita simulan más eficazmente el crecimiento de cristales en medios naturales.

BROUWER, VAN ROSMALEN y BENNEMA (1974) han cristalizado cloruros dobles de alcalis y metales preciosos, utilizando geles de sílice de alta pureza; el ácido silícico fué preparado por adición de un cambiador de iones a soluciones de metasilicato de sódico 0.5 N. Estos mismos autores discuten también las ventajas e inconvenientes del gel de sílice sobre los de gelatina. BLANK (1973) ha descrito la nucleación y el crecimiento de sulfocianuro de mercurio y zinc y de sulfocianuro de mercurio y cadmio; su trabajo, puede tomarse como un ejemplo del amplio abanico de resultados diferentes que pueden encontrarse con ligeros cambios en la composición de las condiciones experimenta

Gelatina Eastman Kodas Calgokín 109		Metasilicato sódico grado teacher Reagent	
Gel de gelatina		Gel de sílice	
Ventajas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Alta pureza</li> <li>2 Gran estabilidad en un amplio rango de pH.</li> <li>3 Ausencia de interferencia de iones.</li> <li>4 Mayor adecuación para trabajos en rangos de pH básicos.</li> <li>5 Alta claridad optica.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Mejor cristalinidad del producto en gel</li> <li>2 Facil manejo</li> </ol>	
Inconvenientes	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Dificil manejo.</li> <li>2 Atacado por microorganismos</li> <li>3 Peor cristalinidad del producto en gel</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Interferencia de iones.</li> <li>2 Inclusiones de SiO<sub>2</sub>.</li> <li>3 Precipitación de silicatos a pH básico.</li> <li>4 Baja pureza.</li> <li>5 Baja claridad optica en aparatos de gran tamaño.</li> </ol>	

Cuadro III-1. Ventajas e inconvenientes de la gelatina y del gel de sílice; según BANKS, CHIANELLI Y PINTCHOUSKY (1973).

les, y para las cuales aún no se ha encontrado solución; este mismo autor observa que en todos los casos, la velocidad de avance del frente de precipitación - obedece a la relación  $D=Kt^{1/2}$  (siendo  $D$ = distancia del frente de precipitación a la interfase gel-solución,  $t$  el tiempo y  $K$  un factor de velocidad dependiente de la concentración y del tiempo), lo que prueba que la reacción estuvo regida por la difusión. BREZINA, HAVRANKOVA y DUSEK (1976), han relatado el crecimiento de cristales ferroelectricos de  $PbHPO_4$  y  $Pb_4(NO_3)_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  en geles de poliacrilamida, discutiendo además nuevamente las ventajas e inconvenientes de la utilización de este tipo de geles en problemas de obtención de monocristales. En su caso, la relación lineal, encontrada por BLANK, también se cumple para cualquiera de los cuatro tipos de cristales que ellos distinguen en el experimento. VAN ROSMALEN, MARCHEE y BENNEMA han crecido cristales de yeso en geles de sílice y agar-agar, en presencia de aditivos. Este tipo de experimentos, con sustancias cuyo comportamiento de crecimiento es relativamente sencillo, son muy recomendables, puesto que permite una generosa recogida de datos sobre cambio de morfología en cristales, nucleación, velocidad de crecimiento, y adsorción de impurezas.

PATEL y BHAT (1972) han cristalizado  $BaSO_4$  y  $Sr SO_4$  en geles de sílice encontrando una progresiva deteriorización de los cristales a medida que aumentaba el tamaño de estos; esta observación la explican como un resultado de la acumulación, en los últimos estadios del crecimiento de finos cristales laminares orientados diferentemente, debido a un exceso de absorción de gel por los cristales. El aparato experimental lo modificaron ligeramente estos autores para conseguir una mayor difusión lateral y de esta manera optimizar el tamaño de los cristales. Esta misma modificación fué empleada por PATEL y ARORA (1973) para el crecimiento de wolframato de estroncio y de bario. La nucleación y el tamaño de los cristales fué mejorada por la aplicación

de la técnica denominada por HENISCH (1970) "CONCENTRACION PROGRAMADA" que consiste en el incremento discontinuo de la concentración de las soluciones-reactivos en función del tiempo. En el caso del  $BaWO_4$  y  $SrWO_4$  tal incremento fué del 0.25 N por día. La optimización de dicho incremento no fué ni obtenida experimentalmente ni calculada a partir de una teoría generalizada.

MENNICKE y DITTMAR (1974) han crecido cristales de  $Ag_3PO_4$  de hábito dodecaédrico, en geles de sílice, por interdifusión de  $Na_2HPO_4$  y  $AgNO_3$ . LECKEBUSCH (1974) ha descrito la cristalización del  $NH_4MnF_3$  (donde  $A=K, Rb, Tl, Cs$ ); los cristales que creció tuvieron un tamaño máximo de dos milímetros y fueron idiomorfos. La serie de politipos del IPb encontradas en cristales crecidos mediante la técnica del gel de sílice (HENISCH 1970), fué completada con un nuevo politipo exagonal de 24 capas obtenido por CHAND y TRIGUNAYAT (1976) utilizando la variante de interdifusión en tubos en U. TELLO, SOCIAS y BOCANEGRA (1975) han cristalizado monocristales de paraperiodato trihidrogeno de plata, en geles de sílice. La optimización del tamaño de estos cristales de  $Ag_2H_3IO_6$  fué intentada por AREND y HUBER (1972) utilizando la técnica híbrida, y aprovechando el transporte por advención que se da en el gel, cuando se utiliza adecuadamente la presión hidrostática de las soluciones reactivos; se obtienen así, cristales de hasta  $250 \text{ mm}^3$  de  $Ag_2H_3IO_6$ .

AREND y HUBER, consideran necesarios para un mayor éxito de esta técnica conocer el comportamiento del gel con respecto a diferentes solutos, así como el control de la nucleación parasitaria y de la sobresaturación por medio de la programación de las concentraciones de las soluciones de los reactivos.

El crecimiento de monocristales metálicos que

ya había sido estudiado antes de la década de los 70 (por ejemplo KRATOCHVIL et aliter (1968) sobre cristales de oro y BLANK et aliter (1968) sobre cristales de selenio empleando un gel orgánico, o incluso los trabajos sobre el crecimiento de plomo en geles de TAFT y STARECK (1930)-, ha sido retomado por LIAW y FAUST (1971) estudiando la morfología, hábito y estructura interna de las dendritas de plomo crecidos en gel de sílice.

El crecimiento de cristales de sustancias muy debilmente solubles tales como los calcogenuros fué ya intentado con relativo éxito por JACKSON (1968). El utiliza un control de las concentración por la generación de uno de los iones en solución por medio de una reacción química (precipitación de  $\text{SCd}$ ), los iones  $\text{SH}^-$  y  $\text{S}^-$  son generados por hidrolisis de la tioacetamida. En el mismo año, BLANK, BRENNER y OKAMOTO (1968) relataron el crecimiento de monocristales de  $\text{SPb}$  en geles; tales cristales muestran una menor densidad de figuras de corrosión que los crecidos por otras técnicas de alta temperatura. La investigación fué ampliada al grupo II-VI, por BLANK y BRENNER (1971). Utilizando geles de sílice de Cyanogum 41<sup>R</sup> un polimero basado en una mezcla de acrilamida y N,N' methylene bisacrylamide, a pH de 1.5 o menor. El metal fué introducido en solución en el gel y la solución superior sobrenadante fué de tioacetamida o en el caso del  $\text{SHg}$  de un complejo preparado por disolución de  $\text{SHg}$  en una solución de  $\text{SNa}_2$  2M. Con el mismo procedimiento experimental, SANGWAL y PATEL (1974) estudiaron las condiciones de crecimiento de los sulfuros de plomo, concluyendo que los cristales de  $\text{SPb}$  crecen por apilamiento bidimensional sobre uno o más centros de nucleación, y que mientras que los cristales crecidos en medios ácidos fuertes presentan una tendencia al crecimiento dendrítico, los crecidos en medio ácido débil son más idiomorfos. Por otra parte se constata el efecto envenenador de la acetamida (subproducto de la hidrolisis que genera los iones  $\text{S}^-$ ) y por tanto la necesidad de eliminar dicho subproducto, para el éxito

de la técnica del gel de sílice en el crecimiento de calcogenuros.

Las características de la T.C.C.G., en los que se refiere al transporte de reactivos, al modo de alcanzar la sobresaturación y al medio de precipitación, guardan una cierta analogía con las condiciones de cristalización en medios biológicos. Esta similitud, ha sido aprovechada para la simulación "in vitro" de biocristales creandose con ello una nueva e interesante línea de investigación. Como iniciador de ella podríamos considerar al médico australiano D'ORD, que como ya hemos citado, creció monocristales de sustancias de interés biológico en la segunda mitad del siglo pasado. Mucho más recientemente, en diversos laboratorios se ha retomado la línea. En medios de investigación médica, se ha aplicado a problemas de cristalización de cálculos renales. Así, han sido crecidos cristales de Brushita por LEGEROS y LEGEROS (1972). LEGEROS y MORALES, han crecido cristales de fosfato octacalcico,  $(Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O)$ , apatito  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ , whitlockita  $((Ca,Mg)_3(PO_4)_2)$ , struvita  $(MgNH_4 PO_4 \cdot 6H_2O)$ , newberyta  $(MgH PO_4 \cdot 3H_2O)$ , whewellita  $(CaC_2O_4 \cdot H_2O)$  y weddelita  $(CaC_2O_4 \cdot 2H_2O)$  en geles de sílice. Más recientemente PHANEUF - MIMEAULT y TAWASHI (1977) han crecido cristales de weddelita en geles de gelatina. Hasta el momento los estudios se han ceñido a la puesta a punto de los dispositivos experimentales para la utilización de estas sustancias. El principal inconveniente para la correlación de datos entre el experimento y la naturaleza, está en la comprensión exacta de cuales son los mecanismos, y en la ponderación de las variables que juegan en la formación de cristales en la T.C.C.G. Con esta orientación, LOPEZ VALERO (1979) ha estudiado la nucleación y el crecimiento de cristales del oxalato calcico mono y dihidrato, en función de las concentraciones iniciales de las soluciones reactivos y del pH del gel, aplicando asimismo la técnica del gel híbrido, un dispositivo que puede facilitar en la práctica ciertos experimentos de interés. Ciertos problemas de discusión actual, como es el de -

la transcristalización ó transformación del fosfato octacalcico a partir de una fase denominada amorfa, han podido ser estudiados mediante la T.C.C.G., obteniéndose datos de interes para su dilucidación (LOPEZ ACEVEDO, GARCIA-RUIZ, 1979). - Monocristales de  $\text{CaCO}_3$  de caras curvas han sido crecidos mediante la T.C.C.G. y aprovechando la contaminación de  $\text{CO}_3^{=}$  del silicato sódico comercial, ofreciendo una explicación de la genesis de esas caras no-singulares (PRIETO, GARCIA-RUIZ y AMOROS 1980).

#### IV- DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES GENERALES

##### IV-1. DISPOSITIVOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES

Como ha quedado ya establecido la T.C.C.G. - consiste en el control de la precipitación de un producto insoluble formado por la reacción química de dos sustancias solubles, por medio del control del flujo de difusión de esos reactivos. El método inmediato requiere por tanto dos recipientes que contienen cada una de las soluciones reactivos y un recipiente de cristalización que contiene el gel donde la precipitación va a tener lugar. La forma y dimensiones de los recipientes son variables. Normalmente se utiliza un tubo en forma de U como el de la figura (4-1). En el cilindro horizontal del aparato se deposita el sol a utilizar y se espera que la gelificación se produzca en su interior. Una vez esta ha finalizado en cada una de las ramas se deposita una de las soluciones reactivos que difundirán en sentido contrario (contra-difusión) y en un cierto momento y lugar se producirá la precipitación. La técnica más primitiva, es aquella en la que uno de los reactivos es introducido en la mezcla gelificante antes de que se produzca la gelificación. El sol de sílice se introduce en un tubo de ensayo y posteriormente, una vez que se ha producido la gelificación se vierte la otra solución-reactivo que difundirá en él. En el caso de que sean más de dos los reactivos, se puede utilizar tubos de n-ramas cuidando de que la longitud de la columna de difusión para cada uno de ellos sea la adecuada (GARCIA-RUIZ 1976). Diversas variaciones en la forma de la célula pueden consultarse en GARCIA-RUIZ (1976).

A veces, puesto que la recuperación de los cristales del gel es un trabajo tedioso o porque se necesita que el crecimiento se produzca en un medio diferente del de la zona de difusión, es necesario apli

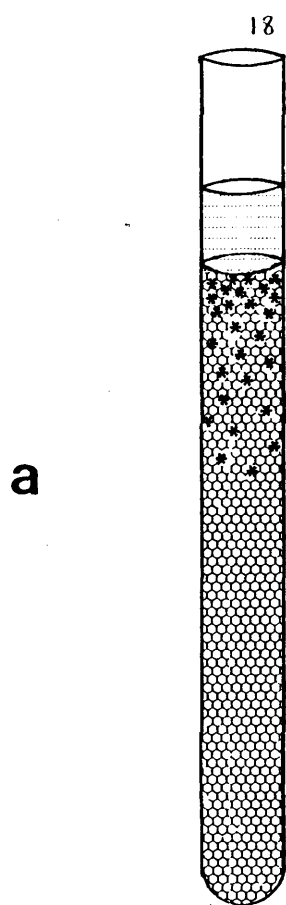
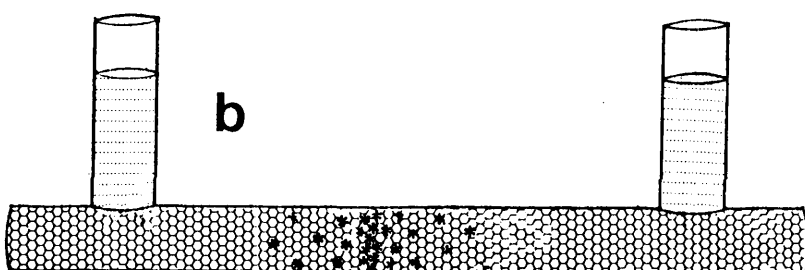


Figura 4.1. Las dos variantes habituales de la TCCG



18 bis

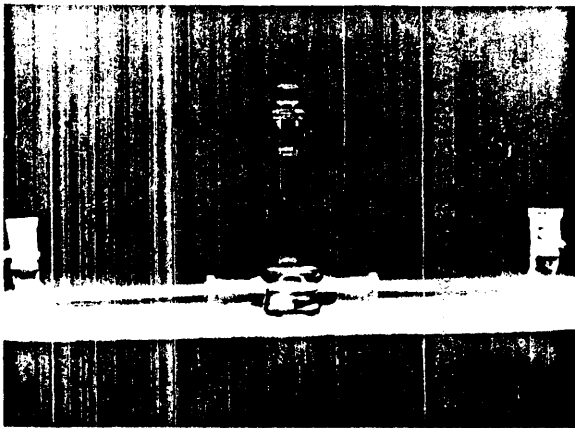


Figura 4-2. Aparato de crecimiento de cristales en geles,  
(técnica híbrida).

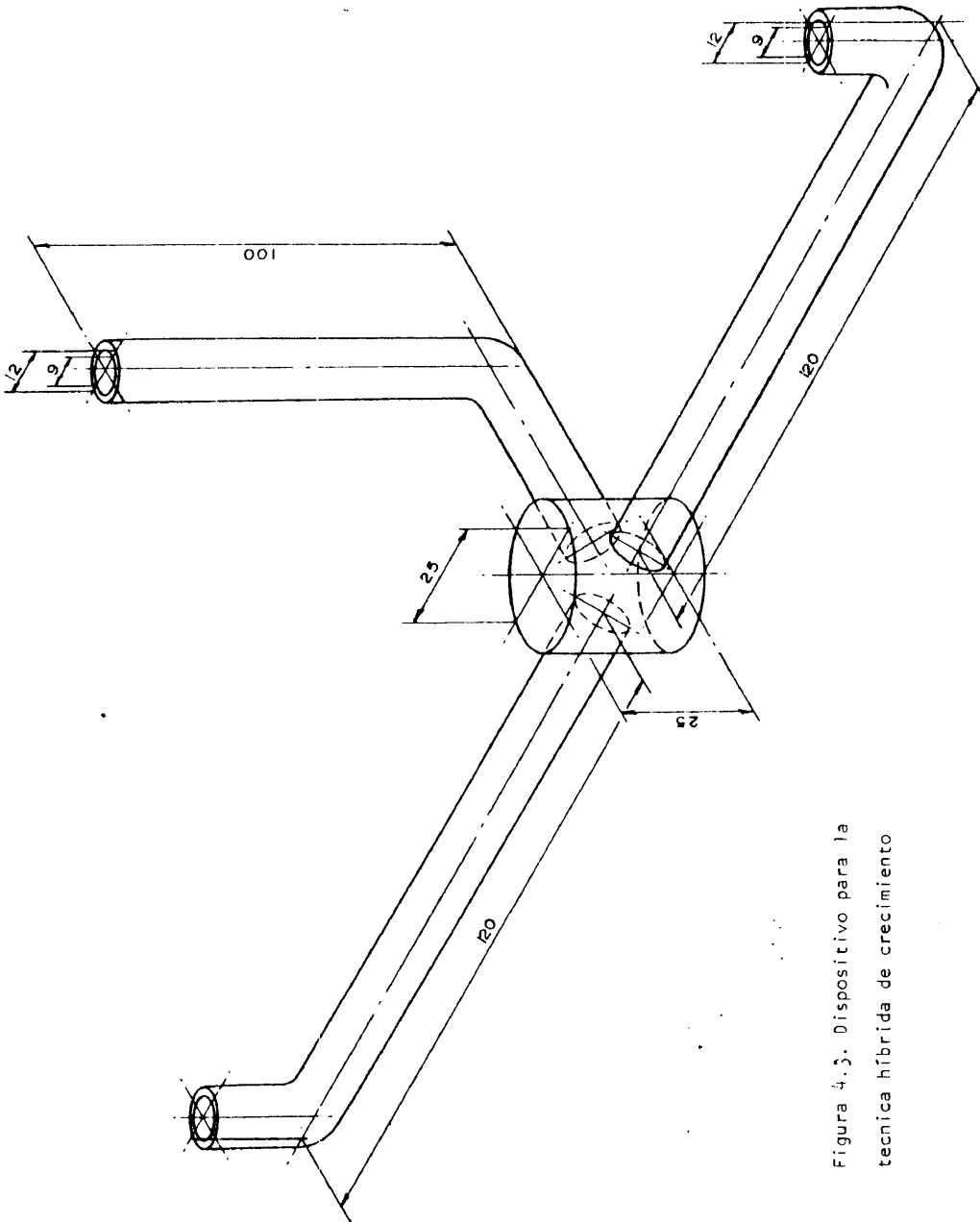


Figura 4.3. Dispositivo para la técnica híbrida de crecimiento

car la técnica del gel híbrido (NICKL y HENISCH 1969) en la cual la precipitación se produce en una solución libre. El aparato (Fig. 4-2) se compone entonces de dos tubos en la cual nuevamente en la parte horizontal se coloca el gel de sílice mientras en las ramas verticales se depositan cada una de las soluciones reactivos. Dimensiones típicas del aparato se indican en la Fig. (4-3). Originalmente esta técnica es debida a TORGESEN J.L. y PEISER H.S. 1968 y ha sido aplicada con éxito por NICKL y HENISCH (1969) para el crecimiento de cristales de calcita y por LOPEZ VALERO (1979) para crecer monocristales de oxalato cálcico.

Aunque habitualmente en esta técnica se utiliza solamente la difusión como mecanismo de transporte de materia AREND (1970) - ha diseñado un aparato en el cual junto con la difusión juega un importante papel el transporte por advección, a favor de un gradiente de presión hidrostática. El aparato se reproduce en la Fig. (4-4) y consta esencialmente de las mismas partes que una célula para el método híbrido, con la diferencia de que las ramas verticales donde se depositan las soluciones reactivos son de una altura relativamente grande para que la presión hidrostática sea eficiente.

Cuando se utiliza como medio de difusión una columna de agua existen grandes dificultades prácticas para evitar la convección. Varios artilugios han sido ideados para evitar este inconveniente (LENDVAY, 1970). Normalmente, una cantidad adecuada de los reactivos es colocada dentro de una bolsa de paredes permeables que se introducen cuidadosamente en los extremos del tubo de difusión.

GOGGETHEIM y BAHNCK (1974) han diseñado un aparato para el crecimiento de sustancias insolubles en el cual la difusión se produce a través de una membrana. La membrana, fabricada de Teflon un compuesto de Tetrafluoroetileno, se coloca entre dos cilindros huecos de vidrio (Fig.4-5)

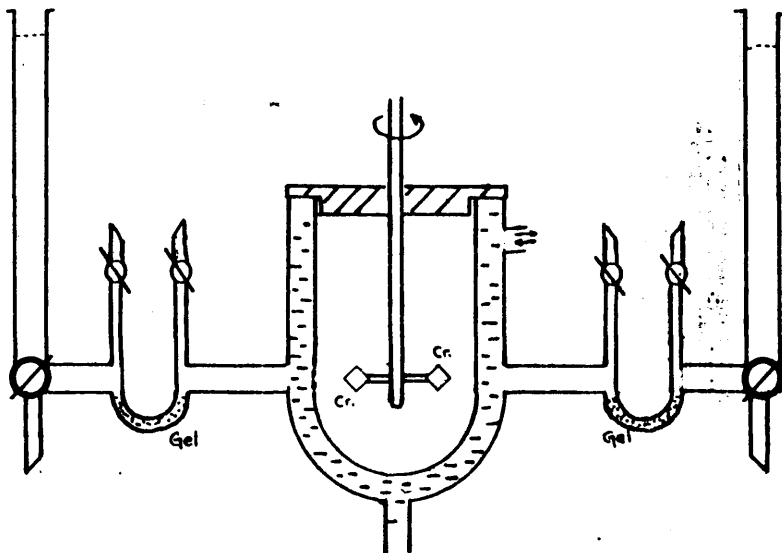


Figura 4.4. Dispositivo de crecimiento de cristales con gradiente de presión hidrostática. Según Arend(1970)

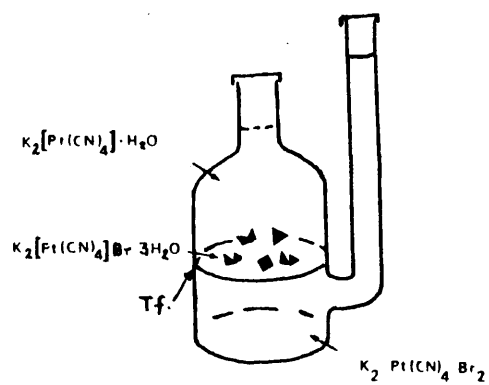


Figura 4.5. Dispositivo de crecimiento de cristales de Goggetheim y Bahck, por difusión a través de una membrana.

y unida a ellos por medio de anillos de F.E.P. (etileno propileno fluorinado) - mediante aplicación de leve presión con calor (325°C). El cilindro inferior tiene una rama lateral para su relleno y para mantener la diferencia de presión. - En cada uno de los cilindros se colocan las soluciones reactivos. El aparato - fué utilizado con éxito por GUGGEHEIM y BAHNCK para el crecimiento de cristales de  $K_2 Pt(CN)_4 Br \cdot 3H_2O$ .

#### IV-2. TECNICAS AUXILIARES UTILIZADAS

##### IV-2.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido fué un auxiliar importantísimo en la caracterización morfológica de los agregados cristalinos, así como en análisis químico cualitativo (mediante energía dispersiva de rayos X) y en la realización de mapas de composición. Al no disponer el departamento en el que he realizado este trabajo de un laboratorio de microscopía electrónica, he utilizado diferentes equipos instrumentales a los que he tenido acceso gracias a la generosidad de ciertos centros. Estos equipos han sido un - Jeol J.E.M. S-1, un I.S.I. super III, Siemens y Philips. EM 301 con accesorio S.E.M. PN 6570. Su utilización no ha estado regida por imperativos técnicos (excepto en ciertos casos en que se necesitaba alta resolución) sino más bien por posibilidades de acceso. En consecuencia, en la selección de microfotografías - que aparecen en esta memoria no se especifican los instrumentos de los que proceden.

Los cristales fueron pegados a un portamuestra de aluminio mediante cinta doblemente adhesiva. La metalización se realizó

con oro u oro-paladio en casi todos los casos, pero en el análisis químico de ciertos agregados se utilizó platino con el fin de evitar superposiciones. El voltaje de aceleración fué de 4, 10 ó 25 KeV. indistintamente.

#### IV-2.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Todo el trabajo de microscopía electrónica de transmisión se ha realizado en la R.U.C. de Amberes. Se utilizó fundamentalmente un microscopio Philips EM-100 C operado a 100 KeV. El material se preparó a base de reducir los agregados cristalinos a un fino polvo. Este polvo se dispersó en etanol y se depositó sobre una rejilla con película de carbón.

#### IV-2.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION

La misma técnica anterior se empleó para preparar las muestras para estudios de alta resolución con objeto de conseguir imágenes directas de redes. Se utilizó en estos casos un microscopio electrónico J.EM-100 C operado a un voltaje de 100 KeV.

#### IV-2.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTO VOLTAJE

Con el propósito de estudiar las posibles relaciones cristalograficas entre los diferentes monocristales que forman el agregado se realizaron estudios de microscopía electrónica de alto voltaje, con el microscopio que posee en Amberes el consorcio RUCA/SCK.

Las muestras para este estudio se prepararon pegando el agregado completo a una rejilla de cobre, y cubriendo el conjunto con una película de carbón. El voltaje de operación fué de 1 Mev.

#### IV-2.5. MICROSCOPIA OPTICA

La evolución de los cristales en el aparato de crecimiento se siguió y fotografió mediante microscopía óptica de transmisión la mayor parte de las veces con un microscopio Wild utilizando objetivos de larga distancia focal. La extracción de los cristales inmersos en el gel, se realizó con ayuda de una lupa binocular Zeiss. Por último la serie de fotografías rápidas del proceso de disolución del carbonato metálico en los agregados cristalinos de morfología inducida fué realizada con microscopio Zeiss Ultraphot. con paso automático de película.

#### IV-2.6. DIFRACCION DE RAYOS X

La caracterización de cristales se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, tanto por el método del polvo como el de cristal único. En el primer caso se utilizó un equipo de difracción Philips compuesto por un generador PW 1130/00 trabajando 1.8KW y un registrador PW/1390. El rodaje se realizó de 2 a 70° con una velocidad de exploración de dos grados por minuto. En el segundo caso se utilizaron los equipos del laboratorio de Rayos X del Departamento de Cristalografía y Mineralogía. En todos los casos se utilizó radiación de cobre filtrada.

#### IV-2.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Los espectros de infrarrojos se realizaron con un espectrografo Perkin-Elmer, utilizando como soporte KBr, en el cual se mezcló alrededor de 1 mg de substancia. El espectro se realizó en el rango de 300 a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ .

#### IV-2.8. CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES DE SILICE

Los resultados que se detallan en todos los capítulos de esta tesis han sido obtenidos utilizando las variantes de tubo en U (difusión encontrada) y de gel inerte ('monodifusión'). En cada caso se concretará oportunamente la técnica utilizada y los detalles experimentales adicionales.

El tubo en U fué construido completamente en vidrio con objeto de seguir la evolución de los experimentos. La U fué diseñada de tal forma que la parte inferior del tubo fuera horizontal y abierta con objeto de facilitar la extracción del gel. Las dimensiones típicas de los aparatos que hemos utilizado a lo largo de nuestro trabajo estan explicitas en la Fig. 6-3. En el caso de la variante de monodifusión se utilizaron tubos de ensayo de un diametro interior de 12 mm. en los que se trabaja con una columna de gel de 80 mm. de longitud.

Los geles de sílice fueron realizados a partir de una solución standard de silicato sódico. Esta solución standar(S1) se consigue mezclando 49.98gr. de silicato sódico Panreac (de densidad  $1.36\text{gr}/\text{cm}^3$  y  $3.66\text{gr. de Si O}_2$  por  $10\text{cm}^3$ ), con  $200\text{cm}^3$  de agua destilada, y agitando hasta

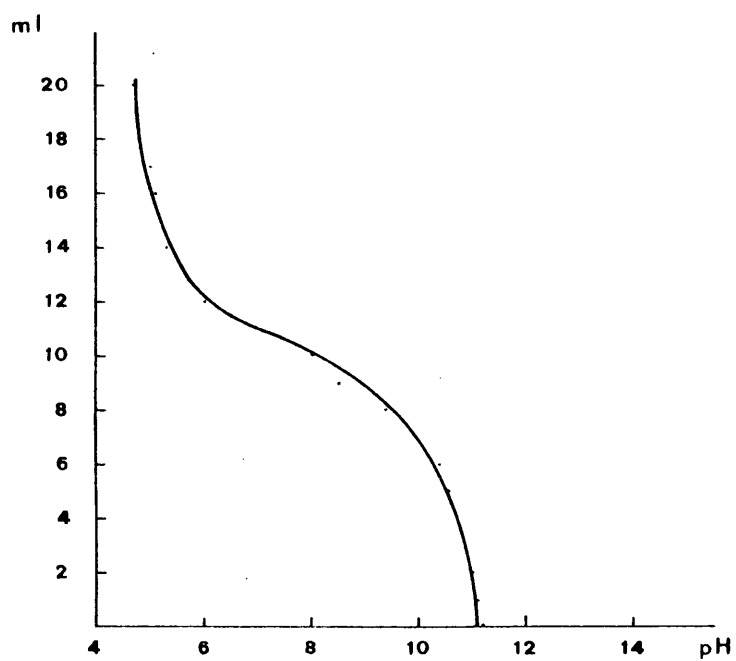


Figura 4.6

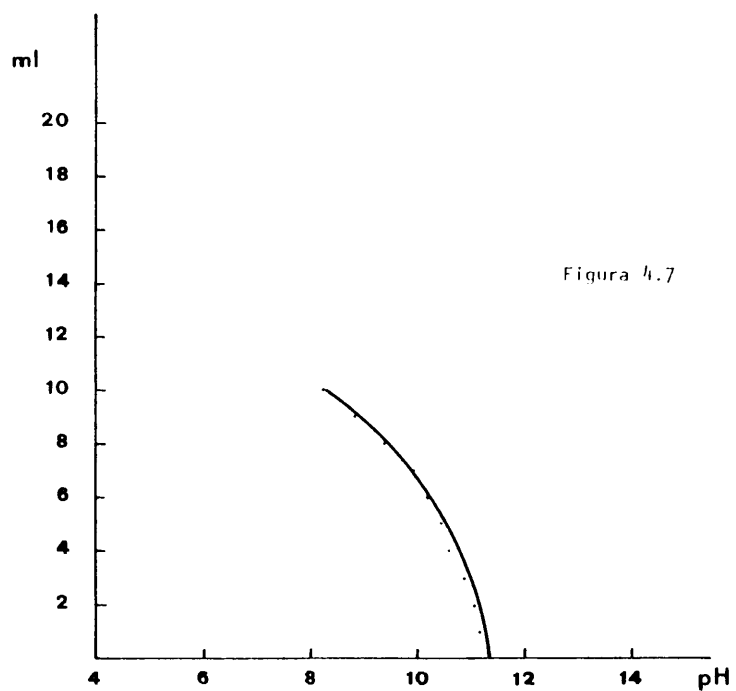


Figura 4.7

la total homogenización. La densidad de la solución así obtenida, medida con un densímetro Sartorius, es de  $1.0585 \text{ gr/cm}^3$ , su pH de 11.5 y su viscosidad, medida con un viscosímetro Brookfield y Synchro-Lectric (LVT) de 3.75 cp. Todas las medidas se realizaron a  $19.5^\circ\text{C}$ .

La gelificación se consigue por acidificación de S1. La utilización de diversos ácidos en distintas proporciones permite obtener diferentes pH iniciales del gel, que con ligeras variaciones (HENISCH 1970) se mantendrá a lo largo del experimento. La figura 4.6 muestra la variación del pH por adición de x ml. de  $\text{CH}_3\text{COOH } 1\text{N}$  a 20 ml de S1. En el caso de que se desee trabajar a pH's básicos es conveniente utilizar ClH como agente gelificante. En la figura 4.7 se ha trazado la variación del pH para el ClH, en las mismas condiciones experimentales que en el caso anterior. El pH fué controlado con un pHmetro Metrohm Herisau E 520, con medida continua de pH, calibrado con tampones de la casa Beckmann. Tanto el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  como el ClH fueron de la casa Merck, grado reactivo de análisis.

#### IV-3. RECUPERACION DE CRISTALES EN T.C.C.G.S.

Puesto que en la T.C.C.G.S. los cristales crecen en el interior del gel, un primer paso necesario para realizar un estudio sobre ellos es la separación de tales cristales del gel, para lo cual se opera de la siguiente forma:

Una vez que los cristales se han formado, y el experimento se dá por finalizado, se extrae la columna de gel con la ayuda de una varilla de vidrio de diámetro apropiado, cuidando de que no ocurran roturas, tal como muestra la fig. (4-8a). Ya extraída toda la columna de gel, se deshechan



Figura 4.8a. Recuperación de cristales. Extracción de la columna de gel.

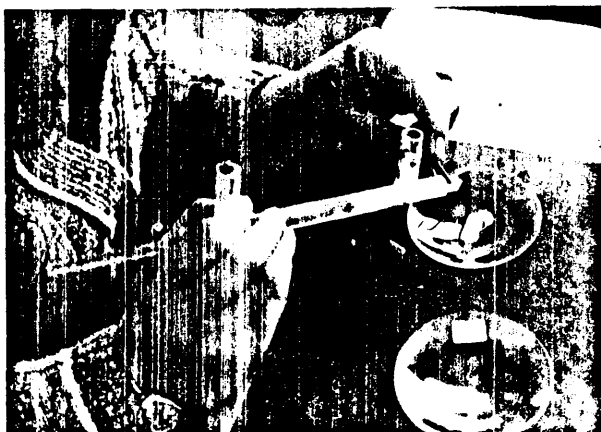


Figura 4.8b. Recuperación de cristales. Separación de la columna de gel en oblas.



Figura 4.9. La separación mecánica del gel deja siempre pequeñas porciones de gel adheridas a los cristales

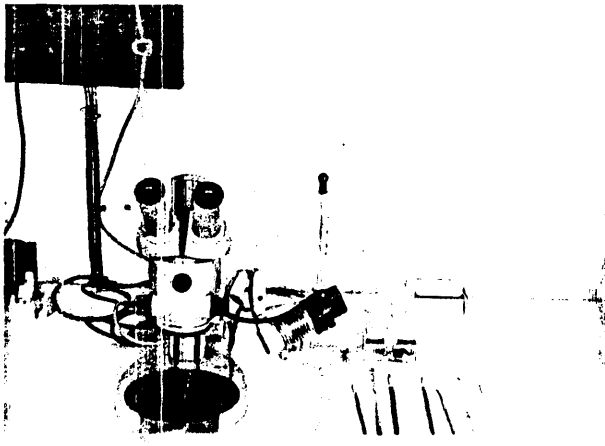


Figura 4.10. Un equipo completo de recuperación de cristales del gel.

las zonas en las cuales no se ha producido cristalización. A continuación la parte de la columna de gel que contiene los cristales, se secciona con la ayuda de una cuchilla (Fig.4.8b) en pequeñas rodajas u obleas que se depositan sobre vidrios de reloj, ya anteriormente dispuestos. Sobre ellos se añade a continuación una solución de OHNa (1N) que cubra las obleas, en la cual el gel de sílice es soluble. Como quiera que este proceso de disolución es lento, la separación de los cristales del gel se agiliza con la ayuda de un pequeño punzón, bajo lupa binocular a baja magnificación ( x 20). Una vez finalizada esta operación, los cristales aún conservan adheridos a ellos una pequeña porción del gel (Fig. 4-9). Entonces con la ayuda de un pincel (usualmente del tipo 00) se extraen diez o doce de ellos sobre un nuevo vidrio de reloj que ya contiene nueva solución de OHNa (1N). Los restos de geles adheridos a los cristales se pueden separar ahora más fácilmente, ayudandonos de nuevo con el punzón y cuando los cristales aparecen completamente limpios se extraen con ayuda del pincel y se colocan sobre otros vidrios de reloj que contienen agua bidestilada. Después de diez minutos en ellos se vuelven a extraer y se depositan en vidrio de reloj que se cubren de etanol. Esta última operación de lavado de los cristales en agua bidestilada-etanol, se repite hasta tres veces. Toda la operación debe hacerse cuidadosamente con objeto de no dañar los cristales. Un equipo completo de extracción de cristales se muestra en la figura (4-10).

Como se comprenderá la operación de recuperar los cristales del gel, es lenta a la vez que tediosa. En ciertos casos como el nuestro, en los que aún los cristales muy pequeños (del orden de 0.01 mm. de longitud máxima), son de gran interés, la manipulación es además muy difícil. Por ello, hemos ideado un sencillo dispositivo que basado también en la disolución del gel de sílice en soluciones de pH básico, acelera y facilita la manipulación de los cristales.

El aparato (Fig. 4-11) construido todo en vidrio, consta de dos cilindros de 50 mm. de diámetro (Fig. 4-12) los cuales están separados por una rejilla con una luz inferior al tamaño mínimo de los cristales que se pretende extraer. Soldado a la pared del cilindro superior existe un tubo de vidrio que sirve para la entrada de la solución de lavado. Este tubo está conectado, mediante una llave de paso, a dos depósitos, uno de agua bidestilada y otro de OHNa (1N) que se utilizan para el lavado de los cristales. En la parte inferior del aparato que presenta una inclinación de 30°, existe un orificio de salida de solución con una llave de paso idéntica a la de entrada de la solución de lavado. Un pHmetro mide constantemente el pH de la solución. Para la recojida de los cristales se procede de la siguiente manera (vease Fig. 4-12):

- a)- Cerrada  $G_2$ , se procede a llenar el aparato con la solución de OHNa (1N) por debajo de N, abriendo  $G_1$ .
- b)- Se coloca sobre la rejilla una porción del gel que contiene cristales, de un tamaño de 5 a 10 mm. de longitud. Un electrodo bipolar se introduce en la solución; cuando el pHmetro marca un valor del pH por debajo de 11, se procede a renovar la solución de hidróxido sódico, abriendo 2 y repitiendo la operación a)-. Esta operación se repetirá tantas veces como sea necesario hasta el tratamiento completo de la columna de gel del tubo de reacción.
- c)- Una vez los cristales se han separado del gel, se retira la solución de OHNa, abriendo  $G_2$ . Se produce al lavado de los cristales con agua bidestilada. Para ello, se cierra  $G_2$  y se abre D'. Una vez que el nivel del líquido se encuentra 5 mm. por debajo de N, se abre  $G_2$  de tal forma que su caudal sea el mismo que el de D'. El lavado procede durante quince minutos, pasando seguidamente a vaciar el contenido y separar los dos tubos del aparato mediante la abrazadera AA'.

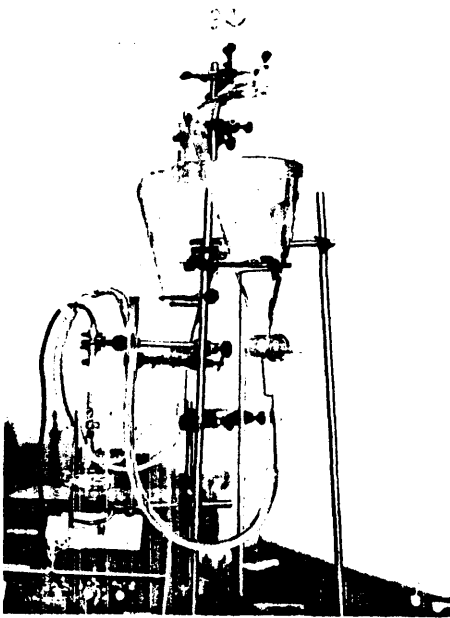


Figura 4.11. Nuevo dispositivo de extracción de cristales del gel

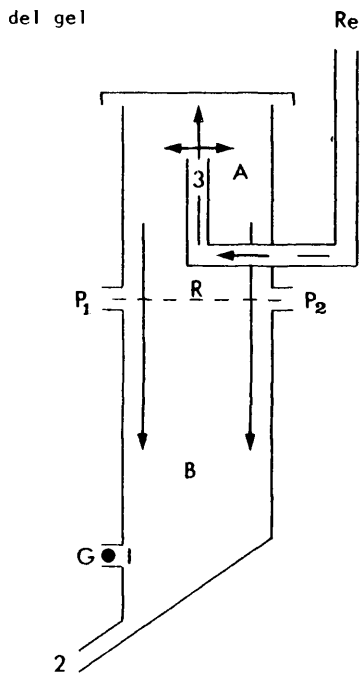


Figura 4.12. Esquema del aparato de la figura 4.11.

Finalmente, se saca la rejilla que contiene -  
los cristales y se extraen con la ayuda de un pincel.

#### V- TIPOS DE GELES USADOS EN T.C.C.G. Y SU PAPEL EN LA OPTIMIZACION DE LOS RESULTADOS

Para desempeñar el papel del gel en la T.C.C.G. una gran variedad de estos pueden ser empleados. Si bien es cierto que la mayoría de los trabajos modernos han sido realizados utilizando geles de sílice, es necesario un comentario crítico sobre las ventajas e inconvenientes de este tipo de geles sobre los de carácter orgánico.

Haremos notar que tal comentario crítico estará realizado con el objeto de facilitar la elección del gel, en problemas relacionados con el crecimiento de grandes monocristales donde es deseable una gran estabilidad química del gel. Es conveniente hacer esta salvedad puesto que en problemas de simulación de procesos naturales y otros estudios donde el tamaño y la perfección de cristales no es un objetivo en sí, tal grado de inercia del gel no es ni necesario, ni en algunos casos, (como se tratará de demostrar en esta tesis precedente,

A tal fin, en los siguientes subcapítulos se tratarán las propiedades relevantes en crecimiento de cristales de los diversos tipos de geles separadamente, para la elaboración de un cuadro final que sirva para la elección del gel idóneo.

##### V-1. GELES DE SILICE

La principal dificultad que surge al optimizar el tamaño y perfección de los cristales, se encuentra en la injerencia del gel en la nucleación y en el crecimiento de los cristales. En el caso de los geles-

de sílice, tal injerencia es manifiesta a pH básicos debido a la inestabilidad química del gel en tales condiciones, con lo cual pasa a ser parte activa de la nucleación y en el crecimiento, en forma de iones monodisilicatos, y polisilicatos de alto peso molecular, que puede llevar a la coprecipitación de carbonatos metálicos. (GARCIA-RUIZ y AMOROS 1970). Este hecho limita indiscutiblemente el rango de utilización de los geles de sílice en cuanto al pH se refiere. Incluso a pH bajos se han detectado en algunas sustancias porcentaje de Si suficientemente altos como para ser considerados. Así, K. SANGWAI y A.R. PATEL (1974) han comprobado la existencia de inclusiones poligonales de geles en cristales de Sulfuro de Plomo. A.R. PATEL y H.L. BHAT constatan que los cristales más pequeños de  $SO_4Ba$  y  $SO_4Sr$  crecidos en geles de sílice, son más transparentes y mejor definidos que los de mayor tamaño, lo cual implica un progresivo deterioro de los cristales, durante el crecimiento, como un resultado de la formación de plaquitas multiorientadas debido al incremento de las impurezas. Sin embargo, en algunos casos, dicha contaminación de los cristales no puede ser deducida de la morfología, puesto que como ocurre con los cristales de calcita (H.J. NICKL y A.K. HENISCH) estos conservan sus caras bien formadas incluso con un porcentaje alto de contaminación por el gel. Una información preliminar sobre la existencia o ausencia de contaminación por inclusiones de gel en los cristales crecidos por la T.C.C.G.S., puede ser obtenida por el estudio de las "cusp cavities" ó cavidades en tienda de campaña. Tal como propone BLOOR (1970) estas cavidades fueron descritas por primera vez por HENISCH y colaboradores (DENNIS J. y HANNOKA 1965), y han sido explicados como un efecto de la presión ejercida por el cristal en crecimiento, sobre el gel. Si el cristal está rodeado de tales cavidades ello puede considerarse como que el cristal ocupa el lugar del gel expulsándolo, mientras que si no existen, puede considerarse que dicha presión no se produce, sino que el cristal, al crecer, engloba el gel, contaminándose.

Junto a estos problemas, hemos de mencionar algunas desventajas adicionales de los geles de sílice. Tales como,

- a) La gran cantidad de iones  $\text{Na}^+$ , producto de la disolución de metasilicatos sódicos formados del gel. Esto puede ser observado utilizando gel de sílice purificado y libre de iones (BROUVER et al 1974).
- b) La opacidad del gel en recipientes de gran volumen dificultando con ello la observación del proceso.
- c) Zonas de pH de tiempo de gelificación mínimo.

Las ventajas que llevan a utilizar este gel como medio de crecimiento habitual son las siguientes:

- a) Fácil preparación y manejo.
- b) Suficiente estabilidad a pH ácidos.
- c) Tamaño de poro pequeño ( $\approx 0.1\mu$ ) que disminuye la velocidad de difusión de los reactivos, optimizando la cristalización de sustancias de  $K_s$  incluso menores de  $10^{-7}$ .
- d) Fácil recuperación de los cristales, una vez crecidos.

## V-2. GELES DE POLIACRILAMIDA Y AGAR-AGAR

Los geles de poliacrilamida son hidrogeles orgánicos que han sido utilizados por diversos autores en crecimiento de cristales en geles. Estos geles son de gran rigidez y transparencia y tienen un rango de estabilidad muy amplio, entre pH 0.5 y 13. Esto les hace ser de gran utilidad

en el crecimiento de cristales en geles de pH básicos, donde el gel de sílice es inutilizable. Un procedimiento habitual para la fabricación de geles de poliacrilamida es el siguiente:

Se preparan en primer lugar tres soluciones:

Solución B: (Acrilamida al 30%)

- Acrilamida: 30 gr.
- Bisacrilamida: 0.75 gr.
- H<sub>2</sub>O hasta completar 100 cc.

Solución C:

- Persulfato amónico: 0.14 gr.
- H<sub>2</sub>O hasta completar 100 cc.

Solución D:

- HCl (1N): 48 cc.
- Tris : 36.6 gr.
- Temed : 0.46 cc.

Para obtener 100 cc. de un gel de poliacrilamida al 10% se mezclarán por este orden las siguientes proporciones de soluciones standard:

Solución D: 12.5 ml.  
Solución B: 33.75 ml.  
H<sub>2</sub>O : 3.75 ml.  
Solución C: 50.00 ml.

Para obtener un gel al 15% las proporciones son:

Solución D: 12.5 ml.

Solución B: 50.0 ml.

Solución C: 37.5 ml.

Y por último, para un gel al 7.5%:

Solución D: 12.5 ml.

Solución B: 25.5 ml.

H<sub>2</sub>O : 12.5 ml.

Solución C: 50.0 ml.

Una vez mezcladas todas las soluciones en un tubo de ensayo se coloca sobre ellas una fina capa de agua con objeto de evitar el contacto con el oxígeno ambiental y la desaparición del menisco de contacto.

Para un mayor conocimiento de las propiedades físicas y químicas de estos geles, consúltese BREZINE (1976).

Las principales desventajas de estos geles se encuentran en la preparación, más tediosa, y sobre todo en la dificultad de extracción de los cristales crecidos, debido a la gran insolubilidad del gel. Sus características son muy similares al gel agar-agar pero más resistentes. Este último gel presenta un caracter polisacarido que le reduce el grado de estabilidad de un pH entre 2 y 6. Es de poca transparencia, pero su preparación es muy facil: Añadir 0.5 gr. de agar-agar a un litro de agua, calentar hasta ebullición y posteriormente dejarlo enfriar. Su capacidad de inclusión en los cristales parece ser bastante grande (G.M. VAN ROSMALEN 1976).

## V-3. GELES DE GELATINA Y BENTONITAS

El gel de gelatina ha sido reiteradamente utilizado en experiencias de crecimiento de cristales, y puede decirse que tras el gel de sílice es el más empleado. Su preparación es bien fácil, y en general puede utilizarse el siguiente método: 50 gr. de gelatina comercial pura (Eastman Kodak) se disuelven en un litro de agua destilada a 50°C, agitando continuamente. La concentración de gelatina, varía la acidez y el pH del gel preparado. Aun en caliente es filtrada y una vez colada en el aparato de cristalización, que como un inconveniente no puede ser mayor de 50°C. Su rango de estabilidad de pH es desde pH 1 y hasta pH 13 es decir mayor que el gel de sílice. Suele ser atacado por microorganismos, por lo que se recomienda añadir antes de la gelificación unas gotas de formaldehído para evitar este problema. Normalmente forma complejos insolubles con núcleos pesados, por lo que se debe desestimar en experimentos en los cuales se trabaje con estos iones. Su tamaño de poro es mayor que el del gel de sílice, por lo que la densidad de nucleación aumenta apreciablemente y sobre todo, su carácter orgánico, y su estructura vasta, implican una nucleación heterogénea fuerte, que lleva a la formación de agregados cristalinos en gran número de casos. Su transparencia es bastante grande, pero la recuperación de cristales es difícil.

Los geles de bentonitas, han sido utilizados por CODY y SHANKO (1974), para el crecimiento de yeso con objeto de simular condiciones naturales de nucleación de estos compuestos. Un análisis de las técnicas de tratamiento de geles de arcilla se encuentra en JACKSON (1956). Estos geles, al ser semejantes a algunos tipos de arcillas, se han presentado como más adecuados para la simulación de procesos naturales.

V-4. MEDIO LIBRE : H<sub>2</sub>O COMO COLUMNA DE DIFUSION

Ciertos autores han sustituido el gel por un medio acuoso, interponiendo una columna de agua entre los dos recipientes que contienen soluciones de reactivos. De esta forma, los problemas de injerencia que conlleva la utilización del gel quedan obviados. Sin embargo, el método no ha sido secundado, puesto que es realmente difícil conseguir una superficie inicial bien delimitada en la interfase H<sub>2</sub>O-solución. Además, ligeros movimientos o cambios de temperatura, harían intervenir la convección como fenómeno adicional de transporte.

Puesto que los coeficientes de difusión en H<sub>2</sub>O son bien conocidos en algunos casos el dispositivo que presta a contrastar diferentes modelos de transporte por difusión, aunque a nuestro conocimiento el primer modelo y condición de precipitación fué realizado por LENDVAY 1967. Un estudio más completo ha sido llevado a cabo por KIROV (1968, 1969, 1970, 1973).

El método de KIROV, que él llama de crecimiento de cristales por difusión, ofrece la ventaja de estudiar el efecto de la composición del medio (razón anión/cation) sobre la forma de crecimiento de los cristales. Así el mismo autor (KIROV, 1972) ha estudiado el comportamiento de Ca<sup>++</sup>/CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. Desde el punto de vista de las nuevas hipótesis sobre la carga de superficie de distintas caras cristalinas (LAHAMN 1977), esta técnica ofrece la única posibilidad de contrastación de tales hipótesis. No obstante, como discutiremos más adelante, teniendo en cuenta ciertos factores, este estudio puede realizarse mediante la técnica del gel clásica, evitándose por lo tanto, el peligro de la modificación de las condiciones de transporte, por la aparición de corrientes de convección.

## VI EL PROBLEMA DEL TRANSPORTE EN GELES DE SILICE

## VI-1. ANTECEDENTES

Quizás, uno de los problemas más importantes que hoy tiene la T.C.C.G.S., para ser definitivamente aceptada como una técnica adecuada de crecimiento de cristales, es el control o al menos el conocimiento de las condiciones locales en las cuales el cristal crece. La importancia del problema del transporte de soluto a través del gel, deriva de que es el paso necesario para llegar a establecer ese modelo explicativo de la T.C.C.G.

Puesto que experimentalmente es imposible determinar, con suficiente exactitud el valor de las concentraciones a lo largo de la columna de gel, se ha necesitado acudir a la creación de un modelo teórico, basado en las leyes de la difusión. La bibliografía relativa a este problema es más bien reducida y en cierto modo bastante contradictoria. La aplicación de las leyes de FICK, como hemos citado más arriba, data al menos de 1927 y se debe a GANGOLI, y con ligeras diferencias en su tratamiento se ha venido conservando durante cincuenta años. O. LENDVAY (1964) ha tratado el problema reduciendo significativamente los supuestos, aunque partiendo de las mismas leyes. Este autor, llega a resolver un sistema de ecuaciones de donde resulta que la razón de las distancias  $L_A$  y  $L_B$  desde el precipitado a los recipientes contienen soluciones iniciales de los reactivos A y B, es directamente proporcional a la razón de los coeficientes de difusión A y B

$$\frac{L_A}{L_B} = \frac{D_A}{D_B}$$

Ec. (VI-1)

Experimentalmente se demuestra que tal relación no se cumple necesariamente. Nuevas soluciones a este problema han sido más tarde realizadas independientemente por KIROV (1972), y PUCAR y colaboradores (1974-1976), versando todos ellos sobre la técnica de contradifusión o difusión encontrada, y que corresponde al dispositivo de tubo en U (capítulo IV) a la cual también nosotros nos restringiremos, por ser el caso más general. Las conclusiones de ambos grupos de autores son diferentes. Para KIROV, (1972) el primer precipitado se produce en un punto en el cual las concentraciones de las substancias reactivas son iguales, siendo cada una de ellas igual a la raíz cuadrada de la concentración crítica  $K_{Cr}$  de la substancia que cristaliza y la cual se produce la nucleación homogénea. El valor de  $K_{Cr}$  se determinaría conductimétricamente en un experimento separado. Sin embargo PUCAR et al, han desarrollado un tratamiento del problema basado en lo que llaman la "regla de equivalencia". Ellos proponen dos experimentos A y B, en los cuales las concentraciones iniciales son diferentes, tal como se indica en la fig. (6-1). Si el producto de solubilidad  $K_S$  fuera el que rigiera el fenómeno, es claro que en la:

$$\text{Situación A: } K_S = C_{0A} C_{0B} \operatorname{erfc} \left( \frac{x_A/2\sqrt{D_A t}}{L-x_A} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{L-x_A}{2\sqrt{D_B t}} \right) \quad \text{Ec. (VI-2)}$$

y en la

$$\text{Situación B: } K_S = \frac{C_{0A}}{C_{0B}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x_A/2\sqrt{D_A t}}{L-x_A} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{L-x_A}{2\sqrt{D_B t}} \right) \quad \text{Ec. (VI-3)}$$

Ahora bien, para que ambas igualdades sean ciertas, los productos de  $\operatorname{erfc}$  deben ser constantes e iguales a  $\frac{K_S C_{0A}}{C_{0B}}$ . Según

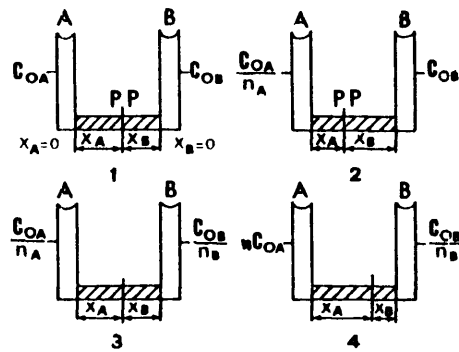


Figura 6.1. Esquema del experimento de precipitación utilizado en el experimento de Pucar et al.  
PP: plano de precipitación.

estos autores el tiempo mínimo para que se alcance este valor es igual en ambos casos, luego  $t = t''$  y por tanto  $x_A = x''_A$ . Experimentalmente comprueban que esta última igualdad no es cierta, y por ello los autores concluyen que el producto de solubilidad no es relevante en esta técnica y proponen, basado en el modelo de interacción antígeno-anticuerpo, la llamada "ley de equivalencia", por la cual si las concentraciones son expresadas en equivalentes,  $c_A = c_B$  e igual a una concentración crítica. Para determinar esta concentración crítica PUCAR et al. proponen un sencillo tratamiento algebraico, y para ellos, la cristalización ocurre siempre en las condiciones (en cualquier momento y en cualquier parte del tubo) arriba citadas.

Además del estudio de las condiciones de formación de este primer precipitado, KIROV ha estudiado el movimiento y la estabilización de la zona de cristalización. Este autor cree que la solución exacta al "problema de la difusión" desde un punto de vista teórico es imposible, puesto que la misma solución es una nueva condición de borde. Además, cada sustancia reactiva difunde en un medio que deja de ser semi-infinito, cambiando continuamente las condiciones iniciales y de borde del problema. No obstante este autor ha desarrollado una solución cualitativa que ha empleado posteriormente (KIROV 1972) en el estudio de la influencia de la razón de concentraciones de los reactivos, en la morfología de los cristales de calcita, aunque la sobresaturación a la cual ocurre la cristalización no puede calcularse por este método.

No existen aún suficientes resultados experimentales que permitan contrastar y valorar definitivamente el método de PUCAR et al. y el método de KIROV. Los efectos que podría implicar la verificación del modelo de PUCAR et al. serían de marcado interés. Por ejemplo, invalidaría los resultados obtenidos por ciertos autores (Vgr. McCauley y Roy 1974) en los

cuales se ha intentado diseñar los campos de estabilidad de los diferentes polimorfos de una substancia, en función de la razón de las concentraciones de los reactivos. El tratamiento de PUCAR y colaboradores tiene en su contra el problema de que si la precipitación se produce siempre a una concentración crítica de terminada, es inexplicable la formación de politipos, de polimorfos, de distintos hidratos é incluso de diferentes morfologías que muchas veces se encuentran en un mismo tubo de precipitación. Por otra parte, si  $t$  y  $t'$  son los tiempos en los cuales el primer precipitado es observado, no está claro que  $t$  sea igual a  $t'$  cuando las concentraciones iniciales de ambas experiencias son diferentes, - como es el caso propuesto por ellos. Parece ser por tanto, que el método de KLIROV es más adecuado (aunque sólo sea porque considera la posibilidad de variación de las condiciones locales de precipitación) y aunque contrastado en medio libre (columna de gel sustituida por agua destilada) no hay razones de peso para sospechar que el transporte a través del gel sea sensiblemente diferente.

Ultimamente, (GARCIA-RUIZ y AMOROS 1978) habíamos abordado el tema del crecimiento de cristales en geles, desde el punto de vista metodológico de la teoría general de Sistemas (BUNGE, M. 1972) y KLIR G.J. 1969). Sobre esta base, esta técnica experimental puede ser descrita por un sistema de caja negra (black-box) como el de la Fig. 6-2. En este tipo de sistemas, ciertas variables de entrada (las condiciones iniciales) y de salida (los resultados) son conocidos, mientras que el proceso que tiene lugar dentro del sistema (en este caso la T.C.C.G.), mediante el cual se ligan ambas variables, se desconoce completamente. En este caso, las variables de entrada conocidas son:

- a) concentración inicial de las soluciones madres reactivas.
- b) el pH del gel antes de la solución.
- c) el camino de difusión a lo largo de la dirección  $x$ .

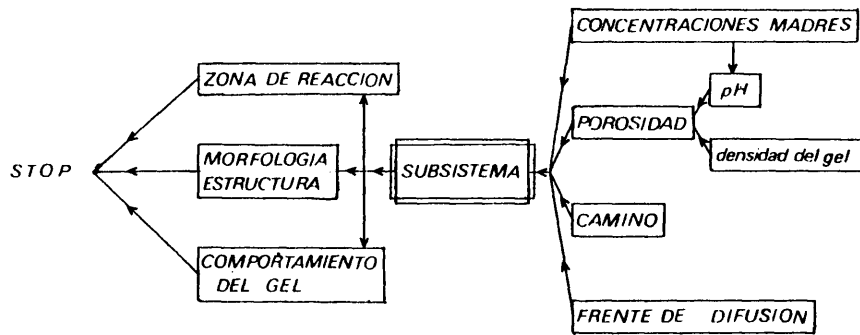


Figura 6.2. Interpretación de la técnica de crecimiento de cristales en geles, como un problema de caja negra.

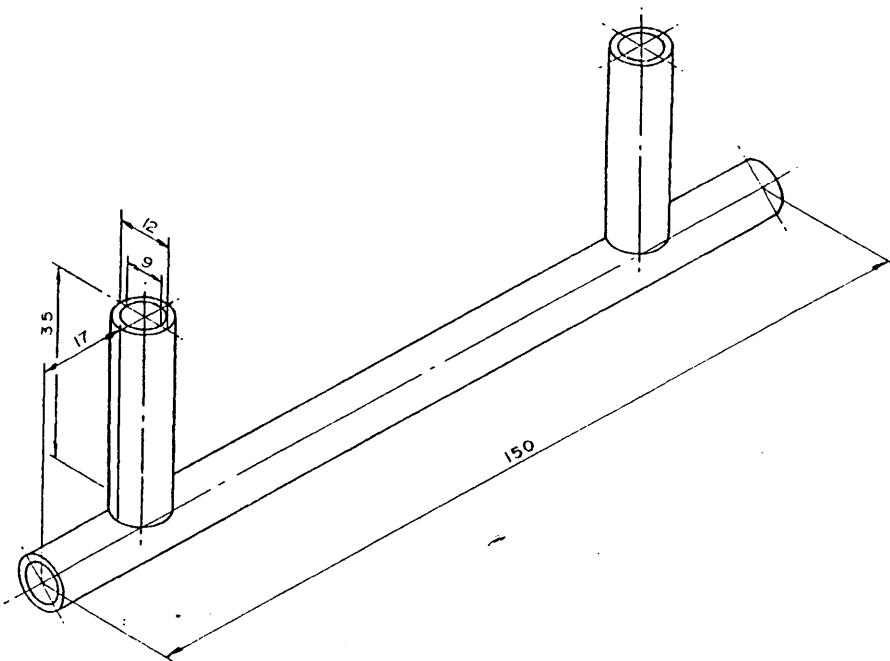


Figura 6.3. Dimensiones típicas del tubo en U empleado.

- d) los coeficientes de difusión de los reactivos.
- e) la densidad del gel.

La información de salida se reduce a:

- a') situación de la zona de reacción.
- b') morfología y estructura de los cristales o agregados cristalinos.
- c') comportamiento físico y químico del gel.

Entradas y salidas están relacionadas mediante un subsistema desconocido que rige la absorción del gel, la difusión a través del mismo, el gradiente de concentraciones y la variación del pH. Los autores mostraron empíricamente, que existe una relación estrecha entre la calidad de los cristales obtenidos y el producto de solubilidad de la sustancia que precipita, aunque la comprensión fenomenológica quedaba aún en el aire.

El problema en fin, no está definitivamente resuelto, esencialmente a la hora de explicar el mecanismo por el cual tiene lugar la formación de polimorfos, el cambio de morfología o la formación de texturas esferulíticas. Nuestro trabajo en este capítulo, estará orientado hacia la resolución de estos problemas, introduciendo el estudio de la velocidad de sobresaturación en la zona de precipitaciones, y su influencia en las características del precipitado.

## VI-2. TRATAMIENTO

Para nuestro estudio vamos a considerar, como ya hemos indicado, el caso más genérico de la técnica de crecimiento de cristales en geles: la llamada variante de doble difusión, de difusión encontrada o -

simplemente de tubo en U. La figura (6-3) representa un esquema del dispositivo experimental, en el cual se han detallado los parámetros pertinentes para la discusión. En resumen tenemos una columna de gel  $G G'$  de longitud  $L$  y sección  $\pi r^2$  en cuyos extremos se apoyan dos soluciones A y B de los reactivos cuyas alturas alcanzan en ambos casos una cota  $h$ , permaneciendo constante la sección del cilindro.

Para medir la velocidad de transferencia de material desde un recipiente cualquiera a otro, o entre dos partes de un mismo recipiente, se utiliza el concepto de Flujo,  $F$ , cuyas dimensiones son  $M L^{-2} T^{-1}$ . De los diferentes mecanismos que pueden generar este transporte, la difusión es el único que actúa en nuestro caso; la advención es anulada, debido a que la diferencia de presión hidrostática entre las soluciones A y B, es nula; la convección es impedida por el tamaño de poro del gel. Por lo tanto todo el tratamiento explicativo del transporte de soluto a través del gel, debe estar basado como demostraremos experimentalmente más abajo, en la difusión, cuyas leyes generales pasamos seguidamente a exponer.

#### VI-2.1. CONCEPTO DE DIFUSION

La difusión es uno de los mecanismos del transporte de materia, producido a favor de un gradiente de concentración, como un resultado de movimientos moleculares aleatorios. Para entender como un movimiento aleatorio puede llegar a producir un transporte direccional, basta considerar un ejemplo sencillo: sea un vaso cilíndrico como el de la figura (6-4) donde se ha conseguido establecer un gradiente de concentración del soluto X entre la parte superior e inferior del cilindro. Imaginemos un plano A B, paralelo a

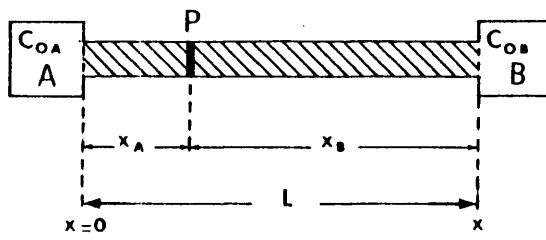


Figura 6.5. Esquema de apoyo para el modelo matemático de crecimiento de cristales en geles.

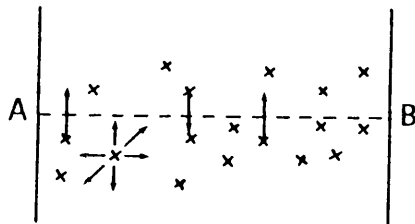


Figura 6.4. Concepto de difusión. Véase texto.

la base del cilindro, inmediatamente por debajo del cual se tiene una concentración de 12 moléculas de x por unidad de volumen, mientras que justo por encima la concentración es de 6 unidades por unidad de volumen. Puesto que las moléculas de x se mueven en todas las direcciones, podemos representar este movimiento restringido a los seis sentidos de dirección del espacio cartesiano, de tal forma que todas las moléculas tienen la misma posibilidad de viajar en cualquiera de esos seis sentidos. De ello se sigue que dos de las moléculas (1 de cada 6) por debajo de A B tenderán a cruzar el plano A B, hacia su parte superior - mientras que el mismo porcentaje, una partícula, bajará hacia la parte inferior de A B. Así, debido al hecho de que hay más moléculas de x por unidad de volumen en la parte inferior del cilindro que en su parte superior, existe una transferencia neta de moléculas X de abajo hacia arriba, como un simple resultado de movimientos moleculares aleatorios.

La teoría matemática de la difusión en sustancia isotrópicas, está basada en la hipótesis (empíricamente comprobada por FICK) de que la velocidad de transferencia de materia a través de una sección de unidad de área es proporcional al gradiente de concentración medio en la dirección normal a la sección, es decir:

$$F = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{Ec. (VI-4)}$$

donde F es la velocidad de transferencia por sección de área unidad (Flujo), C es la concentración de la sustancia medida en la normal a la sección, y D es un coeficiente de proporcionalidad llamado coeficiente de difusión, y que tiene como dimensiones  $L^2 T^{-1}$ . El signo negativo es direccional. La ecuación (VI-4) es conocida como la primera ley de FICK de la difusión.

La ley de la conservación de la materia obliga a que cualquier cambio que se produzca en el flujo en la capa infinitesimal entre  $x$ , y  $x + \Delta x$  debe ser compensada por un cambio simultáneo entre la concentración dentro de esta misma capa, es decir:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta F}{\Delta x} \quad \text{Ec. (VI-5)}$$

Puesto que tanto C como F son ambas funciones de t y x tomemos derivadas parciales en Ec. (VI-5):

$$\left[ \frac{\partial C}{\partial t} \right]_x = - \left[ \frac{\partial F}{\partial x} \right]_t \quad \text{Ec. (VI-6)}$$

Si se considera el sistema en estado estacionario  $\left[ \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \right]$  el Flujo F es constante es igual a:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} = K \quad \text{Ec. (VI-7)}$$

Sustituyendo este valor de F en la ecuación (VI-6), queda:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. (VI-8)}$$

Conocido como la segunda ley de FICK de la difusión, también expresada a veces en la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Ec. (VI-9)}$$

o en su forma general como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad \text{Ec. (VI-10)}$$

En el tratamiento que sigue adaptaremos una serie de supuestos que conviene señalar, y que son los siguientes:

1°- El coeficiente de difusión  $D$  será independiente de la concentración de las sustancias. Cuando  $D$  depende de la concentración en función de las coordenadas espaciales es fácil subsanar el problema, adoptando la 2ª ley de FICK la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{Ec. (VI-11)}$$

no obstante en nuestro caso necesitamos adoptar esa simplificación, porque la función de variación no es conocida.

2°- El medio de difusión será isótropo, es decir,  $D$  se considera independiente de la dirección.

3°- El coeficiente de difusión será independiente del tiempo.

En el caso de la T.C.C.G. consideramos, para simplificar, cada una de las soluciones reactivos por separado, sobre la base del esquema expuesto en la figura (6-5). Si introducimos un cuarto supuesto, también razonable, por el cual estableceremos que la concentración en la solución A inicial permanece constante a lo largo del tiempo, es decir, la condición de borde:

$$\text{para } x = 0, \quad C = C_0 \quad t > 0$$

y con la condición inicial:

$$\text{para } t = 0, \quad c = 0 \quad x = x > 0$$

podemos adoptar la solución de la ecuación (VI-8) para un medio semi-infinito, tal que (CRANK 1979):

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{Ec. (VI-12)}$$

donde  $\operatorname{erfc}$  es

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$$

es decir, el complemento de la función de error de GAUSS, cuyas propiedades conviene citar:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(-z) &= -\operatorname{erf}(z); \quad \operatorname{erf}(0) = 0; \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1 \text{ siendo} \\ \operatorname{erfc} z &= 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-y^2} dy \end{aligned} \quad \text{Ec. (VI-13)}$$

la ec. (VI-12) muestra que la solución del problema de la difusión en un medio semi-infinito con las condiciones limitantes e iniciales propuestas implica un parámetro dimensional utilizado frecuentemente, a saber:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

del cual se sigue que:

- 1°- La distancia de penetración de cualquier concentración dada, es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.
- 2°- El tiempo requerido por cualquier punto para alcanzar una concentración dada,

es proporcional al cuadrado de su distancia, a partir de la interfase y varía inversamente con el coeficiente de difusión.

3°- La cantidad de substancia que difunde a través de una unidad de área, varía con la raíz cuadrada del tiempo.

#### VI-2.2. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA FORMA DE TRANSPORTE EN GELES.

Con el objeto de obtener el máximo de información empírica posible, hemos utilizado una técnica de nefelometría para medir la posición en función del tiempo, del frente de avance del soluto a través del gel de sílice.

Se prepararon a este fin soluciones acuosas de  $\text{CoCl}_2$  1N, 0,5 N y 0.1 N las cuales se dejaron difundir en geles de sílices preparados por adición de 20 cc de  $\text{ClH}$  1N ó  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1N a 20 cc. de una solución de silicatos sódico de densidad  $1.056 \text{ gr/cm}^3$ . En el primer caso el pH final del gel fué de 10.4 y en el caso de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de 4.7. Los tubos de ensayo de un diámetro de 4 mm. donde se realizaron las experiencias, fueron sumergidos con anterioridad en aceite de contacto para evitar la producción de zonas de tensión entre el gel y el vidrio. El aparato utilizado (Fig.- 6-6) fué uno de tipo comercial ( CHROMOSCAN ), de los que se usan en electroforesis. En él, el tubo T es desplazado con movimiento uniforme a través de un foco puntual de luz de intensidad conocida  $I_0$ . Una célula fotoeléctrica Cp recoge la intensidad transmitida  $I$ . La diferencia entre  $I$  e  $I_0$ , es función de la intensidad de color y por tanto de la concentración de  $\text{CoCl}_2$ , y una vez amplificada se registra mediante un integrador  $I_t$ . Escogiendo una línea base adecuada para el gel de sílice, sin  $\text{CoCl}_2$ , es decir  $C_{\text{CoCl}_2}=0$  y con los patrones de concentración de  $\text{CoCl}_2$  1N, 0.5 N y 0.1N. podemos obtener las curvas empíricas, concentración en función de la distancia X

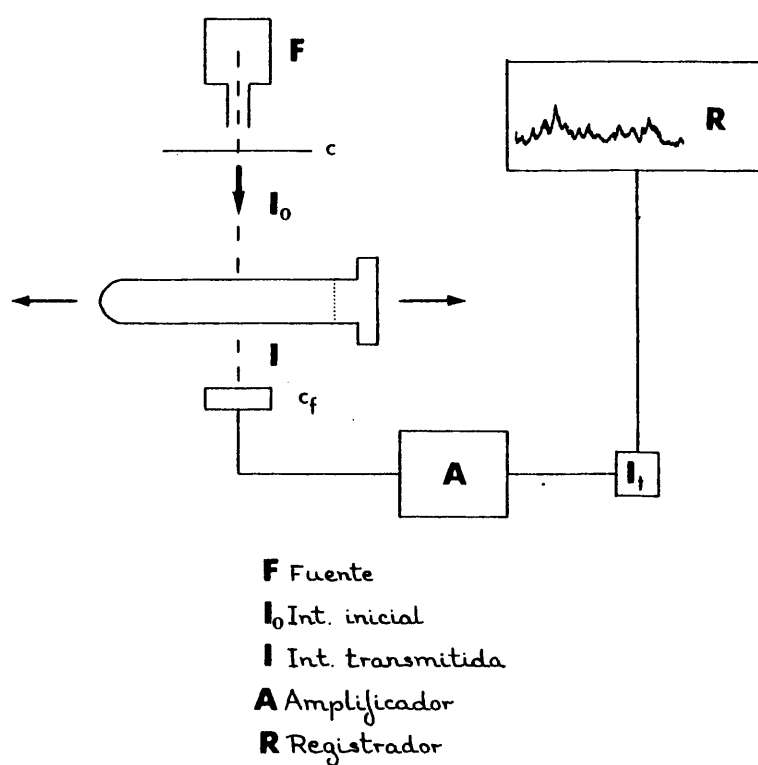


Figura 6.6. Esquema del aparato utilizado para determinar el gradiente de concentración de una solución que difunde a través de un gel.

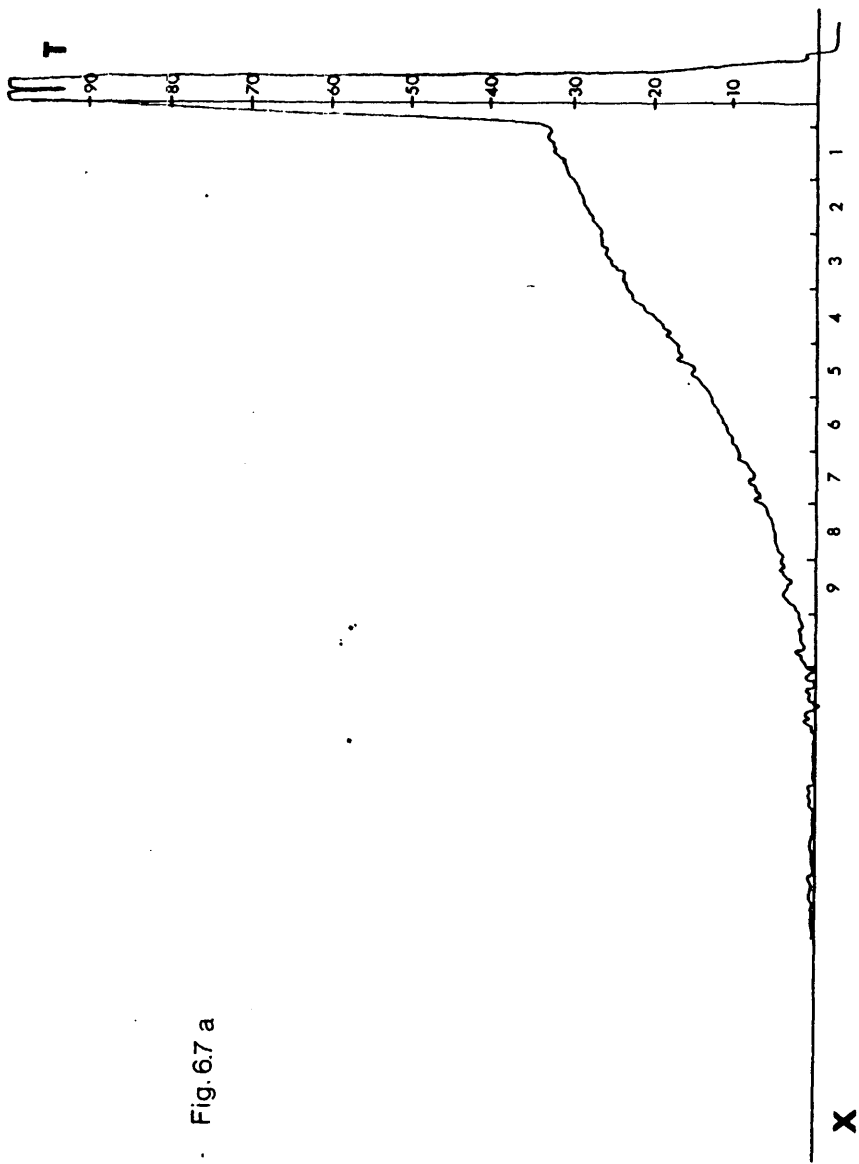


Fig. 6.7 a

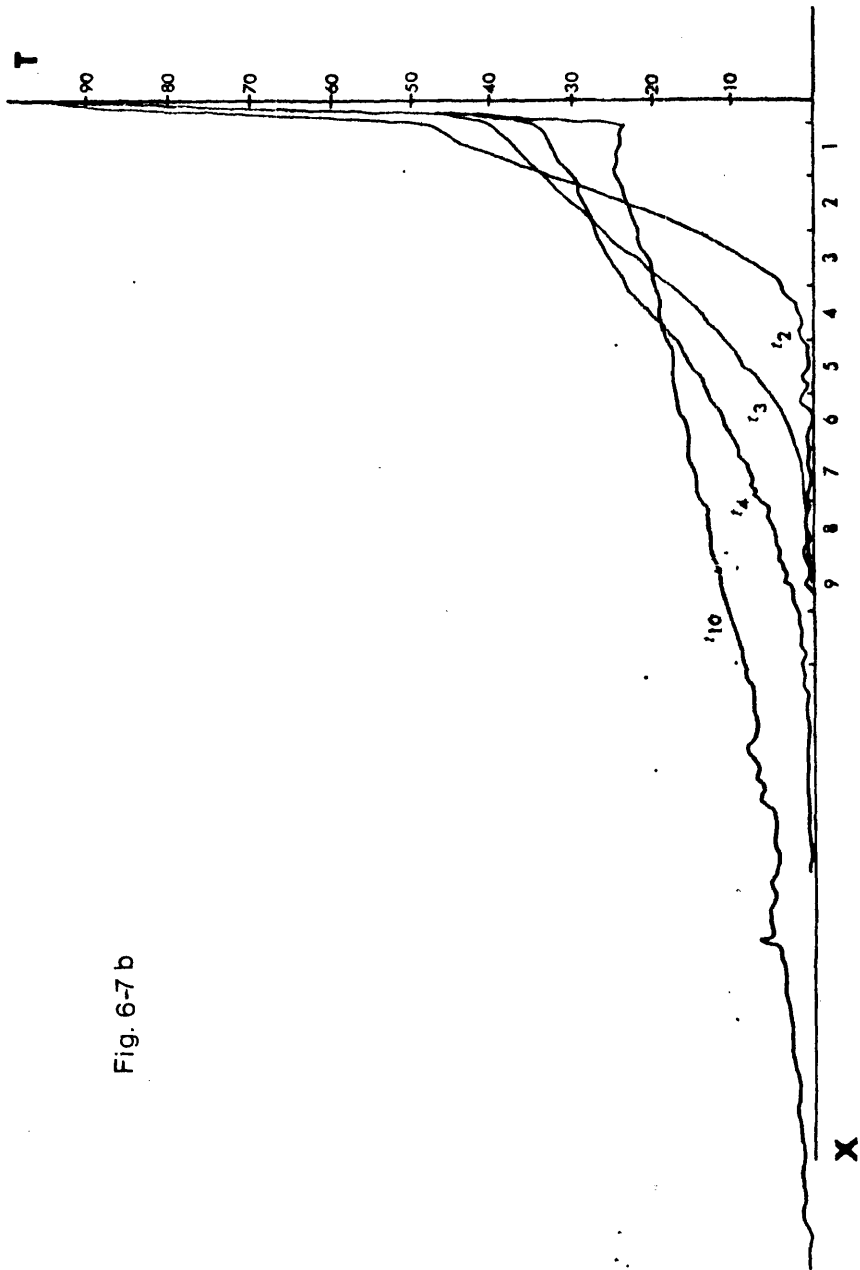


Fig. 6-7 b

CUADRO VI-1

t=48 h.		t=72 h.		t=96 h.		t=240 h.	
<u>T%</u>	<u>3x</u>	<u>T%</u>	<u>3x</u>	<u>T%</u>	<u>3x</u>	<u>T%</u>	<u>3x</u>
100	0	100	0	100	0	100	0
56	0.3	79	0.1	70	0.2	64	0.2
47	0.5	52	0.2	43	0.3	50	0.3
38	1	39	0.3	33	0.5	30	0.4
20	2	38	0.5	32	1	27	0.5
5.5	3	36	1	28	2	27	1.0
2	4	29	2	25	3	28	1.5
0	5	20	3	18	4	25	2
0	6	12	4	14	5	22	3
0	7	5	5	10	6	20	4
		3	6	7	7	19.3	5
		0	7	5	8	17	6
		0	8	2	9	15.7	7
				1	10	14.2	8
				0	11	12.8	9
						10.7	10
						9.0	11
						7.1	12
						6.5	13
						5.7	14
						4.2	15
						3.4	16
						2.0	17
						1.5	18

a la interfase gel-solución y concentración en función del tiempo, tal como las de la Figura (6-7a). En la Fig. (6-7b) se ha representado la variación de la concentración en función de  $x$  para cuatro valores de  $t$  en días distintos, obtenidos por este método experimental. Esta curva corresponde a una experiencia realizada en gel de metasilicato sódico y ácido acético, de pH final 4.7. En ordenadas se ha representado la transmisión  $T$  en porcentaje. En el cuadro (6-1) se exponen los valores del  $T\%$  en función de  $3x$  para los cuatro valores de  $T$  considerados. Se toma  $3x$  únicamente por comodidad en la lectura del diagrama, puesto que ese es el valor de la cuña de ampliación del registro. Esta curva puede asociarse a la descrita por una ecuación del tipo

$$C = A e^{x/y}$$

En la Figura (6-8) se han representado estas mismas curvas en escala semilogarítmica. Los valores para  $x$  (distancia a la interfase gel-solución) e  $y$  ( $\log. I\%$ ) para  $t=1$  días están detallados en el cuadro (6-2). En este caso, la curva se ajusta a una ecuación de la forma:

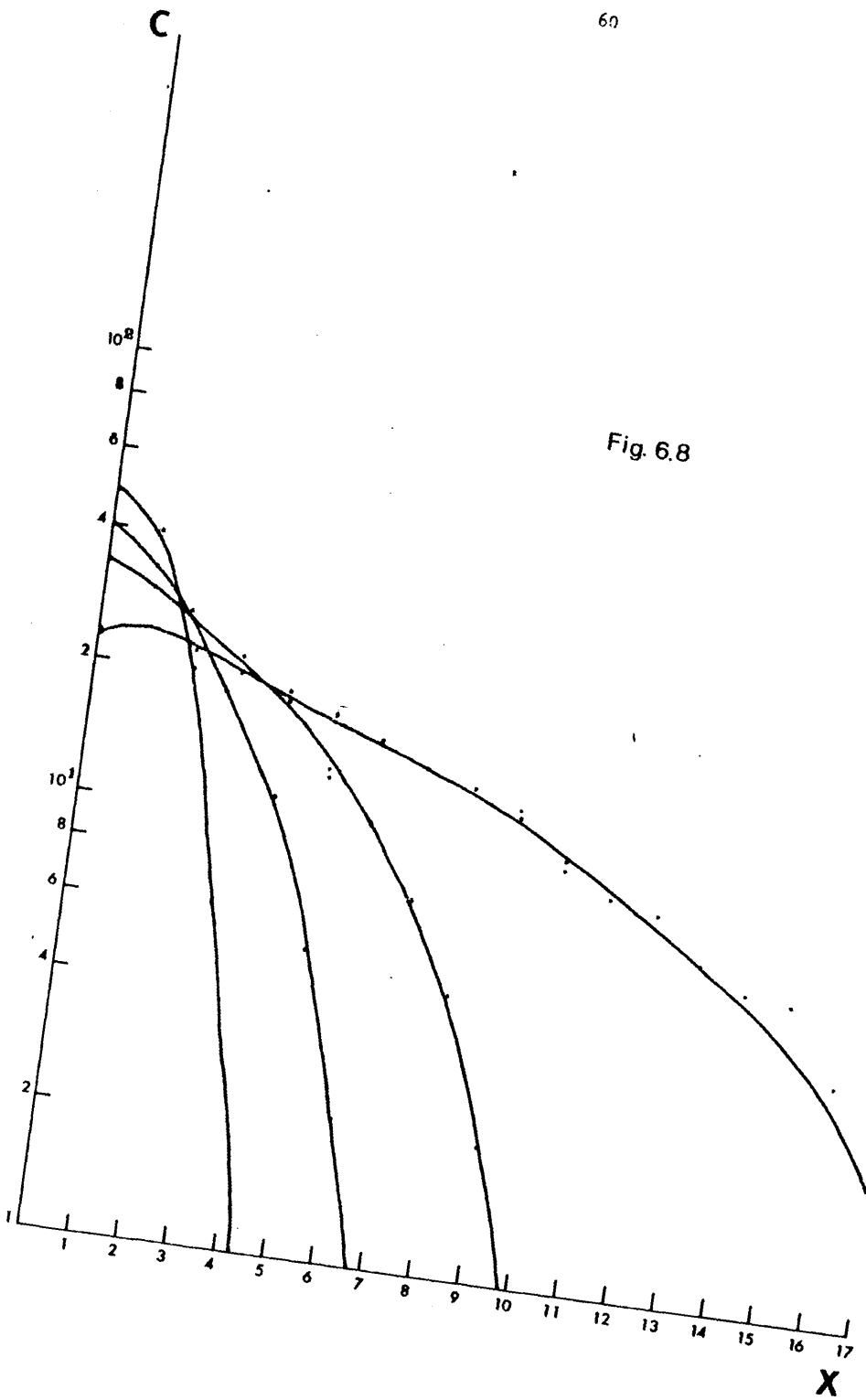
$$\log. C = -0.22 x^2 - 0.10 x + 1.59 \quad \text{Ec. (VI-14)}$$

con un coeficiente de correlación  $R = 0.9727$  y un error típico  $S = 0.126$ ; en cualquiera de los otros  $t$  se aproxima la ecuación parabólica general:

$$y = Cx^2 + Bx + A \quad \text{Ec. (VI-15)}$$

De la continuidad de estas curvas y de las ecuaciones que pueden describirlas parece correcto admitir que no existe en el gel otro mecanismo de transporte que no sea la difusión a favor de un gradiente de concentraciones.

Fig. 6.8



## VI-2.3. EFECTO DEL pH DEL GEL SOBRE EL TRANSPORTE

Para determinar si el pH del gel ejercía algún papel sobre la forma o el flujo de transporte a través de él, se diseñaron algunos experimentos ad hoc.

En primer lugar se prepararon por el procedimiento anteriormente expuesto tres geles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  distintos, con pH de 5.3, pH de 6.65 y pH de 8, los cuales se colocaron en sendos tubos de ensayo cubriéndose cada uno de ellos, una vez gelificados, con  $20 \text{ cm}^3$  de una solución 1N de  $\text{CoCl}_2$ . Se procedió después a la observación periódica de ellos (cada 24 horas) mediante el nefelómetro citado. En la Figura 6-9 se muestran las gráficas de transporte - recogidas de los distintos tubos en diferentes valores de t. Como puede apreciarse, para idénticos valores de t, los gradientes de concentración son semejantes para los distintos pHs del gel. Para comprobar esta apreciación procedimos a realizar la misma experiencia de difusión de soluciones 1N de  $\text{CoCl}_2$  sobre un tubo de ensayo que contenía los tres tipos de geles dispuestos uno a continuación del otro en columnas de igual longitud. El resultado de esta experiencia se muestra en la Figura 6-10 en la que no se observa ningún cambio en la pauta de concentración que pueda asociarse al cambio de un gel a otro. No obstante en geles de pH= 8 se observa una ligera discontinuidad que no puede atribuirse a cambios de concentración debido al transporte. Por tanto realizamos los mismos ensayos con geles de pH más altos. En concreto, elegimos geles de  $\text{SiH}$  de pH = 10.2. En la Fig. 6-10b se muestran la transmisión (en %) a lo largo de la columna del gel. Como se aprecia claramente en dicha Figura, existe un frente claro donde se produce una fuerte discontinuidad. Esta gran absorción sólo puede explicarse como debida a la reacción química entre el gel de sílice y el  $\text{CoCl}_2$  con la consiguiente formación de polisilicatos. Por ello no se suele utilizar geles de sílice de eleva-

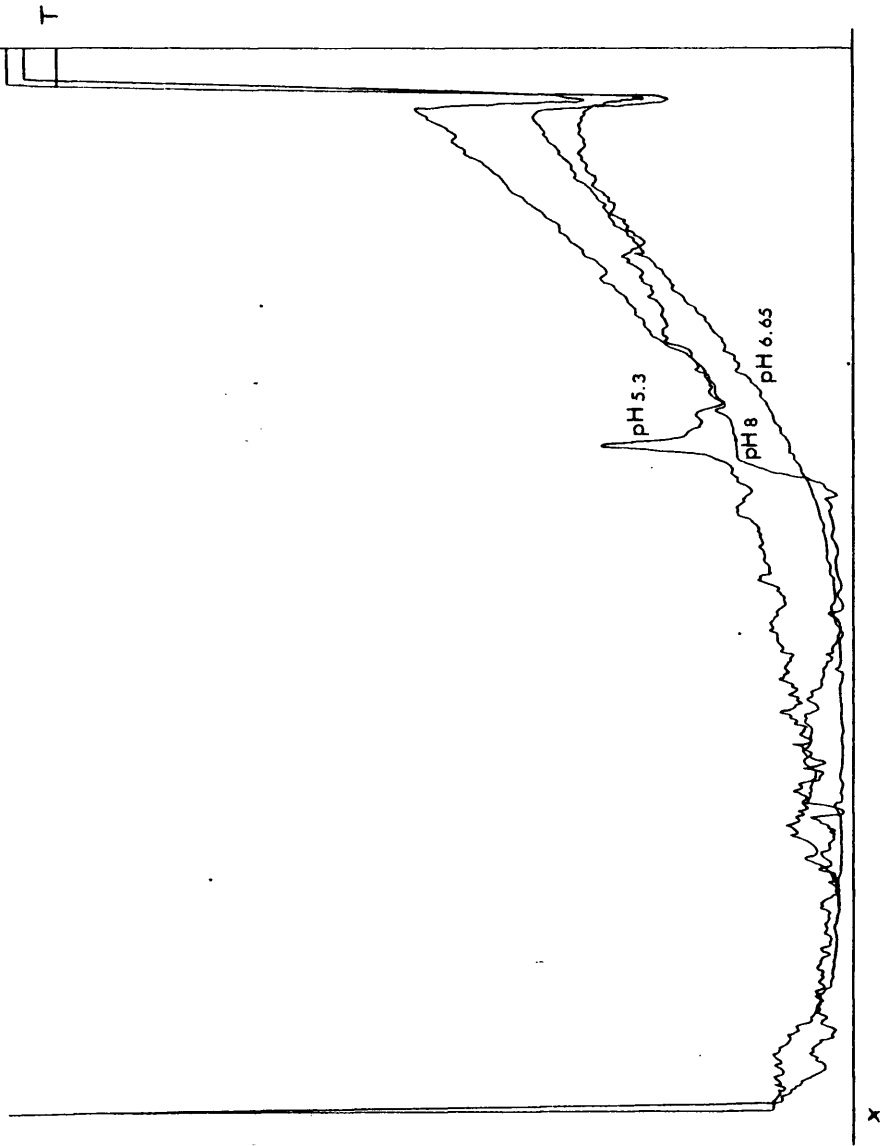


Fig. 6-9.

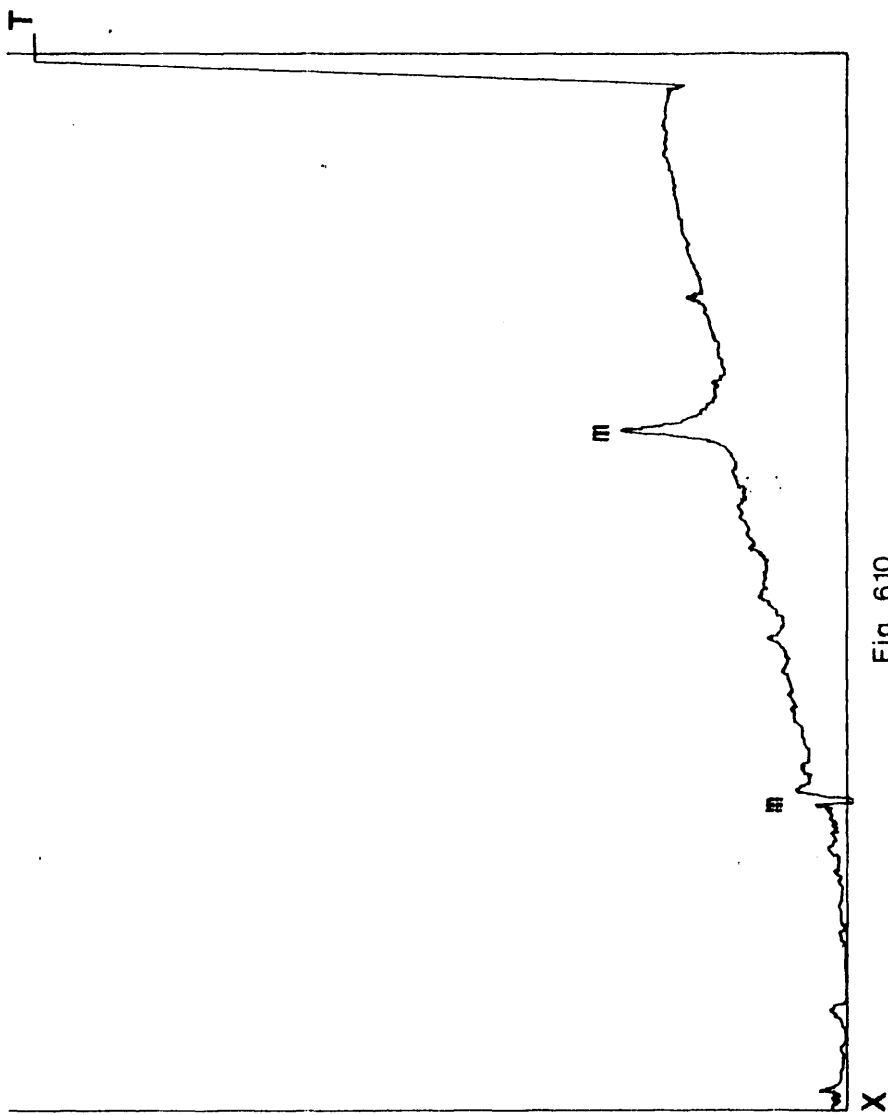


Fig. 6.10

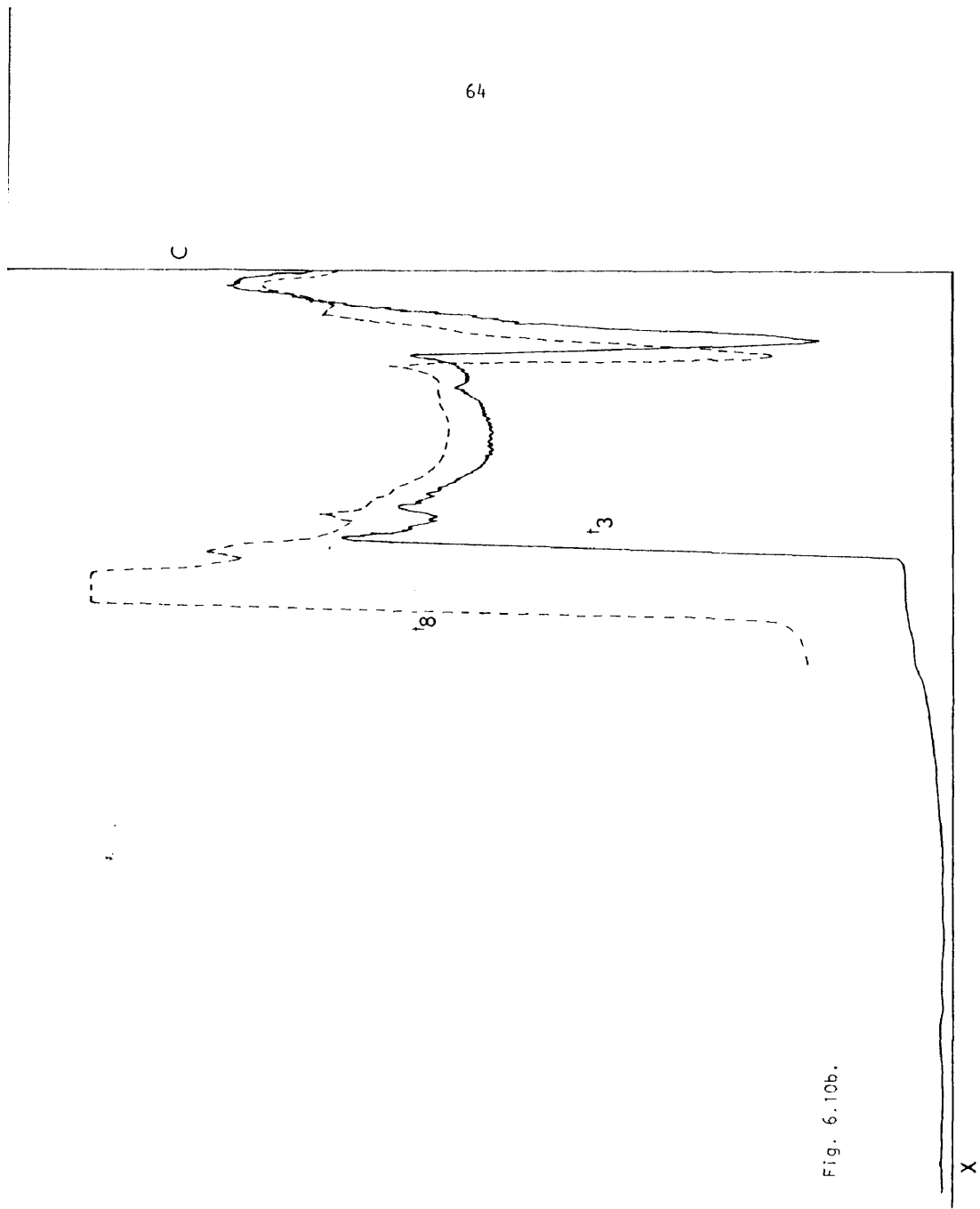


Fig. 6.10b.

do pH en experiencias de crecimiento de monocristales, puesto que hemos entrado en la zona de inestabilidad química del gel de sílice, quedando impurificado el medio de crecimiento.

En resumen, podemos concluir que el transporte de soluto a través del gel puede explicarse completamente por medio del mecanismo de difusión, sin necesidad de acudir a la convección. A valores altos ( $>8$ ) de pH del gel, se ha observado actividad química en el gel de sílice, que aunque se supone que no influye en la adopción de nuevas formas de transporte, dificulta el estudio incluso cualitativo del gradiente de concentraciones a lo largo de la columna de difusión.

En el siguiente subcapítulo se procede a la discusión de un modelo de comportamiento para la TCCG, basado en que el transporte de reactivos se produce de acuerdo con las leyes de FICK de la difusión, y en el caso del gel de sílice para valores de pH entre 2 y 8.

### VI-3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### VI-3.1. CONDICIONES DE FORMACION DEL PRIMER PRECIPITADO. LUGAR DE FORMACION. PRIMERA APROXIMACION TEORICA.

Retengamos los símbolos que se especifican en el diagrama de la Figura 6-5. Una vez comenzado el experimento los dos reactivos difundieron desde sus recipientes iniciales hacia el gel, siguiendo cada uno la pauta establecida por la ecuación VI-12. Así, para el componente A, la concentración  $C_A$  en el tiempo  $t$  y a una distancia  $x$  de la interfase, vendrá dada por:

$$C_A(x,t) = C_{oA} \operatorname{erfc} \frac{x_A}{2(D_A t)^{1/2}} \quad \text{Ec. (VI-16)}$$

Y para el componente B

$$C_B(x,t) = C_{oB} \operatorname{erfc} \frac{x_B}{2(D_B t)^{1/2}} \quad \text{Ec. (VI-17)}$$

la Ec. VI-17 puede reescribirse de la forma

$$C_B(x,t) = C_{oB} \operatorname{erfc} \frac{L-x_A}{2(D_B t)^{1/2}} \quad \text{Ec. (VI-18)}$$

La concentración del producto AB resultante a lo largo del tubo en cualquier tiempo vendrá dado por:

$$C_{AB}(x,t) = C_A(x,t) \cdot C_B(x,t) \quad \text{Ec. (VI-19)}$$

y aplicando las Ecuaciones (VI-16) y (VI-18):

$$C_{AB} = C_{oA} \cdot C_{oB} \operatorname{erfc} \left( \frac{x_A}{2\sqrt{D_A t}} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{L-x_A}{2\sqrt{D_B t}} \right) \quad \text{Ec. (VI-20)}$$

La precipitación P ocurrirá en el lugar y en el momento en que  $C_{AB}$  alcance el valor  $K_{sAB}$ , esto es, un valor crítico, no necesariamente igual al valor del producto de solubilidad  $K_s$ , pero que a ciertos efectos puede tomarse como tal.

Es evidente que P ocurrirá, en algún tiempo t en el mismo lugar x en que la función correspondiente a la Ec. VI-20 presente un máximo. En forma explícita dicha ecuación se escribe:

$$C_{AB} = C_{OA} \cdot C_{OB} \cdot \frac{4}{\pi} \int_{\frac{x}{2\sqrt{D_A t}}}^{\infty} e^{-u^2} du \int_{\frac{L-x}{2\sqrt{D_B t}}}^{\infty} e^{-u^2} du \quad \text{Ec. (VI-21)}$$

o bien

$$C_{AB} = C_{OA} \cdot C_{OB} \cdot \frac{4}{\pi} f(x, t) \quad \text{Ec. (VI-22)}$$

Evidentemente el máximo de  $C_{AB}$  respecto a  $x$ , para cualquier tiempo, no depende de  $C_{OA}$  y  $C_{OB}$ , y puede concluirse que el lugar donde se produce el primer precipitado es independiente de las concentraciones iniciales de la soluciones reactivos.

### VI-3.2. RAZON DE CONCENTRACIONES ANION/CATION

Si reescribimos la Ec. VI-12 de la forma

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \text{ ó } \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \operatorname{inverfc} C/C_0 \quad \text{Ec. (VI-23)}$$

y despejando  $x$

$$x = 2\sqrt{Dt} \operatorname{inverfc} C/C_0 \quad \text{Ec. (VI-24)}$$

siendo  $\operatorname{inverfc} C/C_0$  la función inversa de  $\operatorname{erfc}$ . Para distancias  $x_A$  y  $x_B$  al punto donde las concentraciones respectivas sean  $C_A$  y  $C_B$  se puede establecer la siguiente proporción:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{x_A}{L-x_A} = \frac{\sqrt{D_A} \operatorname{inverfc} \frac{C_A}{C_{OA}}}{\sqrt{D_B} \operatorname{inverfc} \frac{C_B}{C_{OB}}} \quad \text{Ec. (VI-25)}$$

Como es natural la misma proporción debe existir en el punto donde se produce la precipitación. Es decir, que la posición del primer precipitado es función de la razón de los coeficientes de difusión de los reactivos.

En el cuadro VI-3, se da a modo de ilustración la resolución numérica de 9 experimentos imaginarios, donde se pueden comprobar las generalizaciones anteriores.

Observese que las concentraciones  $C_A$  y  $C_B$  a las cuales se produce la precipitación, son dependientes de las concentraciones iniciales de los experimentos, e incluso cuando  $D_A = D_B$ ,  $C_A$  y  $C_B$  son iguales si, y solo si,  $C_{OA} = C_{OB}$ . Tal como puede deducirse de la evolución numérica de la ecuación VI-20 antes citada.

### VI.3.3. CONTRASTACION TEORIA-EXPERIMENTO

Apliquemos ahora este modelo al caso concreto del oxalato cálcico y utilicemos las mismas condiciones experimentales que las usadas por LOPEZ-VALERO y GARCIA-RUIZ (1980), con el objeto de poder confrontar los datos experimentales con los resultados de nuestra solución numérica. Por es te motivo se escoge un tubo en el que la longitud de la columna de difusión  $L$  sea de 12 cm.; la reacción química que tendrá lugar en el interior del gel será la de doble descomposición:

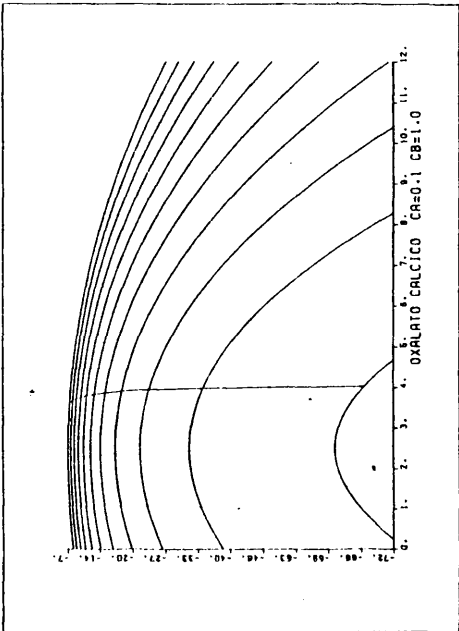
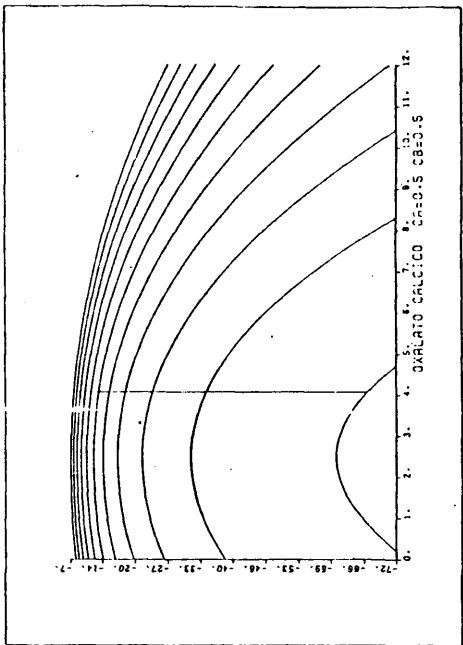
CUADRO VI-3

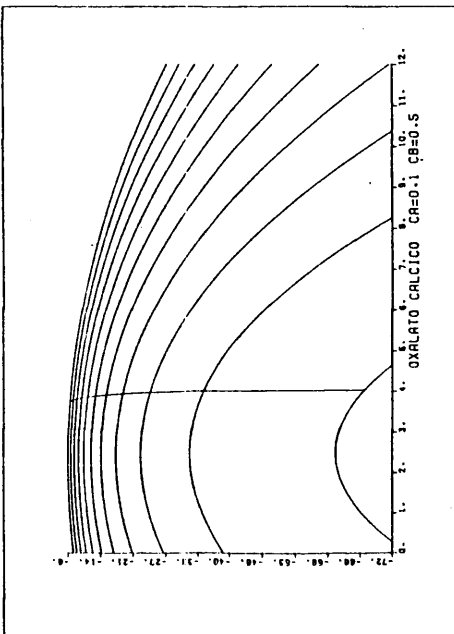
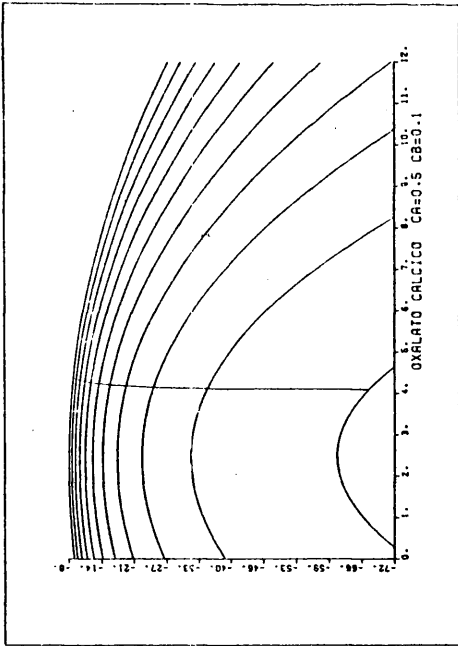
	$C_{O_A}$	$C_{O_B}$	$D_A$	$D_B$	$X_A$	T	$C_A$	$C_B$
A	1	1	$10^{-5}$	$10^{-5}$	75	5381.2	$3.16 \cdot 10^{-3}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$
B	1	0.1	$10^{-5}$	$10^{-5}$	75	7065.2	$1 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$
C	10	0.1	$10^{-5}$	$10^{-5}$	75	5381.2	$3.16 \cdot 10^{-2}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$
D	1	1	$10^{-5}$	$10^{-7}$	150	9610.0	$10^{-5}$	1
E	1	1	$10^{-5}$	$10^{-6}$	141	9338.4	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.39
F	1	1	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	147	9574.0	$1.44 \cdot 10^{-5}$	0.69
G*	1	1	$10^{-5}$	$10^{-7}$	300	38439.2	$10^{-5}$	1
H	1	1	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	102	7136.8	$4.91 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-2}$
I	10	1	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	102	5746.8	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$9.73 \cdot 10^{-3}$

69

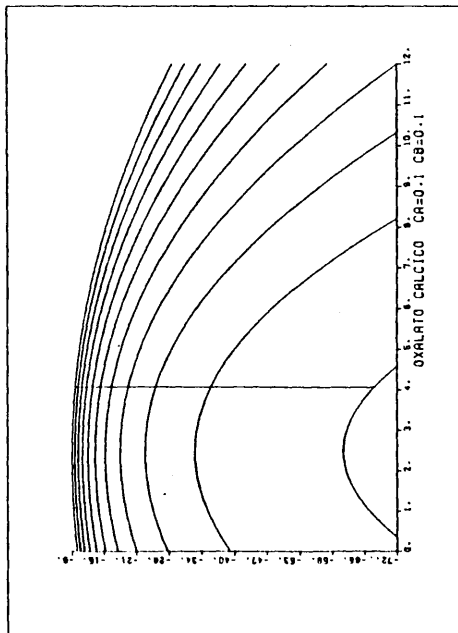
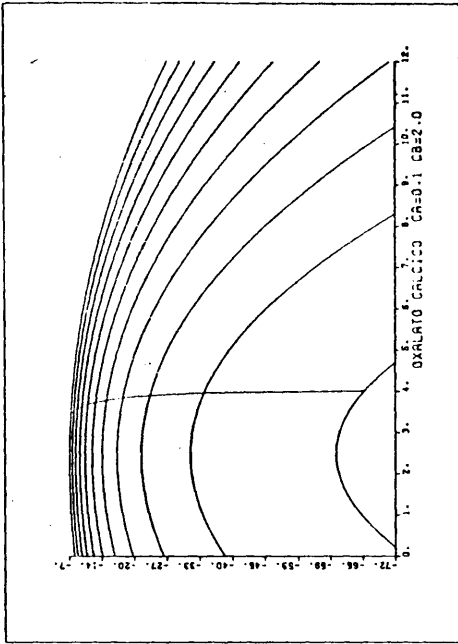
En todas las experiencias  $L = 150$  excepto en G donde  $L = 300$  mm.  $K_s^* = 10^{-5}$ . T en minutos y  $X_A$  en mm.

67'

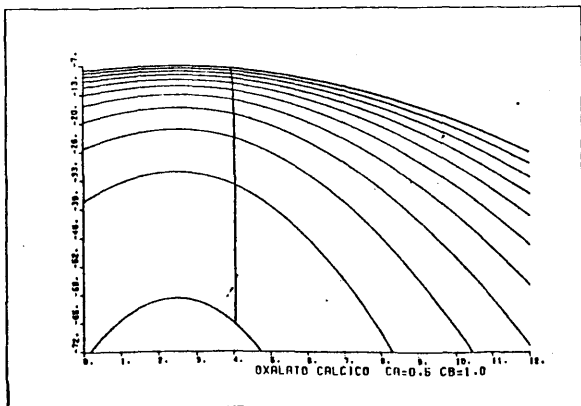
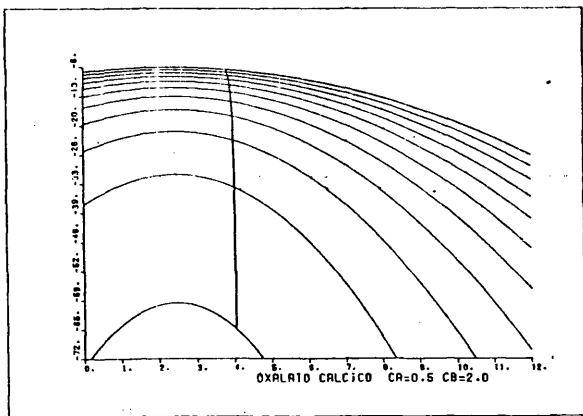
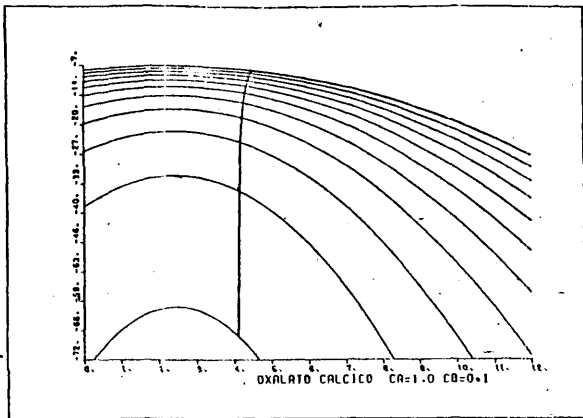




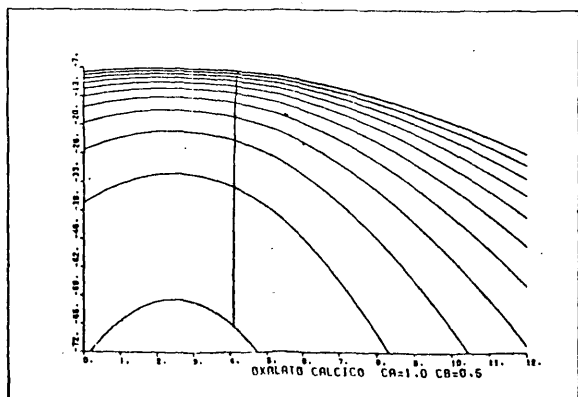
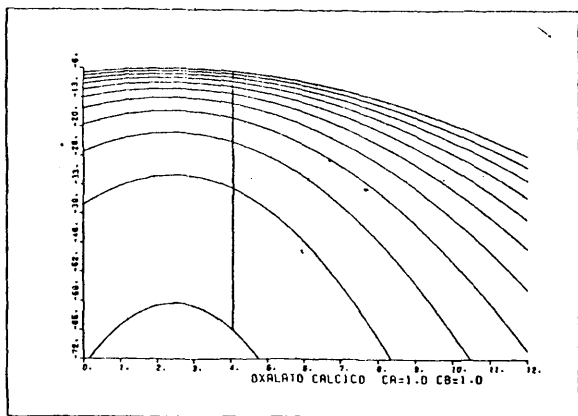
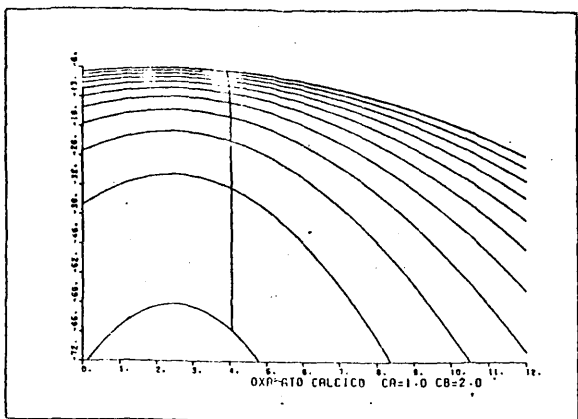
693



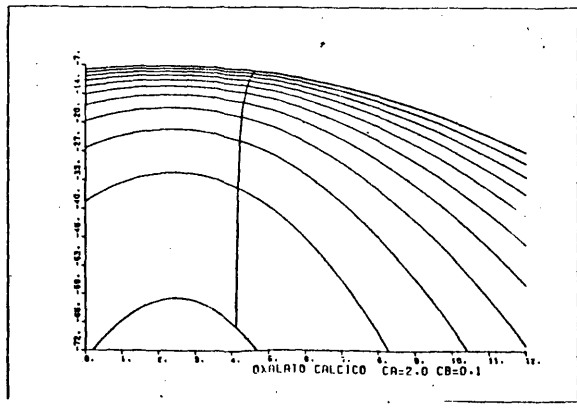
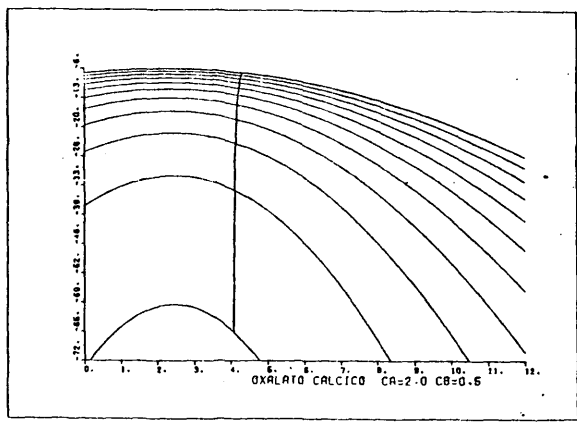
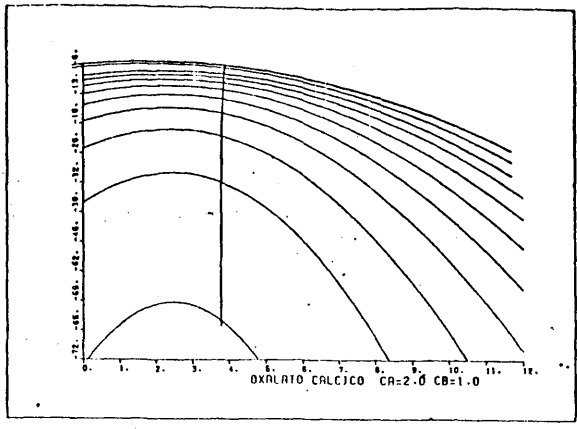
674



61-



59°





Las soluciones reactivas serán por tanto  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCl}_2$ . Para este último hemos tomado como coeficiente de difusión  $D_A = 1.203 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sg}$ . (ROBINSON y STOKES 1970). En el caso del  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  no hemos encontrado en la literatura el valor de  $D$  correspondiente. En sustitución, hemos utilizado un valor calculado a partir de la expresión de WILKE y CHANG (1955) para soluciones diluidas:

$$D = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{\chi M \cdot T}}{\eta V^{0.6}} \quad \text{Ec. (VI-26)}$$

donde  $M$  es el peso molecular del solvente,  $V$  es el volumen molar del soluto,  $T$  - la temperatura,  $\chi$  es un parámetro de "asociación" del solvente (con valor 2.6 para el caso del agua), y  $\eta$  la viscosidad de la solución. Sustituyendo adecuadamente en (VI-26) encontramos diversos valores de  $D$  para cada concentración, escogiendo entre ellos como valor medio aproximado  $D_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = D_B = 0.316 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sg}$ . Hemos tomado  $K_S = 2.002 \cdot 10^{-9}$ , valor a partir del cual se supondrá que la precipitación tiene lugar.

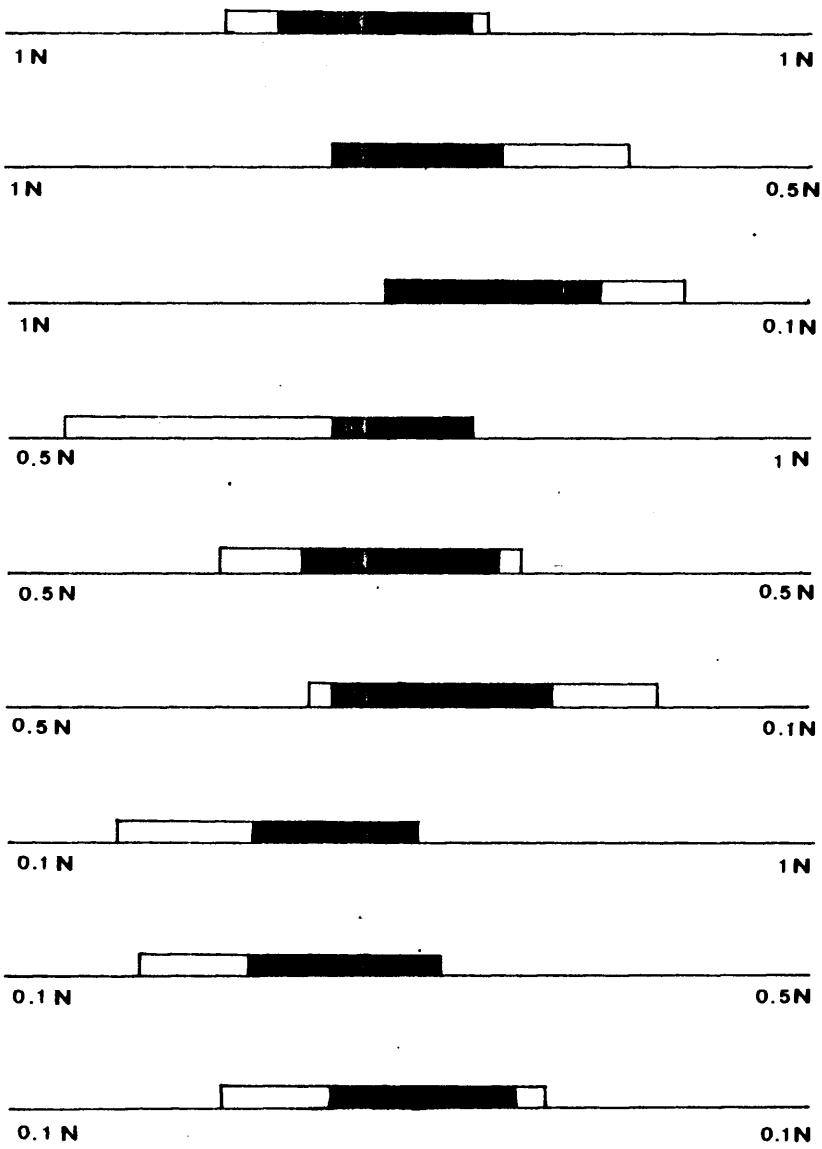
Resolvamos numericamente, con la ayuda de los datos anteriores, la ecuación (VI-21) para cada una de las condiciones iniciales utilizadas por LOPEZ-VALERO y GARCIA-RUIZ (1980) experimentalmente. Los resultados, dibujados con la ayuda del computador estan expuestos en la Fig. 6-11, donde se han representados en cada uno de los problemas, el valor que toma  $C_A \cdot C_B$  en función de  $X$  en meses y de  $T$  en días: Estas condiciones iniciales, así como los resultados obtenidos en esta primera aproximación están expuestos en el cuadro VI-4. Por otra parte, en el cuadro VI-5 se han reproducido los resultados experimentales obtenidos por aquellos autores. Como puede deducirse de la comparación

CUADRO VI-4

Oxalato calcico. Resultados teóricos.

Co <sub>A</sub>	Co <sub>B</sub>	D <sub>A</sub>	D <sub>B</sub>	X <sub>A</sub>	T	C <sub>A</sub>	C <sub>B</sub>
0.1	0.1	0.00000316	0.00001203	189696	23	0.00356775	0.00000056
0.1	0.5	0.00000316	0.00001203	169248	23	0.00261578	0.00000077
0.1	1.0	0.00000316	0.00001203	161712	23	0.00229007	0.00000088
0.1	2.0	0.00000316	0.00001203	154800	23	0.00200545	0.00000100
0.5	0.1	0.00000316	0.00001203	169248	23	0.01307891	0.00000015
0.5	0.5	0.00000316	0.00001203	152688	23	0.00960701	0.00000021
0.5	1.0	0.00000316	0.00001203	146496	23	0.00841682	0.00000024
0.5	2.0	0.00000316	0.00001203	140760	23	0.00737339	0.00000027
1.0	0.1	0.00000316	0.00001203	161712	23	0.02290072	0.00000009
1.0	0.5	0.00000316	0.00001203	146496	23	0.01683365	0.00000012
1.0	1.0	0.00000316	0.00001203	140760	23	0.01474679	0.00000014
1.0	2.0	0.00000316	0.00001203	135480	23	0.01293323	0.00000016
2.0	0.1	0.00000316	0.00001203	154800	23	0.04010908	0.00000005
2.0	0.5	0.00000316	0.00001203	140760	23	0.02949358	0.00000007
2.0	1.0	0.00000316	0.00001203	135480	23	0.02586646	0.00000008
2.0	2.0	0.00000316	0.00001203	130560	23	0.02268258	0.00000009

72



Cuadro VI-5.

Oxalato Cálculo. Resultados experimentales.

entre los resultados experimentales (cuadro VI-5) y los resultados teóricos (cuadro VI-4) el desacuerdo entre ambos resultados es palpable, lo cual nos lleva a una conclusión no por negativa, menos interesante, a saber:

Considerando las leyes de la precipitación, no puede construirse un modelo explicativo aceptable de la TCCG sobre la base de que el transporte se realiza según las leyes de FICK de la difusión, para valores de los coeficientes de difusión de los reactivos constantes.

En el próximo apartado discutiremos nuevas consideraciones con vistas a explicar este desacuerdo.

#### VI-3.4. CONDICIONES DE FORMACION DEL PRIMER PRECIPITADO. LUGAR DE FORMACION. SEGUNDA APROXIMACION.

Para la adecuación de un modelo de este tipo a la realidad es evidente la necesidad de reconsiderar los supuestos aceptados.

El primer supuesto, la aceptación de las leyes de la precipitación fué ya puesto en duda por PUCAR et al.. Estos autores (1974), tras un analisis criticado anteriormente (vease VI-1) consideran que:

"...las leyes de la solubilidad deben ser despreciadas en el caso de la precipitación bajo condiciones de doble difusión, y que la "regla de la equivalencia" debe ser aceptada como la única interpretación posible".

Por "regla de equivalencia", estos autores entienden el supuesto utilizado en las interacciones antígeno-anticuerpo, mediante

el cual se acepta que en el inicio de la precipitación, esta se produce a concentraciones críticas  $C_A$  y  $C_B$  de los reactivos, de tal forma que expresadas en concentraciones equivalentes  $C_A$  sea igual a  $C_B$ .

En el mismo orden de ideas, KIROV (1970), directamente supone que:

"Para que el primer precipitado sea observado, una cantidad suficiente de substancia es necesaria, y esto sólo es posible si las concentraciones de ambos reactivos  $C_A$  y  $C_B$  son iguales".

Supongamos nosotros asimismo que para que la precipitación  $P$  tenga lugar es necesario que el producto de las concentraciones sea mayor que un valor crítico  $K_{sAB}$  y que  $C_A = C_B$ . Formalmente:

$$\text{si } C_A \cdot C_B = K_{sAB} \quad \text{y} \quad C_A = C_B \quad \text{Ec. (VI-27)}$$

Según esta nueva aproximación, las soluciones reactivos A y B difundirán en sentido contrario a través de la columna de gel, - hasta que en un momento  $t$  y en un punto  $x$  del tubo se cumplan las condiciones de la expresión VI-27. Con objeto de conocer donde estará situado este punto en cada una de las experiencias simuladas correspondientes al cuadro VI-4 hemos operado del siguiente modo: resolver numéricamente las ecuaciones VI-16 y VI-17, calcular el producto  $C_A \cdot C_B$  y marcar el lugar donde  $C_A = C_B$ . Esta operación se ha realizado para todos los  $x$  (mm. a mm.) y para once valores de  $t$  distintos. Los resultados de este trabajo están expuestos en la Figura 6-11. En el cuadro VI-6 se han comparado los máximos de  $C_A \cdot C_B$  y el valor de  $x$  para el cual  $C_A = C_B$ .

De la observación de las Figuras 6-11 se extraen diversas conclusiones que pueden ser de interés:

Todas ellas, afectan a la variación del lugar del igual concentración E (es decir, el punto  $x_A$  donde  $C_A=C_B$ ) en función de las concentraciones iniciales de los reactivos. Como se muestra en la Figura 6-12, - que no es sino una muestra esquemática del proceso, cuando las concentraciones - iniciales  $C_{oA}$  y  $C_{oB}$  son iguales (expresadas siempre estas concentraciones en - equivalentes) E permanece constante para cualquier tiempo t considerado.

Cuando  $C_{oA}$  es diferente de  $C_{oB}$ , E se desplaza hacia la solución reactivo de menor concentración. En cualquier caso en el rango de las simulaciones consideradas, E experimenta variaciones del orden de milímetros, siendo las más acusadas las que observan en la Fig. 6-12.

Una segunda comparación de estos valores calculados con los resultados experimentales del cuadro VI-5 muestra nuevamente que la condición VI-27 no es suficiente para explicar satisfactoriamente el funcionamiento de la TCCG.

Por tanto, nos queda jugar con el segundo supuesto aceptado en nuestra primera aproximación, esto es, el valor de los coeficientes de difusión de los reactivos a lo largo de la columna de gel. Un primer supuesto que hemos aceptado a lo largo de todo el tratamiento que venimos realizando es, que el valor de los coeficientes de difusión de un electrolito en el gel, es semejante al valor de dicho coeficiente en medio libre, es decir, en solución acuosa. Esta consideración está basada en los trabajos de TAMAC y RONTO (1963), que comprueban que el coeficiente de difusión de sales inorgánicas en geles de agar-agar fué solamente 1 ó 2% más bajo que agua. En sustancias de mayor peso molecular, como el metil-violeta, DENNIS y HENISCH (1967) encontraron que la difusividad era mucho más pequeña en geles de sílice que en agua; los mismos autores constataron que la difusividad de la yodina -especie de menor tamaño- no

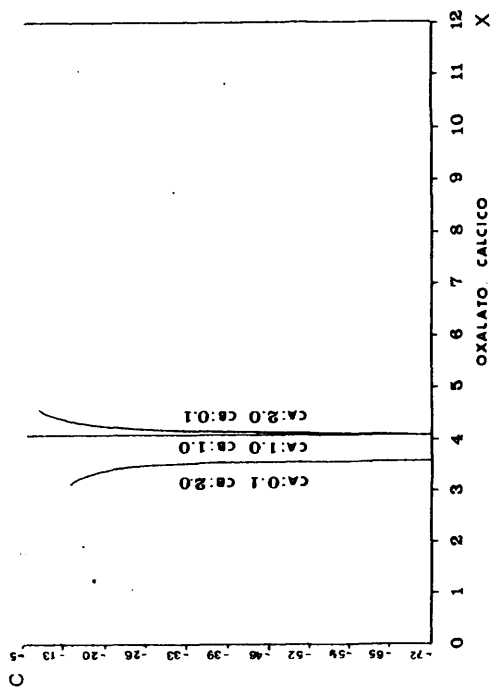


Fig IV-12

fué afectada.

Con todo, los valores de los coeficientes de difusión, si ellos son considerados como constantes, no son los determinantes del desacuerdo teoría-experimento. Notese que la conclusión obtenida a partir de la ecuación VI-20, es decir, que el lugar donde se produce la precipitación es independiente de las concentraciones iniciales de las soluciones reactivos, es válida para cualquier valor que tome  $D$ , y que aquel desacuerdo no puede evitarse, por tanto, adoptando un valor de  $D$  corregido para el medio gel de sílice. En un trabajo anterior, habíamos indicado (GARCIA-RUIZ y AMORÓS 1978) que debía adoptarse un coeficiente  $D_M$  modificado para el medio gel de sílice, que integrara el efecto del tamaño del electrolito y del tamaño y forma del poro. Aunque es evidente que esta corrección debe tenerse en cuenta, de nuestro análisis anterior se desprende, que no es suficiente para dar por concluido un modelo satisfactorio de la TCCG.

En una solución ionizada, (como son las que intervienen en nuestro problema), los iones se mueven separadamente, pero debido al requerimiento de la neutralidad eléctrica deben mantenerse cercano. Así, uno puede definir un coeficiente de difusión para una molécula ionizada, únicamente en el caso de que sólo un anión y un catión esten presentes. Si existen más iones o cationes en la solución entonces solo pueden definirse coeficientes de difusión para iones individuales, variando considerablemente el valor de estos coeficientes con las concentraciones relativas de los otros iones en solución (vease por ejemplo, VINOGRAD y McBAIN 1945).

Para especies iónicas disueltas en agua, la relación  $D/T=k$ , derivable de la ecuación de STOKES-EINSTEIN, no es siempre correcta. Ello conlleva a que el coeficiente de difusión, sea dependiente de la concentración de la substancia en un orden del 10% al 20%. En la Fig. 6-13, se

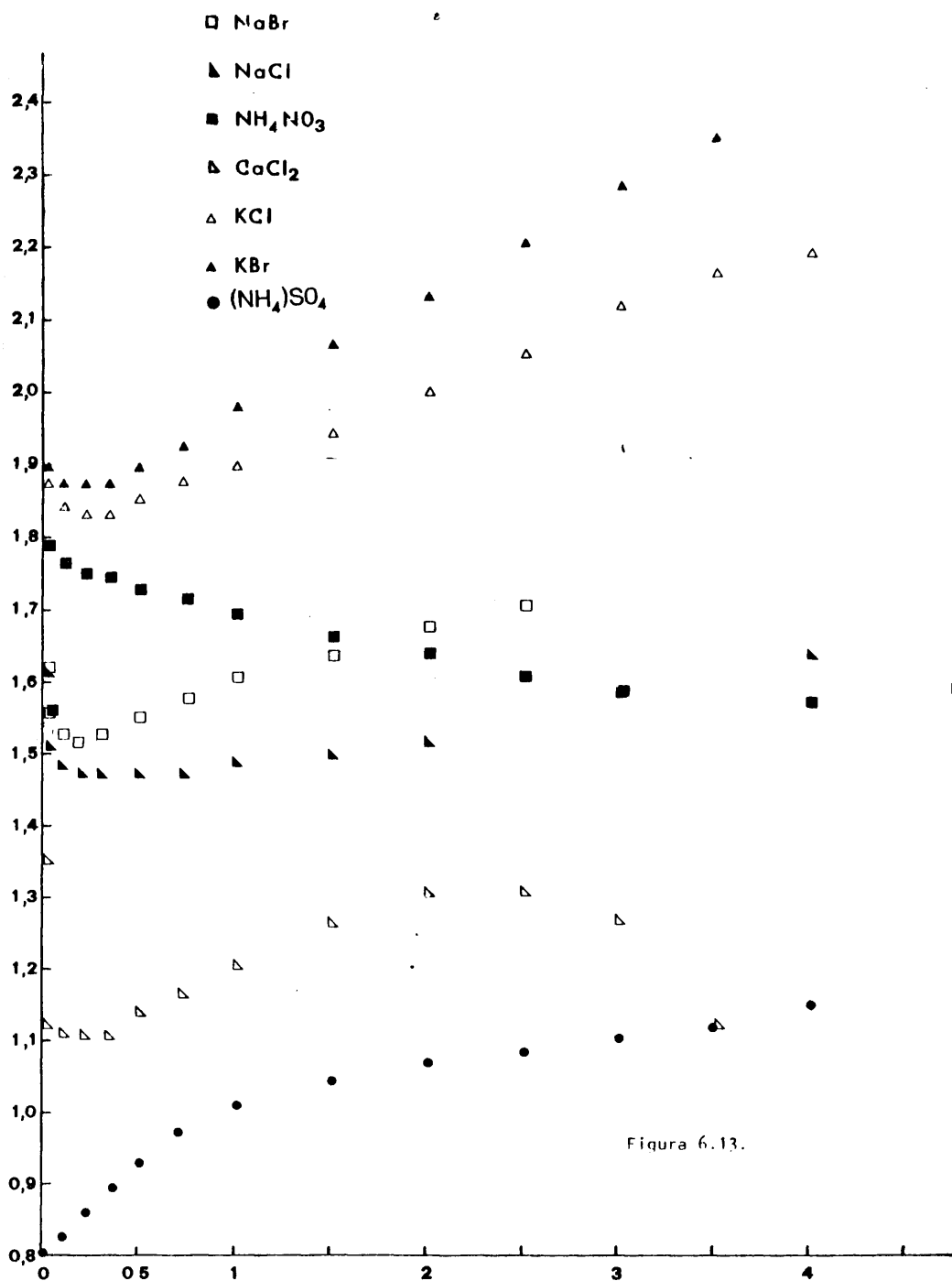


Figura 6.13.

han dibujado la dependencia de  $D$  sobre la concentración para diversas sustancias, según los datos experimentales ofrecidos por ROBINSON y STOKES (1970). Entre ellos se encuentra el caso del  $\text{CaCl}_2$ , utilizado en nuestros experimentos contrastadores.

Volviendo ahora a la TCCG, cuando se diseña un conjunto de experimentos, se acostumbra a utilizar concentraciones iniciales que varían entre 0.1 N y 2 N. En la solución numérica de VI-20 de la primera aproximación, hemos utilizado valores de  $D$  correspondientes a concentraciones del orden de 1 N. No obstante, a lo largo de la columna de gel, y como resultado de la propia difusión, la concentración de los reactivos va variando según la pauta marcada por la ecuación VI-16, representada en la Fig. 6-14. Es claro entonces que el coeficiente de difusión  $D$  varía a lo largo del tubo del gel. Ello nos obliga a reordenar la Ec. VI-8 de la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( - \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{Ec. (VI-11)}$$

recordando que esta ecuación no corrige sino uno de los supuestos admitidos al principio, es decir que  $\partial D / \partial x \neq 0$ . Aunque de por sí esta corrección introduce serios problemas a la hora de resolver dicha ecuación, hemos de admitir necesariamente, a la vista de la Fig. 6-14, que la desigualdad  $\partial D / \partial t \neq 0$  también se cumple, puesto que para un mismo punto  $x$ , la concentración varía en función de  $t$ .

Concluiremos, por tanto, que el desacuerdo existente entre los valores calculados y los datos experimentales en cuanto al lugar donde se produce el primer precipitado en la TCCGS, debe proceder de la aceptación de que los coeficientes de difusión de las soluciones reactivos son

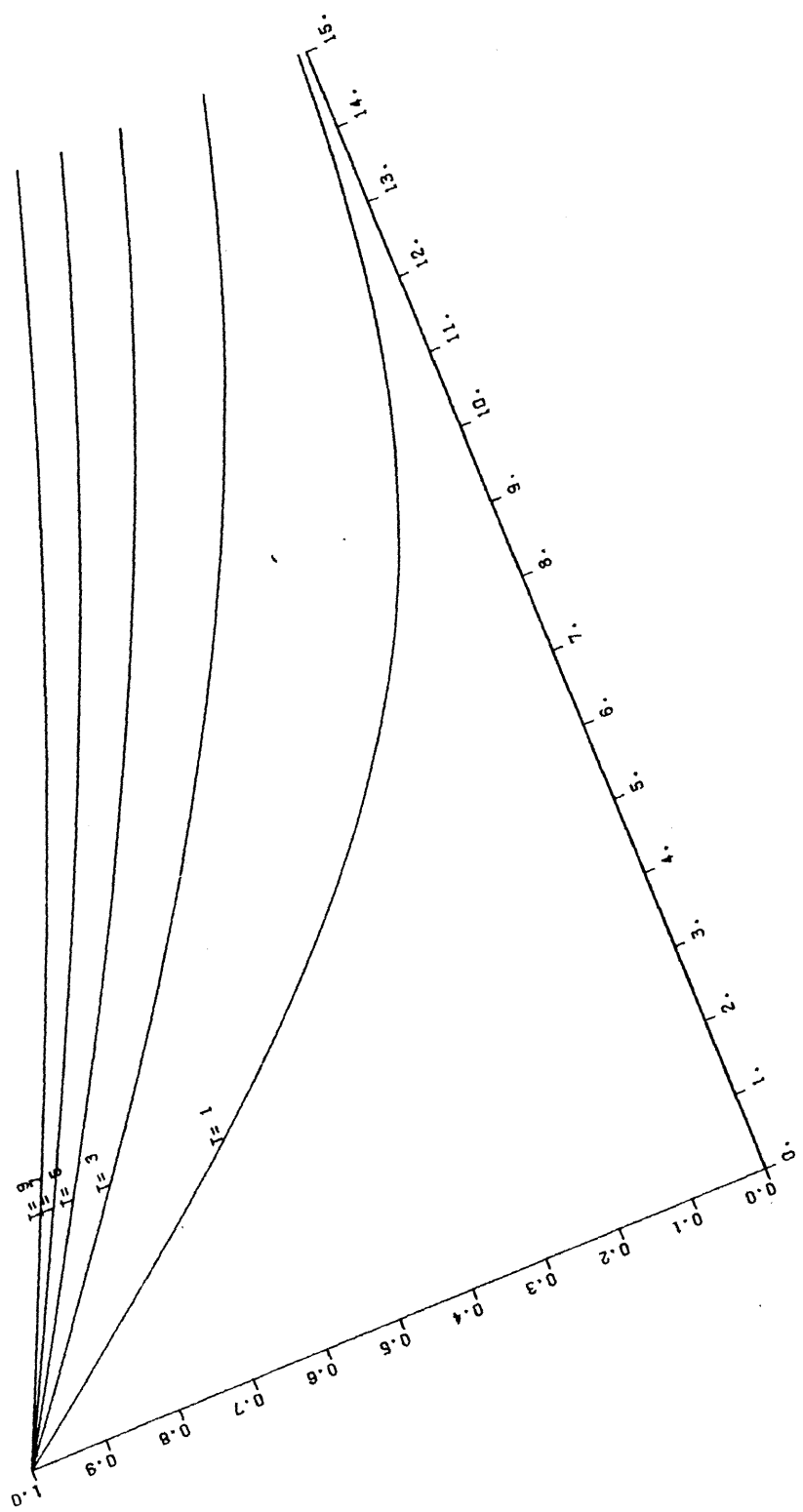


FIGURE 6.16

independientes de la concentración y por ende del tiempo y de la distancia a la interfase gel-solución. Por otra parte la solución exacta al problema del transporte en la TCCG, necesita de la consideración de nuevos detalles, aunque estos introduzcan problemas matemáticos cuya complejidad lleve a una imposibilidad práctica de resolución. Nos referimos a que para la integración de la segunda ley de la difusión hemos considerado la TCCG como un medio semiinfinito. Sin embargo, cada una de las sustancias difunden en un medio que si bien al principio corresponde a aquellas condiciones, a lo largo de la experiencia va cambiando constantemente sus condiciones de borde, de forma que la propia solución del problema en un momento dado es a su vez una nueva condición de borde.

La comprensión de los complicados mecanismos que tienen lugar en el gel, deberá atacarse por tanto a través de la concepción de diseños experimentales realizados ad hoc para contrastar las distintas hipótesis que hemos discutido. Estos dispositivos deberán reducir el gel de sílice a finos discos que actúen de interfases, con objeto de minimizar otro factor importante: la absorción de cationes por la superficie del gel.

#### VI-3.5. CONDICIONES DE FORMACION DEL PRIMER PRECIPITADO. SÓBRESATURACION.

Cualquiera que sea la ley que rige la posición del primer precipitado, convengamos en primera instancia que la precipitación comienza en un punto discreto  $x_p$  de la columna de gel. Consideremos como tal el punto donde el producto de las concentraciones  $C_A \cdot C_B$  presenta un máximo. La sobresaturación  $\alpha$  a la cual se produce la precipitación se define como:

$$\alpha = \frac{[C_A] \cdot [C_B]}{K_{SAB}}$$

siendo  $K_{SAB}$  el producto de solubilidad del compuesto AB, el cual puede ser de-

terminado experimentalmente o bien calculado a partir de datos termodinámicos. Puesto que en ambos casos  $K_s$  no puede tomarse como una constante sino que varía en función de varios parámetros que entran en juego en la TCCG, debemos admitir tan solo que  $K_s$  es un valor crítico a partir del cual la precipitación tiene lugar, y que con cierta aproximación puede tomarse igual al producto de solubilidad de la substancia. Esta condición junto con las conclusiones obtenidas en los apartados anteriores impide por el momento la determinación exacta de la sobresaturación a la que se produce el precipitado.

Pero la sobresaturación está ligada a la velocidad de aporte de los reactivos a la zona de reacción. A partir de esta idea es posible aproximarnos cualitativamente al cálculo de la sobresaturación y a la explicación del polimorfismo y de la textura de los materiales que se obtienen en TCCG. Definamos velocidad de saturación  $v_s$  en  $x_p$ , como el incremento de concentración  $C_{AB}$  en función del tiempo en ese punto. El punto  $x_p$  corresponde a lo que podría denominarse zona de reacción. Volvamos nuevamente a los experimentos simulados para el oxalato cálcico y calculemos el valor de  $v_s$  en casos representativos. Hemos elegidos dos casos extremos en que las condiciones iniciales son:

$$\text{Caso 1 : } C_{oA} = 0.1 ; C_{oB} = 2$$

$$\text{Caso 2 : } C_{oA} = 2 ; C_{oB} = 0.1$$

$$\text{y un tercer caso en el que: } C_{oA} = 1 ; C_{oB} = 1$$

En el cuadro VI-7 se han detallado los valores de  $C_{AB}$  en el punto  $x_p$  para diferentes valores periódicos de  $t$ . Estos valores

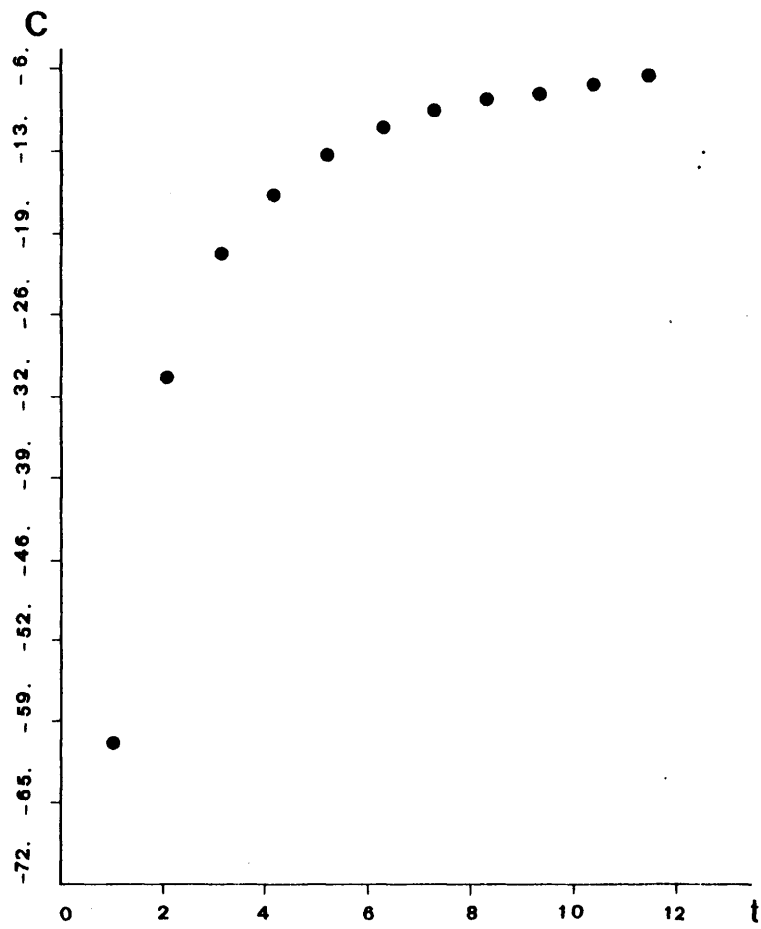


Figura 6.15.

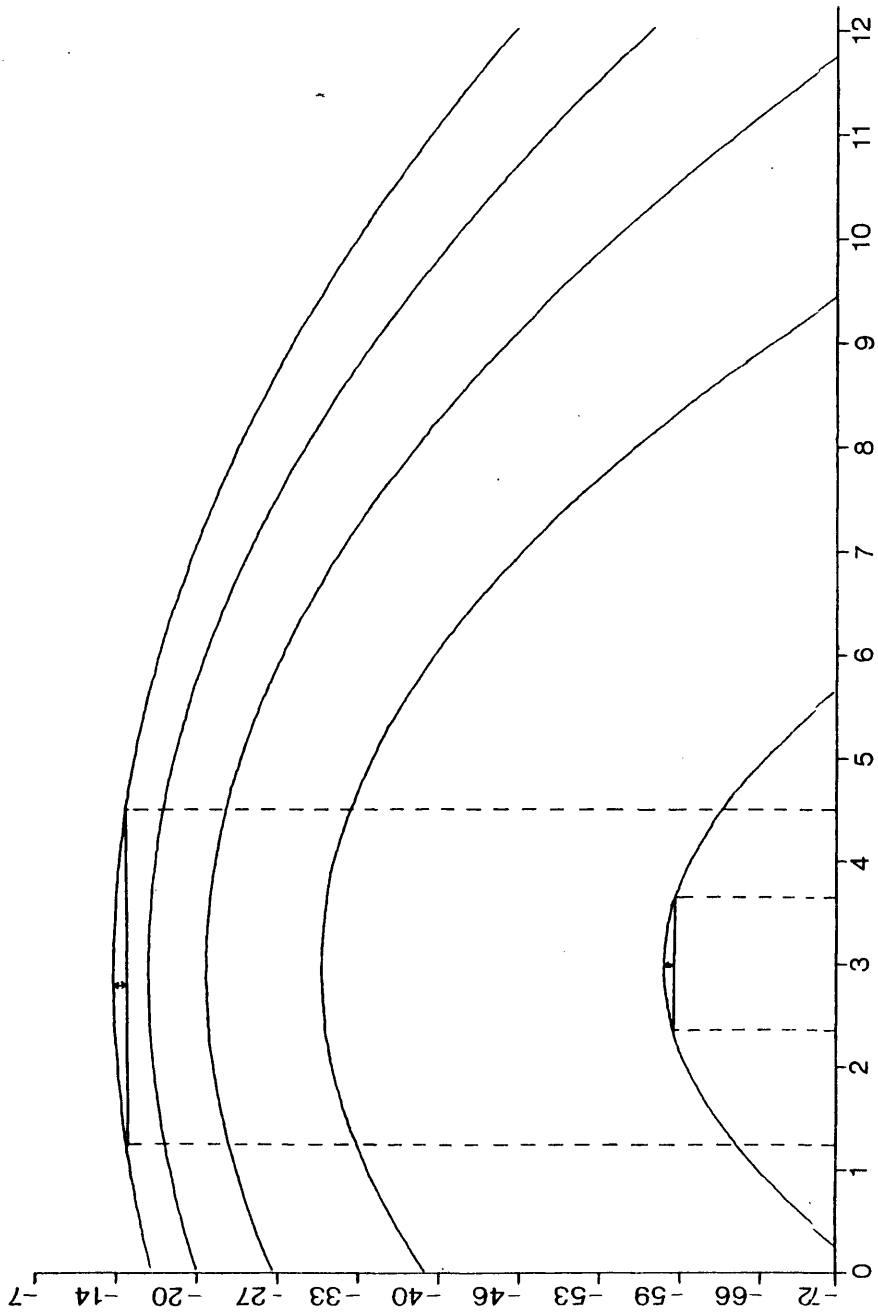
se han dibujado en la gráfica de la Fig. 6-15, en ella claramente se observa que  $C_{AB}$  es una función exponencial decreciente de  $t$  ajustándose en todos los casos a:

$$C = A (i - e^{-t/\lambda}) \quad \text{VI-29}$$

Físicamente, esto significa que a valores de  $C_{AB}$  muy bajos la velocidad de saturación, es decir, la velocidad de aporte de reactivo a la zona de reacción es muy alta. Si el  $K_s$  de la substancia a obtener es del orden de  $10^{-25}$  o más bajo, la sobresaturación a la que se produce la cristalización es necesariamente alta, puesto que estamos ante un fenómeno de tipo avalancha. Sin embargo, para valores altos de  $C_{AB}$ , la velocidad de aporte está ralentizada. Como consecuencia de ello, si el  $K_s$  de la substancia que precipita es suficientemente alto (del orden de  $10^{-10}$  o mayor), éste se alcanzará lentamente y la nucleación ocurrirá a baja sobresaturación.

Esta conclusión nos servirá para explicar el hecho experimental, constatado en TCCG (GARCIA-RUIZ y AMOROS 1978), de la variación del grado de cristalinidad de la substancia que precipita en función de su producto de solubilidad (vease el siguiente capítulo).

Por otra parte, es interesante destacar que cuando se comparan las pautas de las curvas  $C_{AB}$  versus  $t$  y  $x$  (Fig.6-11), la diferencia entre ellas es prácticamente insignificante. Esta similitud se concreta en que la velocidad de saturación  $v_s$  es prácticamente idéntica en todos los casos analizados. Para el caso de la Fig.6-11 todas ellas pueden describirse con una ecuación del tipo. Ec. (VI-29) con ligeras diferencias de las constantes de ajuste.



Desde el punto de vista técnico (en cuanto a optimización del tamaño de los cristales), esta relación es interesante pues nos pone de manifiesto que con la gama de concentraciones iniciales de reactivos que se utiliza habitualmente en un estudio de crecimiento de cristales en geles no modificamos apreciablemente las condiciones físico-químicas en las cuales se produce la precipitación.

Por último, este estudio de simulación numérica puede servir para la comprensión de un hecho experimental múltiples veces constatado: cuando se consigue obtener monocristales de una sustancia mediante la TCCG, se observa que ellos no se encuentran delimitados a una posición concreta  $x_p$ , sino que aparecen en una banda amplia del tubo de cristalización, mientras que los precipitados de baja cristalinidad aparecen como anillos de finísimo espesor. La explicación de este puede extraerse a partir de la Figura 6-10. Notese que a medida que  $t$  aumenta, las curvas  $C_{AB}$  se hacen progresivamente más laxas. Sabemos también (véase el capítulo VII) que para que la nucleación sea apreciable no es suficiente que se cumpla la relación  $C_A \cdot C_B > K_s$ , es decir, que se alcance la concentración de equilibrio, sino que es necesaria una cierta sobresaturación crítica  $\alpha^*$ . Para ilustrar la explicación del fenómeno, consideremos que la sobresaturación crítica necesaria sea muy alta, por ejemplo  $\alpha^* = 10$ . En el máximo de  $C_A \cdot C_B$  correspondiente a  $t=1$  (Fig. 6-16) la cuerda del arco correspondiente a ese valor de  $\alpha^*$  contiene todos los puntos situados entre  $x = 2.4$  y  $x = 3.6$ . Para el máximo de  $C_A \cdot C_B$  correspondiente a  $t = 2$ , para una misma sobresaturación  $\alpha^* = 10$ , la flecha correspondiente toma un valor de  $x = 1.30$  y su cuerda contiene todos los valores de  $x$  entre  $x = 1.30$  y  $x = 4.5$ . Relaciones semejantes se pueden encontrar en todas las demás experiencias simuladas. Por lo tanto, para valores de  $K_s$  altos tendremos una zona amplia en la cual la precipitación es posible, reduciéndose dicha zona a medida que se trabaja con valores de  $K_s$  más bajos.

VII-1 NUCLEACION DE CRISTALES EN LA TCCG.

El problema de la nucleación de cristales en geles de sílice, ha sido tratado por DENNIS y HENISH (1967). Para estos autores, los fenómenos de nucleación de cristales en TCCGS, pueden ser entendidos en base a la teoría clásica de la nucleación, al menos desde un punto de vista cualitativo. HALBERSTAD y HENISH (1968) han sugerido, basándose en la geometría de la nucleación, y en observaciones estadísticas que el principal tipo de nucleación es la homogénea, si bien, la nucleación heterogénea secundaria no se descarta. En la literatura, se ha sugerido repetidamente, que el papel fundamental del gel es la disminución de la nucleación; ello es cierto si por gel consideramos una columna de difusión, que controla la velocidad de aporte de los reactivos, y en este caso, como ha demostrado KIROV (1970) una columna de agua juega el mismo papel. Como en cualquier caso, la nucleación del compuesto a cristalizar, es el resultado de una reacción de doble descomposición, para cuya comprensión es necesario acudir a la teoría de la precipitación química en sales débilmente solubles, deberíamos realizar un tratamiento de ésta en relación a la T.C.C.G.S. Sin embargo, este tratamiento (por consideración de desarrollos relativos de ambas teorías), nos parece secundario si se compara con la teoría del crecimiento de cristales a partir de soluciones. Puesto que como experimentalmente, se ha comprobado los resultados de la cristalización en geles pueden ser explicados en base a rangos muy distintos de sobresaturación, (García-Ruiz y Amorós 1978) trataremos a continuación de discernir si la teoría clásica de la nucleación, puede por sí sola explicar todos los resultados experimentales que se obtienen mediante la T.C.C.G.S.

## VII-1.1. NUCLEACION HOMOGENEA

Para comprender la teoría clásica de la nucleación, y en general, la del crecimiento cristalino, es conveniente definir un concepto que juega un importante papel en el desarrollo de la teoría. Este concepto es el de unidad de crecimiento. Por unidad de crecimiento (U.C.) se entiende la menor porción del medio cristalino que desde la fase termodinámicamente inestable, se incorpora al cristal como un fenómeno espontáneo. Estas unidades de crecimiento, pueden representarse, según la idea de cristal de KOSSEL (1927) como pequeños cubos de arista  $W$ . Se entiende entonces por nucleación cristalina, el proceso de acumulación de U.C., hasta alcanzar un volumen (que se supone esférico a efectos de la teoría) de un cierto radio  $r^*$  denominado radio crítico, a partir del cual, el núcleo se hace estable y el cristal, necesariamente, crece. El valor del  $r^*$ , viene dado, según la aproximación termodinámica del crecimiento de una gota de líquido, a partir de una fase vapor, por la teoría de la nucleación desarrollada por GIBBS (1906) y WEBER (1925) y BECKER y DORING (1935). Según esta teoría, puede deducirse que el incremento de energía  $\Delta G$  es necesario para formar una gota de radio  $r$ , viene dado por la expresión:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - 4/3 \frac{\pi r^3}{W^3} K T \ln \alpha \quad \text{Ec. (VII-1)}$$

siendo  $\gamma$  la tensión superficial de la gota, y  $\alpha$  la sobresaturación. En ella, el primer término en el lado derecho indica la contribución de la superficie y el segundo la contribución del volumen. Si representamos en un diagrama binario (Fig. 7-1)  $\Delta G$  versus  $r$ , la resultante de ambas contribuciones, toma una forma, cuyo significado físico es importante y puede expresarse de la siguiente manera: A tamaños de  $r$  muy pequeños  $\Delta G$  es positivo, por lo que núcleo es inestable y

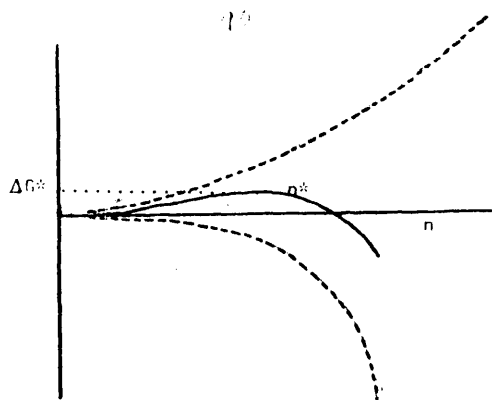


Figura 7.1. Núcleo crítico  $n^*$

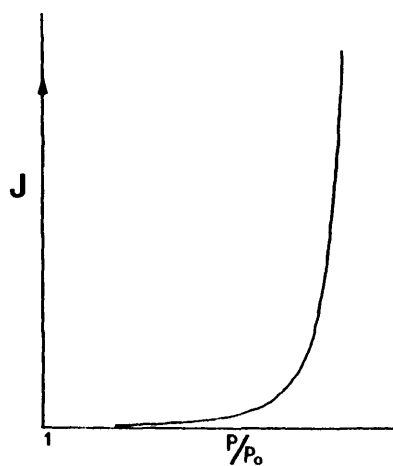


Figura 7.2. Velocidad de nucleación versus sobresaturación.

puede redisolverse. Posteriormente, la función pasa por un máximo correspondiente a  $r^*$ . A tamaños de  $r > r^*$   $G$  es negativo, y por lo tanto, el núcleo se estabiliza y el cristal necesariamente crece, jugando entonces, los mecanismos del crecimiento cristalino (s.s.) El valor de  $r^*$  puede obtenerse diferenciando la ecuación (VII-1) con respecto a  $r$ :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma - \frac{4\pi r^2}{W^3} KT \ln \alpha \quad \text{Ec. (VII-2)}$$

En el máximo, para  $r = r^*$ ,  $\Delta G = 0$ , luego

$$8\pi r^*\gamma - \frac{4\pi r^{*2}}{W^3} KT \ln \alpha = 0 \quad \text{Ec. (VII-3)}$$

y despejando  $r^*$

$$r^* = \frac{\gamma W^3}{KT \ln \alpha} \quad \text{Ec. (VII-4)}$$

Esta última ecuación, nos indica, una característica general de todo proceso de nucleación, a saber: que el radio crítico que debe alcanzar una agrupación de U.C. para que se estabilice, es una función inversa de la sobresaturación del medio.

El aspecto cinético de la teoría de la nucleación, (para un estudio exhaustivo vease por ejemplo TOSCHEV (1970) o HIRTH y POUND (1963) nos lleva al calculo de la velocidad de la nucleación ( $J$ ), es decir, al calculo del número de núcleos que aparecen por unidad de volumen y tiempo dentro de un sistema sobresaturado. Esta velocidad de nucleación estacionaria se expresa usualmente, como el producto de la concentración de equilibrio

$C(n^*)$ , de la velocidad de bombardeo  $\beta$  de las moléculas sobre la superficie del núcleo  $S(n^*)$  y de un factor de desequilibrio  $Z$ :

$$J = Z \beta S(n^*) C(n^*) \quad \text{Ec. (VII-5)}$$

$Z$  expresa el valor de la desviación de la concentración real y del gradiente de concentración del núcleo crítico de los valores de equilibrio, y puede asociarse según BECKOR y DORING (1935) a  $1/n^* (\Delta G^*/3\pi KT)^{1/2}$ , de tal forma que para la nucleación a partir de fase vapor:

$$J = Z \frac{P}{2\pi MKT} \alpha_i 4\pi r^{*2} \exp. (\Delta G^*/KT) \quad \text{Ec. (VII-6)}$$

donde  $\alpha_i$  es el coeficiente de condensación y  $Z$  toma el valor anteriormente expuesto.

Este simple desarrollo de la teoría de la nucleación, da a luz a una segunda conclusión de carácter cinético: la velocidad de nucleación de un sistema sobresaturado es fuertemente dependiente del tamaño del núcleo crítico, es decir de la sobresaturación. En la (Fig. 7-2 y 7-3) se han dibujado ambas dependencias.

#### VII-1.2. NUCLEACION HETEROGENEA

Por sobresaturación crítica  $\alpha^*$  se entiende la necesaria para que la nucleación homogénea, tenga lugar a una temperatura determinada.

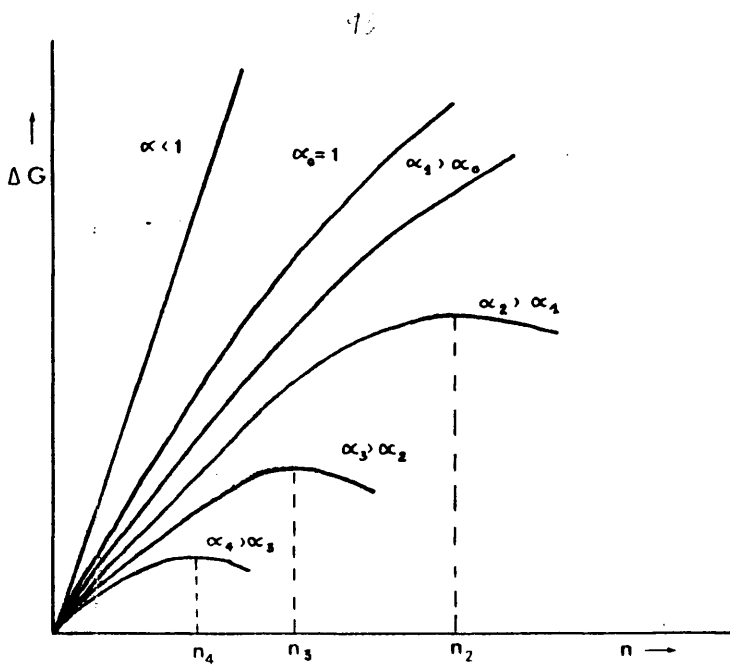


FIGURA 7.3b

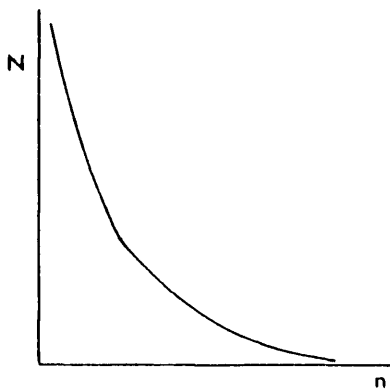


FIGURA 7.3

En la Fig. (7-3), puede observarse que por debajo de una cierta sobresaturación relativa, no se produce nucleación observable. Esta sobresaturación denominada sobresaturación crítica, es entendida como límite metaestable, por encima del cual, la nucleación homogénea tiene lugar. Aunque este valor de  $\alpha^*$  es muy alto, la nucleación puede tener lugar por debajo de él, mediante el mecanismo que se ha dado en llamar nucleación heterogénea.

La nucleación heterogénea tiene lugar cuando una superficie sólida o una impureza está presente en el sistema. Entonces el núcleo se forma sobre esta superficie, y por tanto, al reducirse la energía libre interfacial (Ec. VII-1, 1<sup>er</sup> término), la energía libre total necesaria para la formación de un núcleo crítico es mucho menor. De esta forma la estabilización de un núcleo se produce a una sobresaturación menor que la sobresaturación crítica obtenida a partir de la nucleación homogénea.

La nucleación heterogénea, puede ser dividida en nucleación heterogénea primaria y nucleación heterogénea secundaria (OTTENS 1974). Esta última se produce cuando la sustancia nuclea sobre un sustrato de la misma composición química y estructura que ella, por lo que se produce posteriormente a la nucleación homogénea. Es de sospechar que este tipo de nucleación no juegue un gran papel en la T.C.C.G., si se desprecia su papel como mecanismo de crecimiento cristalino.

La nucleación heterogénea primaria, se produce sobre un sustrato de estructura y/o composición química diferente de la sustancia que nuclea. La bibliografía sobre nucleación heterogénea es fundamentalmente empírica y muy extensa. En general tiene lugar cuando existe alguna rela

ción entre la estructura de superficie del sustrato y la de la sustancia que nuclea. Este sustrato sólido reduce la energía libre de superficie (1<sup>er</sup> término de la ecuación (VII-1)) y como resultado de ello, la  $\alpha^*$  queda reducida.

#### VII-1.2.1. NUCLEACION HETEROGENEA EN LA T.C.C.G.S.

Puede pensarse que la nucleación heterogenea debe ser posible en la T.C.C.G.S. No obstante, si bien es sabido que la nucleación heterogenea, en geles de agar-agar y en geles de gelatina, es un fenómeno observable normalmente, como ya hemos señalado anteriormente no se considera que en geles de sílice este tipo de nucleación juegue un gran papel (HENISCH - 1970).

Cabe considerar que la nucleación heterogenea primaria se dará sobre:

- a) Paredes del recipiente.
- b) La superficie del gel.
- c) Impurezas.

Las paredes del recipiente son a veces efectivamente uno de los lugares donde aparecen los cristales, independientemente del tipo de gel que se utilice. Sin embargo el problema no ha sido suficientemente estudiado, quizás debido a que ocurre con poca frecuencia. La superficie del gel y las impurezas pueden presentar un mayor problema. La primera, fundamentalmente en geles orgánicos, tales como los de agar-agar y gelatina. Al contrario, el gel de sílice, en el campo de pH que se utiliza en la T.C.C.G.S. presenta una gran estabilidad física y química y evita el riesgo de nucleación

heterogénea. Nuestros resultados experimentales confirman estos presupuestos. El análisis de monocristales o agregados cristalinos seccionados de diferentes sustancias, mediante microscopía electrónica de barrido y análisis químico cualitativo de rayos X (EDAX) no muestran indicios de Si en su centro que puedan hacer sospechar una nucleación heterogénea. Las sustancias analizadas fueron  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  y  $\text{CaMoO}_4$ . El análisis se realizó sobre cinco ejemplares de cada una de las sustancias citadas. Parece ser por tanto, que el gel de sílice, si bien puede ser acumulado durante el crecimiento del cristal (PRIETO, GARCIA-RUIZ y AMOROS 1979) y GARCIA-RUIZ, PRIETO y AMOROS (1979) no juega un papel en la nucleación de cristales.

El efecto de las impurezas, como agentes de catalización de la nucleación, reduciendo la barrera energética que impone la sobresaturación es bien conocido. En geles de sílice, según HENISCH, este efecto no tiene marcada importancia. Experiencias realizadas por HENISCH (1970) con soluciones-reactivos filtradas y no filtradas han mostrado según sus resultados, que el gel es un buen agente de inhibición del efecto de las impurezas. Sin embargo, McCAULEY y ROY (1974) ha mostrado experimentalmente de forma evidente, que el aragonito nuclea inicialmente con una relación  $\text{Sr}^{++}/\text{Ca}^{++}$  muy alta, de tal forma que sugiere que la formación de aragonito se produce heterogéneamente sobre núcleos de estroncianita. Si bien el gel de sílice puede retener impurezas cuyo tamaño sea mayor que el tamaño del poro del gel (de 50 - 160 Å según PLANCK Y DRAKE (1954) ó de 0,1 a 0,5 µ según ALBERSTAD et al. (1969), no hay ninguna razón para que iones o grupos iónicos, hidrolizados, de tamaño -

semejante al de los iones reactivos, puedan ser filtrados.

Repetidamente, tanto en la técnica del gel de sílice como en otras técnicas de crecimiento de cristales, se ha justificado la formación de texturas esferulíticas, tanto con las microimpurezas como con las impurezas iónicas (KEITH y PADDEN 1963). Aunque los mecanismos que rigen este fenómeno no están completamente dilucidados, parece fuera de toda duda que ciertos tipos de texturas esferulíticas tienen su causa en esos supuestos. Sin embargo, existe una observación habitual de que los esferulitos se restringen generalmente en la T.C.C.G. a sustancias de bajo producto de solubilidad (GARCIA-RUIZ y AMOROS 1978). Ello incita a buscar una explicación termodinámica de la formación de los esferulitos, en la cual el papel de las impurezas no sea relevante. Para ello profundizaremos en la teoría de la nucleación.

### VII-1.3. NUCLEACION NO-CLASICA.

Si retomamos el análisis termodinámico de GIBBS, concretamente la ecuación (VII-4), en el límite, podemos escribir:

$$\lim_{KT \ln \alpha \rightarrow \infty} r^* = 0 \quad \text{Ec. (VII-7)}$$

Este es el caso extremo de la afirmación indicada más arriba, donde decíamos que el radio crítico de un núcleo clásico puede ser reducido incrementándose la sobresaturación del sistema.

Dejemos recordar ahora, un conocido concepto cristalográfico: la celda elemental. Por celda elemental, se entiende la me

nor parte del medio cristalino, por cuyo sucesivo apilamiento se obtiene el cristal. Aunque la celda elemental fué concebida originalmente como un instrumento de estudio estructural, aquí será utilizada en tanto que consiste, en la primera ordenación atómica que nos define un determinado tipo de estructura y - que por fenómenos de acreción dará lugar al cristal.

Sin alcanzar la situación definida por (VII-7), puede fácilmente imaginarse que a altas sobresaturaciones el valor de  $r^*$  puede llegar a ser más pequeño que la arista de la celda elemental. En esta situación, que ha sido sugerida por SEARS (1961), la teoría clásica de la nucleación anteriormente expuesta, queda invalidada, puesto que se pierde la homogeneidad en la acumulación de las U.C., debido a que en estas circunstancias, la construcción de un edificio cristalino continuo no es energeticamente rentable. Aunque esta razón última se expondrá más adelante con rigor, conviene quizás expresarla ahora de forma más intuitiva. En la Fig. 7-3b, podemos distinguir dos regiones diferentes. A la región en la cual se cumple que el radio crítico es menor que la arista de la celda unidad se le denomina región no-clásica de nucleación. La condición para que un sistema nucleee en la zona no-clásica puede expresarse por:

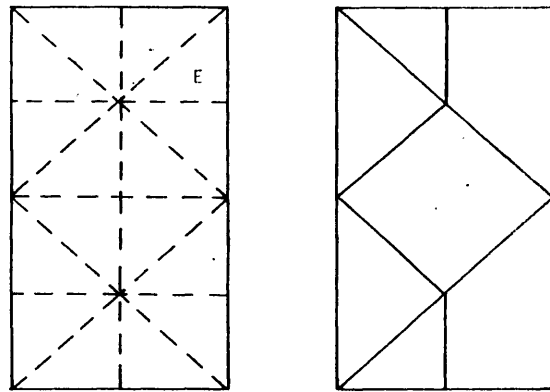
$$r^* < 1/2 W \quad \text{Ec. (VII-8)}$$

En una situación como esta, el hecho de mayor importancia es que conjuntos moleculares de dimensiones más pequeñas que la celda elemental se hacen estables. El proceso de acumulación durante el crecimiento cristalino se realiza entonces con pequeñas agrupaciones moleculares sub-elementales en vez de con las unidades de crecimiento clásicas. Las consecuencias de este cambio puede ilustrarse con un modelo bidimensional sencillo. Supongamos un

imaginario cristal bidimensional cuya celda elemental, que tiene como periodos  $a, b$ , puede a su vez subdividirse, como máximo, en grupos moleculares de forma y dimensiones específicas denominadas en la Fig. (7-4) por E. Si suponemos ahora el caso extremo en el que se cumple:

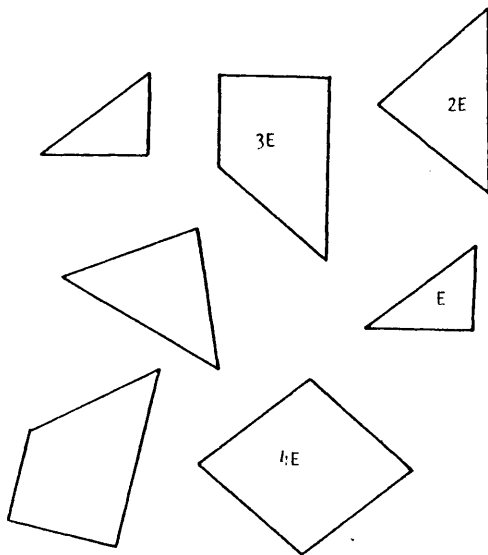
$$r_E < r^* < r_{nE} \quad \text{Ec. (VII-9)}$$

donde  $r_E$  es un valor característico del elemento E y  $r_{nE}$  un valor característico de la combinación de n elementos E, esta última condición implica que mientras E es inestable, 2E y obviamente cualquier composición de nE ( $n > 2$ ) será estable. Si ahora dividimos la Fig. (7-4a) arbitrariamente como en Fig. (7-4b) obtenemos, en este ejemplo E, 2E, 3E y 4E. Las tres últimas son estables, y como tales podrían encontrarse en el medio y por tanto será posible realizar la acumulación con ellas. Una vez que se ha producido la nucleación de esta manera, el crecimiento del agregado puede ocurrir por diversos caminos: si el potencial químico se mantiene suficientemente alto como para mantener el radio crítico en el orden de tamaño considerado anteriormente, entonces el cristal puede crecer sin periodicidad a grandes distancias; de otra forma, si el radio crítico aumenta ligeramente de valor, la nucleación puede tener lugar antes de la interfase pero con núcleos cuyos tamaños permitan ya definir una estructura y una forma, teniendo lugar un proceso de adsorción de núcleos que conlleva a una textura policristalina esferulítica, situación definida por un valor de  $\alpha$  (factor de rugosidad de superficie de Jackson) mayor que 10. En esas condiciones, tal acumulación no tiene porqué realizarse de tal forma que se consiga la periodicidad bidimensional de partida  $a, b$ , y la construcción del edificio cristalino respectivo. De hecho, tal como muestran las Figs. (7-5a,b,c), el núcleo será heterogéneo, y podrá tener una textura esferulítica o amorfa.



a

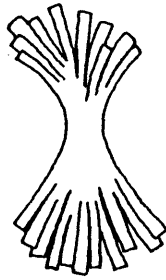
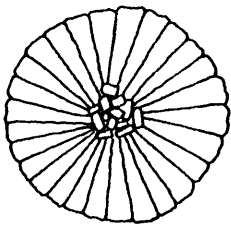
b



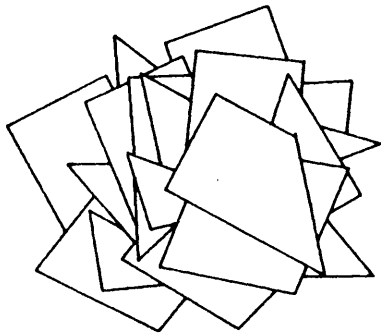
c

Figura 7.4.

101



a



b

Figura 7.5

CAHN y HILLIARD (1958) y (1959) han desarrollado un tratamiento termodinámico de los sistemas en los cuales existe una variación espacial de una de sus propiedades intensivas, tal como la composición. La nucleación tridimensional puede considerarse dentro de esta termodinámica de sistemas "no uniformes". Estos autores han demostrado que la energía libre de un pequeño volumen de solución de un sistema no-uniforme, es igual a la suma de la energía libre del sistema considerado puntualmente (es decir, de composición uniforme), más el cuadrado del gradiente de composición local. Por el valor que toma este segundo término a grandes sobresaturaciones, la teoría de CAHN y HILLIARD predice que la energía libre crítica para que el sistema nucleee, será menor que la calculada para un sistema uniforme mediante la teoría de la nucleación clásica. Por tanto a grandes sobresaturaciones el radio del núcleo será mayor que el correspondiente a un núcleo clásico, y a su vez será menos homogéneo. Un borde de fase cualquiera, tendrá un espesor que está determinado por el compromiso entre el término de energía libre de volumen y el término de gradiente composicional. El espesor óptimo es el correspondiente al menor exceso de energía libre superficial. Tal como considera SEARS, a sobresaturaciones suficientemente altas es más económico energeticamente formar núcleos con una energía libre de volumen algebraicamente menor que la de la fase madre, con objeto de mantener la menor energía libre interfacial.

Incluso cuando el valor de  $r^*$  sea mayor que el de  $W$ , una situación semejante se crea cuando aquel toma un valor tal que es imposible distinguir entre el volumen de un núcleo y su interfase. En este caso:

$$r^* = W/2 + \gamma$$

Ec. (VII-10)

siendo  $r^*$  el radio crítico a partir del cual la teoría clásica no puede ser utilizada y  $\frac{1}{2}$  la mitad del espesor de la interfase. El cálculo del valor de la sobresaturación  $\bar{\alpha}$  a partir de la cual se produce la nucleación no-clásica puede deducirse aproximadamente, sustituyendo el valor de  $r^*$  en la ecuación (VII-4):

$$\ln \bar{\alpha} = \frac{\gamma}{KT} \frac{W^3}{(W/2 + r^*)} \quad \text{Ec. (VII-11)}$$

Si la sobresaturación del sistema, en el cual se da la nucleación es mayor que  $\bar{\alpha}$ , el núcleo será no-clásico. Se hace plausible, pues, suponer una situación tal, que la estabilidad de los núcleos se consigue a tamaños tan reducidos de ellos, que no es posible la acumulación con el orden necesario para la formación de un monocristal. De las consideraciones anteriores, se entiende que este núcleo deberá ser muy heterogeneo. Pueden imaginarse para un núcleo no clásico diferentes naturalezas, pero todas ellas alrededor de una estructura extremadamente defectuosa. SEARS ha sugerido tres distintas: a) una estructura policristalina o esferulítica, b) un monocristal mosaico con gran misorientación, y c) un vidrio o material amorfo.

#### VII-1.3.1. LA POSIBILIDAD DE NUCLEACION NO-CLASICA EN T.C.C.G.S.

En resumen y tal como hemos expuesto al principio, la técnica del gel de sílice nace como un método mediante el cual se logra reducir la nucleación de una sustancia insoluble producto de una reacción química. La densidad de flujo de nucleación es una función de la sobresaturación del sistema y ésta a su vez en T.C.C.G.S. es, como hemos demostrado ante-

riormente función de la velocidad de aporte o flujo de reactivos a la zona de reacción o precipitación,. Este flujo es a su vez una función del gradiente de concentración  $\Delta C$  en el sistema.

El valor de  $\Delta C$  es prácticamente el mismo en casi todos los experimentos puesto que las longitudes de la columna de difusión y las concentraciones de los reactivos se han mantenido hasta el presente con pequeñas modificaciones. De ahí que las experiencias que han tenido éxito utilizando esta técnica, hayan sido las de cristalización de sustancias con un producto de solubilidad alto. Concretamente los cristales de mayor tamaño, crecidos en geles, corresponden a los de Acetato de Plata ( $K_s^{25} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ ) Sulfato de calcio ( $K_s^{25} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ ), Tartrato de calcio ( $K_s^{25} = 7.7 \cdot 10^{-7}$ ) y Clorato sódico ( $K_s^{25} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ ), obteniéndose cristales de menor tamaño, pero también de cierta perfección, con sustancias cuyo producto de solubilidad ronda hasta el orden de  $10^{-9}$ . Sin embargo, cuando se han intentado cristalizar por esta técnica sustancias con un  $K_s$  mucho menor, el resultado ha sido siempre una precipitación esferulítica. Por ejemplo JACKSON (1968) ha crecido esferulitos de CdS ( $K_s^{25} = 1.14 \cdot 10^{-28}$ ). BLANK y BRENNER (1971) han estudiado la precipitación de sales del grupo II-VI tales como el CdS, PbS ( $K_s^{25} = 7.1 \cdot 10^{-29}$ ) y HgS ( $K_s^{25} = 1.0 \cdot 10^{-52}$ ), encontrando siempre cristales muy defectuosos y esferulitos. La situación experimental anterior ha sido más detalladamente expuesta por GARCIA RUIZ y AMOROS (1978), y su explicación puede realizarse en principio en base a la teoría no-clásica de la nucleación. Ciertamente, si el gradiente de concentración de reactivos que se utiliza ordinariamente es aquel por el cual en el primer precipitado se logra una sobresaturación adecuada para minimizar la velocidad de nucleación, tal que  $([A] [B])_{pp}$  alcance un valor semejante al de producto de solubilidad  $K_{sAB}$  del precipitado AB, cuando  $K_s \approx 10^{-9}$  y si el mismo

$\Delta C$ . se utiliza para una sustancia cuyo  $K_s$  sea, por ejemplo  $10^{-28}$ , el producto  $([A][B])$ , va a ser ahora del orden de  $10^{20}$  veces mayor que el nuevo  $K_s$ . La sobresaturación la cual se encuentra el sistema deberá ser tan alta que este se halla en condiciones de presentar una nucleación no-clásica y como una consecuencia de ello, la obtención de cristales defectuosos.

Para el crecedor de cristales la solución a la maximización del tamaño y perfección de los cristales se encuentra pues en disminuir el gradiente de concentración  $\Delta C$ , puesto que según la ecuación (VI-4)

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

puede de esta forma disminuir el aporte de reactivo; o como alternativa, buscar un método de aumentar la solubilidad de la sustancia que se quiere cristalizar (NICOLAU, 1979).

#### VII-2. PRECIPITACION POLIMORFICA EN T.C.C.G.

Pero existe otro problema, al que también se ha dedicado cierta literatura en la bibliografía de la T.C.C.G.S., aunque su interés rebasa los aspectos del crecimiento de cristales. Nos referimos a la explicación del polimorfismo y de la nucleación polimórfica de compuestos químicos, fenómeno por otra parte, habitual en el crecimiento de cristales en geles (McCAULEY y ROY 1976).

El polimorfismo, fué definido primitivamente por MITSCHERLISCH (1821) como sigue:

"En general, la misma sustancia compuesta por los mismos elementos, combinados en las mismas proporciones, pueden presentar dos formas distintas siempre que circunstancias específicas ejerzan una influencia en el acto de la cristalización. Este fenómeno se puede explicar de manera sencilla por la teoría corpuscular. Si las posiciones relativas de los átomos que forman un cristal se cambia por cualquier circunstancia, la forma primitiva no permanecerá la misma".

El concepto ha viajado en el tiempo casi sin modificación. La explicación del polimorfismo está hoy día fundada en la Termodinámica clásica y ocupa un lugar estable en el cuerpo teórico de la Física actual. Sin embargo, existen algunos problemas relacionados con la precipitación polimórfica que conviene estudiarlos detalladamente y de los cuales, nosotros creemos, que la teoría de la nucleación clásica puede dar buena cuenta.

Lo aplicaremos concretamente, al caso del  $\text{CaCO}_3$  tanto por el interés que adquiere de su frecuencia, como porque conlleva asociados ciertos problemas de transformación, transcristalización y texturas (esferulítica) que están actualmente en discusión, y que trataremos en los siguientes capítulos.

### VII-3. PRECIPITACION POLIMORFICA DEL $\text{CaCO}_3$ . ANTECEDENTES

Es bien conocido que el  $\text{CaCO}_3$  anhidro se presenta en tres variedades polimórficas de diferente estructura: Calcita (trigonal), aragonito (rómbo) y vaterita (hexagonal). Los detalles de cristalografía de sus celdas unidad pueden encontrarse en DEER et al (1962) y una buena discusión detallada de sus respectivas estructuras ha sido realizada por LIPPMANN (1973) a los cuales remitimos al lector. No obstante, reseñaremos aquí -

ciertos valores de particular interés, parte de los cuales están indicados en la tabla comparativa adjunta (Cuadro VII-1).

De todos los polimorfos del  $\text{CaCO}_3$ , la calcita es el único estable en las condiciones de presión y temperatura de la corteza terrestre. A  $25^\circ\text{C}$ , el aragonito es solamente estable a presión de 4 Kb. A más baja presión, se transforma a calcita con un cambio de volumen neto de  $\frac{\Delta v}{V} = 0,082$  tal como se deduce de sus volúmenes moleculares. En condiciones normales, la vaterita es menos estable de todos ellos y se transforma en medio sólido en calcita con un cambio de volumen neto de  $\frac{\Delta v}{V} = 0,024$ , aunque es de notar que su campo de estabilidad no ha sido definido.

En soluciones acuosas, el aragonito es más soluble que la calcita, lo cual está de acuerdo con su energía libre de formación  $\Delta G$ . Los valores calculados para  $\Delta G$  (GARVELS et al. (1960)) son respectivamente  $\Delta G^\circ_{\text{calcita}} = 269.6 \text{ K}_{\text{cal.}}/\text{mol}$  y  $\Delta G^\circ_{\text{aragonito}} = 268.8 \text{ K}_{\text{cal.}}/\text{mol}$ .

Aplicando la conocida ecuación:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_s \quad \text{Ec. (VI-12)}$$

encontramos los valores  $K_{s\text{c}} = 4,7 \cdot 10^{-9}$  y  $K_{s\text{ar.}} = 6,9 \times 10^{-9}$

lo cual nos indica que, aunque muy débilmente, el aragonito es más soluble que la calcita. No se tienen datos de la solubilidad de la vaterita ni de su energía libre de formación, pero su gran inestabilidad en condiciones normales nos hace suponer (BISCHOF 1968) que es mucho más soluble que el aragonito y la calcita. Por lo tanto cualquier solución que esté en equilibrio químico con la vaterita estará sobresaturada con respecto a la calcita y el aragonito. Si bien las estructuras de la calcita y el aragonito están bien establecidas (de hecho

fueron de los primeros minerales cuya estructura fué determinada por rayos X - BRAGG (1919) y (1924) la estructura de la vaterita ofrece algunos problemas - (MEYER 1969). La vaterita fué sintetizada por primera vez por VATER (1902) y - confirmada como polimorfo adicional del  $\text{CaCO}_3$  por RINNE (1914) y HEIDE (1924). Aunque su importancia mineralógica es pequeña es muy interesante en tanto poli- morfo del  $\text{CaCO}_3$ . BRADLEY, GRAF y ROTH (1966) han propuesto un modelo de estruc- tura basado en el grupo espacial  $\text{PG}_322-D_6^6$  pero adjuntando dos celdas en la di- rección del eje c, pueden ser formando una nueva celda que guarda la simetría del grupo espacial  $\text{PG}20$ , el cual fue propuesto por MEYER como posible. En cual- quier caso y esto es lo que nos interesa, el resultado es una estructura debil- mente empaquetada, de densidad  $2,65 \text{ gr/cm}^3$ , lo cual está de acuerdo con la po- bre estabilidad del mineral, con respecto a los otros dos polimorfos. Un nuevo dato experimental de gran importancia es la omnipresencia de difracción difusa en ciertas reflexiones de los diagramas de rayos X de la vaterita. De ellos se infiere que la vaterita presenta una estructura con una gran misorientación, - lo que implica abundantes cantidad de defectos y una pobre cristalización. Los datos relevados por cristal único, han sido corroborados independientemente por NORTWOOD y LEWIS (1968) mediante difracción de rayos X de muestras progresiva- mente molidas. Ellos concluyen que la vaterita sin moler presenta invariable- mente un alto grado de microdeformación. La explicación de este fenómeno es - desconocida, aunque ha sido apuntado que ello podría indicar que la vaterita - crece siempre en medios muy impuros. Sin embargo la cristalización sintética - de vaterita en medios no contaminados hace difícil considerar la validez de - esa explicación.

Las diversas transformaciones que deben exis- tir entre los diferentes polimorfos han sido objeto de numerosas investigacio- nes. BISCHOP y FYFE (1968) y FYFE (1968) han estudiado respectivamente las de

aragonito-calcita y vaterita-aragonito en medio acuoso. Ellos han encontrado - que el  $Mg^{++}$  reduce la velocidad de nucleación de la calcita así como su crecimiento.

Cuando el carbonato cálcico se encuentra disueldado en una solución acuosa, su precipitación ocurre en cualquiera de las tres fases cristalinas, en función de las condiciones experimentales, y adoptando - así mismo, diferentes texturas.

POBEGUIN (1954) ha estudiado en circunstancias más simples la precipitación del  $CaCO_3$ , cuando se realiza una reacción por doble descomposición de soluciones de acetato cálcico y de carbonato amónico a  $16-18^\circ$  y presión atmosférica. Sobresaturaciones diferentes fueron conseguidas por diferente velocidad de difusión de los reactivos. Ella concluye que la calcita comienza a precipitar cuando la solución alcanza la concentración de equilibrio, que el aragonito lo hace cuando la solución está sobresaturada para calcita y cerca del  $K_s$  del aragonito y que cuando los tres polimorfos están sobresaturados aparece un precipitado aparentemente amorfo.

Más recientemente REDDY y NANCOLLAS (1976), han precipitado  $CaCO_3$  a partir de mezcla rápida de solución de  $CaCl_2$   $10^{-2}M$ . y  $Na_2CO_3$   $10^{-2}M$  a  $25^\circ C$  en ausencia y en presencia de  $Mg^{++}$  y  $Sr^{++}$ . A una sobresaturación de  $10^{-5}M$ , el  $CaCO_3$  precipita en forma de calcita. El  $Sr^{++}$  tiene un efecto evidente que consiste en la formación de aragonito y calcita con la morfología de esta última. La presencia de  $Mg^{++}$  en una concentración de  $10^{-3}M$ , tiene un efecto interesante. El precipitado inicial es entonces en forma de pequeños esferulitos el cual más tarde se transforma en cristales de morfología irregular. Esta experiencia fué repetida, obteniéndose inequívocamente la formación de un precipitado que fué considerado amorfo a la luz de los estudios de rayos X,

con trazas de vaterita y calcita. Este precipitado adopta con el tiempo estructura de aragonito en forma de agregados cristalinos. En el mismo sentido, LIPPMANN (1974) ha comprobado que la formación de esferulitos se produce siempre en condiciones experimentales en las cuales la concentración de  $\text{CaCO}_3$  es alta en relación al  $K_s$  de la calcita y del aragonito. Asimismo, el aragonito secundario que proviene de la transformación de la vaterita, es característico de precipitaciones muy rápidas (alta velocidad de nucleación). McCAULEY (1974) sintetiza vaterita siempre a concentraciones muy altas de calcio y de carbonato.

Antes de continuar, conviene citar aquí, la opinión de DRAGONNE et al. (1975), puesto que la literatura sobre la nucleación, cinética de crecimiento, transformaciones, influencia de inhibidores, y en general, sobre la importancia de las diferentes variables que juegan en la cristalización del  $\text{CO}_3\text{Ca}$  es tan amplia, que el muestreo bibliográfico se vuelve casi imposible. De los datos experimentales existentes estos autores concluyen que: "Hemos podido comprobar, que la descripción de los fenómenos en medios naturales pone en evidencia incoherencias y contradicciones que se deben a la falta de un soporte experimental. Hemos pensado que sería deseable examinar y criticar antes los trabajos de laboratorio más fundamentales, susceptibles de producir elementos que permitan interpretar los fenómenos naturales. Incluso a este nivel, donde el pragmatismo y el análisis sistemático es prioritario a la descripción sugestiva, las divergencias son tan grandes, y las conclusiones, demasiado prematuras, no tienen ningún fundamento".

Basta esta cita para excusarnos aquí de la larga exposición de antecedentes por otra parte algo irrelevantes para nuestra discusión. El lector interesado debe consultar el estudio de DRAGONNE et al. (1975) o los capítulos correspondientes de los libros de LIPPMANN (1973) y de BATHURST

De cualquier forma, donde si parece existir un acuerdo es que a medida que aumenta la sobresaturación los fenómenos ocurren tal como POBEQUIN (1956) y NANCOLLAS y REDDY (1976) han descrito y que pueden resumirse en la afirmación de POBEQUIN de que el factor determinante de la aparición de uno u otro polimorfo del  $\text{CaCO}_3$  es la cantidad de iones presente simultáneamente en un punto dado, es decir de la sobresaturación.

A la luz de estos experimentos, BATHURTS ha apuntado que la mayor sobresaturación favorece la fase de menor energía, más soluble. Sin embargo no parece claro que esta sugerencia sea válida, porque como ha expuesto BISCHOP (1968), una solución que esté saturada para el polimorfo menos ordenado, es decir la vaterita, estará sobresaturada para los más solubles, es decir la calcita y aragonito, lo cual implicaría la precipitación de estos últimos, en contra de lo propuesto. DRAGGONNE et al. (1975) han hallado experimentalmente los tiempos de germinación  $T_G$  de la vaterita, calcita y aragonito, encontrando que:

$$T_{Gv} < T_{Ga} < T_{Gc} \quad \text{Ec. (VII-13)}$$

lo cual está de acuerdo con los datos de POBEQUIN, puesto que se explica la inversión aragonito-calcita por la formación de aragonito secundario proveniente de la calcita.

#### VII-3.1. PRECIPITACIÓN POLIMORFICA DEL $\text{CaCO}_3$ . TRATAMIENTO.

Dada la situación del problema, antes de considerar otras variables que únicamente en un principio introducirían más comple



idad que información, conviene cuanto antes responder a la cuestión de cuándo? y cómo? nuclearan los diferentes polimorfos en las circunstancias más simples.

Hasta ahora, el problema se ha abordado en términos de solubilidad de los distintos polimorfos y en sus estabilidades. A diferencia de ello, nosotros trataremos el problema sobre la base de un solo sistema único  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , haciendo caso omiso en un principio a los diferentes polimorfos minerales y a sus propiedades físico-químicas y aplicaremos a este sistema lo expuesto anteriormente en la teoría de la nucleación no-clásica que se presenta en nuestra opinión muy potente en la resolución de este tipo de problema.

En un sistema del tipo  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , la reacción fundamental es la que liga las concentraciones de  $[\text{Ca}^{++}]$  y  $[\text{CO}_3^{=}]$  al producto de solubilidad del  $\text{CaCO}_3$ . En este caso tomaremos, lógicamente, el  $K_s$  del polimorfo más estable, es decir de la calcita, de tal forma que si la ecuación

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{=}] > K_{sc}$$

se cumple, se producirá la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  en la forma de calcita. Desde el punto de vista de la termodinámica clásica no existe otra ecuación más relevante para el problema. Pero no obstante, la experiencia muestra que la precipitación de vaterita y aragonito puede ocurrir aún en condiciones experimentales "limpias", es decir donde el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  sólo está impurificado por el subproducto inevitable de la reacción. Tal como observó POBEQUIN (1954) y ha sido corroborado muchas veces, el aumento progresivo de la sobresaturación del medio lleva a la precipitación de aragonito y en último lugar de vaterita. La explicación de este fenómeno a la luz de la teoría clásica de la precipitación,

falla repetidamente, puesto que siendo el aragonito más soluble que la calcita y la vaterita más soluble que ambos, es imposible dar cuenta de este polimorfismo en base a solubilidades. Pero ¿porqué considerar solubilidades en la precipitación de los distintos polimorfos de un compuesto químico? Consideraremos, como hemos expuesto más arriba, el sistema simple  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  y aplicaremos la teoría de la nucleación. La precipitación tendrá lugar de la siguiente manera:

Considerese en primer lugar una sobresaturación de  $\text{CaCO}_3$  muy pequeña y por lo tanto cercana en el valor al producto de solubilidad  $K_s$ . El sistema respondería con la nucleación dentro de la región clásica del polimorfo más simétrico, más estable y de menor energía, es decir la calcita.

Si ahora aumentamos la sobresaturación progresivamente, llegará un momento en el cual el radio crítico tome un valor tal, que estemos cercanos a la condición de nucleación no clásica. Si la substancia no fuera polimórfica, el sistema responderá adoptando los cambios texturales que configuran la morfología esferulítica tal como hemos expuesto anteriormente, puesto que no existe otra posibilidad que incorpore el desorden producido en la acumulación.

Ahora bien, si esta substancia es susceptible de presentar polimorfismo, como es el caso del  $\text{CaCO}_3$  el sistema tiene otro tipo de posibilidad para responder a la misma situación, que se concreta, en la adopción de la configuración estructural que permita integrar el mayor desorden. En general, intuitivamente es claro que esta configuración tenderá a ser más abierta, más desordenada y menos simétrica, a medida que potencial químico del medio aumente. Trataremos ahora de dilucidar cuales son los criterios de clasificación de las configuraciones posibles de una substancia polimórfica. De ellos deberemos escoger el más relevante para nuestro problema, es decir, aquel que

nos sirva más adecuadamente para concretar la relación existente entre el desorden de acumulación y la capacidad de integración de ese desorden en las diferentes estructuras que puede presentar el  $\text{CaCO}_3$ .

Para ello, conviene definir cuanto antes, qué entendemos por desorden de acumulación, y qué entendemos por desorden de una estructura, puesto que ambos conceptos son indispensables para poder contrastar - nuestra hipótesis de trabajo: que la precipitación polimórfica de una substancia, es decir las diferentes configuraciones estructurales que adopta esta substancia al precipitar, está regida por la minimización del desorden de acumulación que se produce a altas sobresaturaciones.

#### VII-3.2. ALEATORIEDAD EN LA ACUMULACION

Cuando una substancia polimórfica AB, precipita en su solución acuosa, podemos considerar que los iones o grupos moleculares A y B, se mueven libremente en ella. En el caso del  $\text{CaCO}_3$ , tales iones serán -  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{CO}_3^{=}$  con sus respectivas capas de hidratación. El n° de choques entre - iones por unidad de volumen y tiempo -o su velocidad de agregación- será proporcional al potencial químico del medio en el cual se produce la precipitación. - Puesto que el sistema se considera isotérmico e isobárico, este potencial químico viene definido por la sobresaturación del sistema.

Tanto en el proceso de nucleación, como en el crecimiento propiamente dicho, (en las condiciones de alta sobresaturación que venimos considerando) la velocidad de aporte será muy alta (aquí aporte incluye, tanto la velocidad de transporte de U.C. estables o inestables, desde el medio a la interfase como la velocidad de adsorción a la superficie del edificio cris

talino). La integración se produce entonces de forma casi instantánea, puesto que no hay tiempo para que la difusión en superficie tenga lugar, disminuyendo la posibilidad de reordenación de la estructura. Cuando la integración en el cristal es tan rápida el anión o grupo molecular que contribuye a la formación del núcleo o del cristal, no experimenta cambio ni en su posición ni en su orientación. Por tanto, su distribución en el espacio es aleatoria y el desorden (es decir, el alejamiento de la configuración cristalina ideal) es mayor a medida que aumenta el potencial químico del medio.

### VII-3.3. DESORDEN CONFIGURACIONAL

La entropía total,  $S$ , de una estructura cristalina, definida por la cantidad de desorden inherente a dicha estructura, viene dada por la suma de la contribución de la vibración de los átomos más la contribución del desorden de configuración. Puesto que la entropía de vibración es función de la temperatura y crece con el valor de esta última, en un sistema isobárico e isotérmico como el nuestro, su valor no afecta sensiblemente a los valores de las entropías totales relativas. Ahora bien, el segundo sumando que contribuye al valor de la energía total, es distinto para cada uno de los polimorfos, puesto que es una función de las diferentes posiciones geométricas que adoptan los átomos en el espacio. Por lo tanto, cuando una sustancia química puede distribuir sus componentes en un número variable de configuraciones estructurales (polimorfismo), es lícito preguntarse cuál de estas distribuciones tiene mayor o menor entropía. Es necesario por tanto encontrar un método efectivo de medir el desorden relativo de cada una de las estructuras polimórficas posibles.

Convendremos en considerar por analogía con - tratamiento general de la entropía (BROOKER y DRERSBY 1971) que cuanto mayor es el número de posiciones posibles de los átomos, mayor es el número de formas en las que los átomos pueden distribuirse y mayor, en fin, es la aleatoriedad del sistema. Esta afirmación puede ser ilustrada con un sencillo ejemplo de combinatoria. Consideremos un caso formado por seis círculos huecos y cuatro fichas. (Fig. 7-6).

Si distribuimos las cuatro fichas en los 6 - huecos, de tal forma que en cada hueco sólo puede introducirse una ficha, y teniendo en cuenta que todas las fichas son idénticas unas a otras, cada una de las distribuciones diferentes que encontramos se descubren naturalezas del sistema y el n° total de dichas naturalezas se designa por  $W$ . La aleatoriedad, puede ser medida por el número de naturalezas  $W$  del sistema. En nuestro ejemplo el número de naturalezas es igual a:

$$W = \frac{{}^6P_4}{4} = 15 \quad \text{Ec. (VII-14)}$$

La Fig. 7-6b muestra cada una de la 15 naturaleza del sistema. Si aumentamos - el número de huecos posibles en uno, de tal forma que sean 7 los huecos y 4 las fichas el n° de disposiciones diferentes será:

$$W = \frac{{}^7P_4}{4} = 35 \quad \text{Ec. (VII-15)}$$

Se observa fácilmente que la aleatoriedad de un sistema se incrementa con el número de lugares posibles, es decir con el volumen.

Si además, cada ficha (o átomo) puede tomar -

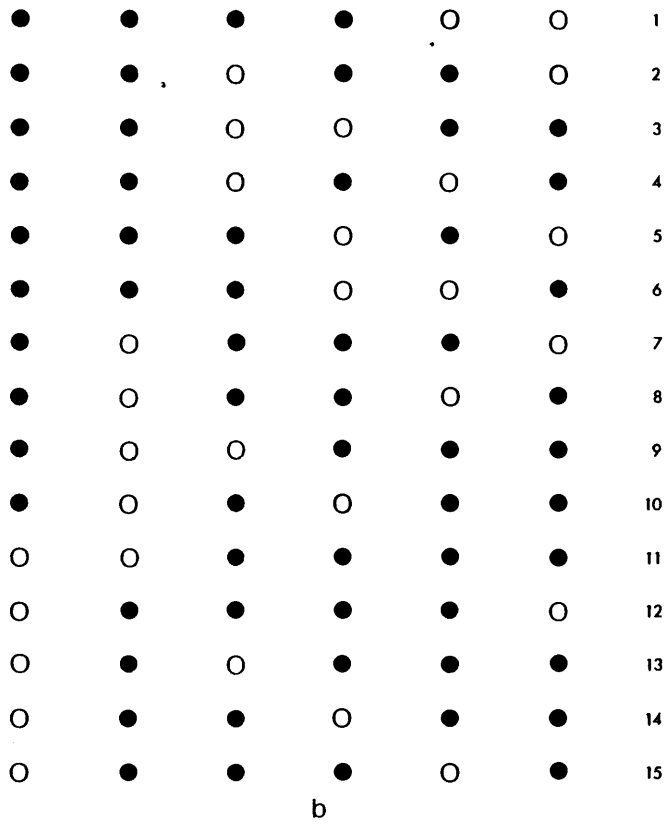
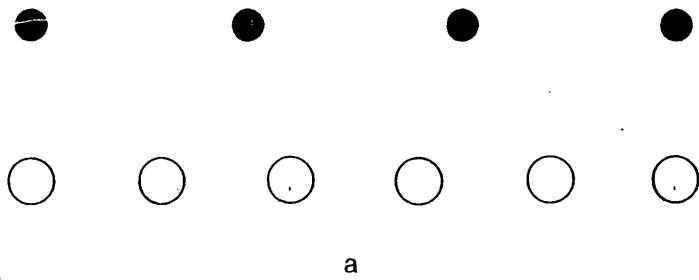


FIGURA 7.6

un determinado nivel discreto de energía (representado, por ejemplo, por un color), habrá un número mayor de formas de distribuir la energía entre las fichas. Puede comprobarse, de la misma forma que en el caso anterior, que mientras mayor sea la energía del sistema, mayor será el número de disposiciones diferentes de las fichas; es decir, que la aleatoriedad incrementa con la cantidad de energía posible y por tanto con la temperatura.

Puesto que en nuestro caso (la precipitación de una substancia polimórfica en condiciones normales de P. y T.) el sistema se considera isotérmico e isobárico, no existen diferentes niveles de energía, y por tanto  $W$  vendrá dado por el nº de posiciones distintas que pueden tomar los átomos en la estructura; en el ejemplo expuesto vendrá dado por el número de huecos con respecto al número de fichas sin que exista ponderación de estos últimos.

Este número de naturaleza  $W$  es una propiedad del sistema, tal como el volumen o la energía, y es una propiedad multiplicativa. Con objeto de convertir la aleatoriedad en una propiedad aditiva, se utiliza una sencilla operación matemática, definiendo la entropía  $S$ , de tal forma que

$$S = \int(\ln W) \quad \text{o} \quad W = \int(e^S) \quad \text{Ec. (VII-16)}$$

Teniendo en cuenta la discusión anterior, podemos expresar el desorden configuracional de una estructura cristalina por el número de lugares diferentes posibles que pueden adoptar los átomos en ella. Mientras mayor sea este número, mayor será la entropía y la aleatoriedad de la estructura, puesto que menor será el número de restricciones que impone la simetría. Desde un punto de vista cristalográfico, el número de lugares posibles no

Cuadro VII-2

CALCITA	Grupo espacial	$R\bar{3}c-D_{3d}^6$ (1)
	Atomos	Notación de Wyckoff
	6C	a
	6Ca	b
	180	e
ARAGONITO	Grupo espacial	$Pm\bar{c}n-D_{2h}^{16}$ (2)
	Atomos	Notación de Wyckoff
	4Ca	c
	4C	c
	4 O <sub>I</sub>	c
8 O <sub>II</sub>	d	
VATERITA	Grupo espacial	$P_3^6-D_6^{22}$ (3)
	Atomos	Notación de Wyckoff
	2 Ca <sub>I</sub>	b
	2 Ca <sub>II</sub>	c
	2 Ca <sub>III</sub>	d
	6 C	g
	6 O <sub>I</sub>	g
12 O <sub>II</sub>	i	

1) R.W. WYCKOFF. (1920)

2) W.L. BRAGG (1924)

3) BRADLEY (1966)

es otro que el número de posiciones equivalentes que existen en la estructura.

#### VII-3.4. DESORDEN CONFIGURACIONAL RELATIVO EN LOS POLIMORFOS DEL $\text{CaCO}_3$ .

En el cuadro VII-2 se han apuntado las posiciones espaciales y las posiciones equivalentes correspondientes a la calcita, el aragonito y la vaterita. Se observa de inmediato, que mientras en la estructura de la calcita se puede considerar hasta tres de estas posiciones, en el aragonito, con la introducción de una nueva para el oxígeno, aumenta en una unidad el número y, por último, en la vaterita, donde al adoptar el calcio tres posiciones diferentes, el número total de posiciones equivalentes asciende a seis. El número de configuraciones aumenta, pues, en el sentido calcita-aragonito-vaterita, siendo por tanto esta última, la estructura con mayor desorden configuracional.

Un análisis similar al de las posiciones equivalentes, pero quizás más ilustrativo, (particularmente en el caso calcita-aragonito donde la diferencia no es notable en principio) puede realizarse a partir del número de poliedros de coordinación del calcio en cada uno de los polimorfos. En la Fig. 7-7 se ha representado la celda de la calcita en el sistema trigonal. En ella puede observarse la disposición alternativa de iones calcio y grupos carbonato, en la cual se mantiene siempre la coplanariedad de estos últimos. Esta celda contiene dos iones calcio, que se deben considerar diferentes, puesto que cada uno de ellos da lugar a sendos poliedros de coordinación distintos, los cuales están representados en la Fig. 7-8a. La diferencia entre estos poliedros derivada de la orientación de los grupos  $\text{CO}_3$ , queda más clara en la Fig. 7-8b, tomada de KIKUCHI y MATARRESE (1960), donde se han representado la parte superior e inferior de ambos poliedros. No obstante ambos polie-

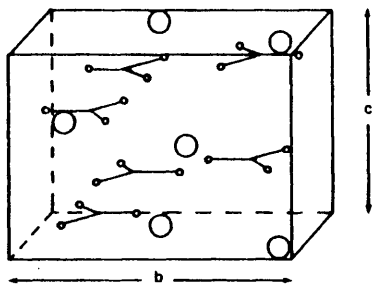


Figura 7.9

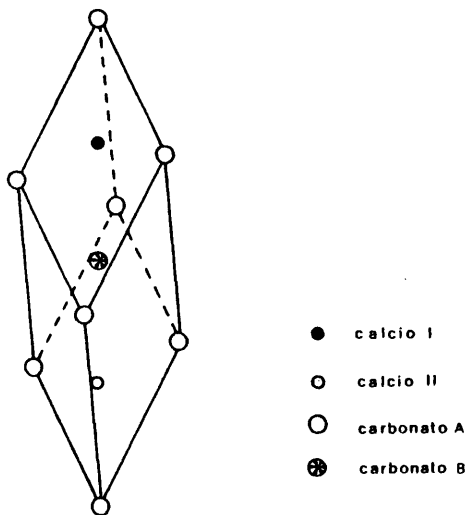
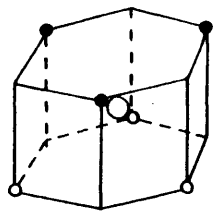
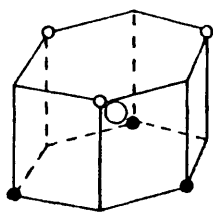


Figura 7.7.

droso puede relacionarse por medio de un centro de simetría. Se pueden encontrar por tanto en la calcita, un poliedro de coordinación del ión Ca, más su conjugado: en total 2:

En el aragonito la situación es diferente. En la figura 7-9 se ha representado su estructura, donde se mantiene también la coplanariedad de los grupos carbonato. Los dos tipos de poliedros de coordinación que existen en la estructura del aragonito están representados en la figura 7-10. Obsérvese que ambos poliedros son enantiomorfos, y que además de ellos existen igual que en el caso anterior, sus simétricos por inversión. En total, pues, encontramos en el aragonito cuatro configuraciones posibles: las dos que se encuentran en la fig. 7-10, más sus conjugadas por inversión. Por último la fig. 7-11 muestra la estructura de la vaterita. Como puede observarse no existe siquiera coplanariedad de grupos  $\text{CO}_3^{=}$  por lo que obviamente el número de configuraciones aumenta notablemente.

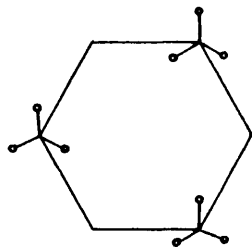
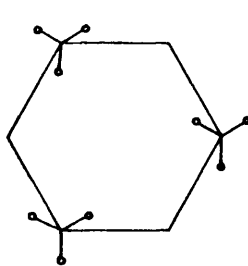
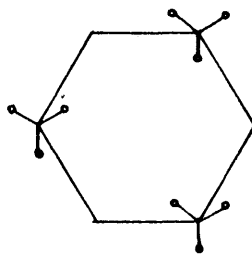
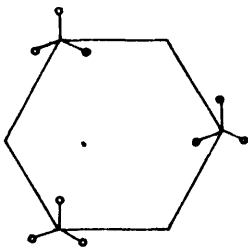
Volvamos nuevamente a considerar la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  a partir de soluciones acuosas en condiciones normales de P y T. Consideremos en primer lugar iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{CO}_3^{=}$  en una solución muy cerca del equilibrio. En estas condiciones la organización de las agrupaciones de cationes y grupos aniónicos se realizará lentamente y adoptarán una estructura de tipo calcita, que una vez alcanzado el  $\bar{r}^*$  (Fig. 7-12) seguirá creciendo ordenadamente. Cuando aumenta el potencial químico del sistema, en nuestro caso como consecuencia de un aumento de la sobresaturación de  $\text{CaCO}_3$  en el medio, se produce un incremento en la velocidad de agrupación de las unidades de crecimiento, una reducción de la capacidad de orientación de los grupos carbonato y como consecuencia de ello un aumento del desorden de acumulación. La S de acumulación que se produce durante la precipitación no puede ser asimilada por la



a

*superior*

*inferior*



b

f

Figura 7.8

estructura ordenada de la calcita, por lo que el sistema tiende a corregirse - adoptando una estructura menos simétrica que permita absorber este desorden.

Si consideramos ahora una nueva situación en la que la sobresaturación es tan alta que entramos en la región no clásica de nucleación, idénticos razonamientos a los anteriores llevaría al sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  a adoptar una estructura de tipo vaterita, que es la más abierta y la mayor entropía de todos los polimorfos del  $\text{CaCO}_3$ , en la cual no existe ni siquiera co planariedad de grupos  $\text{CO}_3^{=}$ . Esta estructura, es la que permite asimilar el mayor número de defectos, aunque cuando la sobresaturación alcanza valores muy por en cima del correspondiente  $\bar{r}_2$  el sistema tenderá a responder con un cambio de tex tura o finalmente con una estructura amorfa.

En general; A medida que aumenta el desorden de acumulación, la estructura más estable es aquella que contiene mayor entropía de configuración, puesto que presenta un mayor número de posiciones equivalentes y por tanto mayor capacidad de absorber dicho desorden. Cuando este últi mo es muy alto, agotadas las posibilidades de cambio estructural, la respuesta se manifiesta en forma de cambio textural, adoptando el precipitado una textura esferulítica, o en última instancia, una textura amorfa (ausencia de orden a - larga distancia).

Creemos que los argumentos anteriores pueden englobar los resultados experimentales repetidamente descritos en la literatura sobre precipitación del  $\text{CaCO}_3$  a partir de soluciones en ausencia de otros iones. Nuestra explicación puede contrastarse también con experiencias de otro carácter. Por ejemplo, MEYER (1969), al resolver la estructura de la vaterita indica la presencia de difracción difusa en ciertas reflexiones del diagrama, lo cual

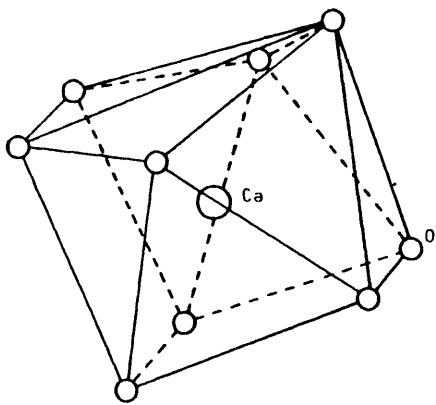
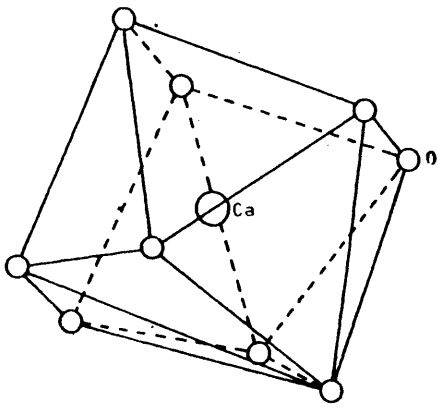


Figura 7.10

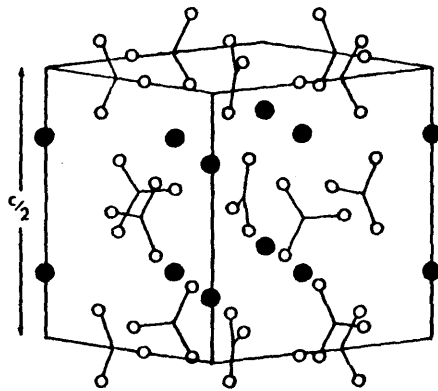


Fig. 7-11. Estructura de la vaterita. Notese la falta de coplanariedad entre los grupos.  $\text{CO}_3$ .

le lleva a presentar modelos de estructuras desordenadas, en las que se contemplan vacantes estadísticas en ciertas posiciones. Independientemente, NORTWOOD y LEWIS (1968) estudiando por difracción de rayos X muestras de vaterita molidas progresivamente, deducen la presencia de desorden constitucional en la vaterita. La única explicación que hasta el momento se tenía de este hecho es debida a estos últimos autores, quienes consideran que ello es debido a que la vaterita crece siempre en medios impuros. Obviamente, tal justificación es difícil de argumentar sólidamente, sobre todo a partir de la posibilidad de sintetizar vaterita en medios limpios. (Por ejemplo DRAGONNE et al. 1975). A partir de lo expuesto más arriba en nuestra hipótesis, la justificación del desorden molecular de la vaterita, o de su morfología esferulítica, e incluso de su carácter amorfo, se extrae inmediatamente, puesto que la vaterita no es sino la forma de precipitación del  $\text{CaCO}_3$  dentro de la región de nucleación no-clásica, y como tal debe presentar necesariamente esa textura. De la misma forma, este tratamiento puede generalizarse a otros casos de polimorfismo donde se ha comprobado que cuando la sobresaturación alcanza grandes valores, la fase que nuclea es la de alta energía, y lo hace normalmente en forma desordenada.

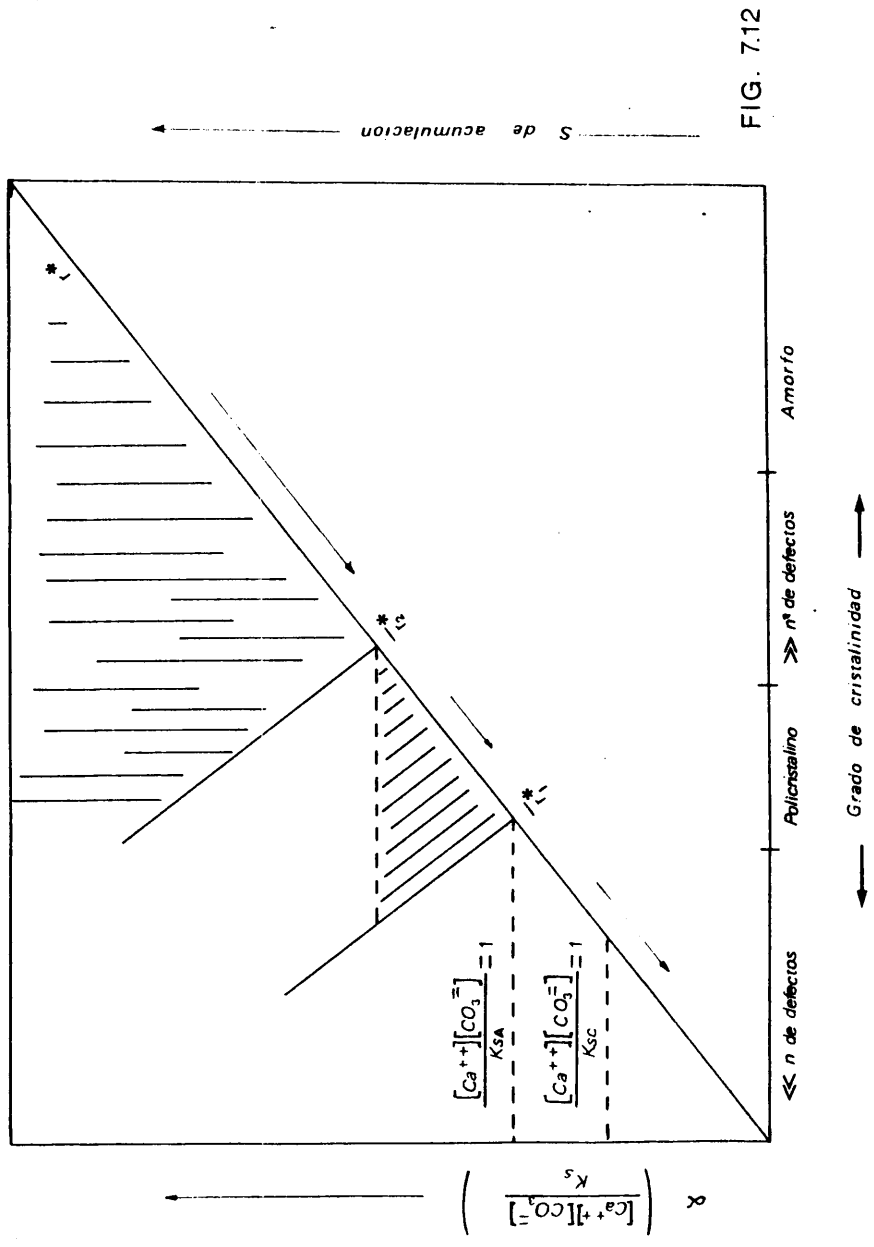


FIG. 7:12

VIII. CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES DE SILICE A  $\text{pH} > 8.3$ .

## VIII-1. INTRODUCCION

Tal como ha quedado expuesto en la parte A de la tesis, el empleo del gel de sílice, como columna de difusión y medio de crecimiento en la técnica del gel está limitado a un rango de  $\text{pH}$  entre 1 y 7.5. Así es reconocido en la literatura, especialmente en discusiones sobre la naturaleza de la técnica (HENISCH, 1970; BROVWER et al, 1974; BREZINA, 1976), y así lo hemos comprobado nosotros en el estudio de la difusión en geles de sílice (capítulo VI). Efectivamente, es de esperar que a  $\text{pH}$  8 el gel de sílice interactuara químicamente con los compuestos a obtener, y tenga un efecto negativo en la perfección y tamaño de los cristales que se desean crecer. Posiblemente, esta sospecha, ha influido en numerosas investigaciones, que por ello han tratado de evitar este campo experimental, creandose de esta manera una laguna de conocimiento, sobre la utilización de geles de sílice a  $\text{pH}$  basicos (Fig.8.1). En nuestro caso, hemos de confesar, que la utilización de  $\text{pH}$  10 fué completamente accidental, pero los extraños resultados obtenidos nos llevaron a investigar más profundamente las causas de las curiosas morfologías a que daban lugar. Con este panorama, era de entrever que la literatura dedicada al tema iba a ser más bien reducida y desgraciadamente no hemos encontrado antecedentes que nos facilitaran en ciertos pasos la investigación sobre las causas del comportamiento de cristalización. Se justifica de esta manera la limitación de citas bibliograficas que acompaña al texto. El objetivo de este capítulo está centrado en la descripción de un experimento que lleva a la precipitación de un nuevo tipo de agregados cristalinos y en la descripción de las propiedades (identificación estructural, morfología y simetría, textura, etc) generales de estos agregados, sin entrar en la relación entre estas propiedades y las condi

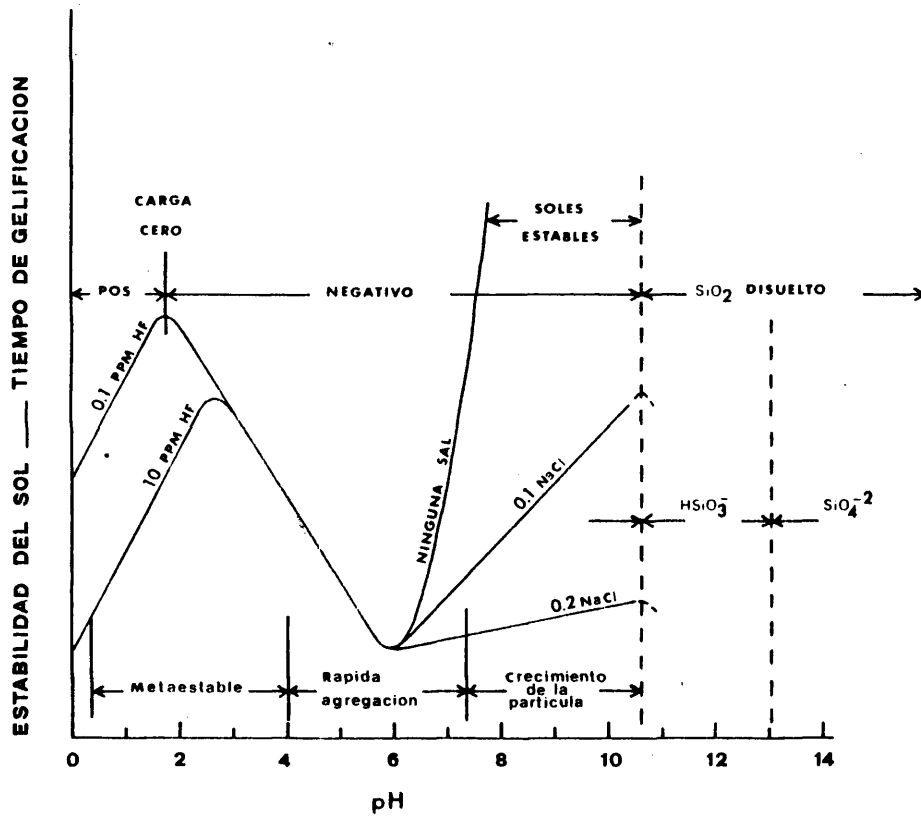


Figura 8.1. Estabilidad química del gel de sílice. (Según Iler 1970).

ciones de formación, problema que aunque es necesario atacar, cae por su magnitud fuera del alcance de esta tesis.

#### VIII-2. COMPORTAMIENTO DEL GEL DE SILICE A pH BASICO

Puesto que es universalmente aceptado que el gel de sílice interacciona con los cristales que crecen en él. Es de interés para el cristalógrafo que utiliza la TCCGS acudir a la química y la física de la sílice coloidal. Un estudio bibliográfico general de las propiedades del gel de sílice que son de interés para los crecedores de cristales, cae obviamente fuera del objetivo de esta obra. Sin embargo, como una forma de acercarnos a comprender los fenómenos de cristalización-agregación que relataremos más adelante en nuestros resultados, hemos considerado de interés (con vista sobre todo a la discusión posterior) exponer un somero resumen de las propiedades del gel de sílice a pH básico.

Empezaremos, con objeto de centrar el problema, por las propiedades y características de la polimerización de la sílice. En la química de la sílice, el término polimerización se usa tanto para la condensación mutua de  $-Si(OH)$  para dar unidades coherentes de mayor tamaño, como para la agregación de estas partículas para obtener otras de mayor diámetro. La característica de la polimerización de la sílice en un sistema acuoso está esquematizada en la Figura (8.2). Siguiendo siempre a ILER (1979), podemos considerar que en un primer momento (parte superior de la Figura) cuando el ácido monosilícico alcanza una concentración mayor que la solubilidad de la fase sólida de la sílice amorfa y en ausencia de nucleación heterogénea, el monomero polimeriza por condensación para formar dímeros, trimeros y otros ácidos sili-

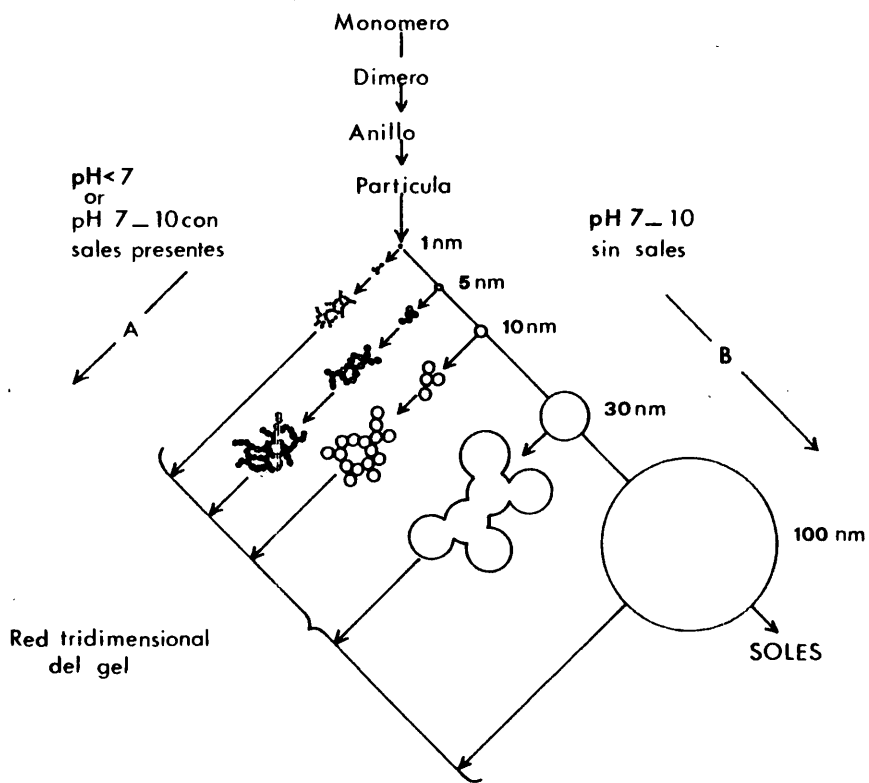


Figura 8.2. Polimerización de la sílice en un sistema acuoso.

Según Iler(1979).

cicos de alto peso molecular. Puesto que el mecanismo de condensación es iónico, por encima de pH-2 la velocidad de polimerización es proporcional a  $(OH^-)$  y por debajo de pH 2 a  $(H^+)$ . Una vez formados estos polímeros, ellos tienden a adoptar una forma esférica, con objeto de minimizar el número de grupos  $Si(OH)$  no condensados. Estas esferas, posteriormente, pueden crecer hasta formar partículas mayores. A su vez estas partículas, por efectos de "Ostwald-ripening" crecerán en tamaño y disminuirán en número.

Por encima de pH 7, donde la velocidad de disolución-deposición de la sílice es alta, las partículas crecen a velocidad constante hasta unos 5 o 10  $\mu m$  de diámetro siendo después el crecimiento más lento. Es de interés resaltar que por encima de pH 7 y hasta un pH 10.5, donde la sílice comienza a disolverse como silicato, las partículas de sílice están negativamente cargadas repeliéndose entre sí y debido a ello, continúa el crecimiento de la partícula sin agregación. Sin embargo cuando se añade una sal a una concentración de 0.2 N ó 0.3 N, ó como en la técnica de crecimiento de cristales, el silicato sólido se neutraliza con un ácido, la carga de repulsión se reduce y se produce la agregación en cualquiera de sus formas. La agregación de partículas coloidales, puede llevar tanto a la gelificación como a la floculación o coagulación, e incluso, en la presencia de un material absorbido sobre la superficie de la partícula, a la coacervación. Parece claro que cuando las partículas de sílice no están cargadas, se unen entre sí formando localmente un entramado tridimensional en el sol, (microgel). Con el tiempo este microgel crece a expensas del sol y cuando ocupa la mitad del volumen total se dice que gelifica. Usualmente, se determina este "Punto gel" de forma experimental, cuando el menisco de contacto no cambia al inclinar el contenedor del primitivo sol. El mecanismo de enlace entre partículas esféricas no están completamente comprendido, pero se supone que se realiza mediante enlaces de tipo

siloxano Si-O-Si. La forma de la agregación de un número elevado de partículas depende fundamentalmente del tipo de coordinación de cada partícula, que puede ser o bien dos para formar cadenas lineales o bien tres en disposición triangular dando cadenas ramificadas. En cualquier caso tanto la estructura fibrosa, como la esponjosa o la simple asociación de partículas, son posibles en geles de sílice.

En el rango de pH de siete a diez, si la concentración del electrolito es alta, los soles de sílice pueden coagular mediante dos mecanismos de agregación: a) Fuerzas de Van der Waals, y b) Enlaces partícula-partícula por medio de un agente coagulante.

Otro tipo de agregación, la floculación puede producirse por la adición de ciertos polímeros que se absorben sobre la superficie de las partículas de sílice. Es de interés en este caso, el mecanismo propuesto por ALEXANDER e ILER (1979) para la formación de agregados planos de sílice coloidal por la acción de pequeñas cantidades de cloruro de cetyltrimetilamonio. Este mecanismo puede observarse en la Figura (8.3). Este particular tipo de floculación planar tiene lugar en soluciones alcalinas donde las partículas de sílice al estar cargadas negativamente se repelen entre sí. La forma planar coincide entonces con la forma que presenta la menor superficie de repulsión entre partículas esféricas. El resultado como puede observarse es un agregado en forma de lámina, u hoja de una capa de partículas de espesor.

Aunque los fenómenos que provoca, el paso de una solución de iones metálicos o alcalinoterreos a través de un gel de sílice de  $\text{pH} \approx 10$  no están clarificados, nuestro rastreo bibliográfico (y comunicaciones personales) de los estudios de la sílice coloidal nos llevan a suponer que a tal valor de pH la gelificación no es total. Por lo tanto, los iones

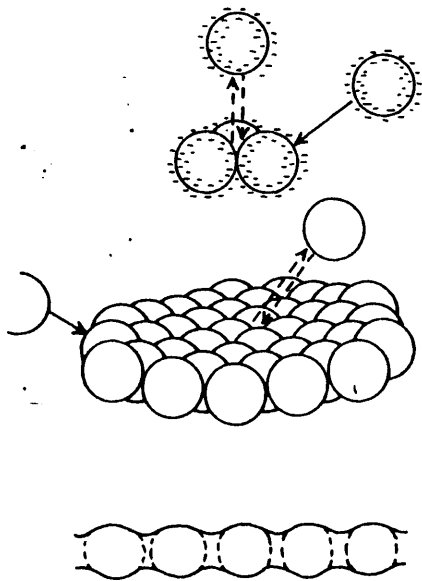


Figura 8.3. Mecanismo de formación de agregados planos de sílice coloidal según Alexander e Iler 1979.

Véase texto

$\text{SiOH}_4$  que quedan en solución pueden condensarse por polimerización a diversos, trimeros, y polisilicatos de alto peso molecular. La presencia de iones sobre todo polivalentes, lleva a la precipitación más bien que a la gelificación de polisilicatos, actuando aquellos iones como puente y "surfactantes".

Es de notar también, que ALEXANDER, ILER y WOLTER, (1975) han patentado un procedimiento para conseguir soles de ácido silícico que consiste en la neutralización parcial ( $\text{pH} \approx 9$ ) de una solución de silicato sódico con un ácido, a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Tal método de obtener soles necesita de continua agitación, con el objeto de que ninguna parte de la mezcla de silicato sódico y ácido tenga un pH local de 6-7 en el cual comenzaría irreversiblemente la gelificación.

En adelante nosotros utilizaremos geles de sílice fabricados a partir de la acidificación de soluciones de silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Estas soluciones de m-silicato sódico se lograron por disolución de 50 gr. de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) en 200 cc. de agua bidestilada. Esta solución está caracterizada por una densidad de  $1.059 \text{ gr/cm}^3$ , una viscosidad de 3.75 centipoises y un pH de 11.4. Estas soluciones que aparecen transparentes, contienen gracias al silicato sódico comercial un porcentaje indeterminado de grupos carbonatos en forma de impurezas.

El proceso de gelificación se consigue por medio de la neutralización de estas soluciones con diferentes ácidos. En el cuadro VIII-10 se especifican los valores de pH del gel, para mezclas de razón 1:1, de las soluciones de silicato sódico arriba descritas con diferentes ácidos de concentración 1N. Asimismo, se especifican en él los tiempos de gelificación para cada una de las mezclas.

CUADRO VIII-2-3

pH	ml Acetico 1N	pH	ml de ClH 1N
4,7	20	8,2-8,4	10
5	17	8,85	9
5,1	16	9,4	8
5,2	15	9,95	7
5,3	14	10,22	6
5,6	13	10,50	5
6	12	10,61	4
7	11	10,9	3
8	10	11,095	2
8,5	9	11,2	1
9,4	8	11,4	0
10	7		
10,4	6		
10,6	5		
10,7	4		
10,9	3		
11	2		
11,1	1		
11,2	0		

Para 20 cc. de Silicato.

Para 20 cc. de Silicato.

Puesto que tanto el HCl como el  $\text{CH}_2\text{COOH}$  son los ácidos que hemos utilizado habitualmente, y a la vez los de utilización más general, hemos obtenido experimentalmente la variación del tiempo de gelificación y del pH final del gel en función del valor de la razón de mezcla:

$$\frac{S_{\text{ON}}}{\text{HCl (N)}} \text{ de Silicato sódico} \quad \text{ó} \quad \frac{S_{\text{ON}}}{\text{CH}_2\text{COOH (N)}} \text{ de Silicato sódico}$$

tomando como base 20 cc. de la solución de silicato sódico antes descrita, que es la más utilizada en crecimiento de cristales en geles. En los cuadros VIII-2 y VIII-3, y en la Figura 4.6 se han detallado los resultados obtenidos.

#### VIII-3. PRECIPITACION DE CARBONATOS A pH > .8.3.

Como veremos más adelante al hablar de los dispositivos experimentales que se van a utilizar en este trabajo, la precipitación de los carbonatos de metales divalentes  $\text{Me}^{++}$ , fundamentalmente de los distintos polimorfos del  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , se logra en un medio básico en presencia del  $\text{ClNa}$  como impureza. El estudio físico-químico que vamos a realizar está basado, pues, en un sistema caracterizado, como se admite en la literatura, por tres fases:  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O (Cl}^-\text{Na}^+)$  -  $\text{CO}_3\text{Me}^{++}$ .

a) Por una parte, tenemos la fase gaseosa, que puede considerarse constituida como una mezcla de aire y  $\text{CO}_2$ . Para nuestro estudio esta fase puede considerarse caracterizada por la presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) que se tomará en valor de  $3 \cdot 10^{-4}$  atm., en nuestras condiciones experimentales ( $P = 1$  atmósf.  $T = 283^\circ \text{K}$ ).

b) Una fase sólida constituida por el precipitado obtenido. En nuestro sistema, en la gran mayoría de los casos, este precipitado estará constituido por  $\text{CO}_3\text{Me}^{++}$ . La precipitación se producirá cuando el producto de la concentración de carbonato por la concentración del catión alcance el valor del producto de solubilidad  $K_s$ .

$$(\text{CO}_3^-) (\text{Me}^{++}) > K_s \quad \text{Ec. (VIII-1)}$$

Este equilibrio constituye el centro de nuestro sistema y su desplazamiento rige la precipitación del  $\text{CO}_3\text{Me}^{++}$ . En la tabla VIII-4 se detallan los valores de  $K_s$  para distintos carbonatos metálicos.

c) La complicación surge cuando se considera una tercera fase, líquida, que introduce otros equilibrios que son de gran interés para la comprensión del sistema. En esta fase líquida, existe una cierta concentración de  $\text{CO}_2$ , que tiende a estar en equilibrio con la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa. Este nuevo equilibrio puede expresarse por la ley de Henry

$$P_{\text{CO}_2} = K_o \text{CO}_2 \quad \text{Ec. (VIII-2)}$$

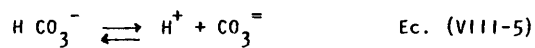
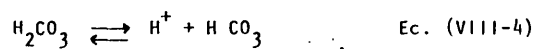
CUADRO VIII-4

Productos de solubilidad de diferentes carbonatos

	$K_s$
Mg $\text{CO}_3$	$1.10^{-5}$
Ca $\text{CO}_3$ (calcita)	$4.7.10^{-9}$
Ca $\text{CO}_3$ (aragonito)	$6.9 \times 10^{-9}$
Ba $\text{CO}_3$	$1.6.10^{-9}$
Sr $\text{CO}_3$	$7.10^{-10}$
Pb $\text{CO}_3$	$1.5. \times 10^{-13}$
2Pb $\text{CO}_3 \cdot \text{Pb} (\text{OH})_2$	$3.5 \times 10^{46}$

siendo  $K_0 = 0.0341$  (WALKER et al. 1927).

Este  $\text{CO}_2$  disuelto, tiende a hidratarse, dando los iones  $\text{CO}_3\text{H}^-$  y  $\text{CO}_3^{=}$ , según las reacciones,



Las constantes de disociación para los equilibrios (VIII-4) y VIII-5) vienen dados por:

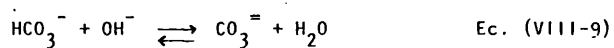
$$\frac{(\text{CO}_3\text{H}^-) (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}_2)} = 10^{-K_1} \quad \text{Ec. (VIII-6)}$$

con  $K_1 = 4.452 \cdot 10^{-7}$  mol lit.<sup>-1</sup> (HARNED H.S. DAVIES, R., 1943) y

$$\frac{(\text{CO}_3^{=}) (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}^-)} = 10^{-K_2} \quad \text{Ec. (VIII-7)}$$

con  $K_2 = 4.69 \cdot 10^{-11}$  mol lit.<sup>-1</sup> (HARNED H.S. y SCHOLED S.R., 1945)

Cuando el pH de la solución es alto, pueden considerarse para mayor claridad dos nuevos equilibrios:



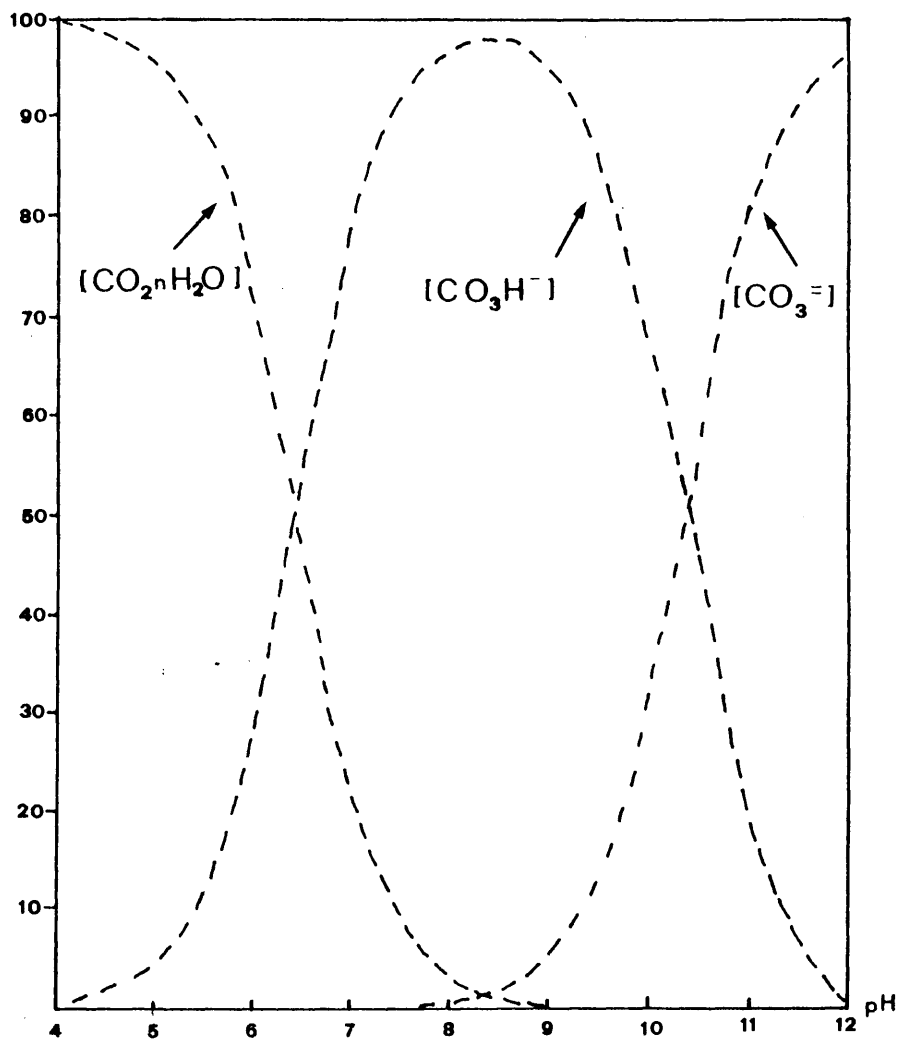


Figura 8.4. Véase texto.

Tanto los equilibrios (VIII-6) y (VIII-7) - como (VIII-8) y (VIII-9) tienen el mismo interesante significado físico (Fig. 8.5 y 8.4): cuando ( $H^+$ ) es bajo, (pH ácido) existirán pocos iones  $CO_3^{=}$  en la solución, mientras que la concentración de  $HCO_3^-$  y  $CO_2$  disuelto en agua será grande. Sin embargo, a pH básicos tanto (VIII-5) y (VIII-6) como (VIII-7) y (VIII-8) se desplazarán hacia la derecha y a partir de un valor de pH entre 8,5 y 9,0 predominaran notablemente en la solución los iones ( $CO_3^{=}$ ). En general el equilibrio entre  $CO_2$  y los aniones del  $CO_3H_2$  puede describirse mediante la ecuación (AKIN G.W. y LAGERWERFF J.V. 1964).

$$\frac{(HCO_3^-)^2}{(CO_3^{=})} = \frac{K_o K_1 P_{CO_2}}{K_2} \quad \text{Ec. (VIII-10)}$$

La introducción del catión  $Me^{++}$  nos lleva a considerar dos nuevos equilibrios; el primero de ellos:

$$\frac{(CO_3H^-) (Me^{++})}{(CO_3HMe^+)} = 10^{-K_4} \quad \text{Ec. (VIII-11)}$$

es de poca relevancia en la mayoría de los casos, mientras que el segundo nos conduce nuevamente a la situación inicial (ecuación (VIII-1)) que rige la precipitación:

$$\frac{(CO_3^{=}) (Me^{++})}{(CO_3Me)} = 10^{-K_s}$$

El sistema, puede considerarse expuesto si se utiliza una nueva ecuación, que resulta de considerar la necesaria neutralidad eléctrica permanente de la solución:

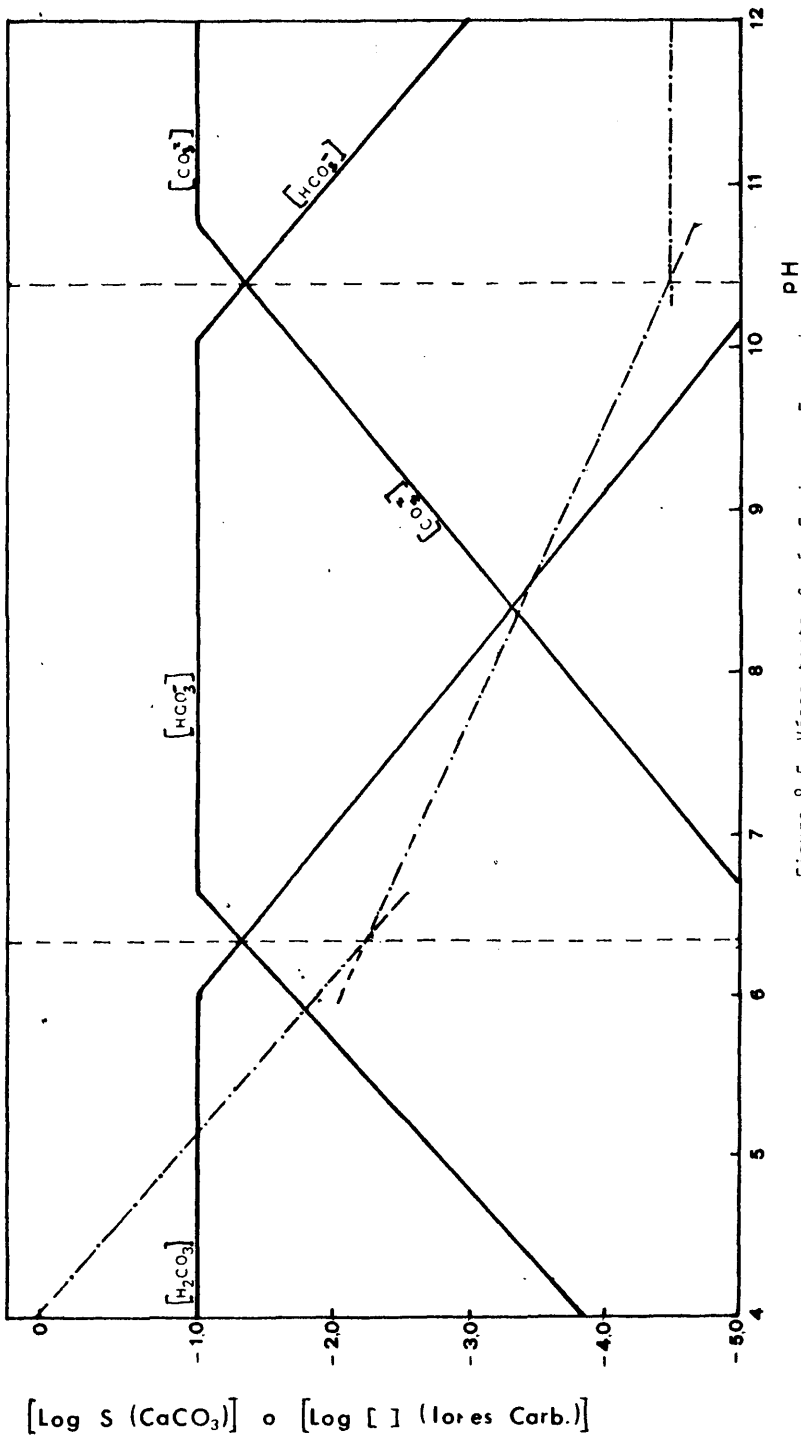
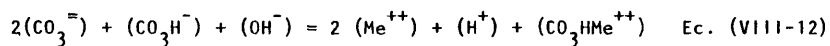


Figura 2.5. Véase texto. Según Freiser y Fernando.



Trazando como variables independientes el pH ( $P_{\text{CO}_2}$ ) y ( $\text{Me}^{++}$ ), DRAGONNE et al (1975) han resuelto el sistema y la evolución de los diferentes iones  $\text{CO}_3^{=}$  que a un pH 10.3 los iones preponderantes son  $\text{CO}_3^{=}$  que pueden jugar un papel efectivo en la formación de carbonatos. Sin embargo esta figura es válida sólo para soluciones muy diluidas. A medida que aumentan la fuerza iónica  $\mu$  de la solución su papel es más importante en los valores efectivos de las constantes de equilibrio. Esta fuerza iónica puede expresarse por:

$$\mu = 1/2 \sum v_i c_i^2 \quad \text{Ec. (VIII-13)}$$

donde  $v_i$  es la valencia y  $c_i$  la concentración del ión  $i$ .

FREISER y FERNANDO (1963) han calculado las constantes de equilibrio efectivo según la exposición

$$pK_i = pK - \frac{N\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad \text{Ec. (VIII-14)}$$

para el  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $N = 1$  para  $pK_1$  y  $N = 2$  para  $pK_2$ . Cuando por ejemplo  $\mu$  toma el valor de 4.6 el  $pK_2$  para el ácido carbónico desciende del valor de 10.30 (dado anteriormente) a 8.9.

Estas modificaciones del equilibrio debidas a la presencia de iones extraños que aumentan la fuerza iónica de la solución, afectarán también a la solubilidad del  $\text{CO}_3\text{Me}^{++}$  en cuestión. En los cálculos, la concentración teórica del ión metálico ( $\text{Me}^{++}$ ) debería venir multiplicado por

el coeficiente de actividad de la solución. No obstante, como las características experimentales del método no nos permitirán cuantificar los resultados desde el punto de vista físico-químico, despreciaremos este factor en adelante. Sin embargo se podrá jugar con el descenso de la solubilidad del  $\text{CO}_3\text{Ca}$  en soluciones que contienen  $\text{NaCl}$ , hecho bien demostrado experimentalmente.

#### VIII-4. FUNDAMENTOS DEL METODO DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES DE SILICE A pH BASICO

Como puede deducirse de los capítulos anteriores, cuando se deja difundir una solución que contiene un ión metálico a través de un gel de sílice a un pH 8.3, dos fenómenos se producen simultáneamente, a saber:

- a) Precipitación de carbonatos metálicos; Puesto que el valor del pH es mayor de 8.3, los iones  $\text{CO}_3^{=}$  serán muy dominantes sobre los diferentes grupos derivables de los iones carbonatos que contaminan el silicato comercial (BANKS, 1980), como se deriva de los equilibrios (VIII-5) y (VIII-6). El flujo de difusión de iones metálicos hacia el gel, permite que en un determinado momento y punto del gel se cumpla la Ecuación VIII-1.
- b) Inestabilidad química del gel de sílice y como consecuencia de ello producción de iones polisilicato de diferentes pesos moleculares que están en condiciones de reaccionar con los iones metálicos que difunden a través de él. El producto de esta última interacción no está suficientemente comprendido desde el campo de la sílice coloidal.

Nuestro método trata de sacar partido de la actuación conjunta de ambos fenómenos, actuando como nexo entre ellos los iones metálicos que se fijan tanto a los grupos carbonatos como a los productos formados a partir de gel de sílice. Por tanto, es plausible suponer una interacción física entre la precipitación de carbonatos metálicos y las "membranas" resultantes de la polimerización del ácido silícico y de su coalescencia por la acción de iones alcalinoterreos.

¿Qué se intenta conseguir con la variante de la técnica del gel de sílice que aquí exponemos?. Evidentemente, no se pretende optimizar el crecimiento de monocristales de carbonatos alcalinoterreos, objetivo principal de todas las variantes clásicas de la TCCGS, puesto que trabajamos en unas condiciones desfavorables, como son las de un medio químicamente activo. Sin embargo, estas mismas condiciones nos permiten la posibilidad de ensayar la formación de agregados cristalinos de carbonatos metálicos en presencia de sustancias polimórficas en general pobremente ordenadas, que pueden influir en la morfología de los cristales que forman el agregado y, lo que es más importante, controlar el mismo proceso de agregación cristalina. De ahí deriva, creemos, el interés que tiene el ensayar las posibilidades de la TCCG en ese campo inexplorado de pH.

Antes de seguir con la descripción de los detalles experimentales y de los resultados, adelantemos tan solo, que hemos estudiado el comportamiento de cristalización de los tipos principales de estructuras que presentan los carbonatos. El  $\text{CaCO}_3$  precipita en estas condiciones casi exclusivamente en forma de calcita, y por ello la hemos elegido como sustancia-tipo para su estructura. El comportamiento de cristalización de estructuras tipo aragonito se ha estudiado con  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ . Puesto que no se

han observado diferencias notables entre los resultados obtenidos con éstas - dos últimas, con objeto de facilitar la lectura, nos referiremos de ahora en - adelante al  $\text{BaCO}_3$ , entendiéndose con ello que, salvo que se especifique lo con - trario, nos referimos a ambos.

#### VIII-5. EXPERIMENTAL

Dos geles de sílice se prepararon por el - procedimiento descrito en el capítulo IV. Se utilizaron dos variantes experi- mentales: las de tubo de ensayo (T.E. en adelante) y las de tubo en U (T.U.). - En la primera de ellas, la gelificación se produjo en tubos de ensayo de 12mm. de diámetro, formándose una columna de gel de 100mm. de altura. Sobre esta co- lumna cilíndrica de gel se depositaron las soluciones que contenían los iones alcalinoterreos. En la segunda variante, se utilizaron tubos en forma de U, de las dimensiones descritas en la Fig. 4-2. La parte horizontal del tubo se re- llenó completamente de sol de sílice y se espero a la gelificación. Una vez - producido el gel de sílice (en un tiempo variable según las características - del gel, en las ramas laterales se depositaron cuidadosamente las soluciones - reactivos: en la rama de la derecha, las soluciones de iones alcalinoterreos y en la de la izquierda las "soluciones de ayuda" de carbonato sódico.

Para evitar la formación de zonas de tensio- nes entre el gel y el vidrio impregnamos las paredes de los tubos en aceite de contacto. La presión de  $\text{CO}_2$  fué la atmosférica y la temperatura de operación - la habitual del laboratorio (alrededor de  $20^\circ\text{C}$ ). No obstante, los ensayos se - repitieron en condiciones termostataadas ( $25^\circ\text{C}$ ) sin encontrar variación en los resultados. Para comprobar si en los experimentos sin "solución de ayuda" (es

decir, en los de T.E. descritos), la formación de carbonatos estaba influida - por la presión de  $\text{CO}_2$  atmosférica, se realizó una serie de experimentos en atmosfera de Argón, sin observar variaciones notables en los resultados experimentales, comprobándose de esa manera que la fuente fundamental de  $\text{CO}_3^{=}$  es en nuestro caso el carbonato contenido como impureza en el silicato sódico comercial.

Todos los productos utilizados fueron grado reactivo, y el silicato sódico Merck.

En todos los casos se utilizó agua bidestilada. Se realizaron la serie de experimentos que se detallan en cuadros siguientes:

Gel pH BaCl <sub>2</sub>	8	8.5	9	9.5	10	10.2	10.5
0.1	1	2	3	4	5	6	7
0.5	8	9	10	11	12	13	14
1.0	15	16	17	18	19	20	21
1.5	22	23	24	25	26	27	28

Experiencia de cristalización del  $\text{Ba CO}_3$  en T.U. y  $\text{Sr CO}_3$

Gel pH BaCl <sub>2</sub>	8.0	8.5	9	9.5	10	10.2	10.5
0.1	29	30	31	32	33	34	35
0.5	36	37	38	39	40	41	42
1.0	42	44	45	46	47	48	49
1.5	50	51	52	53	54	55	56

Experiencia de cristalización del Ba CO<sub>3</sub> y SrCO<sub>3</sub> en T.E.

Gel pH BaCl <sub>2</sub>	8	8.5	9	9.5	10	10.2	10.5
0.1	57	58	59	60	61	62	63
0.5	64	65	66	67	68	69	70
1.0	71	72	73	74	75	76	77

Experiencia de cristalización del Ca CO<sub>3</sub> en T.U.

Gel pH CaCl <sub>2</sub>	8	8.5	9	9.5	10	10.2	10.5
0.1	78	79	80	81	82	83	84
0.5	85	86	87	88	89	90	91
1.0	92	93	94	95	96	97	98

Experiencias de cristalización del BaCO<sub>3</sub> en T.E.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{CaCl}_2$	0.1	0.5	1
0.1	A	B	C
0.5	D	E	F
1	G	H	I

Experiencia de cristalización del  $\text{CaCO}_3$  en T.U.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{BaCl}_2$	0.1	0.5	1
0.1	A	B	C
0.5	D	E	F
1	G	H	I
1.5	J	K	L

Experiencia de cristalización del  $\text{BaCO}_3$  en T.U.

Todos los ensayos indicados en los cuadros anteriores fueron repetidos múltiples veces (alrededor de 50 cada uno), siendo el fenómeno completamente reproducible.

Los cristales y agregados cristalinos, fueron extraídos del gel y lavados con la técnica desarrollada en el capítulo IV. Las técnicas de caracterización e identificación aplicadas están asimismo detalladas en el capítulo IV y a él remitimos al lector. En adelante se evitará repetir lo ya indicado en ese capítulo, reservándonos detallar las condiciones experimentales adicionales cuando sea necesario.

## VIII-6. RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando se realiza cualquiera de los experimentos que se han detallado en el cuadro del apartado anterior, se obtienen en general un producto de cristalización extremadamente curioso. En las Figuras - 8-6,7 y 8, se muestran microfotografías ópticas de las cristalizaciones que se obtienen en el interior del gel. Llama la atención en ellas una serie de características observables que pasamos seguidamente a describir:

- a) En primer lugar se observa que existe en estas morfologías un predominio general de las formas curvas sobre las rectas, con ausencia ostensible de ángulos planos.
- b) Una gran parte de estas curvas responden a curvas geométricas bien tipificadas, por ejemplo: la hélice cilíndrica, la hélice cónica, la espiral, - la cicloide etc...
- c) Existencia de elementos de simetría no habituales en medios cristalinos, como por ejemplo ejes helicoidales de orden infinito.

Cuando se observan estas morfologías bajo - nicoles cruzados (Fig. 8-9 y 8-10) presentan en su parte plana o laminar la - cruz de malta pseudouniaxial. Ello nos indica que el material es policristalino y que estamos ciertamente ante agregados de cristales tal como habíamos postulado en la teoría.

Estamos, pues, ante un fenómeno extraño: la existencia de agregados cristalinos, cuya morfología no puede explicarse (de acuerdo con la característica c) a partir de las relaciones geométricas entre los individuos cristalinos que se agrupan y por tanto no se recogen en la sis-

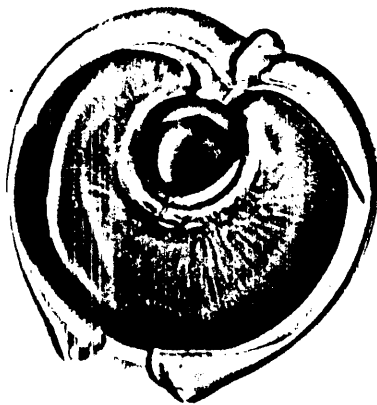


Figura 8.6. Diversas morfologías de agregados cristalinos de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice a  $\text{pH} > 8.3$ . (x800)

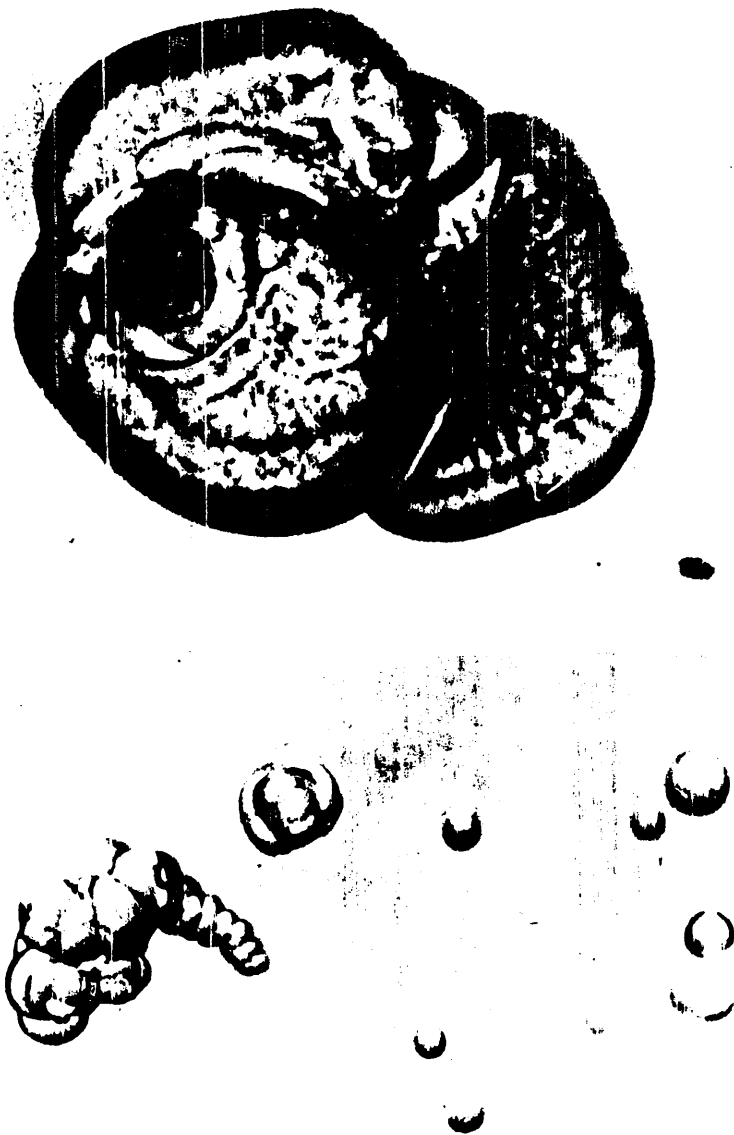


Figura 8.7. Diversas microfotografías ópticas de agregados cristalinos de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice a pH básico. (x500)

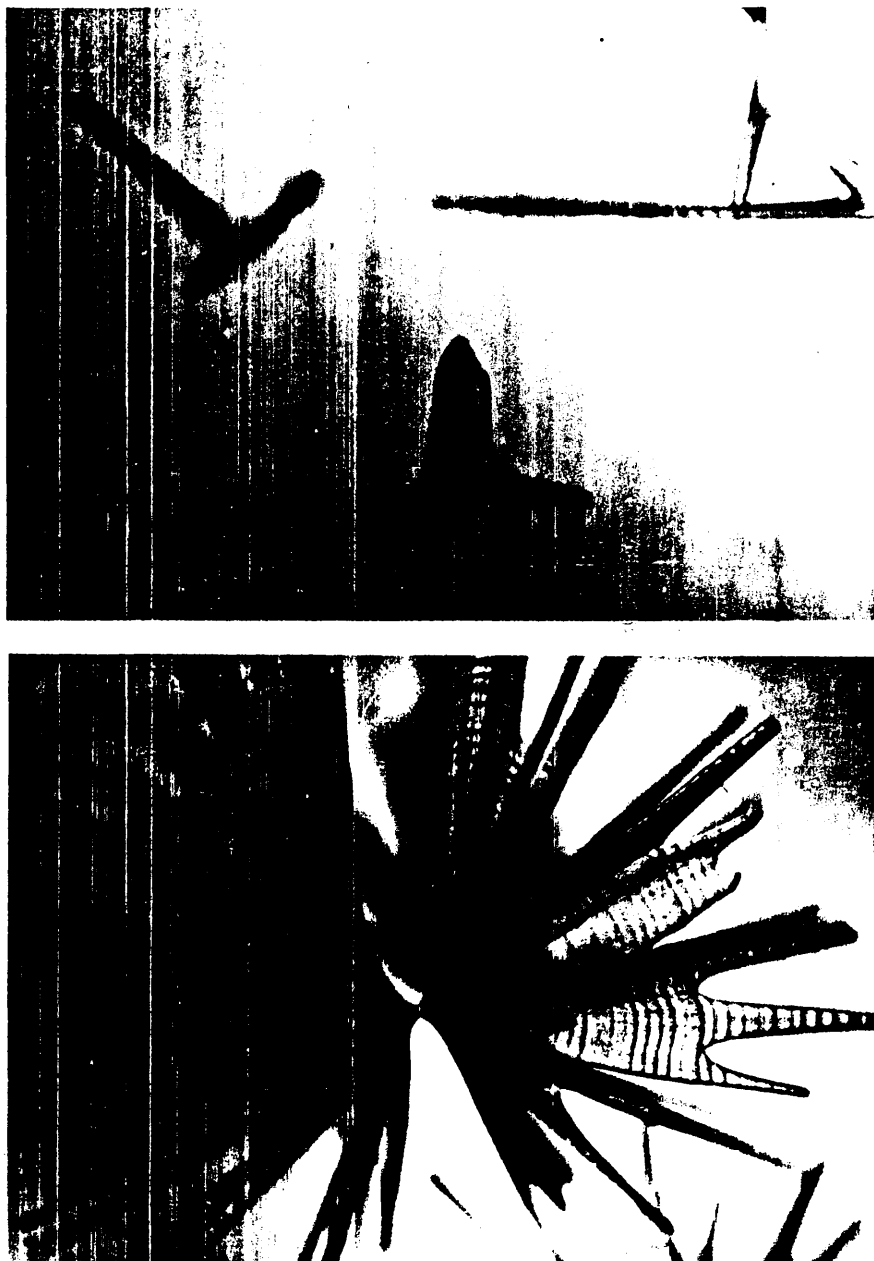


Figura 8.8. Diversas microfotografías ópticas de agregados cristalinos de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice a pH básico.(x120)

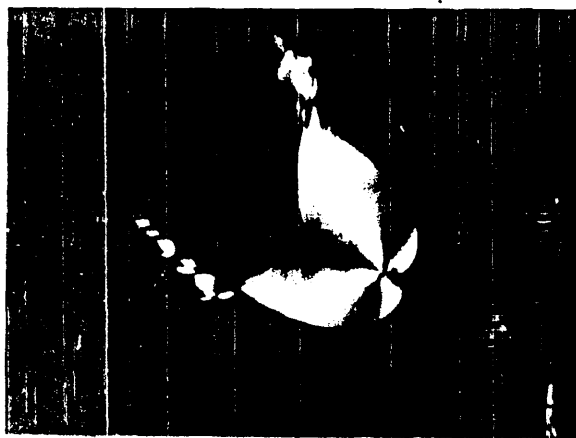


Figura 8-9. Agregado planar de BaCO<sub>3</sub>. Nicoles cruzados.  
(x150)

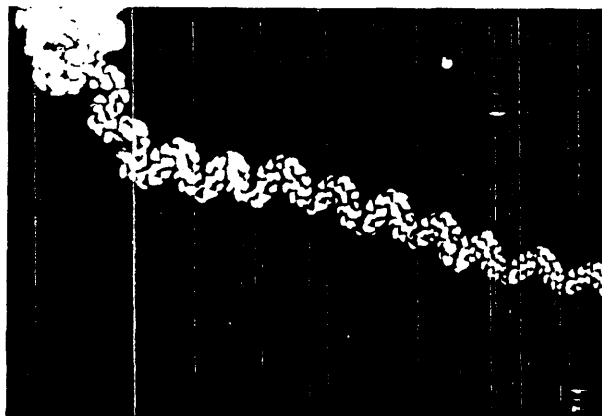


Figura 8-10. Agregado no planar de SrCO<sub>3</sub>. Nicoles cruzados.  
(x150)

temática habitual (GRIGORIEV 1965), (AMOROS 1975) de los agregados cristalinos. Por esta razón, presentaremos en primer lugar la caracterización mineralógica, textural y estructural de los agregados de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  en general, sin entrar en las diferencias morfológicas entre cada uno de ellos, tema que trataremos - posteriormente. Sin embargo, la variedad de posibilidades morfológicas y texturales es tan amplia, que cae fuera del objeto de esta tesis, donde nos limitaremos a explicar algunos de ellos que nos han parecido de mayor interés morfológico.

#### VIII-6.1. CARACTERIZACION MINERALOGICA DE LOS AGREGADOS CRISTALINOS DE $\text{BaCO}_3$ Y $\text{SrCO}_3$

Una primera indentificación mineralógica de estos agregados cristalinos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Los diagramas de difracción (método del polvo) de la Figura 8-11 muestran que los agregados están compuestos como era de esperar por  $\text{BaCO}_3$  (o  $\text{SrCO}_3$ ) y  $\text{CaCO}_3$ . El  $\text{CaCO}_3$  se presenta habitualmente en forma de calcita. Sin embargo los diagramas muestran también una banda amplia adicional (Figura. 8.11) presentando normalmente apuntamientos alrededor de  $3.93\text{\AA}$  y  $6.54\text{\AA}$ .

Los diagramas de difracción de rayos X, realizados sobre un agregado por el método del cristal único, (Fig. 8-12), presentan los máximos de difracción correspondientes al  $\text{CaCO}_3$  ó  $\text{BaCO}_3$ , en ausencia de las bandas adicionales que se observan en los anteriores.

Esta indentificación fué chequeada mediante espectroscopía de infrarrojos. Varios agregados cristalinos (alrededor de 5 mgr.) fueron preparados en pastillas de KBr. Su espectro esta dominado por los

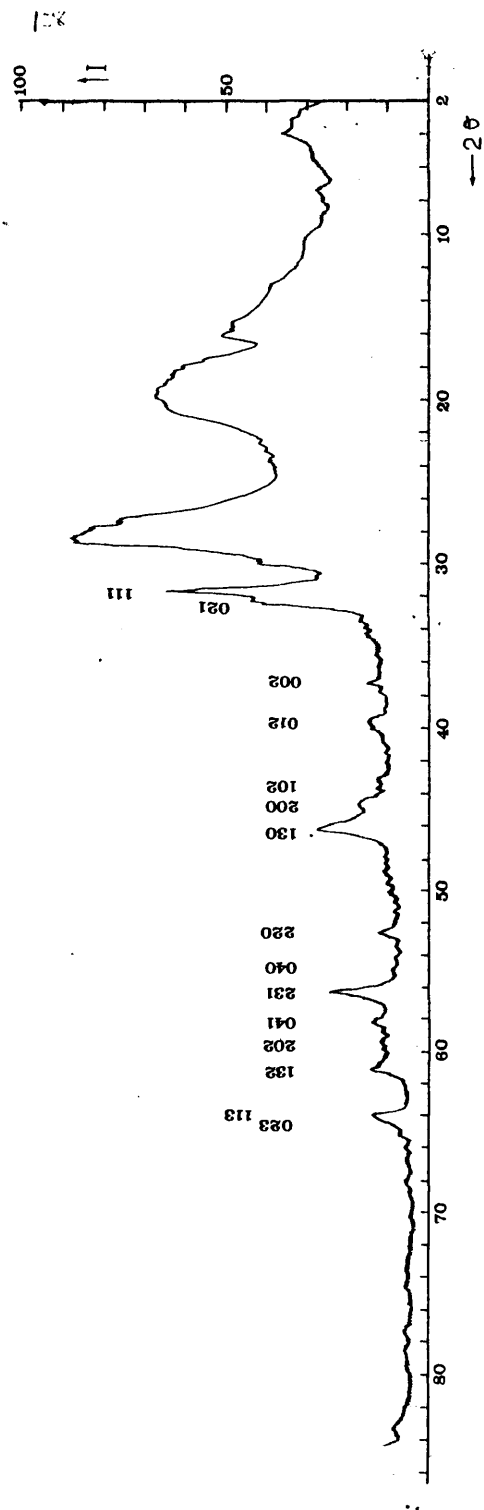


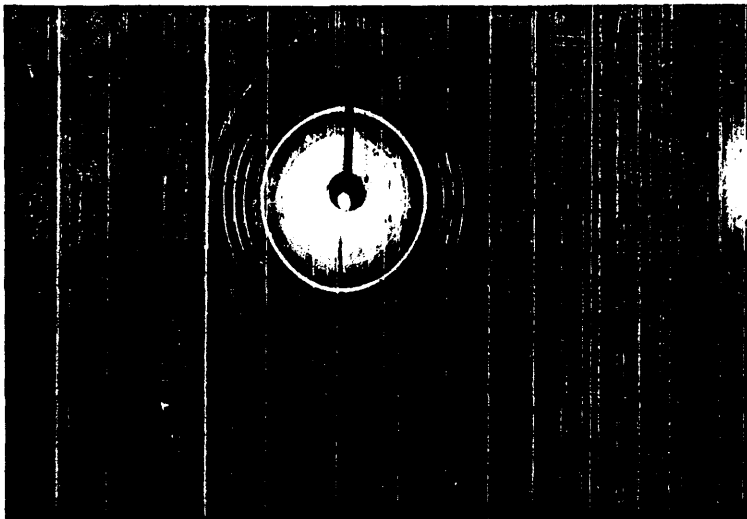
Figura 8-11.

modos de vibración del grupo  $\text{CO}_3^{=}$ , junto al cual aparecen nuevamente unas bandas ajenas a este grupo, situados en la zona de  $1125 \text{ cm}^{-1}$  y  $1.050 \text{ cm}^{-1}$ . Aquí, la composición mineralógica del agregado ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  ó  $\text{SrCO}_3$ ) no modifica notablemente la posición de estas últimas bandas.

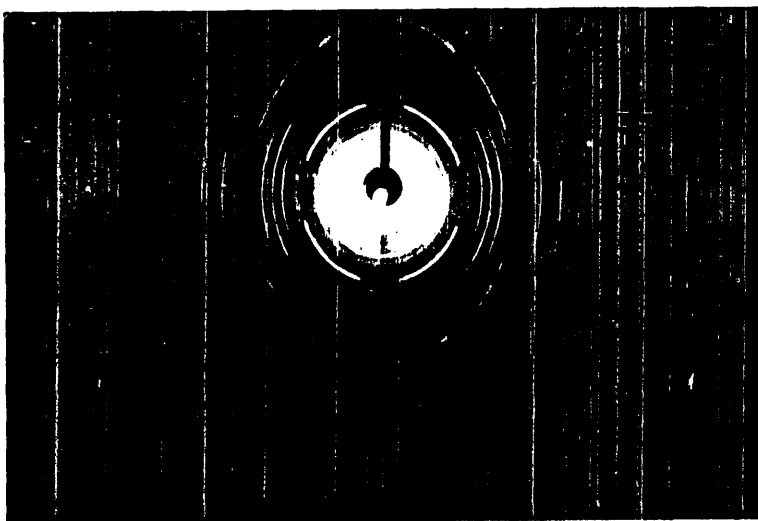
Las bandas adicionales de los diagramas de difracción de rayos X pueden interpretarse como correspondientes a un material pobremente ordenado, donde no existe una estricta periodicidad. Cuando se comparan los diagramas de difracción correspondientes al  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  se observa que dichas bandas no aparecen siempre igualmente situadas y aunque la forma es semejante las máximas de difracción que se intuyen no están siempre situados en el mismo lugar. Los espectros de infrarrojos, por el contrario si muestran en todos los casos la banda de  $1.080 \text{ cm}^{-1}$  que ya hemos indicado. Por otra parte esta banda del espectro de infrarrojos localizada en el ámbito de la sílice amorfa o pobremente ordenada. Del resultado de ambos análisis, espectroscopía de infrarrojos y rayos X, puede concluirse que, tal como se suponía en el fundamento de la técnica del gel de sílice a pH básico (Apartado VIII-4), existe una interacción entre la sílice coloidal y el carbonato policristalino precipitado. La cuestión que queda por resolver es el papel que juega esta sílice coloidal en la formación y/o propiedades del agregado.

El análisis químico, realizado por espectroscopía de arco, muestra inequívocamente esta presencia de Si, siendo a la vez destacable la ausencia de magnesio y el bajo contenido en calcio

Ba (Sr).	1.0000	Cu	0.0015
Ca	0.0150	Fe	0.0075
Si	0.3000	Ti	0.0012



a



b

Fig. 8-12. Diagramas de difracción de agregados cristalinos de  $\text{CaCO}_3$  (a) y  $\text{SrCO}_3$  b.

Con objeto de obtener nuevos datos sobre este problema, se realizaron diferentes estudios de microscopía electrónica. Las muestras estudiadas por microscopía electrónica de difracción, se prepararon triturando varios agregados cristalinos y se dispersaron en metanol. El voltaje de aceleración fué de 100 Kv. Se obtuvieron diferentes diagramas de difracción que nos confirmaron nuevamente la identificación del material como  $\text{SrCO}_3$  ó  $\text{BaCO}_3$  según los casos. En la Fig. 8-13 se muestran dos diagramas representativos. El primero de ellos, (Fig. 8-13a) convenientemente indexado muestra el carácter monocristalino del material de que procede. Sin embargo, el caso más general que encontramos es la obtención de diagramas de difracción propios de materiales policristalinos con misorientación laminar como los de la Figura 8-13b. Observados bajo microscopía electrónica se observa (Fig. 8-14) pequeños grupos de cristales rodeado por un material fino de aspecto laminar que desgraciadamente bajo la acción del haz de electrones incidente desaparece rápidamente, siendo por tanto prácticamente imposible su estudio textural y estructural por medio de M.E.T.

Utilizando un microscopio electrónico de alto voltaje (1.000 Kv) obtuvimos diferentes diagramas de difracción, obtenidos sin tener que triturar el agregado. Para ello se eligieron los más finos agregados laminares que obtuvimos. Aún así, pocas secciones fueron transparentes a los electrones, y cuando esto ocurría, la muestra se cargaba rápidamente, por lo que se pudieron obtener solo algunos difractogramas. Todos ellos muestran (Fig. 8-14) invariablemente que los cristales agrupados en el agregado cristalino guardan cierta relación mutua, mostrando el conjunto la misorientación típica de un agregado multilaminar.

La posibilidad de que el silicio estuviera -

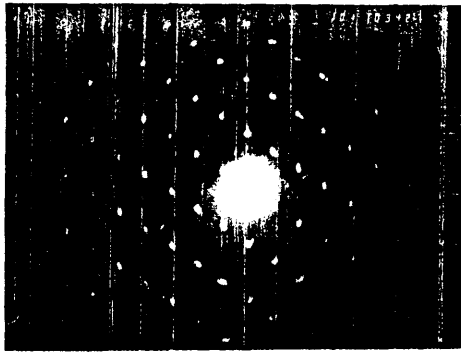


Figura 8.13.a)

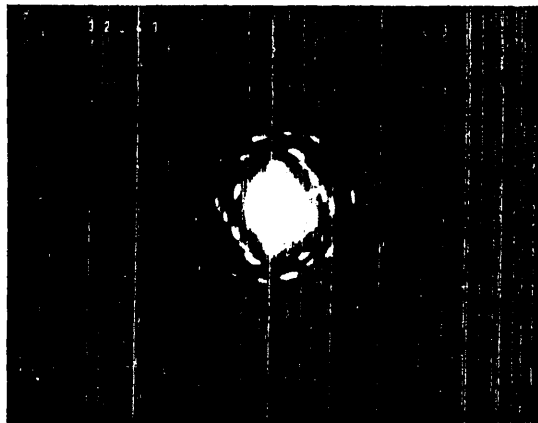


Figura 8.13.(b).



Figura 8.14.(a). Micrografía electrónica de un agregado cristalino de BaCO<sub>3</sub>. Véase texto.

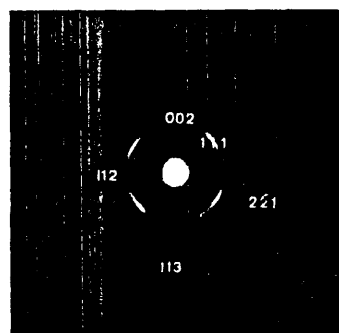


Figura 8.14.(b). Difracción de electrones de alto voltaje (1000 Kv) de un agrgado planar completo de BaCO<sub>3</sub>.



Figura 8.14.(c) Micrografía electrónica de alta resolución de la red de los monocristales de  $\text{BaCO}_3$  que forman los agregados.

introducido dentro de la estructura del carbonato, formando superestructura o simplemente deformando la red e introduciendo algún tipo de curvatura, nos llevó a resolver su estructura mediante la técnica de M.E. de alta resolución. La Fig. 8-14, muestra la resolución de la red en dos direcciones ortogonales, correspondientes a  $[111]$  y  $[021]$ . Todas las observaciones realizadas muestran gran perfección en la red, ausencia de defectos y como en los difractogramas, ausencia de superestructuras.

#### VIII-6.2. CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE AGREGADOS DE $BaCO_3$ y $SrCO_3$

Debido a la riqueza morfológica que tienen los agregados objeto de este estudio, un examen de todas las formas que adoptan es por ahora imposible y sobre todo pecaría de asistemático. Por esta razón, presentaremos aquí tan solo el estudio de aquellas morfologías que tienen especial interés para nosotros desde un punto de vista teórico, y que utilizaremos en la discusión anterior. Permitesenos elegir aquel experimento que presenta una mayor riqueza morfológica y que en el cuadro del apartado VIII-4, se refiere como Exp. n° 90. Esta experiencia consta en concreto de una columna de gel de sílice de 20 cm. de altura que se encuentra situada en el interior de un tubo de ensayo de 12 mm. de diámetro. El pH del gel es de 10.2. Sobre ella se vierte una solución de  $BaCl_2$  0.5N y se deja difundir. Al cabo de seis horas comienzan a aparecer en la interfase gel-solución unos agregados cristalinos de alrededor de 0.01 mm. de tamaño máximo, que presentan forma de haltera o haz. El frente de precipitación con el tiempo va avanzando hacia el interior del gel. Al cabo de 15 días, cuando el experimento se dá por finalizado, se observa una sucesión de morfologías sin solución de continuidad, pero en la cual se pueden discernir tres "zonas morfológicas". El resultado del experimento está

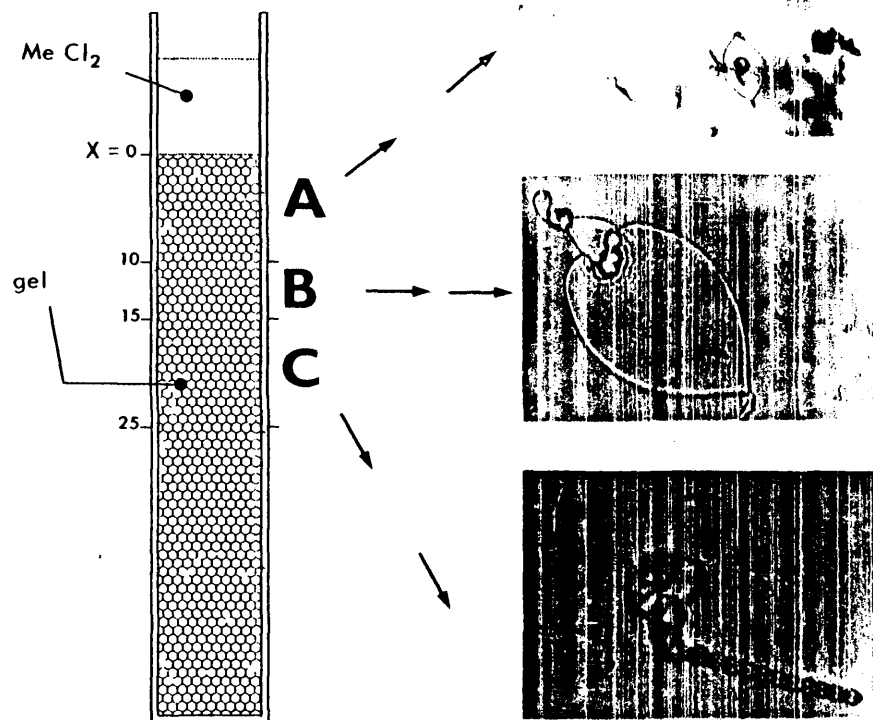


Fig. 8-15

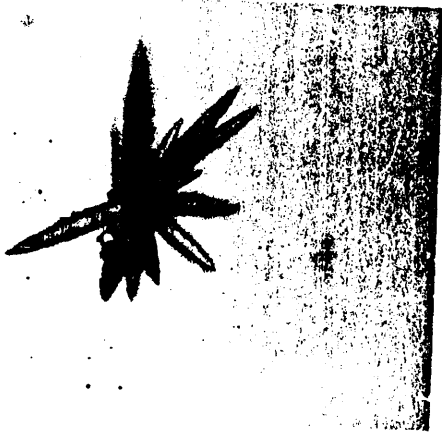


Figura 8.16. (a) (x100)

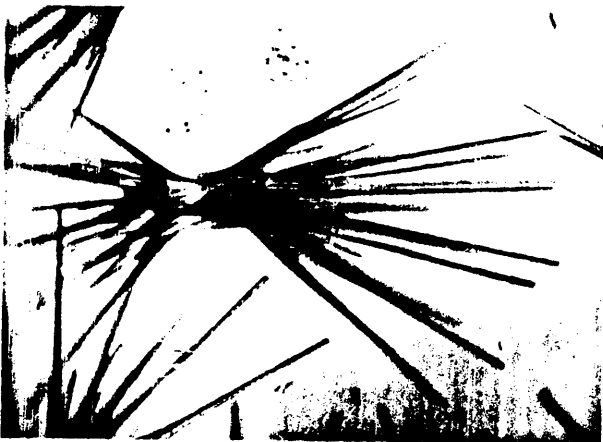


Figura 8.16. (b) (x100)

168



Figura 8-17.(x500)



Figura 8-18.(x500)

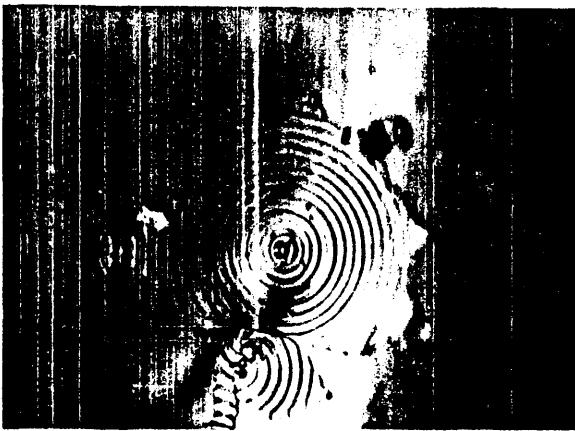
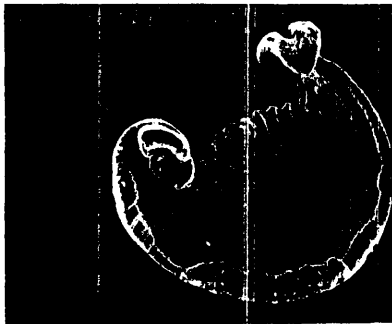


Figura 8.19.(x150)



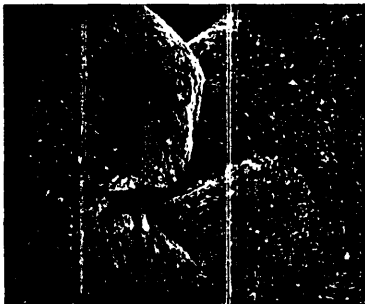
Figura 8.20(x200)



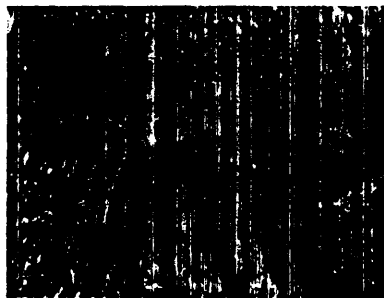
x 50



x500



x1500



x6000

Figura 8.21.

representado esquemáticamente en la Fig. 8-15.

La primera zona, contiene en su mayor parte pequeños agregados cristalinos en forma de haz o haltera, que no tienen un gran interés morfológico, puesto que es una forma habitual que muestra el  $BaCO_3$  y el  $SrCO_3$  (Fig. 8-16a y b).

La segunda zona, está ocupada por agregados cristalinos planos, en forma de hoja o lámina, que suelen presentar bandeo y que adoptan ya curiosas morfologías, dejando volar la imaginación recuerdan mariposas (Fig. 8-17), fantasmas (Fig. 8-18) etc.. (Figs. 8-19 y 8-20). Cuando se observan bajo nicoles cruzados estas formas, presentan siempre la cruz de malta pseudouniaxial, alrededor de un punto singular (Fig. 8-10). La importancia de este punto singular puede observarse en la Fig. 8-21 donde se han mostrado vistas de ese punto a diferentes magnificaciones. Como puede observarse en la figura, alrededor de ese punto, los cristales se orientan dibujando una espiral, siendo presumiblemente el centro de crecimiento.

La tercera zona, la más alejada de la interfase, presenta fundamentalmente un tipo interesante de morfología que hemos llamado "trenza". El nombre de trenza viene del aspecto que presentan cuando son observados bajo microscopía óptica (Fig. 8-22a y b). Adelantemos no obstante que este nombre no tiene un sentido genético ni estructural, sino tan sólo figurativo.

Cuando se observan estas trenzas bajo microscopía electrónica de barrido (M.E.B.) se pueden distinguir dos tipos de trenzas. Las Figuras 8-23 y 8-24 muestran una vista de cada una de ellas. Estas trenzas pueden ser interpretadas como la torsión de una banda y la torsión de un prisma respectivamente. La Figura 8-25 muestra gráficamente ambas operaciones y en la

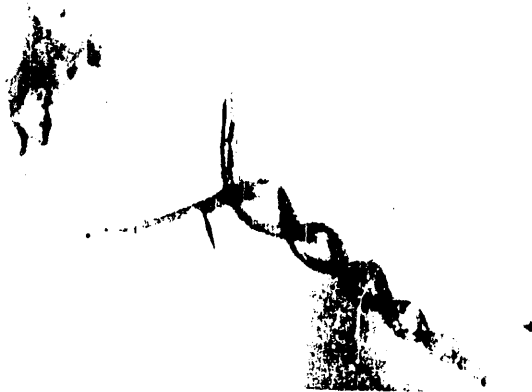
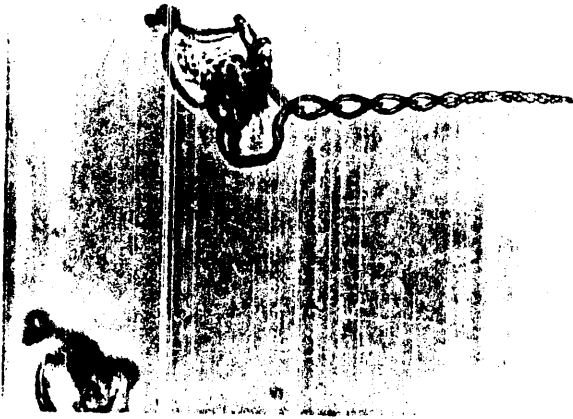


Figura 8.22. (a). x 100



Figura 8.22. (b). x 150

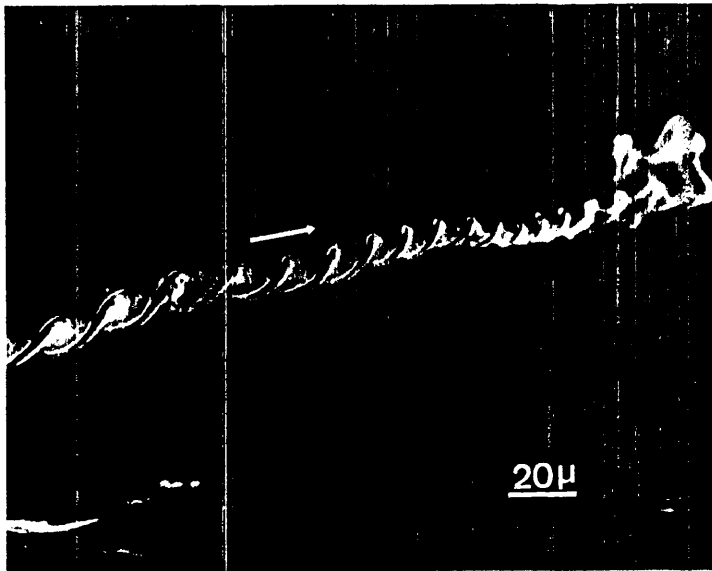


Figura 8.23. "Trenzas" de  $\text{BaCO}_3$ . Vease texto.

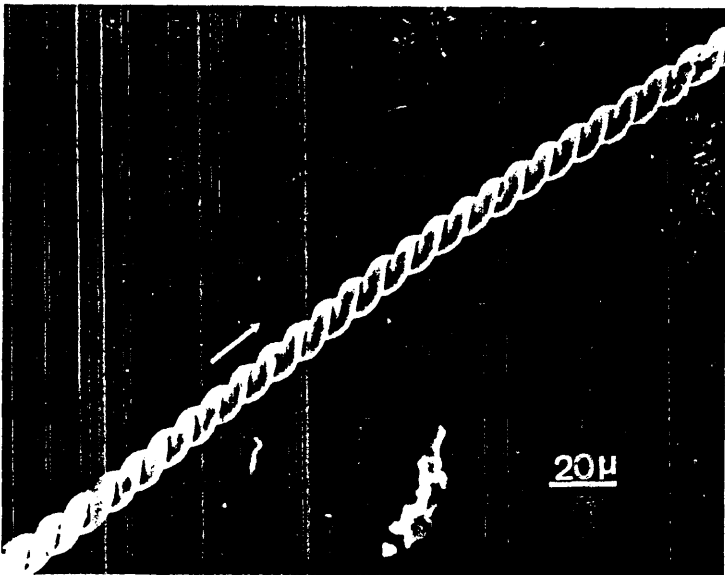


Figura 8.24. "Trenzas" de BaCO<sub>3</sub>. Consúltese texto.

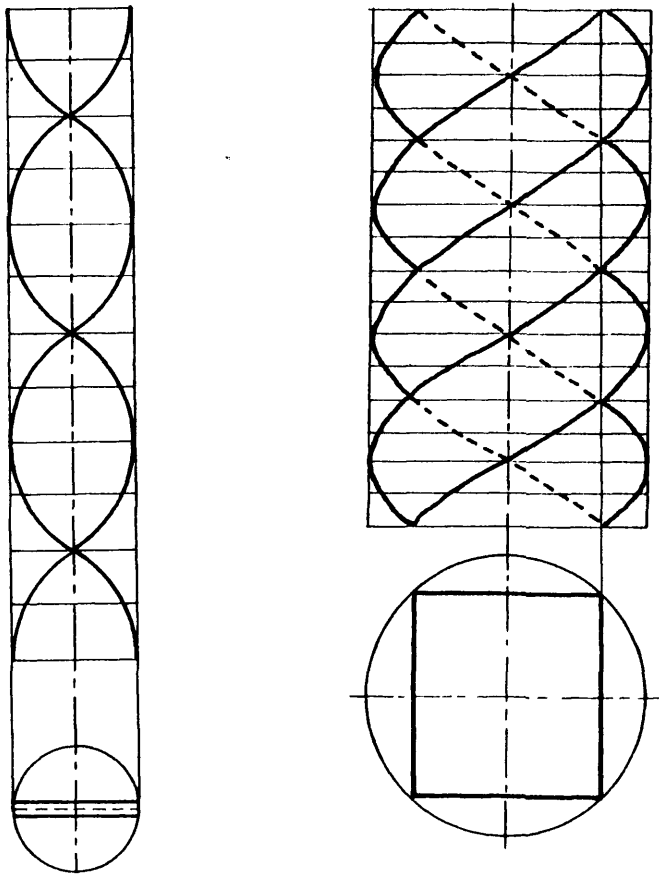


Figura 8.25. A la izquierda, generación de una trenza por torsión de una cinta, y a la derecha, portorsión de un prisma.



Figura 8-26. Dos modelos en styropol de los dos tipos de trenzas.

Figura 8-26 se presentan 2 modelos de ambas, realizados en estiropol donde se puede apreciar las diferencias entre ambos tipos de trenzas.

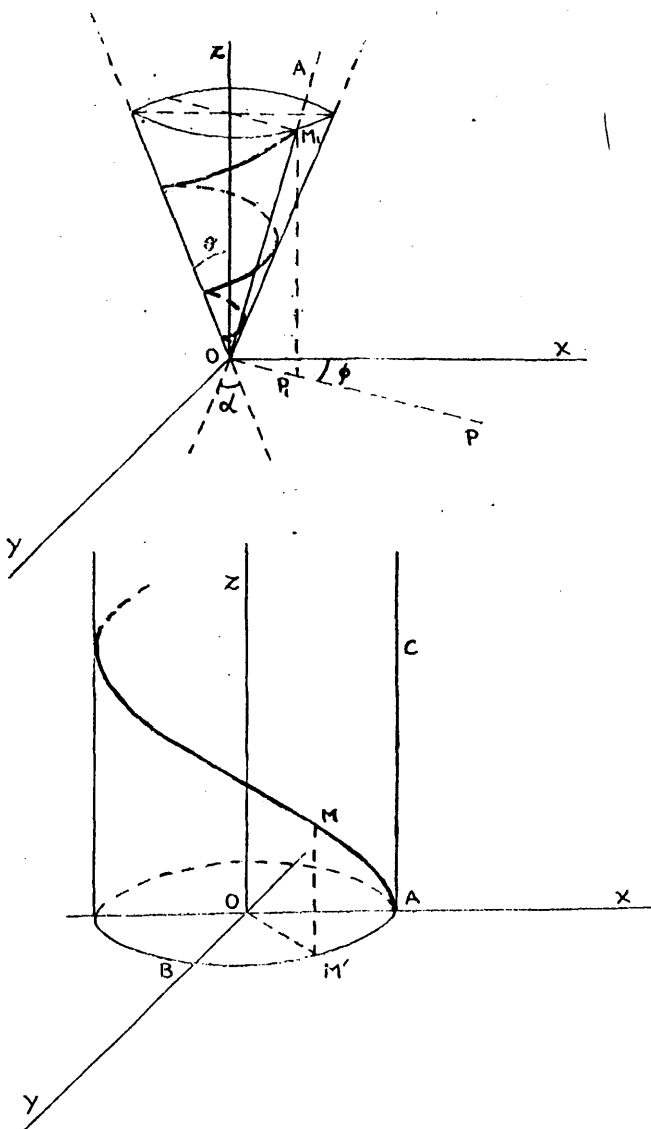
La simetría asociada a cada una de estas trenzas es clara y puede servir de nomenclatura. Puesto que no contienen elementos de simetría habituales en física, hemos utilizado la nomenclatura de SHUBNIKOV y KOPTSIK (1974) para arte. La trenza resultante de la torsión de una banda corresponde a  $\infty_2:2$  y la generada por la torsión de un prisma a  $\infty_4:2$ . Geométricamente, esta operación se expresa como el producto de una simetría  $n/2$  con un eje helicoidal de orden infinito  $\infty_0^+$ ,  $\infty_0^-$  ó  $\infty_0$ . Este eje helicoidal puede ser levogiro ( $\infty_0^-$ ) o dextrógiro ( $\infty_0^+$ ). Todas las trenzas observadas hasta el momento son levógiros. Cuando no se especifica su carácter, se representa como  $\infty_0$  eje neutral. Cuando la trenza termina en un plano, su morfología puede ser asociada a una helice cilíndrica (Fig. 8-27b). Cuando la trenza termina en un punto, como ocurre normalmente, la curva que define el agregado puede ser descrita como una helice cónica (Fig. 8-27a):

$$x = a \phi \cos \phi \operatorname{tg} \sigma$$

$$y = a \phi \operatorname{sen} \phi \operatorname{tg} \sigma$$

$$z = a \phi$$

donde  $a$  es una constante y  $\phi$  y  $\sigma$  están definidos en la figura 8-27a. Como en tal morfología, el eje binario desaparece, su simetría se reduce a  $\infty_2$  ó  $\infty_4$ . Con objeto de dar una definición formal completa de la simetría, es necesario introducir un operador de extensión que controle el radio de curvatura de la trenza. El ángulo apical  $\alpha$ , no es dependiente del carbonato que forma el agregado (Fig. 8-27b).



a

b

Figura 8.27. Hélice cilíndrica  
y hélice cónica

La torsión de las trenzas puede definirse con la ayuda de un módulo  $h$ , siendo  $h$  el "paso", es decir, la distancia entre los dos puntos idénticos más próximos. En la figura 8.28,  $h = AB$ . Este módulo es independiente del tipo de carbonato que forme la trenza e incluso dentro de una misma trenza puede sufrir variaciones (Fig. 8.29). Todos los carbonatos del tipo  $(Ba_x Sr_{1-x})CO_3$ , no presentan valores singulares (característicos) de  $h$  para cualquier valor de  $x$  entre 0 y 1.

Genéticamente, un agregado tipo trenza es el resultado de la torsión de un agregado plano. El esquema evolutivo se presenta graficamente en la figura 8.30. A partir de un agregado con forma de haz, se produce un crecimiento transversal entre varias espículas, resultando como consecuencia de ello un agregado plano. Posteriormente, en un punto no singular del borde de este agregado, se produce como efecto de su propio crecimiento una torsión que da lugar a la trenza. Las figuras 8.31 a 8.34, muestran diversas vistas de este último paso. El proceso puede asimismo comenzar aparentemente en el estadio C de la sucesión de la figura 8.30, mediante la creación de un agregado plano a partir de un punto singular, pero es de suponer que este punto sea siempre un microagregado en forma de haz, aunque esta cuestión necesita comprobación adicional.

Sea  $e$  el espesor del agregado plano origen de la trenza y  $h$ , como hemos visto, su paso. La relación  $e/h$  controla el tipo de trenza, de tal forma que si  $e/h$  es semejante a 1, la trenza será del tipo  $\infty_4:2$  ó  $\infty_4$ . Si por el contrario  $e < h$ , la trenza corresponde a  $\infty_2:2$  ó  $\infty_2$ . Esta relación ( $e/h$ ), muchas veces, no permanece constante a lo largo de una misma trenza, por ejemplo la de la figura 8.32 que comienza siendo  $\infty_4$ , -



Figura 8.28. "Paso"  $h$  de una trenza.  $h=AB$

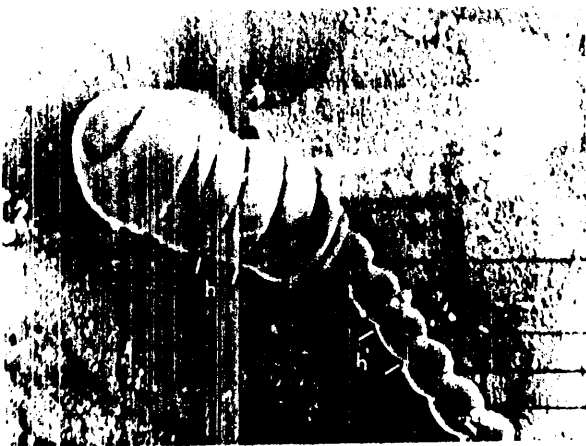


Figura 8.29. Variación del paso  $h$  dentro de una misma trenza.

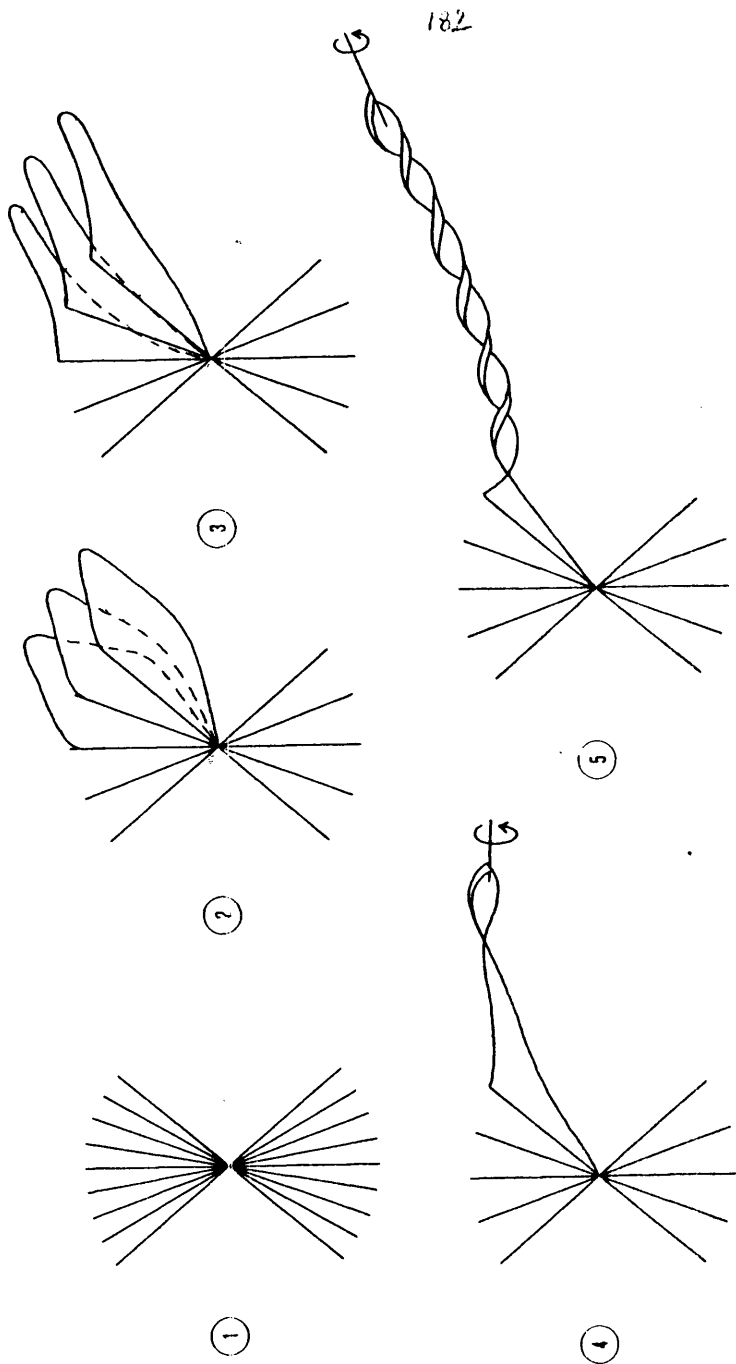


Fig. 8-30 Mecanismo de formación de una trenza

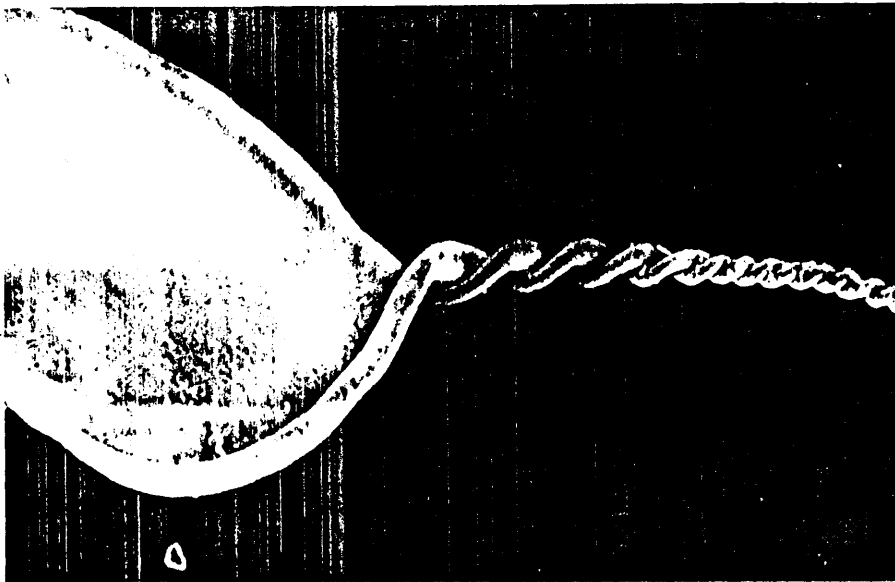


Figura 8.31. Génesis de una trenza. Véase texto.

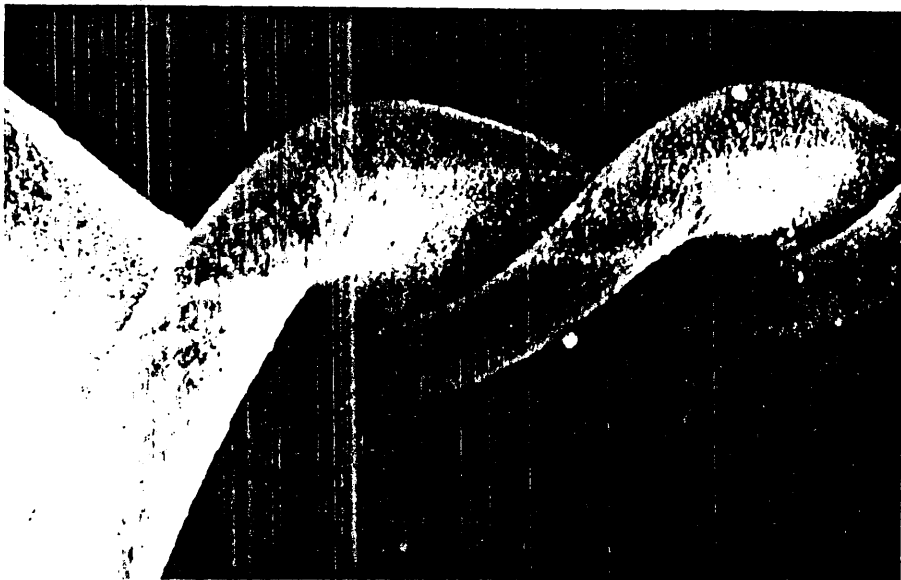


Figura 8.32. Morfogénesis de una trenza. Véase texto.

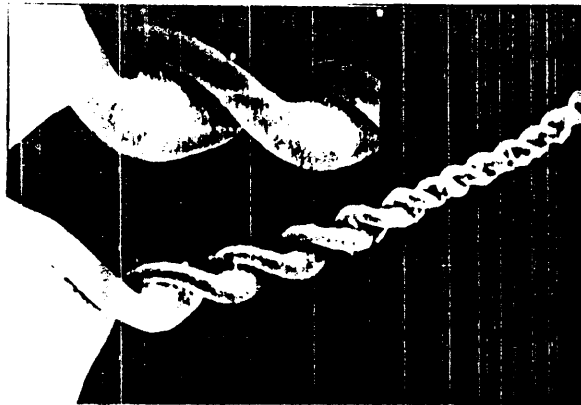


Figura 8.33. Otra vista de la morfogénesis de una trenza

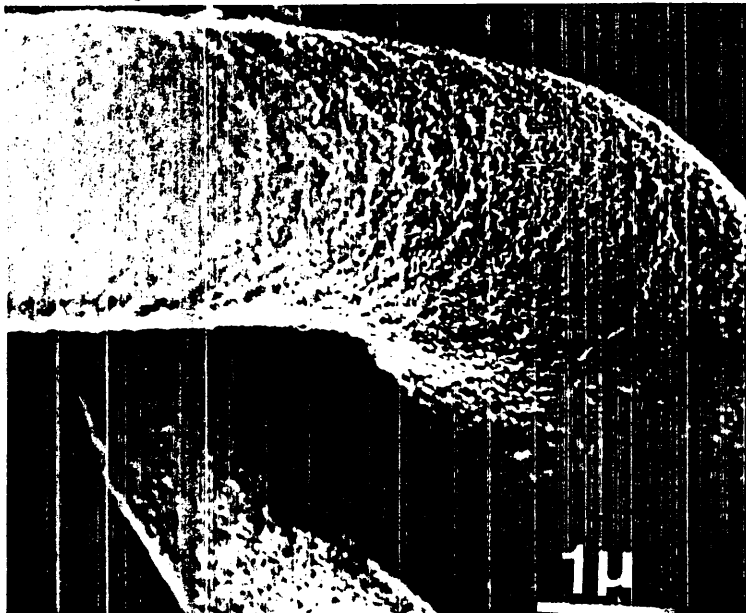


Figura 8.34. Idem que la anterior.

para pasar a ser  $\infty$ . En un mismo agregado plano, pueden generarse a lo largo de su borde diferentes trenzas. Como resultado de ello, se obtiene, una amplia variedad de morfologías que confieren al agregado diferentes y curiosos aspectos (Figs. 8.35, 8.36 y 8.37). Cuando la concentración de carbonatos aumenta, como ocurre en las experiencias de tubo en U, se observa un nuevo tipo de trenzas, en las cuales el eje se encuentra a su vez deformado describiendo una hélice cilíndrica (Figs. 8.38, 8.39, 8.40 y 8.41).

La perfección que muestran todas las morfologías es notable, y junto con su reproducibilidad, lleva evidentemente a pensar que el fenómeno que aquí describimos debe tener una causa concreta y accesible. Creemos, que un hecho fundamental es comprender que la simetría asociada a estos agregados es incompatible con la teoría del cristal como medio periódico tridimensional. Por tanto, estas morfologías no pueden ser efecto de relaciones cristal-cristal dentro del agregado cristalino, sino que se debe inferir, a partir de sus propiedades simétricas, que necesitan de un sustrato externo a ellos, que controle la nucleación, el crecimiento de los cristales y por tanto la morfología del conjunto del agregado. Este debe ser el papel que juega el producto de la inestabilidad del gel de sílice a pH básico, que se manifiesta en el análisis tanto químico, como radiográfico y espectroscópico.

#### VIII-7. EVIDENCIA EXPERIMENTAL DEL CONTROL EXTERNO DE LA MORFOLOGIA DEL AGREGADO.

La existencia de este control externo de la morfología, puede ponerse de manifiesto mediante la realización de un sencillo experimento: Tomese un agregado cualquiera (en concreto nosotros utilizaremos



Figura 8.35. Morfologías resultantes de la presencia de  $n$  trenzas en un agregado plano  $(\text{BaCO}_3)$ .  
x100



Figura 8.36. Morfologías resultantes de la presencia de  $n$  trenzas en un agregado plano. ( $BaCO_3$ ).  
x100

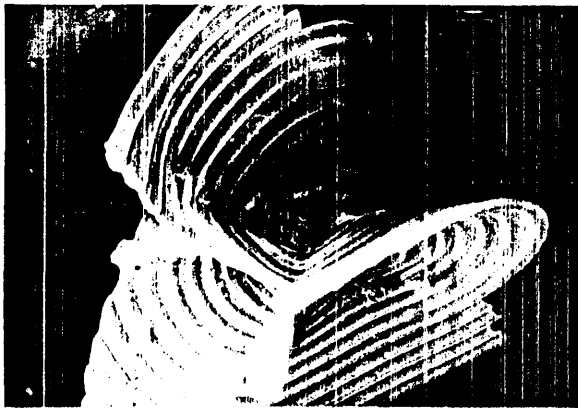
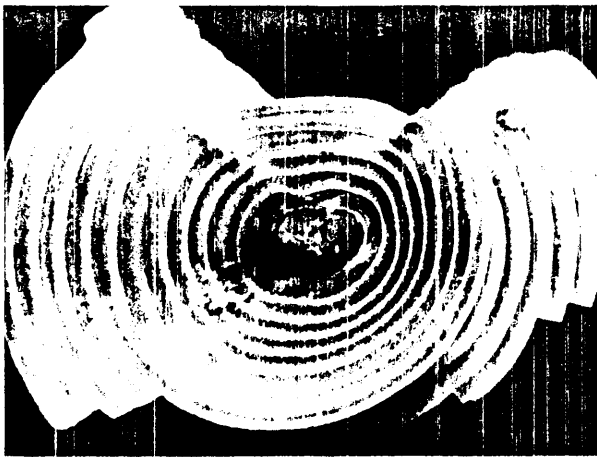


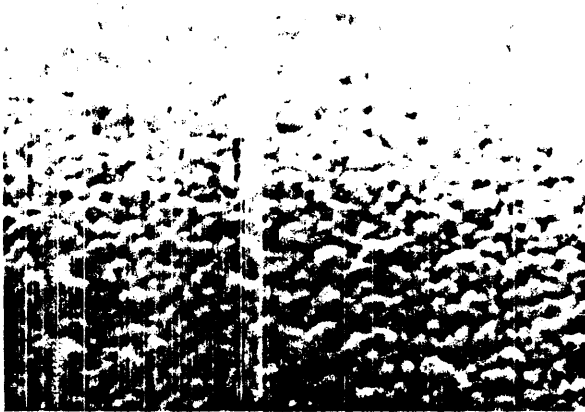
Figura 8.37. Ejemplo de desarrollo morfológico de un agregado sin trenzas.  $\text{BaCO}_3$ , x120



Figura 8.38. El aumento de la concentración de carbonato produce cambios importantes en la morfología. Trenza helicoidal o "sacacorchos", x 2000



Figura 8.39. Trenza helicoidal. Véase texto. x4000



a

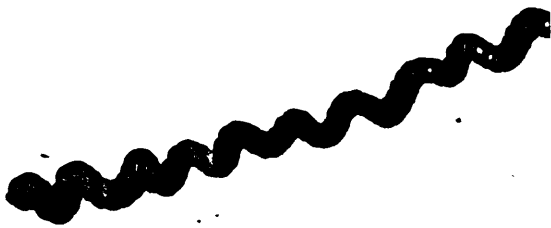


b

Figura 8.40, y 8.41. Dos aspectos de una trenza helicoidal.  
b(x5,200);a(40,000)

una trenza de trenza, como la de la figura 8.42.) y después de haberla sometido a un lavado persistente con  $\text{OHNa}$  (1N) y agua bidestilada, colóquese este A.C. sobre un portamuestras excavado. A continuación, una vez colocada la preparación dentro del campo óptico de un microscopio, viertase sobre ella unas gotas de  $\text{HCl}$  muy diluido hasta que quede cubierto el agregado. La progresiva disolución del carbonato puede observarse en la serie de fotogramas de la figura 8.43, realizada con un microscopio Ultraphot con paso automático de película. Notese, que una vez disuelto el carbonato, se conserva un molde o membrana que tiene la misma forma que el agregado cristalino inicial. La estabilidad química de este "molde" es muy amplia, permaneciendo inalterado ante la presencia de  $\text{OHNa}$  (1N) y de  $\text{HCl}$  (1N). Este molde de sílice, cuyo análisis químico cualitativo muestra también cantidades importantes de Ba, Sr ó Ca (según la procedencia de la trenza), puede ser manipulado fácilmente con la ayuda de un pincel, mostrando una gran elasticidad.

Esta misma experiencia puede realizarse con diferentes tipos de agregados cristalinos. Por ejemplo, tomemos un agregado cristalino de  $\text{CaCO}_3$  (Fig. 8.44.) crecido en el experimento n°75 H, y una vez lavado colóquese sobre un portamuestras de Al de los utilizados en M.E.B. con la ayuda de una cinta adhesiva de doble cara. Viertase sobre él unas gotas de  $\text{HCl}$  debilmente concentrado y retirese éstas breves momentos después mediante un papel de filtro. De esta forma se habrá conseguido una disolución parcial del carbonato que forma el agregado. Cuando se observa la muestra así preparada bajo microscopía electrónica de barrido pueden obtenerse en imágenes de este molde y de su papel morfogenético, aunque bien es verdad que es necesario repetir numerosas veces la preparación de muestras hasta lograr el punto óptimo en que la disolución del carbonato no sea tan intensa que se haya



x150

Figura 8.42. Vista micrográfica del agregado cristalino antes de su tratamiento con HCL.Véase texto. ( $\text{BaCO}_3$ ).



Figura 8.44. Vista microscópica del agregado cristalino antes de su tratamiento con HCL. ( $\text{BaCO}_3$ ). Véase texto.

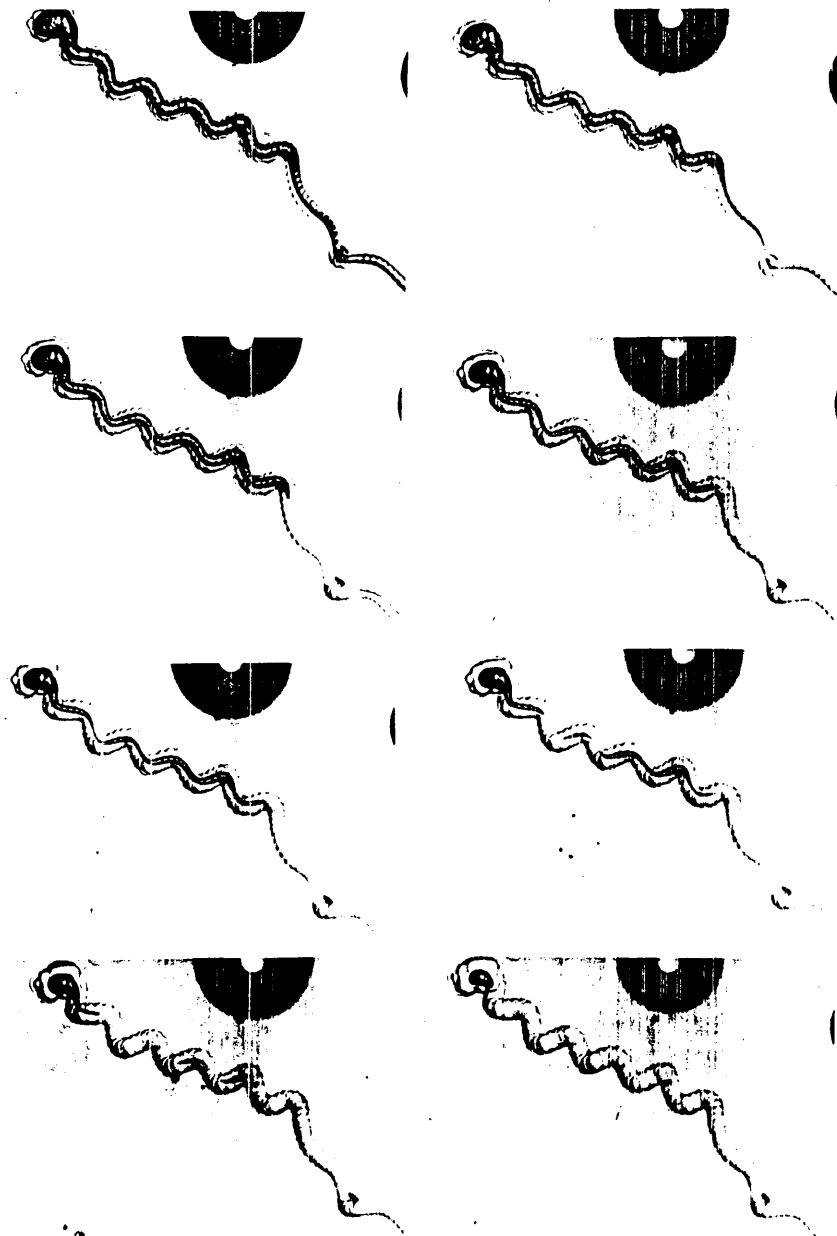


Figura 8.43. Evidencia experimental de la inducción de la morfología.

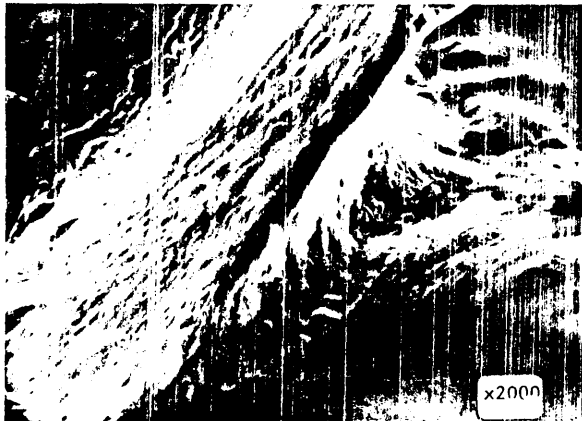
destruido el agregado. Las figuras 8.45a y 8.45b muestran sendas vistas a M.E.B. de la membrana que recubre el agregado cristalino.

El mismo tratamiento puede hacerse con el esferulito de  $\text{CaCO}_3$  que se muestra en la figura 8.46a y b. Observese como detalle morfológico adicional la disposición elíptica que tienen las láminas de  $\text{CaCO}_3$  que componen el agregado. Cuando un esferulito de este tipo es sometido a la acción del HCl, después de la disolución total del  $\text{CaCO}_3$  se observa toda una sucesión de anillos concéntricos que forman el "cuerpo" del agregado (fig. 8.47). Nueva información se consigue si el esferulito se secciona en dos mitades que se colocan en un portamuestras de M.E.B. Una de ellas se somete en tonces a disolución parcial del carbonato con ácido clorhídrico diluido. El resultado se observa en la figura 8.48, donde el molde ha quedado en relieve, mientras que en la 8.49, correspondiente a la mitad no disuelta del agregado se observan las láminas de  $\text{CaCO}_3$  con la membrana exterior del agregado. El proceso de formación se esquematiza en la figura 8.50.

De esta forma, queda demostrada experimentalmente, después de haber sido inferida de la caracterización morfológica de los agregados y postulada a partir de los datos de la química coloidal de la sílice, la existencia de una membrana o molde de sílice coloidal que forma parte primordial del agregado cristalino. El papel de los productos de la inestabilidad química del gel de sílice debe ser doble. Por un lado, polisilicatos de bajo peso molecular que se encuentran disueltos en el medio controlan la morfología de pequeños cristales de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  ó de  $\text{BaCO}_3$  envenenando el crecimiento en ciertas direcciones cristalográficas. Por otro, la sílice en forma de micelas es precipitada mediante la acción de los iones alcalinoterreos



A



B

Figura 8.45 a y b. Dos aspectos de la membrana en agregados de  $\text{CaCO}_3$ .

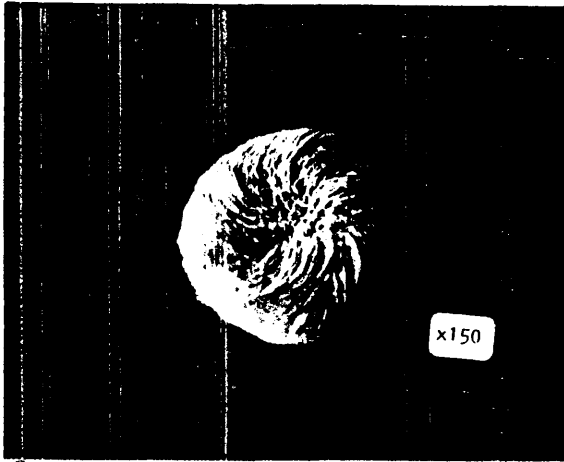


Figura 46 a y b. Esferulito de  $\text{CaCO}_3$  mostrando simetría helicoidal.



Figura 8.47. El esferulito de la figura 8.46., después de haber sido tratado con HCl. Sólo queda el molde membranoso.



Figura 8.48. Vista MEB de la mitad de un esferulito de  $\text{CaCO}_3$  semidisuelto con HCl. Obsérvese, en relieve, la membrana.



Figura 8.49. La otra mitad del esferulito de la fig.8.48 sin ser tratada con HCl.

Q. 5.12

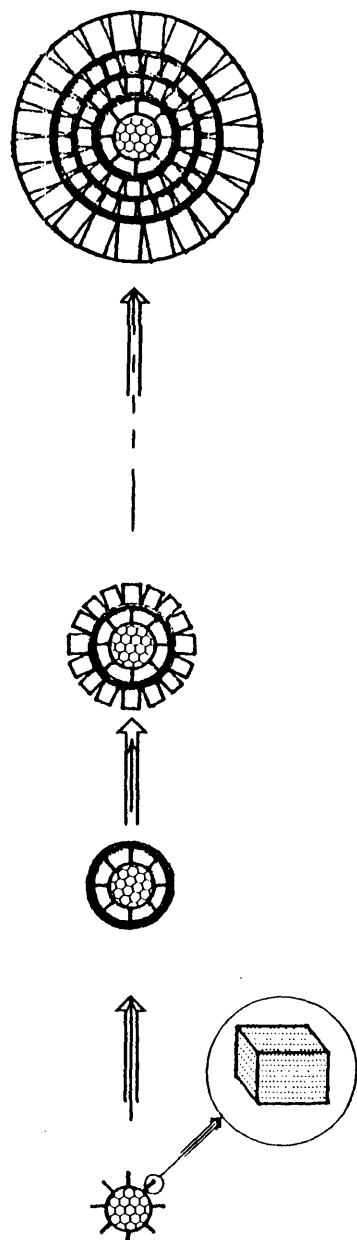


Figura 8.50. Génesis de una textura oolítica. Véase texto.

con la formación de membranas de carácter ambifílico, sobre la que nucleará el carbonato. Del compromiso de ambos procesos resultará el agregado cristalino. Puesto que la concentración de carbonato produce cambios importantes en la morfología del agregado sugerimos que la forma de éste no viene exclusivamente controlada por la membrana de sílice precipitada, sino que existe una doble interacción: control del crecimiento y nucleación del carbonato por esta membrana y a la vez control de esta membrana por la nucleación y el crecimiento del carbonato.

#### VIII-8. CARACTERIZACION TEXTURAL DE ALGUNOS AGREGADOS CRISTALINOS DE CARBONATOS CRECIDOS EN GELES DE SILICE A $\text{pH} > 8.3$

La complejidad del proceso se pone de manifiesto cuando se estudian los caracteres texturales de estos agregados. La diversidad de texturas es tan amplia que sería imposible describirlas todas aquí, pero trataremos de exponer algunas de ellas para ilustrar el proceso genético que hemos sugerido más arriba. La figura 8.51a y b corresponde a un A.C. obtenido en la exp. n° 44 a  $\text{pH} 8.5$ . En ella se observa monocristales de  $\text{BaCO}_3$  de forma tabular de un tamaño de 0.05 mm., cubiertos por una fina membrana que en algunos puntos deja traslucir los cristales de carbonato. En la figura 8.52, un corte transversal de un agregado plano deja entrever una zona cristalina de carbonato de bario que emerge de una zona carente de estructura que debe corresponder a la sílice precipitada.

En algunos casos, como el de la figura 8.53, el corte transversal es más afortunado y nos deja ver claramente los cristales de carbonato de bario dispuestos paralelamente entre sí, formando una especie

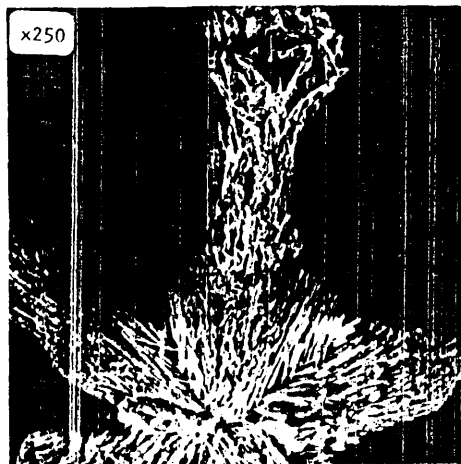
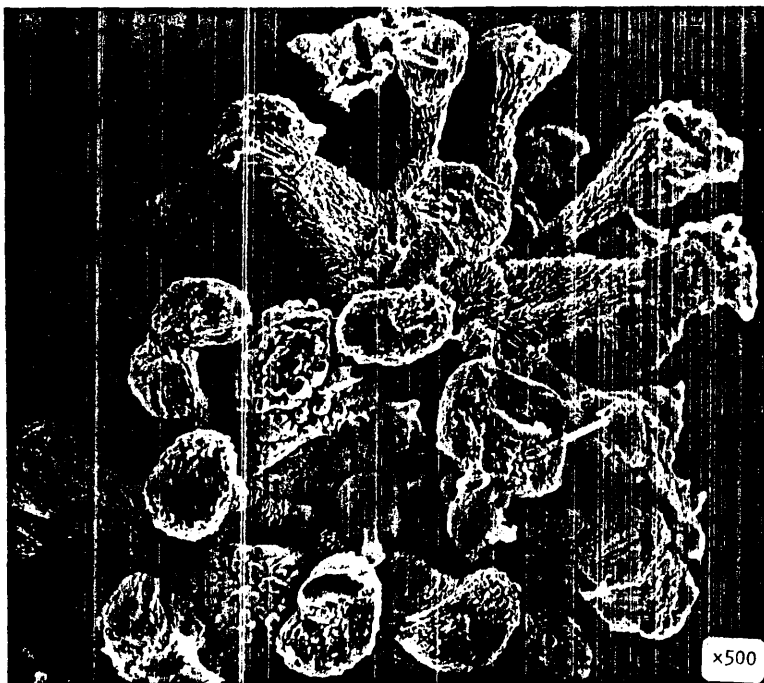


Figura 8.51. Textura presente en agregados cristalinos de  $\text{BaCO}_3$  crecidos en geles de pH 8.5.



Figura 8-52 Vistas MEB de cortes diametrales en dos agregados planos.



Figura 8-53 Corte transversal de un agregado plano mostrando el armazón de monocristales.

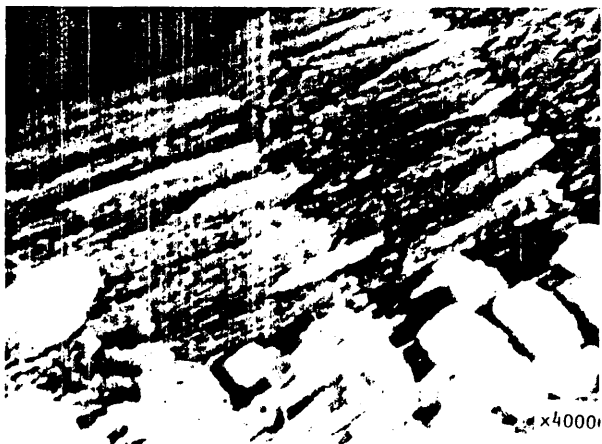
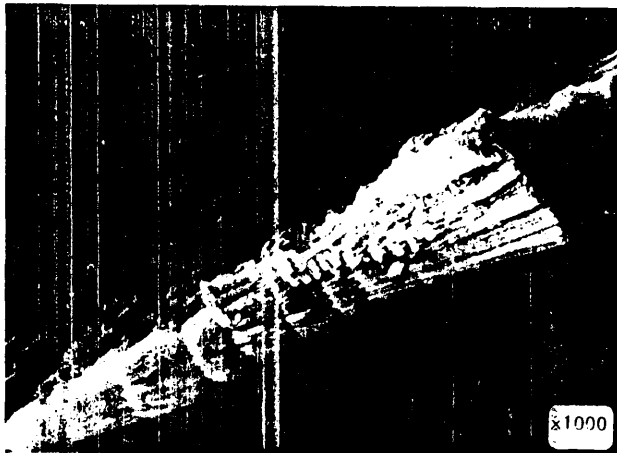


Figura 8-54. Estructura de un bandeado.

de empalizada entre dos membranas que sufren en un extremo una torsión de  $180^\circ$

La génesis del bandeado se explica fácilmente a la vista de imágenes de M.E.B. Sin embargo ni aún en ese caso, el fenómeno es único. Por ejemplo, la serie de fotografías de la figura 8.54 muestra un bandeado resultado del apilamiento de cristalitas de  $BaCO_3$  en una especie de fajos. Cada fajo, corresponde a una banda y el aspecto del frente de crecimiento se muestra en la última micrografía mostrando claramente los monocristales pseudoexagonales de  $BaCO_3$ . Sin embargo, otro caso muy distinto es el de la figura 8.55 donde el bandeado es producto de un apilamiento longitudinal de haces que dejan un hueco entre cada dos de ellos. Por último, en otros casos el bandeado se reduce al frente de crecimiento, entre los cuales no se observan claras zonas de demarcación (Fig. 8.56).

Bastan sólo estas muestras para ilustrar el fenómeno. Por supuesto, esta es una línea que según estamos comprobando suministran una gran información sobre la génesis de morfología, y que deja abierta una puerta para futuros estudios.

#### VIII-9 AGREGADOS CRISTALINOS MORFOLOGIA INDUCIDA

Sobre la base de los resultados obtenidos en este último capítulo podemos definir un nuevo tipo de agregados cristalinos, para los cuales proponemos el nombre de Agregados cristalinos de morfología inducida (A.C.M.I.) como aquellas agrupaciones de cristales cuya nucleación y crecimiento está controlada por un sustrato pobremente ordenado exterior a ellos,

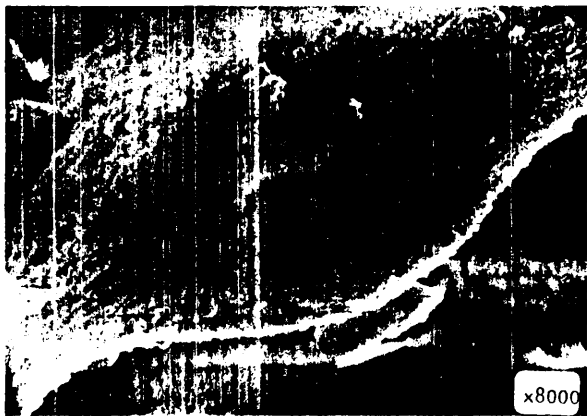


Figura 8-55. Otro tipo de bandeado ( $\text{Ca CO}_3$ ).



Figura 8-56. Bandeado "cromático". x300

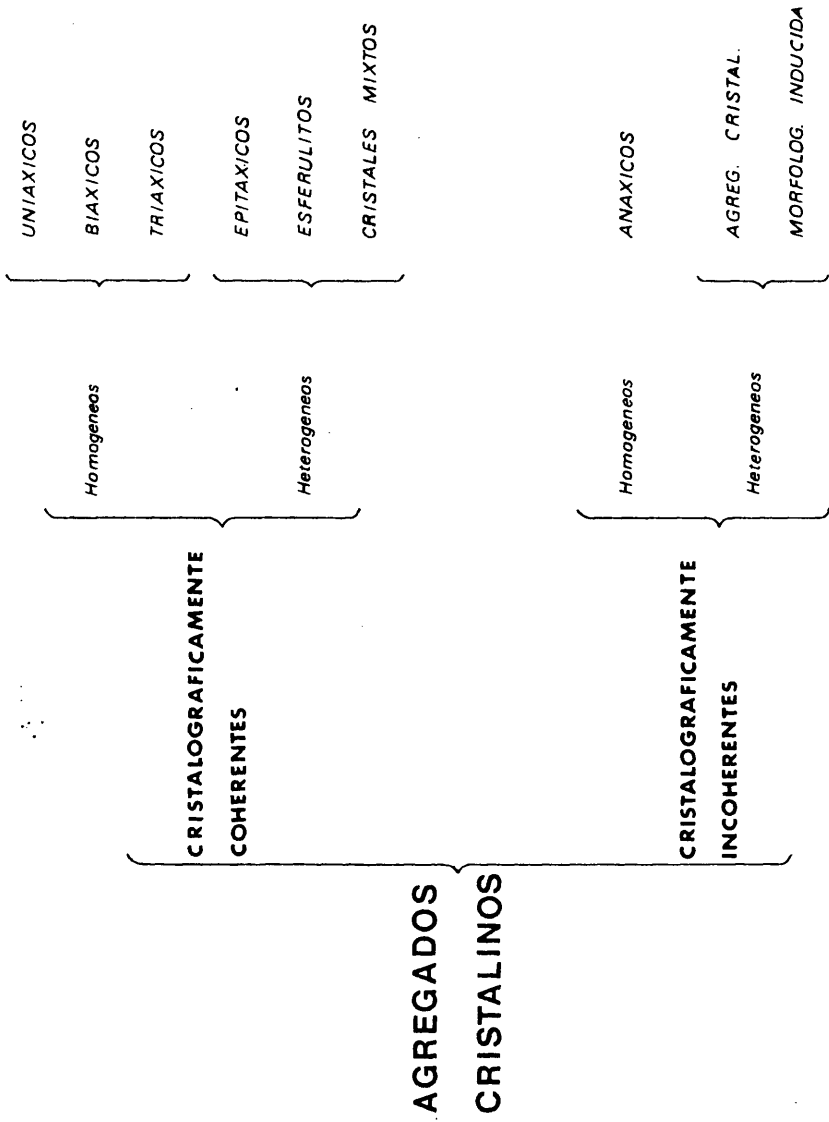


FIG. 8.57

el cual induce a la vez la morfología global del conjunto del agregado. El lugar que puede ocupar este grupo de agregados en la sistemática de los agregados cristalinos está expuesto en el cuadro de la Figura 8-57, dentro evidentemente de los agregados heterogeneos. En ella, se ha realizado una división de los agregados cristalinos basado en un criterio de "coherencia cristalográfica" de su morfología. Entendemos por agregados cristalinos cristalograficamente coherentes aquellos agregados cuya morfología puede ser deducida a partir de relaciones de geometría cristalina entre los individuos agrupados. Por el contrario, cuando la morfología del conjunto no puede ser comprendida por relaciones de este tipo existe "incoherencia cristalográfica". Este último grupo estaría formado por los ACMI.

Las propiedades físicas de los ACMI están - aún por estudiar, y por tanto no se pueden aventurar aplicaciones inmediatas. Sin embargo, aparte de su interés cristalográfico, no podemos dejar de señalar la gran semejanza en composición mineralógica, textura, forma, simetría y génesis entre estos agregados y aquellos que forman el esqueleto interno o externo de organismos vivos. Posteriores estudios en este campo abierto de la simulación analógica de crecimiento de biocristales nos pueden dar luz sobre la naturaleza del llamado "efecto matriz" y de su influencia en la biomineralización.

## IX. CONCLUSIONES GENERALES

Pasamos a exponer las conclusiones de nuestro trabajo que consideramos más generales. No obstante, en cada una de ellas se remite al lector al capítulo respectivo donde encontrará el desarrollo y otras conclusiones de carácter más particular.

- Se describe un método nuevo de recuperación de cristales del gel de sílice. (Capítulo IV, apartado 3).
- Se ha realizado un estudio comparativo de las ventajas e inconvenientes de los tipos de geles que pueden utilizarse en la TCCG. (Capítulo V).
- Se demuestra experimentalmente que el único mecanismo de transporte en la TCCG es la difusión. (Capítulo VI-2.2) excepto a pH mayor de 8, donde la difusión queda enmascarada por la precipitación de sílice coloidal.
- Se ha realizado un modelo matemático de la TCCG basado en las leyes de la difusión que contrastado experimentalmente para el caso del oxalato cálcico, no satisface la predicción del lugar donde se produce la primera precipitación, concluyéndose por tanto que "considerando las leyes de la precipitación no puede construirse un modelo explicativo aceptable de la TCCG sobre la base de que el transporte se realiza según las leyes de FICK, manteniendo constantes los coeficientes de difusión de los reactivos. Este desacuerdo es corregido y explicado como debido a: 1º) la variación del coeficiente de difusión de las soluciones reactivos en función de la concentración y 2º) a efecto de adsorción del gel sobre los iones que difunden. A partir de tal modelo se demuestra que (capítulo VI):

- a) La gama de concentraciones iniciales que se utiliza habitualmente en

- TCCG no modifica apreciablemente las condiciones físico-químicas de la zona de precipitación, de acuerdo con los resultados de los ensayos de optimización del tamaño de monocristales.
- b) La concentración del producto en la zona de reacción es una función exponencial decreciente del tiempo.
  - c) De la aplicación de la teoría de la nucleación no clásica al resultado anterior, se obtiene la justificación de la variación del grado de cristalinidad del producto en función de su solubilidad.
  - d) El modelo realizado explica asimismo la amplitud de la zona de precipitación en función de la cristalinidad del producto.
- Se presenta una nueva explicación de la precipitación polimórfica aplicada al caso concreto del  $\text{CaCO}_3$ . En nuestro tratamiento, el polimorfismo es el resultado del compromiso entre el desorden de acumulación a altas sobresaturaciones y la entropía de configuración de cada una de las estructuras posibles. (Capítulo VII). El acuerdo entre teoría y experiencia se ha comprobado en campos de distinta naturaleza, explicándose entre otras la naturaleza defectuosa de la vaterita, el orden de precipitación y la paradoja de la "inversión de solubilidades".
- Se han obtenido por primera vez (en el conocimiento del autor) agregados cristalinos de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  mediante una nueva variante de la TCCGS, cuya principal característica es la utilización de geles de sílice de pH mayor de 8.3, fabricados a partir de soluciones de silicato sódico contaminados con carbonato. (Capítulo VIII).
- Estos agregados, para los cuales se propone el nombre de agregados cristali-

nos de morfología inducida, se definen como "aquellas agrupaciones de cristales cuya nucleación y crecimiento están controladas por un sustrato pobremente ordenado, que induce a la vez la morfología del conjunto".

- Se realiza asimismo un estudio preliminar, de las inusuales propiedades simétricas y morfológicas de estos agregados, cuya caracterización tanto química como mineralógica y genética (en las llamadas "trenzas") ha sido abordada.
- Se presenta una nueva clasificación de agregados cristalinos basado en el criterio de "coherencia cristalográfica".

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- AKIN, G.W. y J.V. LAGERWERFF. (1965).  
Calcium carbonate equilibria in aqueous solutions open to the air. I The solubility of calcite in relation to ionic strength. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 29 343-352.
  
- AKIN, G.W. y J.V. LAGERWERFF. (1965).  
Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. II. Enhanced solubility of  $\text{CaCO}_3$  in the presence of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . *Geochimica and Cosmochimica Acta* 29 353-360.
  
- ALBRIGHT, J.N. (1971).  
Vaterite stability. *Amer. Mineralog.* 56 620-624.
  
- ALEXANDER, G.B. e R.K. ILER. (1957).  
U.S. Pat. 2801902 (Du Pont).
  
- ALEXANDER, G.B.; R.K. ILER y F.J. WOLTER. (1952).  
U.S. Pat. 2.601.235 (Du Pont), 1952
  
- AMOROS, J.L. (1975).  
*El cristal*. Ed. Urania. Barcelona.
  
- BANKS, E.R.; P. CHIANELLY y E. PINTOCHOVSKY. (1973).  
The Growth of some alkaline earth orthophosphates in gelatin gels. *J. Crystal Growth*. 35 185-190.

- BATHURST, R.G.C. (1975).  
Carbonate sediments and their diagenesis. 2<sup>a</sup> edition. Elsevier. Amsterdam,  
New York.
  
- BISCHOFF, J.L. (1968).  
Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength -  
catalysis. American Journal of Science. 266 80-90.
  
- BISCHOFF J.L. y W.S. FYFE. (1968).  
Catalysis, inhibition and the aragonite calcite problem I. American Journal of  
Science 266 65-79.
  
- BLANK. (1973).  
The growth of cadmium mercury thiocyanate and zinc mercury thiocyanate crystals  
in gels. Journal Crystal Growth 18 281-288.
  
- BLANK, BRENNER y OKAMOTO. (1968).  
The growth of group II-VI crystals in gels. Journal Crystal Growth 3/4 372-378.
  
- BLANK, Z. y W. BRENNER. (1971).  
The growth of group II-VI crystals in gels. Journal Crystal Growth 11 (1971)  
255-259.
  
- BRADLEY, V.P.; D. GRAFO y R.S. ROTH. (1966).  
The vaterite type  $ABO_3$  rare earth borates. Acta Cryst. 20 283-287.
  
- BRAGG, W.L. (1914).  
The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. Proc. Ray. Soc. London  
A 105 16-39.

- BRAGG, W.L. (1924).  
The structure of aragonite. Proc. Roy. London A 105 16-39.
  
- BREZINA, B.; M. HAVRANKOVIA y K. DUSEK. (1976).  
The growth of  $PbHPO_4$  and  $Pb_4(NO_3)_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  in gels. Journal Crystal Growth 34 248-252.
  
- BROOKER y OVERSBY. (1971).  
Chemical equilibrium in the earth. Longeneans. London.
  
- BROUWER, G.; G.M. VANROSMALLEN y P. BENNEMA. (1974).  
The growth of single crystals of  $Rb_2PtCl_6$  an similar alkali precious metal - Chlorides and  $BaSO_4$  in a ion-exchanged sodium-free silica gel. Journal Crystal Growth 23 228-232.
  
- BUNGE, M. (1972).  
Teoría y Realidad. Ed. Ariel. Madrid.
  
- CAHN J.W. (1967).  
On the morphological stability of growing crystals. In Crystal Growth (Ed. por H.S. Peiser.) p. 681. Pergamon, Oxford.
  
- CAHN J.W. y J.E. HILLIARD. (1958).  
Free Energy of non-uniform systems. II. J.Chem. Physics. 28 258.
  
- CAHN, J.W. y J.E. HILLIARD. (1959).  
Free energy of a Nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid. Journal Chem Phys. 31 688-699.

- CAHN, J.W.; W.B. HILLIG. y G.W. SEARS. (1964).  
Acta Meta. 12 1421. Citado por CAHN. (1967).
  
- CARTER, H.V. (1873).  
The microscopia structure and mode of formation of urinary calculi. Churchill.  
London.
  
- CODY, R.D. y H.R. SHANKS. (1974).  
A comparisom of calcium sulphate dihydrate grown in clay gels and in sodium silicate gels. Journal Crystal Growth. 23 275-281.
  
- CHAND, M. y G.C. TRIGUNAYAT. (1975).  
Study of structural transformations during growth of lead iodide polytypes. -  
Journal Crystal Growth, 30 61-65.
  
- DEER, W.A.; R.A. HOWIE y J. ZUSSMAN. (1962).  
Rock-Forming minerals 5. Longmans, London.
  
- DENNIS, J. y HENISCH H.K. (1967).  
Nucleation and growth of crystals in gels. J. Electrochem. Soc. 114 n°3 263-266.
  
- DRAGONNE, D.; P. DUVAL.; J. GARREAU y A. GIROU.; L. HUMBERT.; C. JACQUIN y H. ROQUES. (1975).  
Genese experimentale et naturelle des carbonates de calcium. Etude bibliographique. Institut. Francais du Petrole, Rojet R 43 28001.
  
- DREWENMANN. (1854).  
Ann. Chem. Pharm. 89 11. Citado por Kirov. (1972).

- FERGUSON, J.; B. BUBELA y P.J. DAVIES. (1978).  
Synthesis and possible mechanism of formation of radial carbonate ooids. *Chemical Geology* 22 285-308.
  
- FISCHER, J.R. (1962).  
On the formation of calcite and aragonite, a review. *The Netherword News*, 103-114.
  
- FREISER, H. y Q. FERNANDO. (1463).  
Ionic equilibria in analitical chemistry. John Wiley and Sous, Inc., New York.
  
- FYFE, W.S. y J.L. BISCHOFF. (1965).  
The calcite-aragonite problem. *Soc. Econ. Paleontologist and Mineralogist - Spec. Publ.* 13 3-11.
  
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1976).  
Crecimiento de cristales en gels. Tesis de Licenciatura. Facultad de Geología Universidad Complutense. Madrid.
  
- GARCIA-RUIZ, J.M. y J.L. AMOROS. (1978).  
Crecimiento de cristales en geles I. *Técnica. Estudios Geológicos* 34 161-166.
  
- GARCIA-RUIZ, J.M. y J.L. AMOROS. (1979).  
Crecimiento de cristales en geles. II. Nueva variante. *Bol. R.S. Esp. Hist. - Nat.* 77 101-109.
  
- GARCIA-RUIZ, J.M.; M. PRIETO y J.L. AMOROS. (1979).  
Sobre la formación de caras curvas en los cristales. *Est. Geol.* En prensa.

- GARCIA-RUIZ, J.M. y V. LOPEZ ACEVEDO. (1979).  
4 International symposium on urolithiasis. Virginia. U.S.A. A ser publicado.
  
- GANGULY, P.B. (1927).  
Studies on the formation of Liesegang Rings. J. Phys. Chem. 1 481-495.
  
- GIBBS, J.W. (1902).  
Collected works. Vol I. Yale Univ. Press. New Haven, Connecticut. (1942).
  
- GRIGORIEV, P. (1965).  
Ontogeny of minerals. Israel Program for Sci. Trns. Jerusalem.
  
- HALBERSTAD, E.S. y HENISCH H.K. (1968).  
Experiments on crystal growth in gels. J. Crystal Growth 3,4, (1968) 363-366.
  
- HARNED, H.S. y S.R. SCHOLED. (1945).  
J. Amer. Chem Soc. 63 1706-1725. Citado por AKIN et al. (1965).
  
- HEIDE, V. (1924).  
Centralbl. Mineral. 1924, 641-651. Citado por Lippmann (1973).
  
- HENISCH, H.K. (1970).  
Crystal growth in Gels. Pennsylvania State University Press. University Park and London.
  
- HIRTH, J.P. y G.M. POUND. (1963).  
Nucleation and growth kinetics. Progress in Material Sciences. Vol. 11. Pergamon Press. London.

- ILLER, R.K. (1979).  
The chemistry of silica. John Wiley and sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.
  
- JACKSON, K.A. (1956).  
Liquid metals and solidification. American Society for metals, Cleveland.
  
- JACKSON, P.A. (1968).  
Growth of cadmium sulphide crystals from reacting solutions. J. Crystal Growth 3,4 (1968) 395-399.
  
- KIKUCHI, L. y L.M. MAJARRESE. (1960).  
J. Chem. Physic. 33 n°2 601-606.
  
- KIROV, G.K. (1972).  
On the diffusion method for growing crystal. J. Crystal Growth 15 102-106.
  
- KIROV, G.K.; I. VESSELINOV and Z. CHERNEVA. (1972).  
Conditions of formation of calcite crystals of tabular and acute Rhombohedral habits. Kristall und Technik 7 497-503.
  
- KLIR, G.I. (1969).  
An approach to general systems theory. Van Nostrand Reinhold Company. New York, Cincinnati, Toronto.
  
- KOSSEL, W. (1927).  
Nachr. gesell wiss. gottingen, math. phys. Ke 135.

- LAHAMN, R.W. (1977).  
A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. J. of Sedimentology and Petrology, 1 331.
  
- LEGEROS y LEGEROS. (1972).  
Brushite crystals growth by diffusion in silica gel and in solution. Journal Crystal Growth 13/14 476-480.
  
- LEGEROS, R.Z. y P. MORALES. (1973).  
Renal Stone crystals grown in gel systems. Investigative Urology. 11 12-20.
  
- LIAW, H.M. y J. FAUST. (1972).  
Growth kinetics of lead Dendrites in gels. J. Crystal Growth 13/14 471-477.
  
- LIESEGANG, R.E. (1889).  
Chemische Reaktionen in Gallerten. Dusseldorf.
  
- LIPPMANN, F. (1973).  
Sedimentary carbonate minerals. Spnnger-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York.
  
- LINCK, G. (1903).  
Neves Jahrb. Miner. Beil Bd. 16 495-513. (Citado por LIPPMANN 1975).
  
- LOPEZ VALERO, I. (1979).  
Tesis de Licenciatura. Fac. de Geología, Universidad Complutense. Madrid.
  
- LOPEZ VALERO, I. y GARCIA-RUIZ, J.M. (1980).  
II Reunión de la Soc. Esp. de Mineralogía. Sevilla.

- LANDVAY, O. (1967).  
Acta Phys. Hung. 17 315-324. Citado por KIROV (1970).
  
- LANDVAY, O. (1969).  
On the diffusion method. Air Force Cambridge Res. Lab., Translation No. 51  
(Ref. 69-0275).
  
- LLOYD y MOKANEK. (1931).  
Further studies in periodic precipitation. J. Phys. Chem. 35 1512-1564.
  
- Mc CAULEY, J.W. y R. ROY. (1974).  
Controlled nucleation and crystal growth of various  $\text{CaCO}_3$  Phases by silica gel  
technique. Am. Mineral. 59 947-963.
  
- MITSCHERLICH, F. (1821).  
Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chi-  
miques qnd memoire sur les arseniates et les phosphates. Ann. Chim. Phys. 19  
(1821) 350-419. Citado por AMOROS J.L. La aventura del cristal (1979) Madrid.
  
- MEYER. (1969).  
Struktur and fehlordnung des vaterits. Zeif. Krist. 128 183-212.
  
- NICKEL, H.J. y H.K. HENISCH. (1969).  
Growth of calcite crystals in gels. J. Electrochem. Soc. 116 1258-1260.
  
- NORTHWOOD, O.O. y D. LEWIS. (1968).  
Transformation of vaterite to calcite duning grinding. Amer. Mineral. 53  
2089.

- OPPENHEIMER, C.H. (1961).  
Note on the formation of spherical aragonitic bodies in the presence of bacteria from the Bahama Bank. *Geochim. Cosmoch. Acta* 23 295-296.
  
- PATEL y ARORA (1973).  
Gel growth of single crystals of barium and strontium tungstates. *J. Crystal Growth* 18 199-201.
  
- PATEL, A.R. y H.L. BHAT. (1972).  
Growth of single crystals of  $BaSO_4$  and  $SrSO_4$  from gels. *J. Crystal Growth* 12 288-290.
  
- PLANCK y DRAKE. (1947).  
*J. Collid Science* 2: 399. Citado por H.K. HENISCH (1970).
  
- POBEQUIN. E. (1954).  
Contribution a l'etude des carbonates de calcium, precipitation du calcaire - par les vegetaux, comparaison avec le monde animal. *Ann. Sci. Nat. Botan. Biol. Vegetale* 15 29-109.
  
- PRIETO, M.; J.M. GARCIA-RUIZ y J.L. AMOROS. (1979).  
Sobre la formación de caras curvas en cristales. *Teoría. Estudios Geológicos*. En prensa.
  
- PUCAR, Z.; B. POKRIC y A. GRAOVAC. (1974).  
Precipitation in gels under conditions of double diffusion: critical concentrations of the precipitating components. *Anal. Chem.* 46 n°3 403-409.

- REDDY, M.M. y G.H. NANCOLLAS. (1976).  
The crystallization of calcium carbonate IV. Journal Crystal Growth 35 33-38.
  
- ROBINSON y STOKES. (1970).  
Electrolyte solution 2<sup>a</sup> ed. Academic, New York.
  
- ROSEE, G. (1837).  
Poggendorfs Ann. 42 353. Citado por KIROV (1972).
  
- SANGWAI, K. y A.R. PATEL. (1974).  
Growth features of PbS crystals growth in silica gels. Journal Crystal Growth 23 282-288,
  
- SEARS, G.W. (1961).  
The origin of spherulites. J. Chem. Phys. 65 1738-1741.
  
- SRZIC, D.; B. POKRIC y Z. PUCAR. (1976).  
Precipitation in gels under conditions of double diffusion: critical concentrations and solubility products of salts. Z. Phys. Chem. Neue Folge 103. 157-164.
  
- SUESS, E. y D. FUTTERER. (1972).  
Aragonitic ooids: experimental precipitation from seawater in the presence of humic acid. Sedimentology 19 129-139.
  
- TAMAC, G. y G. RONTON. (1963).  
Magy. Fiz Folyonot 11 513. Chem. Abstracts 63 1242d (1965). Citado por WILCOX (1971).

- WILCOX, W.R. (1971).  
Preparation and Properties of Solid State Materials. Edit. by R.A. LEFEVER, Marcel Dekker, Inc. New York.
  
- TEICHERT, C. (1970).  
Oolite, oolith, ooid: discussion. Ann. Assoc. Pet. Geol. Bull. 54 1748-1749.
  
- TORGESEN, J.L. y H.S. PEISER. (1968).  
U.S. Patent. 3371038, February 27 (1968).
  
- TOSCHEV, S. (1973).  
In Crystal Growth—an Introduction, ed. P. Hartmann, (North-Holland, Amsterdam).
  
- VAN ROSHALEN, G.M.; W. MARCHEE y P. BENNEMA. (1976).  
A comparison of gypsum crystals grown in silica gel and agar in the presence of additives. J. Crystal Growth 35 169-176.
  
- VATER, B. (1902).  
Zeip. Kryst. 24 378-404. Citado por LIPPMANN (1973).
  
- VINOGRAD, J.R. y J.W. Mc BAIN. (1941).  
J. Am. Chem. Soc. 63 2008. Citado por WILCOX (1971).
  
- WALKER, A.C.; U.B. BRAY y J. JOHNSTON. (1927).  
J. Am. Chem. Soc. 49 1235-1241. Citado por AKIN et al. (1971).
  
- WATABE, N. (1974).  
Crystal growth of calcium carbonate in biological systems. J. Crystal Growth 24/25 116-122.

- WYCKOFF, R.W.G. (1920).

Calcite structure. Am. J. Sci. 4<sup>th</sup> ser. 50 317-360 (1920).

- WILKE, C.R. y P. CHANG. (1955).

Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. J. Am. Inst. Chem.

Eng. 1 264-270.

