



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



DOCTORADO *in memoriam* EN QUÍMICA

**"ESTUDIOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DEL CICLO DEL
CARBONATO CÁLCICO EN AGUA DE MAR"**



Tesis Doctoral presentada por

Antonio Mesa Rodríguez

Dirigida por

Director: Dr. D. Oscar M. González Díaz

Co-Director: Dr. D. José Joaquín Hernández Brito

JORGE TRIANA MÉMDEZ, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada **"Estudios cinéticos y termodinámicos del ciclo del carbonato cálcico en agua de mar"** que presenta D. Antonio Mesa Rodríguez, ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, bajo la dirección de los Doctores D. Oscar M. González Díaz y D. José Joaquín Hernández Brito, reuniendo los requisitos necesarios para este tipo de trabajo.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Las Palmas de Gran Canaria, a veinticinco de enero de dos mil uno.

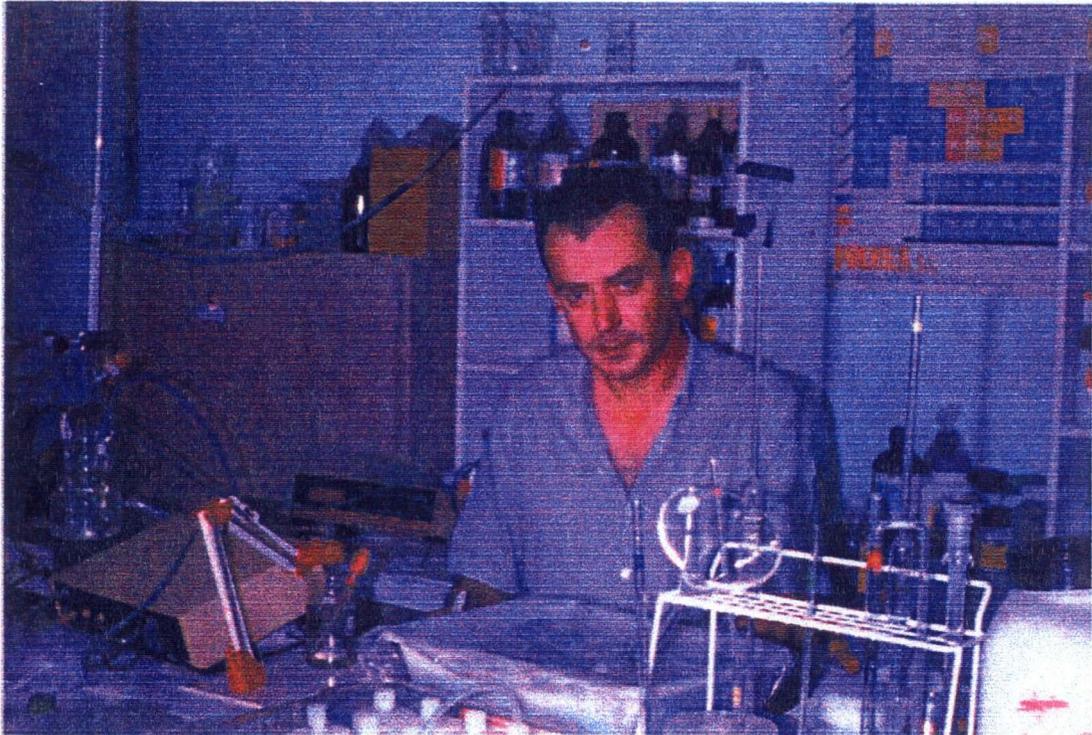
OSCAR MANUEL GONZÁLEZ DÍAZ Y JOSÉ JOAQUÍN HERNÁNDEZ BRITO, PROFESORES TITULARES DE UNIVERSIDAD DEL ÁREA DE CONOCIMIENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

HACEN CONSTAR

Que la presente Memoria titulada **"Estudios cinéticos y termodinámicos del ciclo del carbonato cálcico en agua de mar"** que presenta el doctorando D. Antonio Mesa Rodríguez para optar al grado de Doctor *in memoriam* por esta Universidad, ha sido realizada en los laboratorios de la sección de Química Física del Departamento de Química bajo nuestra dirección, autorizando con esta fecha su presentación y defensa.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firmamos la presente constancia en Las Palmas de Gran Canaria, a veinticinco de enero de dos mil uno.

*A Antonio Mesa Rodríguez
In Memoriam.*



*Siempre estarás
en nuestros corazones...
Nunca te olvidaremos "Table".*

INDICE

INDICE

1. Introducción	1
1.1. El Ciclo del carbono	1
1.2. Dióxido de carbono y cambio climático	1
1.3. Carbono inorgánico disuelto	3
1.3.1. Equilibrios del carbonato disuelto (sistema cerrado).....	5
1.3.2. Equilibrios del carbonato disuelto (sistema abierto).....	7
1.3.3. Agua de mar.....	11
1.3.4. Efecto de la composición.....	12
1.3.5. Efecto de la presión en los equilibrios del ácido carbónico	14
1.3.6. Efecto de la temperatura	15
1.4 Consideraciones Cinéticas	16
1.4.1. Transferencia del CO ₂ a través de la interfase.....	16
1.4.2. Cinética de hidratación del CO ₂	18
1.5 Distribución de especies del ácido carbónico en los océanos.....	19
1.5.1. Distribución en la columna de agua.....	19
1.5.2. Efecto invernadero	20
2. Material y Método	23
2.1. Material	23
2.1.1. Productos	23
2.1.2. Aparatos.....	27
2.2. Método	58
2.2.1. Preparación de las disoluciones.....	59
2.2.2. Limpieza y llenado del reactor.	60
2.2.3. Filtrado y eliminación del aire de las disoluciones	60
2.2.4. Seguimiento cinético de la reacción de nucleación.....	61
3. Formación de precipitados.....	89
3.1. Nucleación	89
3.1.1. Formación del agregado (clúster).....	90
3.2. Modelos para la formación de los núcleos en la precipitación:	
Nucleación homogénea	91

3.2.1. Formulación clásica	91
3.2.2. Formulación no clásica	96
3.3. Nucleación catalizada por partículas:	
Nucleación heterogénea	97
3.4. Nucleación a partir de una disolución aparentemente homogénea	109
3.5. Nucleación homogénea	112
3.6. Tiempos de inducción	114
3.7. Importancia de la nucleación en la fisiología humana	115
3.8. La nucleación en aguas naturales	119
3.9. Cinéticas de nucleación	131
3.10. Cinética de la precipitación y del crecimiento cristalino	133
3.10.1. Crecimiento cristalino	134
3.10.2. Cinéticas del crecimiento del cristal	140
3.10.3. Crecimiento a partir de semillas de cristales	145
3.10.4. Efecto de las impurezas sobre las velocidades de crecimiento sobre semillas	148
3.10.5. Disolución de las semillas cristalinas	151
3.10.6. Anomalías en el crecimiento de cristales a partir de semillas	153
3.10.7. Precipitación a partir de una disolución homogénea	153
3.10.8. Precipitación de cristales orgánicos y de complejos ion-quelato	157
3.10.9. Precipitación por mezcla directa	159
3.10.10. Coeficientes de temperatura del crecimiento y la precipitación	164
3.10.11. Disolución de precipitados	165
3.10.12. Disolución-Recristalización: Crecimiento secundario	166
3.10.13. Técnicas de seguimiento de cinéticas de precipitación y crecimiento ...	168
3.11. Coprecipitación	171
4. Resultados y Discusión	183
4.1. Descripción general	184
4.2. Clasificación a diferentes temperaturas	195
4.2.1. Curvas pH-tiempo	195
4.2.2. Distribución de tiempos de inducción: Método estadístico	

de Weyl-Mesa de separación de contribuciones	255
4.3. Tablas de parámetros temporales:	
Dependencia con los volúmenes de adición	269
4.4. Evolución de los tiempos de inducción para los estudios con agua de mar y sintética.....	284
4.5. Metodología para la obtención de parámetros cinéticos y su significado a partir de las curvas experimentales a_{H^+} vs t	285
4.6. Energías de activación del proceso de nucleación	305
4.7. Aproximación cualitativa a la forma de los cristales obtenidos para el carbonato cálcico.....	312
5. Conclusiones	319

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCION

1.1 EL CICLO DEL CARBONO

El ciclo biogeoquímico del dióxido de carbono y sus implicaciones climáticas es el tema prioritario en Oceanografía Química en la actualidad. El carbono puede presentarse en nuestro medio ambiente en formas químicas en fase sólida, líquida o gaseosa. Está presente en la atmósfera, biosfera, hidrosfera y litosfera de nuestro planeta, creando junto al hidrógeno, oxígeno y nitrógeno los sillares de la vida y gran parte de nuestro medio ambiente. Su especiación y distribución entre estos compartimentos ambientales condiciona características ambientales como el clima.

En la actualidad se estima que la tierra contiene $1.6 \cdot 10^{22}$ moles de carbono, de los cuales $1 \cdot 10^{22}$ están en el manto, $5 \cdot 10^{21}$ en rocas carbonatadas, $1 \cdot 10^{21}$ en forma de carbono orgánico retenido en los sedimentos y sólo $3.4 \cdot 10^{18}$ en la atmósfera, biota y océano¹. Esta distribución no ha sido constante a lo largo de la historia geológica del planeta. El dióxido de carbono se ha eliminado progresivamente de la atmósfera terrestre. En las primeras etapas, las altas concentraciones de bicarbonato en el océano provocaron la consolidación de formaciones calizas, como que aparecen en Groenlandia o Gran Bretaña. La formación de estas rocas calcáreas, y en definitiva, la eliminación del dióxido de carbono de la atmósfera en nuestro planeta se debió a la presencia de agua. La misma extrae calcio de las rocas ígneas (por alteración), permitiendo así la formación del carbonato cálcico. En otros planetas, como Venus, la ausencia de agua mantiene elevadas las concentraciones de CO₂ en la atmósfera.

La etapa final que ha configurado nuestro actual escenario ambiental ha sido la fotosíntesis. Aproximadamente hace 2.5 mil millones de años comenzó la producción de oxígeno a través de esta vía, incrementando así las posibilidades de especiación del carbono, así como sus posibles rutas ambientales.

1.2 DIÓXIDO DE CARBONO Y CAMBIO CLIMÁTICO

La molécula del CO₂ puede elevar sus niveles de energía rotacional y vibracional absorbiendo radiación infrarroja emitida desde la superficie de la tierra. La superficie del planeta emite radiación infrarroja como consecuencia de su calentamiento solar. La molécula puede después reemitir fotones infrarrojos hacia todas las direcciones, incluyendo la superficie terrestre, provocando así un calentamiento adicional de la misma y también de la atmósfera. La

¹ James C.G. Walker, *Regulation of Atmospheric CO₂ and O₂ by Photosynthetic Carbon Metabolism*, in *Global Geochemical Cycles of Carbon*, Tolbert, N.E. and Jack Preiss. Oxford Univ. Press, Oxford, (1994)

primera predicción de este efecto de este efecto invernadero fue realizada por Arrhenius². La coexistencia de elevadas concentraciones de oxígeno en la atmósfera y depósitos de carbono orgánico e inorgánico en la biota, en las rocas o el suelo es, desde el punto de vista termodinámico sorprendente, debido a que la oxidación del carbono a CO₂ es un proceso que libera energía. Ha sido, sin embargo, la labor realizada durante miles de años por las algas, fijando dióxido de carbono mediante la energía solar la que ha mantenido bajas las concentraciones de CO₂ en la atmósfera (también las plantas, pero más recientemente).

Hace 150 años, la revolución industrial inició el uso masivo de combustibles fósiles para la obtención de energía, liberando de nuevo el CO₂ a la atmósfera. Desde entonces, las concentraciones se han incrementado en la atmósfera desde 290 a 365 ppm, provocando un incremento de la temperatura de 0.7°C. La última década del siglo ha sido, además, la más cálida del último milenio³.

Los análisis de los cambios geográficos de temperatura (en función de la latitud y altitud⁴) y en función del tiempo⁵ han mostrado que las emisiones antropogénicas de los gases de efecto invernadero han sido el mayor efecto de este calentamiento global, al menos desde 1946. El 50% del calentamiento producido por estos gases se atribuye al CO₂, aunque otros gases como el metano, óxidos de nitrógeno y otros compuestos halogenados contribuyen también. El vapor de agua contribuya del mismo modo al calentamiento. Su concentración en la atmósfera depende de los procesos de evaporación/condensación, por lo que el calentamiento provocado por el CO₂ puede amplificar el proceso de calentamiento.

Los modelos que tratan de predecir la evolución futura del clima establecen un calentamiento medio del planeta para el próximo siglo de 1.9- 2.9C⁶. Esta media enmascara los posibles cambios drásticos que pueden ocasionarse regionalmente y afectar severamente a la producción agrícola, los equilibrios naturales de ecosistemas, la distribución de enfermedades o los flujos de las aguas continentales.

Sin embargo estos modelos deben incluir y ponderar adecuadamente todos los procesos que pueden inducir a la eliminación de CO₂ de la atmósfera, tales como la precipitación de carbonato cálcico en el medio marino.

² Arrhenius S., 1896, *Philos. Mag.* 5, 41, 237

³ Mann M.E., Bradley R.S., Hughes M.K., 1999, *Northern Hemisphere Temperatures During the Past Millenium: Inferences, Uncertainties and Limitations*, *Geophysical Research Letters*, 26, 759

⁴ Santer B.D., Taylor K.E., Wigley T.M.L., Johns T.C., Jones P.D., Karoly D.J., Mitchell J.F.B., Oort A.H., Penner J.E., Ramaswamy V., Schwarzkopf M.D., Stouffer R.J., Tett S., 1996, *A Search for Human Influences on the Thermal Structure of the Atmosphere*, *Nature*, 382, 39-46

⁵ Tett S.F.B., Stott P.A., Allen M.R., Ingram W.J., Mitchell J.F.B., 1999, *Causes of Twentieth Century Temperature Change Near the Earth's Surface*, *Nature*, 399, 569-572

⁶ Wigley T.M., 1999, *The Science of Climate Change, Global and US Perspectives*, *Pew Centre For Global Climate Change -Special Report*

1.3 EL CARBONO INORGÁNICO DISUELTO

El carbono inorgánico disuelto es sólo uno de los componentes del complejo⁷ ciclo del carbono, representado de forma esquemática en algunos de sus depósitos y rutas en esquema siguiente (Fig. 1.1)

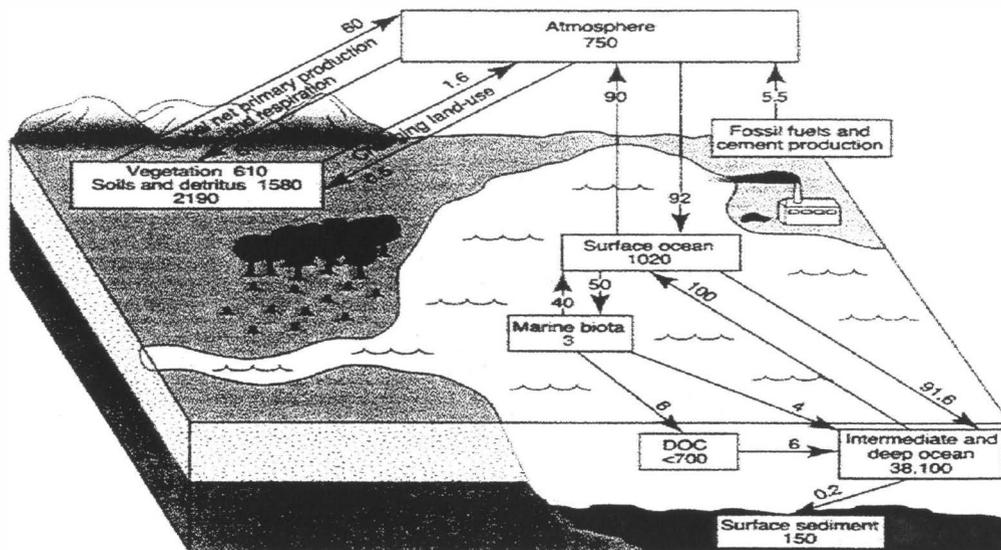


Figura 1.1. Diagrama simplificado del ciclo del carbono

Aunque los flujos concretos entre compartimentos están establecidos de una forma aproximada, se describen los principales procesos cualitativos en la atmósfera, océano y en los continentes.

En la atmósfera la concentración de CO_2 es de 360 ppm aproximadamente (Fig. 1.2), aunque varía localmente, de forma cíclica con las estaciones y desde hace algunas décadas se incrementa al un ritmo de 5 ppm por año debido a la oxidación de combustibles fósiles. Las contribuciones al dióxido de carbono atmosférico provienen de la combustión de fósiles, oxidación de biomasa animal y forestal, respiración en los océanos, etc, mientras que su consumo se debe fundamentalmente a su utilización por la biosfera terrestre y marina.

En los océanos el carbono existe en forma de carbono orgánico (asociado a la biomasa de la materia viva, detritus, materiales biogénicos, en forma particulada y disuelta, etc.). En forma inorgánica disuelta existe como carbonato, bicarbonato, ácido carbónico y dióxido de carbono

⁷ Alan G. Walton, in *The Formation and Properties of Precipitates*, R.E. Krieger Pub. Cia. Huntington, New York (1979).

disuelto, mientras que la principal forma particulada es el carbonato cálcico (calcita, aragonito, etc.) generalmente con un origen biogénico.

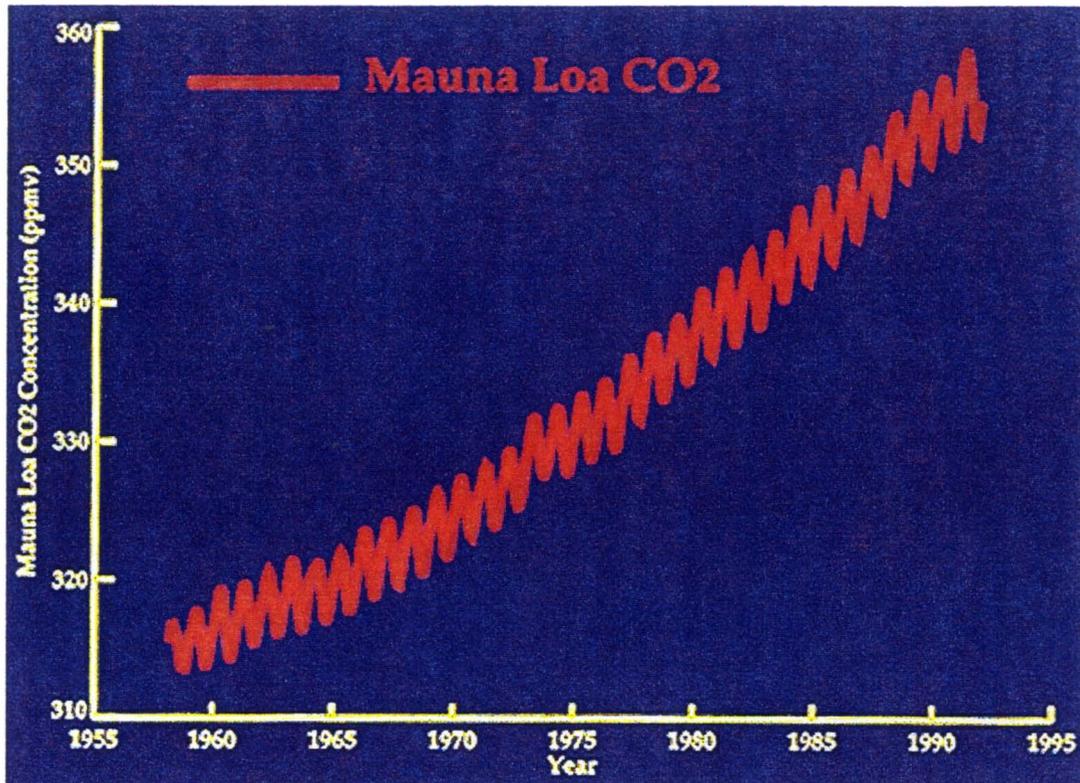


Figura 1.2 Variaciones de las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera durante las últimas décadas en la estación de Mauna Loa, Hawai.

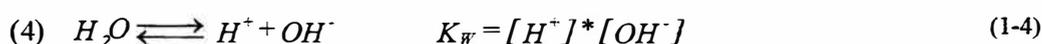
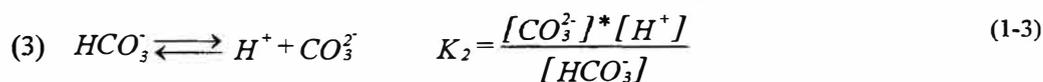
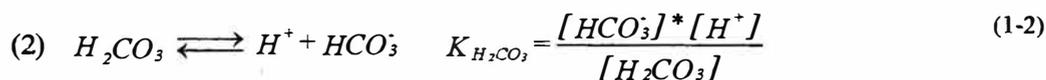
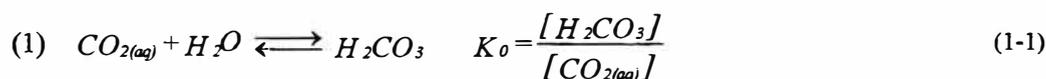
Las formas particuladas aceleran el transporte de carbono hacia las aguas profundas y los sedimentos, debido a que su peso les permite hundirse rápidamente desde aguas superficiales. Estas salidas de carbono desde las aguas superficiales son balanceadas por sus fuentes de entrada que son la atmósfera (en forma de CO_2), los ríos y zonas litorales (productos de alteración de la corteza).

A continuación se introducirá el estudio las interacciones del carbono inorgánico disuelto en los océanos y algunas de sus interacciones con las interfases. Comenzaremos por plantear dos modelos de equilibrio idealizados -un sistema cerrado y otro abierto a la atmósfera- para establecer la distribución de especies de carbono inorgánico. Sus resultados nos permitirán

entender la especiación del sistema del carbonato y serán posteriormente utilizados para explicar la distribución de especies reales en aguas oceánicas.

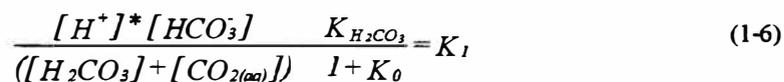
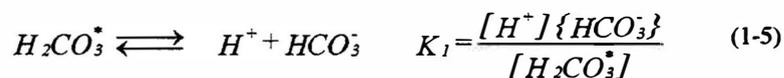
1.3.1 Equilibrios del carbonato disuelto (sistema cerrado)

Consideremos un sistema cerrado a la atmósfera, donde tienen lugar los siguientes equilibrios en disolución:



Se han utilizado las constantes aparentes en lugar de las termodinámicas, simplificando el cálculo de todos los coeficientes de actividad en un sólo factor. Además, ello permite incorporar en las ecuaciones resultantes datos de concentración tal y como son obtenidos en determinaciones fisicoquímicas. El inconveniente que presenta este planteamiento es que estas constantes serán función, además de la temperatura y presión, de la composición de la disolución, aunque que también es cierto que la introducción del concepto de actividad es una forma de mantener la constante termodinámica invariante frente a la fuerza iónica. Como comentaremos posteriormente, existen gran cantidad de datos relativos a constantes aparentes de disociación del ácido carbónico para diferentes temperaturas, presiones y salinidades, por lo que su utilización práctica no supone un problema real de aplicación.

Analíticamente es muy difícil distinguir entre el CO_2 (ac) y el H_2CO_3 (d) por lo que tradicionalmente se utiliza la constante de acidez resultado de la aglutinación de las ecuaciones (1) y (2), suponiendo una especie hipotética $H_2CO_3^*$



El valor del pK_1 para la disociación de esta especie hipotética puede determinarse con gran precisión y es de 6.3 para agua destilada, aunque la verdadera constante de acidez del ácido

carbónico ($pK_{H_2CO_3}=3.8$) es mucho más fuerte debido a que menos del 0.3% del CO_2 está hidratado a $25^\circ C$. Como consecuencia de ello, en muchos casos prácticos podemos considerar que la concentración de esta especie hipotética es aproximadamente igual al CO_2 disuelto.

Para resolver los equilibrios anteriores como función del pH e independientemente de la concentración total de carbonato inorgánico disuelto, pueden introducirse los porcentajes de cada especie, definidos de la siguiente forma:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1-8)$$

$$[H_2CO_3^*] = C_T \alpha_0 \quad [HCO_3^-] = C_T \alpha_1 \quad [CO_3^{2-}] = C_T \alpha_2 \quad (1-9)$$

donde C_T es la concentración total de carbonato inorgánico disuelto.

A partir del balance de masas y substituyendo adecuadamente cada término en función de una especie y del pH, pueden obtenerse las funciones de distribución con el pH para cada especie.

$$\alpha_0 = \left[\frac{\{H^+\}}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{\{H^+\}} \right]^{-1} \quad (1-10)$$

$$\alpha_1 = \left[\frac{\{H^+\}}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{\{H^+\}} \right]^{-1} \quad (1-11)$$

$$\alpha_2 = \left[\frac{\{H^+\}^2}{K_1 K_2} + \frac{\{H^+\}}{K_2} + 1 \right]^{-1} \quad (1-12)$$

α_0 , α_1 y α_2 dependen también de aquellas variables que afectan las constantes condicionales de equilibrio en disolución, tales como la temperatura, la presión y con concentración iónica del medio.

La concentración de cada especie se puede obtener sin más que multiplicar los alfa por una constante que es, en cada caso, la concentración la concentración total de carbono inorgánico disuelto, un parámetro que se puede obtener con facilidad experimentalmente. La representación gráfica de éstas ecuaciones conduce a la fig 1.3, donde aparece la distribución de especies de carbono inorgánico en función del pH para un sistema cerrado en agua destilada.

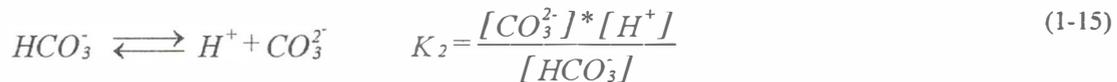
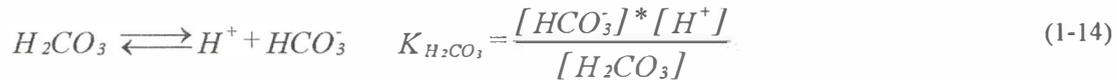
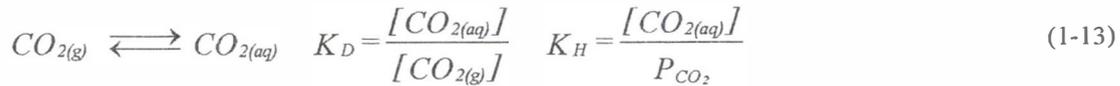
La figura ha sido construida suponiendo una $TCO_2=0.023$, $S=0$ y $T=20^\circ C$. Los pK_1 y pK_2 delimitan la predominancia de especies en función del pH, de forma que para $pH < 6.3$ predomina la especie ácida, $6.3 < pH < 10$ predomina la especie anfótera y por encima de éste la base. Cuando se realiza una representación de los pH frente al logaritmo de la concentración se observa una relación prácticamente lineal en estos rangos de concentración.

1.3. 2 EQUILIBRIOS DEL CARBONATO DISUELTO (SISTEMA ABIERTO).

Si ahora abrimos el sistema a la atmósfera debemos considerar el equilibrio entre la fase gas

1.3. 2 Equilibrios del carbonato disuelto (sistema abierto).

Si ahora abrimos el sistema a la atmósfera debemos considerar el equilibrio entre la fase gas y la solución. Las ecuaciones correspondientes ahora son:



donde el equilibrio entre la interfase atmósfera-océano se ha planteado en términos de la ley de masas y de la ley de Henry suponiendo un comportamiento ideal.

La concentración (o actividad) del CO_2 en solución siempre puede expresarse en términos de concentración o de presión parcial del gas en equilibrio con la disolución, esto es la presión parcial que estaría en equilibrio con esa concentración del gas disuelto.

A partir de las consideraciones realizadas y teniendo en cuenta que prácticamente la concentración de $CO_{2(aq)}$ coincide con la especie hipotética $H_2CO_3^*$ se puede calcular las funciones de distribución de cada especie en función del pH.

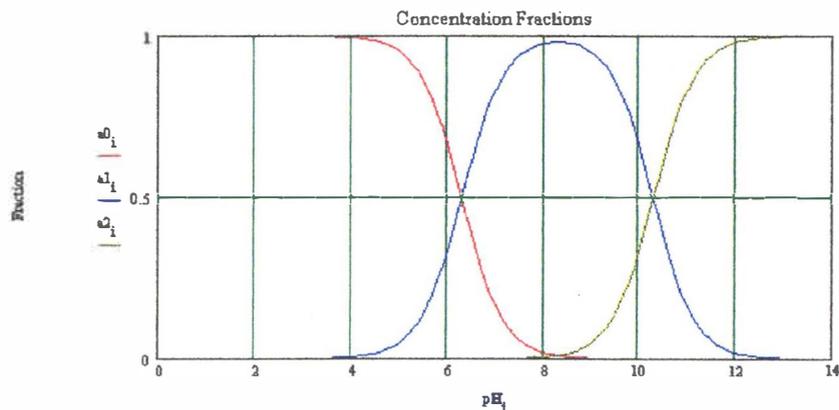


Figura 1.3 Especiación del carbonato en un sistema cerrado

$$[H_2CO_3^*] = K_H P_{CO_2} \quad (1-17)$$

$$C_T = \frac{1}{\alpha_0} K_H P_{CO_2} \quad (1-18)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} K_H P_{CO_2} = \frac{K_1}{[H^+]} K_H P_{CO_2} \quad (1-19)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\alpha_2}{\alpha_0} K_H P_{CO_2} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} K_H P_{CO_2} \quad (1-20)$$

Hemos de tener en cuenta que ahora que la CID no es constante sino función de la presión parcial de CO_2 y la constante de la ley de Henry, que en definitiva una forma de expresar la solubilidad. La distribución de las especies no sólo depende de del pH, sino de también al igual que en el caso del sistema cerrado de la salinidad, presión y temperatura. Ahora la dependencia es doble, no sólo afectan a las constantes de disociación, sino también a la solubilidad del gas. La temperatura y salinidad afectan inversamente a la solubilidad del CO_2 , mientras que la presión es directamente proporcional.

Atendiendo sólo a la variación del pH, la gráfica 1.4 muestra la especiación del sistema, donde se ha supuesto una presión parcial de $CO_2 = 10^{-3.5}$ atm, representativa de las concentraciones en la atmósfera y constantes condicionales referidas a $25^\circ C$. Al contrario que para el sistema abierto, se observa para todas las especies una relación lineal entre pH y pX en todo el rango de concentraciones. Por otra parte, como ya habíamos indicado, la concentración de CO_2 disuelto permanece constante en todo el rango del pH y está sólo controlada por la constante de la ley de Henry y la presión parcial de CO_2 . La concentración total varía, pudiendo ser especialmente importante a pH básico, donde el sistema actúa como trampa captadora de CO_2 (Figura 1.5).

Para establecer el concepto de alcalinidad y acidez consideremos el equilibrio de CO_2 con agua pura. El de la disolución se puede calcular a partir del balance de carga:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1-21)$$

Lo cual gráficamente representa la condición $[H^+] = [HCO_3^-]$, tal y como se ilustra en la figura 1.6.

Si al sistema se le añade una cantidad de ácido C_B ó una cantidad de base C_A y considerando éstas como concentraciones equivalentes a iones monovalentes tendremos:

$$C_B + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + C_A \quad (1-22)$$

Lo cual puede ser aproximado a la forma:

$$C_B - C_A = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+] \quad (1-23)$$

$$[Alc] = C_B - C_A = \frac{K_H P_{CO_2}}{\alpha_0} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+]$$

Esta cantidad $C_B - C_A$ representa la capacidad del sistema para neutralizar ácidos con respecto a la disolución pura del CO_2 y se le denomina alcalinidad. Si $C_A > C_B$, representará la capacidad de neutralizar bases con respecto al mismo estado de referencia y por ello se le denominará acidez mineral.

La determinación de la alcalinidad y acidez se realiza mediante una valoración ácido-base. El punto final se detecta utilizando indicadores como el naranja de metilo o bien potenciométricamente. De acuerdo con esta determinación la alcalinidad supone la cantidad de ácido necesaria para transformar todas las bases procedentes de ácidos débiles a sus estados protonados. El análogo razonamiento puede realizarse para la acidez.

La alcalinidad y acidez tiene un gran interés para caracterizar el sistema, informando acerca de la capacidad tamponante del sistema frente a las adiciones de ácido y de bases. La alcalinidad y acidez, asimismo son propiedades conservativas del sistema y aunque las concentraciones y actividades de las especies individuales son dependientes de la presión y la temperatura, la alcalinidad y la acidez son independientes.

Pueden permanecer, además inafectadas frente a determinados cambios químicos en la disolución. Así, por ejemplo, la adición de CO_2 al sistema no cambia su alcalinidad, la adición de carbonatos no cambia la acidez, etc. Las transiciones químicas en el sistema se pueden observar con mayor detalle a partir de los diagramas de Deffeyes que se presenta en la figura 1.5. Este diagrama puede obtenerse a partir de la ecuación de la alcalinidad.

Gráficamente podemos calcular a partir de estos diagramas estado final del sistema a partir de un estado inicial establecido, frente a procesos que tengan como consecuencia la adición de protones (movimiento vertical descendente), hidroxilos (vertical ascendente), carbonatos (pendiente 2), bicarbonatos (pendiente 1) y CO_2 (horizontal derecha). El consumo de estas especies induciría sentidos contrarios en el desplazamiento. Por ejemplo, el CO_2 mantiene la alcalinidad constante debido a que aunque puede dar lugar a carbonatos y bicarbonatos, por cada bicarbonato formado se libera un protón, y por cada carbonato dos, con lo cual se mantiene. De la misma forma, la adición de carbonato contribuye en una unidad a la CID, mientras que en 2 a la alcalinidad.

A partir de este diagrama podemos analizar el efecto del incremento de la presión parcial de CO_2 en la atmósfera, que conduce a una disminución del pH. Esta disminución del pH tiene varios efectos, tales como la disolución de óxidos e hidróxidos y carbonatados acumulados en aguas poco profundas y el incremento de la concentración de carbono inorgánico disuelto.

El mismo razonamiento y utilización se pueden hacer del diagrama para la acidez, pero ahora con un rango de aplicación y sensibilidad distinto (Fig. 1.5).

Diagramas de Deffeyes

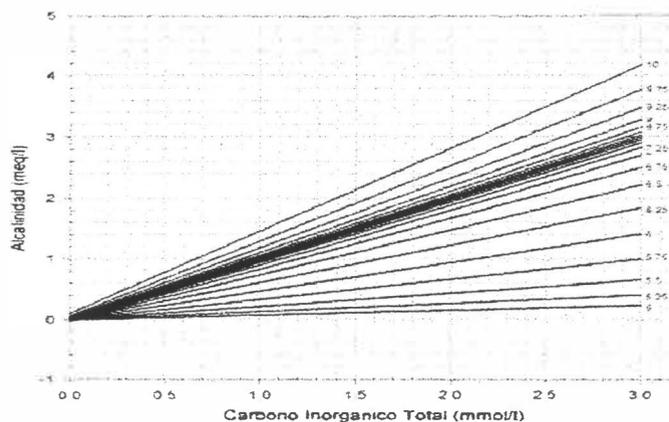
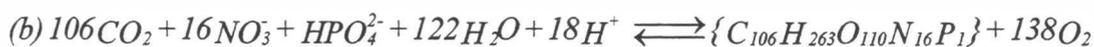


Figura 1.5. Diagrama de Deffeyes.

La adición de protones es ahora un movimiento vertical ascendente, hidroxilos vertical descendente, carbonatos horizontal derecha, bicarbonatos (pendiente 1) y ácido carbónico pendiente 2. El consumo de estas especies induciría sentidos contrarios en el desplazamiento. Por ejemplo el CO_2 ahora induce desplazamiento de pendiente 2 debido a que el ácido tiene exponente 2, su disociación se compensa con un protón y un bicarbonato, y la desaparición del bicarbonato con un protón que aparece.

La adición de CO_2 al sistema aumenta la acidez y disminuye el pH. La alcalinidad y el pH pueden ser afectados por todos aquellos procesos donde se produzcan o consuman H^+ o OH^- . De especial interés pueden resultar aquellos que son inducidos por los sistemas biológicos marinos, que actúan como sumideros o fuentes de especies activas. Las ecuaciones siguientes representan de forma simplificada balances de materia en los procesos de fotosíntesis y respiración:



Analicemos de forma cualitativa los cambios que pueden inducir procesos biológicos como la respiración o la fotosíntesis sobre la alcalinidad. La liberación o eliminación de CO_2 del sistema no produce cambios en la alcalinidad como hemos visto anteriormente, aunque si produce cambios

en el pH. La liberación de CO_2 en la oxidación tiende a acidificar el medio, aumentando la concentración de especies de carbono inorgánico, mientras que su consumo en la fotosíntesis induce el proceso inverso.

Por otra parte, la fotosíntesis o respiración están asociados con procesos de asimilación o liberación de nutrientes tales como NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} . Debido a que la alcalinidad está ligada a un balance de carga, la incorporación debe estar balanceada por un proceso de liberación de H^+ u OH^- produciendo cambios en la alcalinidad y el pH. La fotosíntesis, con asimilación de NH_4^+ , produce la liberación de protones y, por tanto la disminución de la alcalinidad. Por el contrario, si el nitrógeno es incorporado en forma de nitrato se provoca el efecto contrario. Inversos razonamientos pueden realizarse para la respiración, donde se liberan estas compuestos mineralizados. La oxidación de la materia orgánica por las bacterias en un medio anóxico, produciendo como resultado final la mineralización del nitrógeno como NH_4^+ , conduce a un incremento de la alcalinidad. A partir de los cambios en la alcalinidad es fácilmente evaluable los cambios en la especiación del sistema.

1.3.3 Agua de mar.

Los modelos considerados que hasta el momento se han discutido precisan del conocimiento de las constantes de equilibrio.

Los primeros intentos para la determinación de las constantes aparentes de disociación del sistema del carbonato en agua de mar fueron realizados por Buch. Para ello utilizó gas enriquecido en CO_2 que burbujeó en agua de mar. Una vez alcanzado el equilibrio determinó la presión de CO_2 , la alcalinidad de las muestras y el pH, determinando K_1 y K_2 a partir de estos datos. El pH fue determinado colorimétricamente utilizando la escala de Sorensen, que está relacionada con la NBS por la expresión $\text{pH}_{\text{NBS}} = \text{pH}_{\text{Sorensen}} + 0.034$, para disoluciones diluidas a 25°C (Sorensen no tuvo en cuenta la actividad del anión en la solución estándar). Las imprecisiones de este método han sido la no consideración de los equilibrios del ácido bórico y la necesidad de realizar la determinación con tres muestras separadas.

Lyman (1956) determinó las constantes de disociación aparentes a partir de una valoración potenciométrica en una única muestra de agua con un electrodo de vidrio calibrado en la escala NBS.

Mehrbach ha realizado la determinación de K_{1L}' y K_2' utilizando agua filtrada, libre de CO_2 mediante purga y adición de HCl. El pH se ajustó a la mínima capacidad tamponante del sistema carbonato y la solución se valora con NaHCO_3 . El pH converge rápidamente al pH° , y a partir de este valor se puede obtener los valores de las constantes en dos pasos, calculando primero el producto K_1K_2 y luego K_1 .

Cuando el pH converge para la adición de bicarbonato, la relación entre alcalinidad y carbono total es la unidad, por lo que se cumple:

$$pH = 0.5(pK_1 + pK_2) \quad (1-24)$$

La determinación del K_1 se realizó por el método de Gran, y utilizando la ecuación anterior se obtiene K_2 .

La determinación realizada por Hansson⁸ es una de las más precisas, no sólo por el establecimiento preciso de las constantes para el sistema del bórico y de carbónico, sino también por la incorporación de una escala de pH y tampones de referencia más adecuados para el trabajo en sistema de fuerza iónica elevada como es el caso del agua de mar. Intentaron reducir los errores cometidos en el potencial de unión de líquidos durante la determinación de las constantes y en su aplicación al agua de mar. Para ello, en lugar de la escala de actividad basada en disoluciones diluidas, utiliza otra en la que el coeficiente de actividad del constituyente minoritario X (H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2) se define por $\tau_x = a_x/c_{x(T)}$, tendiendo a la unidad cuando $c_{x(T)}$ tiende a cero en agua de mar a una salinidad determinada. De acuerdo con esta convención, la concentración de las especies minoritarias puede aproximarse a la actividad de las mismas para los rangos de concentración que presentan.

Hanson calculó los valores de las constantes mediante valoración de agua de mar sintética libre de boratos. Las constantes de equilibrio $K_{1(H)}$ y $K_{2(H)}$ se obtuvieron como parámetros de ajuste a la curva de valoración experimental.

En la tabla (ver anexo I) se expresan los diversos valores de constantes de equilibrio aparentes medidos por Mehrbach⁹ corregidos para la escala de pH utilizada por Lyman¹⁰; valores recalculados por Edmond y Gieskes¹¹ y valores ajustados a la escala de pH NBS.

1.3.4 Efecto de la composición.

La composición de la disolución afectan a las constantes aparentes, ya que tanto el carbonato como el bicarbonato son capaces de formar pares iónicos en agua de mar. La interacción de pares iónicos se favorece en presencia de cationes duros en el sentido de Lewis, no polarizables (tales como el Mg^{2+} , Ca^{2+} y Na^+) y aniones duros como el SO_4^- , CO_3^{2-} .

La formación de pares iónicos afecta a varias propiedades fisicoquímicas de la disolución

⁸ Hansson, I. 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep-Sea Research* 20:461-478.

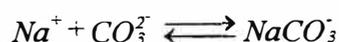
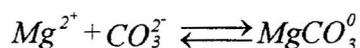
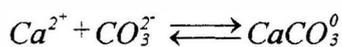
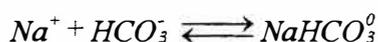
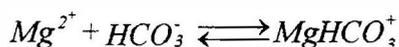
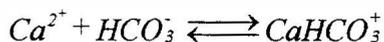
⁹ Mehrbach, C., C. H. Culberson, J. E. Hawley, and R. M. Pytkowicz. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* 18:897-907.

¹⁰ Lyman, J. 1956. Buffer mechanism of sea water. PhD. thesis. University of California, Los Angeles

¹¹ Edmond, J. M., and J. M. T. M. Gieskes. 1970. On the calculation of the degree of saturation of seawater with respect to calcium carbonate under in situ conditions. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 34:1261-1291.

como son la absorción de ultrasonidos y los espectros Raman, y de forma indirecta a otros aspectos como la solubilidad. El cálculo de constantes de equilibrio en medios no habituales o difíciles de medir como aguas intersticiales o salmueras, depende en buena medida del entendimiento cuantitativo de la especiación de la disolución.

Los principales pares iónicos en agua de mar se forman entre los cationes como el Mg^{2+} , Ca^{2+} y Na^+ y aniones como SO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4H^- y CO_3H^- . A continuación se presentan algunos de estos equilibrios:



En la siguiente tabla se presentan los datos de Garrel, Hanor y Pytkowicz para agua de mar (Cl=19)

Especies	G ¹²	H ¹³	P+H ¹⁴	G	H	P+H
Ion libre	69.0	74.1	81.3	9.0	10.2	8.0
NaX	8.0	8.3	10.7	17.0	19.4	16.0
MgX	19.0	14.4	6.5	67.0	63.2	43.9
CaX	4.0	3.2	4.0	7.0	7.1	21.0
KX	—	0.0	0.4	—	0.0	—
Mg ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	7.4
MgCaCO ₃	—	—	—	—	—	3.8

Podemos resaltar de estos datos que más del 90% de carbonato está formando asociaciones iónicas, mientras que para el bicarbonato este porcentaje es sólo del 20%. La asociación se produce fundamentalmente con el Na^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} , aunque también, en menor concentración, con están presentes especies como $PbCO_3^0$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $CuCO_3^0$, $ZnCO_3$, etc.

¹² R.M. Garrels and M. Thompson, Amer. J. Sci., 260, 57 (1962)

¹³ J.S. Hanor, Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 894 (1969)

¹⁴ R.M. Pytkowicz and J.E. Hawley, Limnol. Oceanogr., 19, 223 (1974).

1.3.5 Efecto de la presión en los equilibrios del ácido carbónico.

La presión afecta igualmente las constantes. En el océano, la presión se incrementa a un ritmo aproximado de 1 atmósfera cada 10 metros de profundidad, alcanzándose presiones próximas a las 1000 atmósferas en algunas fosas oceánicas. La concentración de especies sufre un ligero cambio debido a la compresión (4% a 10.000m), aunque los efectos más significativos se producen sobre las constantes de equilibrio. Como consecuencia de ello, la composición de las especies de carbonato en aguas muy profundas muestra algunas diferencias con respecto las distribuciones en superficie.

Para reacciones en disolución, la dependencia de la constante de equilibrio con la presión puede derivarse a partir de la dependencia con la presión de los potenciales químicos. Para un componente i ,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i c_i \quad (1-25)$$

diferenciado con respecto a la presión,

$$\frac{d\mu_i}{dP} = \frac{d\mu_i^\circ}{dP} + RT \frac{d \ln \gamma_i}{dP} \quad (1-26)$$

y haciendo uso de las relaciones,

$$\frac{d\mu_i}{dP} = v_i^* \quad \frac{d\mu_i^\circ}{dP} = v_i^\circ \quad (1-27)$$

donde V_i es el volumen molar parcial encontramos que

$$\frac{d \ln \gamma_i - V_i^* - V_i^\circ}{dP} = \frac{v_i^* - v_i^\circ}{RT} \quad (1-28)$$

Recordando la ecuación de Gibbs-Duhem,

$$\sum v_p \mu_{(productos)} - \sum v_r \mu_{(reactivos)} = 0 \quad (1-29)$$

tenemos que para la primera constante de ionización del ácido carbónico La diferenciación con respecto a la presión nos suministra la ecuación donde

$$\mu_{H_2O}^\circ + \mu_{CO_2(aq)} - \mu_{HCO_3^-} + \mu_H^\circ = RT \ln \frac{\gamma_{H^+} c_{H^+} \gamma_{HCO_3^-} c_{HCO_3^-}}{a_{H_2O} \gamma_{CO_2(aq)} c_{CO_2(aq)}} = RT \ln K_{1(TD)} \quad (1-30)$$

$$\left(\frac{\delta \ln K_{1(TD)}}{\delta P} \right)_{T,C} = \frac{-\Delta \bar{V}}{RT} \quad (1-31)$$

donde

$$\Delta \bar{V} = \Delta \bar{V}^\circ_H + \bar{V}^\circ_{HCO_3^-} - \bar{V}^\circ_{H_2O} - \bar{V}^\circ_{CO_2(aq)} \quad (1-32)$$

Una expresión similar puede deducirse para la dependencia de la presión de la primera constante de ionización aparente, considerando ahora el agua de mar como estado de solución ideal

donde se disuelve el componente i. El potencial químico es independiente de la elección de un estado estándar, por lo que en términos de agua de mar como estado estándar sería:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \gamma_i c_i \quad (1-33)$$

La expresión para la primera constante condicional ahora sería:

$$\left[\frac{\delta \ln K_i'}{\delta P} \right]_{T,C} = \frac{-\Delta V^*}{RT} \quad (1-34)$$

donde

$$\Delta V^* = \Delta \bar{V}^{\circ}_H + \bar{V}^{\circ}_{HCO_3} - \bar{V}^{\circ}_{H_2O} - \bar{V}^{\circ}_{CO_2(aq)} \quad (1-35)$$

Un tratamiento similar se utiliza para el cálculo de la dependencia de $K_{2(TD)}$ y K_2^* .

Para que estas ecuaciones puedan emplearse de forma cuantitativa y evaluar los cambios de las constantes de ionización con la presión se precisa disponer de datos de volúmenes molares parciales y su dependencia con la temperatura.

Para cambios pequeños en la presión, ΔV puede considerarse constante, por lo que la integración conduce a la expresión:

$$\log \frac{K_{P_1}}{K_{P_2}} = - \frac{\Delta V (P_2 - P_1)}{2.3RT} \quad (1-36)$$

En sistemas de agua dulce (lagos o ríos) la presión no excede las 50 atmósferas, siendo $-\Delta V$ del orden de 10 a 30 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, por lo tanto la diferencia en las constantes de equilibrio es del orden de 1 o 2 centésimas.

En agua de mar, a elevadas presiones este efecto es más pronunciado. Además, a la formación de pares iónicos también es función de la presión, por lo que los cambios en las constantes aparentes puede ser más significativo que en el operado sobre las constantes termodinámicas.

En agua de mar existen datos empíricos de la dependencia de las constantes de equilibrio con la presión. Edmond and Gieskes han sumanizado estos datos en forma de ecuaciones empíricas:

$$\begin{aligned} \Delta V(K_1)' &= -(24.2 - 0.085t) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ \Delta V(K_2)' &= -(16.4 - 0.040t) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

donde t es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

1.3.6 Efecto de la temperatura.

La dependencia de las constantes con la temperatura pueden derivarse a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_p &= -S_i & \left[\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right]_p &= -\frac{H_i}{T^2} \\
 \sum M_i \nu_i &= 0 & \Delta H_o &= \sum \nu_i H_i^\circ \\
 \left[\frac{\partial(\Delta G^\circ / T)}{\partial T} \right]_p &= \frac{\Delta H^\circ}{T^2} & & (1-37) \\
 \Delta G^\circ &= -RT \ln K \\
 \frac{d \ln K}{dT} &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}
 \end{aligned}$$

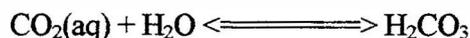
Para obtener la ecuación de van't Hoff. Las variaciones de la entropía y entalpía con la temperatura son dependientes de las capacidades caloríficas. Se disponen de pocos datos de capacidades caloríficas y entalpías para el sistema del carbono inorgánico disuelto en agua de mar por el cálculo teórico por lo que se recurre a expresiones empíricas disponibles obtenidas a partir de datos discretos:

$$\begin{aligned}
 -\log K_H &= \frac{-2385,73}{T} + 14,0184 - 0,0152642T + I(0,28596 - 6,167 * 10^{-4}T) \\
 -\log K_1 &= 3404,71 + 0,03278T - 14,712 - 0,19178 * CI^{0,33} \\
 -\log K_2 &= \frac{2902,39}{T} + 0,02379T - 6,471 - 0,4693 * CI^{0,33}
 \end{aligned} \tag{1-38}$$

1.4 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

En los equilibrios del carbono inorgánico disuelto es preciso realizar algunas consideraciones, tanto en el proceso de transferencia del gas como en la hidratación del CO₂. Muchas aguas naturales no están en equilibrio con la atmósfera, debido a procesos de mezcla parcial, pero también debido a la lentitud de la reacción de transferencia de gases; esta transferencia es normalmente más lenta que las reacciones que producen o consumen CO₂ en los sistemas acuosos (respiración, fotosíntesis, precipitación y reacciones de disolución de carbonatos).

Por otro lado, los equilibrios de ionización en el sistema del carbonato se establecen rápidamente. Sin embargo, el equilibrio de hidratación-deshidratación es más lento.



1.4.1 Transferencia del CO₂ a través de la interfase.

El flujo de CO₂ desde la atmósfera al océano puede ser descrito por el modelo de dos capas en la interfase atmósfera-océano. De acuerdo con el mismo, las moléculas de CO₂ se transportan desde fase gas a una película de gas en contacto con la superficie, y de ésta a otra película superficial en el océano antes de mezclarse en la masa de agua. La transferencia a través de la capa

líquida en contacto con la interfase controla el flujo, debido a que el régimen laminar de circulación en esta película impide la circulación turbulenta. El flujo está controlado por la ley de Fick:

$$F = \frac{D}{\delta} \Delta C = K_L \Delta C = \frac{I}{R_L} \Delta C \quad (1-39)$$

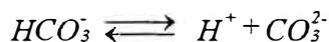
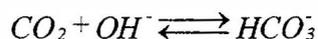
donde f es el flujo en moles por unidad de área $A(\text{cm}^2)$; D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) para la región de espesor $\delta(\text{cm})$, C es la diferencia de concentración (mol cm^{-3}) a través de la región, $K_L(\text{cm sec}^{-1})$ es el coeficiente de transferencia, que es la velocidad a la cual las moléculas de gas atraviesan la película líquida y R_L (sec cm^{-1}) puede entenderse como la resistencia a la transferencia en la citada película.

Para representar adecuadamente C en la ecuación anterior hay que tener en cuenta las especies que forma el CO_2 cuando se disuelve en agua y las cinéticas de formación respecto de la velocidad de difusión del CO_2 . Las especies que puede formar el $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ son el HCO_2^- y CO_3^{2-} .

Consideremos el caso en que la velocidad de difusión de las moléculas a través de la interfase es más rápida que las velocidades de formación de HCO_2^- y CO_3^{2-} . De acuerdo con esta condición:

$$\Delta C = [CO_{2(\text{aq})}]_{\text{eq, atm}} - [CO_{2(\text{aq})}]_{\text{dis}} \quad (1-40)$$

Comparemos ahora el caso de que la velocidad de difusión sea más lenta que la de hidratación y reacciones ácido-base:



Luego HCO_3^- y CO_3^{2-} se forman (o consumen) a velocidades más rápidas con las que el CO_2 se mueve a través de la interfase y por lo tanto se debe considerar también la difusión de los iones para determinar el flujo.

$$F_C = F_{CO_2} + F_{HCO_3^-} + F_{CO_3^{2-}} \quad (1-41)$$

Así pues, existen gradientes de concentraciones para CO_3^{2-} , HCO_3^- y CO_2 , siendo el gradiente total de concentración igual a:

$$\Delta C = C_{T_e} - C_{T, \text{dis}} \quad (1-42)$$

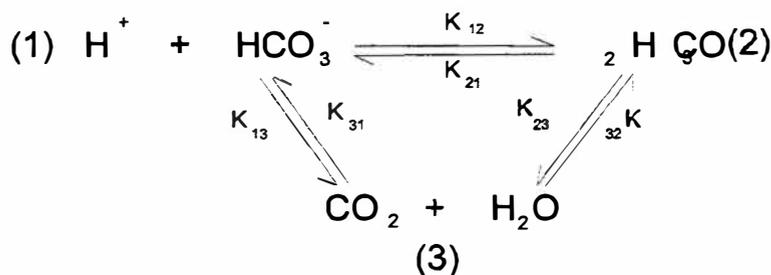
C_T varía con la distancia en la capa líquida, siendo la alcalinidad una propiedad conservativa. Esta expresión representa el caso general donde es preciso considerar tanto la difusión como factores químicos. La predominancia de factores químicos ó físicos en el transporte depende del pH, la presencia de catalizadores, el espesor de la película superficial, y por lo tanto la velocidad del intercambio. Para pH bajos y espesor pequeños (mar agitada) el transporte que predomina es la difusión. Para valores altos de pH, poca agitación, presencia de catalizadores, y temperaturas altas,

el transporte está favorecido por la difusión del carbonato y bicarbonato y C_T domina la velocidad de transferencia.

Para agua de mar a 20°C, K_L es de 1000 m año⁻¹ (11 cm/h) (ejemplo correspondiente a la difusión de CO₂ de 5 10⁻² m²año⁻¹ y $\delta = 50\mu\text{m}$) es representativo en el océano. Considerando la presión de CO₂=3·10⁻³ atm. y la concentración de CO₂ en la disolución inicialmente igual a cero, obtenemos que la velocidad de intercambio $F_o = K_L(CO_{2(aq)eq,atm}$ es de aproximadamente 10 mol m²año⁻¹

1.4.2 Cinética de hidratación del CO₂.

La hidratación del CO₂ conduce a la formación de H₂CO₃, pero también puede producir



protones y bicarbonato. El esquema de la reacción se puede representar así, El mismo esquema se aplica a la hidratación del sulfuroso.

Formalmente podemos escribir la ecuación de velocidad para la desaparición del CO₂ como:

$$\begin{aligned}
 \frac{-d[CO_2]}{dt} &= (k_{31} + k_{32}) [CO_2] - k_{13} [H^+] [HCO_3^-] - K_{23} [H_2CO_3] = \\
 &= (k_{31} + k_{32}) [CO_2] - \left(K_{13} + \frac{K_{23}}{K_{H_2CO_3}} \right) [H^+] [HCO_3^-] \\
 k_{CO_2} &= k_{31} + k_{32} \tag{1-43}
 \end{aligned}$$

$$k_{H_2CO_3} = k_{13} K_{H_2CO_3} + K_{23}$$

$$\frac{-d[CO_2]}{dt} = K_{CO_2} [CO_2] - k_{H_2CO_3} [H_2CO_3] = k_{CO_2} - \frac{k_{H_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}} [H^+] [HCO_3^-]$$

Así, la reacción de hidratación es de primer orden con respecto al CO₂ disuelto y con una constante de velocidad:



$$K_{H_2CO_3} [H_2CO_3] = [H^+] [HCO_3^-]$$

y así,

$$\frac{-d[CO_2]}{dt} = (k_{31} + k_{32}) [CO_2] - (k_{13} K_{H_2CO_3} + k_{23}) [H_2CO_3] = \quad (1-44)$$

$$= (k_{31} + k_{32}) [CO_2] - [k_{13} + k_{23} (K_{H_2CO_3})^{-1}] [HCO_3^-]$$

igualando $k_{CO_2} = k_{31} + k_{32}$ y $K_{H_2CO_3} + k_{23}$

$$k_{CO_2} = 0,025 \text{ a } 0,04 \text{ seg}^{-1}$$

La energía de activación es aproximadamente 15 Kcal mol⁻¹ (20-25°C). De forma similar, la velocidad de deshidratación es de primer orden y vale: $k_{H_2CO_3} = 10 \text{ a } 20 \text{ seg}^{-1}$ siendo su energía de activación 16 Kcal mol⁻¹. De acuerdo con el orden de magnitud de las constantes de velocidad, sólo se precisan unos cuantos minutos para establecerse el equilibrio en la capa superficial.

A partir de la ecuación anterior se puede estimar la constante de hidratación como el cociente de las constantes de velocidad en equilibrio. Los valores obtenidos para K' se encuentran entre 350 a 990 a 25°C

1.5 DISTRIBUCION DE ESPECIES DEL ACIDO CARBONICO EN LOS OCEANO

1.5.1 DISTRIBUCIÓN EN LA COLUMNA DE AGUA

En la figura se representan perfiles típicos de distribución de especies del CO₂ y pH. En aguas superficiales los valores de CT y PCO₂ son bajos debido a fotosíntesis que transforma carbono inorgánico a orgánico y a la asimilación activa para formar estructuras coráceas de carbonato cálcico, siendo mantenido este proceso por la energía solar. Estas aguas son también mucho más cálidas y la solubilidad del gas es mucho más pequeña que en profundidad. Otros elementos tales como nutrientes y metales esenciales tienen un comportamiento similar. A partir de los 80-100 metros, donde la energía solar es insuficiente para mantener la fotosíntesis, comienza a predominar la utilización de la energía química almacenada en la materia orgánica. Este proceso de oxidación libera el carbono inorgánico, que se traduce en un incremento en la concentración de CO₃H₂^{*}, PCO₂ y el pH. Este sistema, típico de aguas superficiales, se le denomina bomba biológica, y con respecto al carbono, inyecta cantidades muy importantes del mismo desde aguas superficiales a aguas profundas utilizando energía solar. El proceso de oxidación continua a través de la columna de agua, aunque atenuándose debido a que las fracciones de materia orgánica restantes son las más refractarias. Simultáneamente, al disminuir la temperatura y aumentar la presión (a 2Km, la temperatura es de 3-4°C y 200 atm) se favorece la disolución del material particulado refractario de CaCO₃, formado en la superficie, y que no había podido ser oxidado.

A una profundidad aproximada de 4Km, las condiciones de temperatura y presión, han disuelto totalmente el carbonato cálcico, por lo cual no se suelen encontrar sedimentos con CaCO_3 por debajo de estas profundidades. La disolución del carbonato cálcico afecta a la alcalinidad, que continua aumentando con la profundidad, CT y pH que experimentan la misma tendencia.

Los flujos transportados por esta bomba biológica varían dependiendo de las condiciones productivas de la capa superficial, pudiendo llegar a controlar el sistema si esta es suficientemente intensa. Este sistema de transporte de CO_2 es muy rápido, teniendo lugar en tiempo incluso inferiores al año, mientras que los procesos fisicoquímicos de transporte tienen tiempos estimados de transporte de aguas superficiales a las cuencas profundas del orden de 80 años para el Atlántico y 1000 años para el pacífico.

La presión atmosférica del CO_2 es en términos promedios de 320 ppm o $2,3 \times 10^{-6}$ atm. Las aguas oceánicas superficiales, en general, no se encuentran saturadas con respecto al CO_2 a latitudes altas, debido a las bajas temperaturas y saturadas a menores latitudes. Desde el ecuador a 40°S el océano libera CO_2 a la atmósfera, mientras que a latitudes mayores actúa como un sumidero. Por supuesto, ondas periódicas de menor frecuencia se superponen sobre esta tendencia general debido a cambios estacionales y biológicos. El cambio término se produce como consecuencia de que la solubilidad del CO_2 se incrementa cuando disminuye la temperatura.

El pH tiene sus máximos valores a latitudes intermedias (~ 8.16), disminuye hacia el ecuador (8,10) y hacia latitudes mayores (8,00). Este modelo resulta de la concurrencia de efectos complejos de la temperatura, fotosíntesis y oxidación, utilización del carbonato cálcico, movimientos de las masas de agua (upwelling), etc.

1.5.2. Efecto invernadero.

Realizaremos para finalizar una pequeña reseña de como los equilibrios del ácido carbónico pueden influir sobre el fenómeno conocido como efecto invernadero. La combustión de petróleo, carbon y otros combustibles fósiles libera CO_2 a la atmósfera y ello unido a la deforestación masiva de la superficie terrestre en los últimos años ha provocado un incremento bastante notable en la concentración de este gas. Gráfica

El CO_2 de la atmósfera absorbe radiación infrarroja reemitida desde la superficie de la tierra, produciendo un calentamiento de la tierra. Se calcula que la temperatura sería unos 33°C inferior a la actual si el CO_2 desapareciera de la atmósfera. El problema es que la emisión antropogénica de los últimos 100 años está alterando significativamente los niveles naturales. Tal calentamiento produce la fusión de los hielos polares, elevaciones en el nivel del mar, cambios ecológicos o climáticos, etc.

El océano contiene una cantidad total de carbono superior a 60 veces la cantidad total de CO_2 contenida en la atmósfera, debido a los equilibrios descritos anteriormente, sin embargo sería

necesarios 1000 años para que los procesos de difusión y advección produjeran la mezcla necesaria.

Para concluir, examinar la fuerte dependencia que siempre existe entre temperatura y CO₂ en los registros históricos disponibles en los últimos 160.000 años. El CO₂ ha sido determinado a partir de burbujas atrapadas en los hielos de la Antártica y la temperatura en la superficie a partir de la relación hidrógeno/deuterio en el agua. Esta relación es bastante clara en tramos como la deglaciación, hace 140.000-150.000 años. El CO₂ es más soluble en agua fría, luego su composición en la atmósfera debería aumentar durante la deglaciación.

La comprensión completa del sistema incorpora la consideración no sólo de factores fisicoquímicos, sino también biológicos, y no sólo el sistema oceánico sino también los terrestres. Los extensivos estudios globales que se están llevando a cabo aportarán en los años sucesivos y conocimiento más profundo de este ciclo biogeoquímico.

***MATERIAL Y
MÉTODO***

2. MATERIAL Y MÉTODO.

2.1. Material.

En este apartado, se describen de una forma detallada, todos los materiales, ya sean equipos o reactivos que han sido necesarios para el desarrollo experimental de esta Tesis Doctoral. Evidentemente, no se hace mención del material de vidrio convencional usado en los procedimientos rutinarios de laboratorio, tales como la preparación de disoluciones o bien la limpieza del material. Únicamente, en aquellos casos donde se deba precisar alguna matización de carácter diferencial, se hará mención del material empleado.

2.1.1. Productos.

i) Cloruro cálcico.

El cloruro cálcico empleado fue cloruro cálcico bihidrato de la casa Sigma con una pureza de más del 99.9%. Se sometió a trituración en mortero de ágata y, posteriormente, a calentamiento en estufa a 110°C durante 3 horas, para proceder a su secado. Finalmente, se almacenó en un pesasubstancias en el interior de un desecador con gel de sílice hasta su uso.

El cloruro cálcico se emplea como agente catiónico que provoca la precipitación del carbonato cálcico.

ii) Carbonato sódico.

El carbonato sódico anhidro empleado fue un producto de la casa Merck calidad pro análisis con una riqueza del 99.95%. El tratamiento previo a su uso fue exactamente el mismo que el realizado sobre el cloruro cálcico. La disolución de carbonato sódico se empleó como agente precipitante y era la que se añadía desde el dosificador automático Titrino 719 S.

iii) Bicarbonato sódico.

Al igual que el reactivo anterior, como el bicarbonato sódico, fue un producto de la casa Sigma con una riqueza mínima del 99.5%. Se sometió a un proceso de secado en estufa a 110°C, y se mantuvo el producto triturado en desecador hasta su uso.

iv) Cloruro de magnesio.

El cloruro de magnesio hexahidrato utilizado fue un producto de la casa Sigma con una riqueza superior al 99.5%, recibiendo un tratamiento similar a los anteriores. El cloruro de magnesio fue empleado para ver como cambiaba la cinética de precipitación con la presencia del ion magnesio.

v) Agua natural.

Para los ensayos con aguas de mar naturales, se han recogido muestras en la zona norte de la Isla de Gran Canaria, se ha elegido esta zona porque es un área que no está sujeta a fuerte contaminación, como las áreas del este de la Isla cercanas a la capital. Estas aguas están, según los promedios de dirección de viento anual¹, el 75% de dicho período, sometidas a un constante y fuerte régimen de vientos alisios. Lo que condiciona una mayor dispersión de cualquier material contaminante que pudiera existir.

vi) Agua sintética.

Para la preparación del agua sintética, se han utilizado las siguientes sales: *cloruro sódico*, **NaCl**, ya descrito anteriormente; *cloruro de magnesio*, **MgCl₂·6H₂O**, descrito anteriormente; *sulfato sódico*, **Na₂SO₄**, producto Merck, calidad pro análisis, mínimo 99.5% de riqueza; *cloruro de calcio*, **CaCl₂·2H₂O**, ya descrito; *cloruro potásico*, **KCl**, producto Merck calidad pro análisis, mínimo 99.5% de riqueza; *bicarbonato sódico*, **NaHCO₃**, ya descrito; *bromuro potásico*, **KBr**, producto Merck, calidad pro análisis, mínimo 99.5% de riqueza; *ácido bórico*, **H₃BO₃**, producto BDH, calidad AnalaR, mínimo 99.5% de riqueza; *cloruro de estroncio*, **SrCl₂**, producto Merck calidad pro análisis, mínimo 99% de riqueza y, finalmente, *fluoruro sódico*, **NaF**, producto Merck calidad pro análisis con un 99% de riqueza como mínimo. Todos estos reactivos, a excepción del ácido bórico, recibieron el mismo tratamiento previo de secado en estufa a 110°C y posterior trituración en mortero de ágata, para, finalmente, mantenerlos en desecadores hasta su uso. El ácido bórico, no se sometió al proceso de secado en

¹ M. Torres Padrón, *Impacto entradas eólicas en aguas del océano Atlántico Central*. Tes. Doc. ULPGC (2000).

estufa, dado que sufre con la temperatura un proceso de deshidratación molecular que lo transforma en metabórico, pirobórico y finalmente en óxido bórico, de ahí que al ácido bórico, no se le pueda determinar su punto de fusión. En consecuencia, éste se trituró directamente y se colocó en el desecador hasta su uso, lo que no supuso ningún problema dada la elevada estabilidad química del ácido bórico en el aire. Las cantidades de cada una de ellas han sido seleccionadas de acuerdo con la fórmula de Lyman y Fleming². En el apartado de **Método**, especificaremos con detalle esta formulación.

vii) Agua de conductividad.

Para la preparación de las disoluciones se empleó un agua obtenida a partir de un sistema MILLI-Q 185 PLUS. Este sistema produce un agua ultrapura con el menor contenido en carbono orgánico total (TOC) que permite la tecnología actual. Se han medido en el agua obtenida por este sistema valores de TOC por debajo de 5 ppb, partes por billón americano, 10^9 . El equipo es capaz de producir 1.5 l/min de agua. El agua que se utiliza como agua de entrada debe estar previamente tratada, esto es, debe ser agua que proceda de un proceso de destilación o de ósmosis inversa.

El agua que se obtiene puede ser considerada agua de conductividad dado que tiene una resistencia de 18.2 M Ω .

El procedimiento de ultrapurificación del agua se puede sintetizar de la siguiente manera: El agua de entrada, previamente tratada mediante ósmosis inversa o simple destilación, pasa en primer lugar a través de una bomba, que la impulsa hacia la cámara de foto oxidación ultravioleta, equipada con una lámpara UV de doble longitud de onda (185 y 254 nm), cuya misión es la oxidación de los residuos de materia orgánica liberados en las etapas de pretratamiento. La radiación UV presenta también un efecto germicida. A continuación, el agua atraviesa un bloque de purificación QPAK, que no es más que un sistema de intercambio iónico, aquí se eliminan todos los ionizados. Intercambiándose por agua, protones e hidroxilos. Una válvula de tres vías permite al usuario recircular

² J. Lyman y R.H. Fleming, *J. Marine Res.*, **3**, 134 (1940).

el agua hasta que ésta alcance la calidad requerida, momento en que basta con accionar la válvula para obtener agua ultrapura en el punto de uso. En la Figura 2.1, se muestra un esquema del equipo que se utilizó para la obtención del agua de conductividad empleada como disolvente.

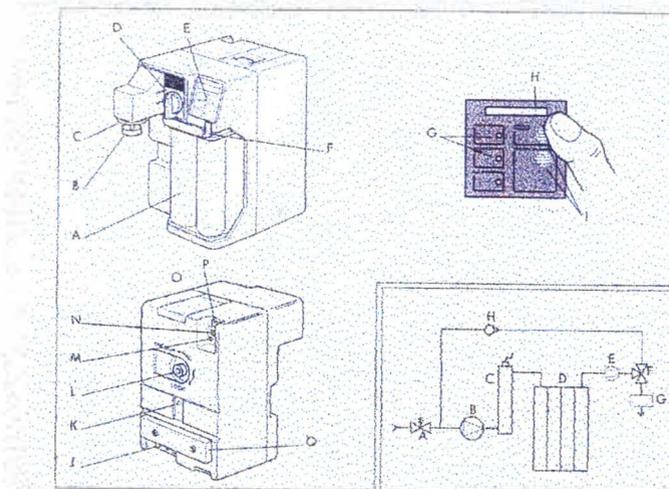


Figura 2.1. Esquema y partes del equipo MILLI-Q.

Las partes que aparecen indicadas en la Figura 2.1, corresponden con:

- A. Bloque de purificación QPAK.
- B. Punto de uso con visera de protección.
- C. Filtro final Millipak-40 con membrana de 0.22 micras.
- D. Válvula de tres vías.
- E. Panel de Control.
- F. Aleta de sujeción del bloque de purificación.
- G. Pilotos luminosos, diodos led.
- H. Pantalla de cristal líquido, LCD.
- I. Teclado.
- J. Conector para la entrada de agua.
- K. Tapón que cubre el orificio de adaptación de la escuadra para instalación mural.
- L. Tornillo de cierre de la cubierta trasera.
- M. Conexión para la clavija de control remoto.
- N. Entrada general de corriente.

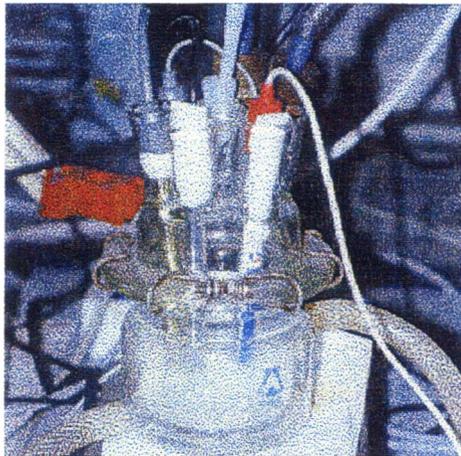


Figura 2.2. Fotografía del reactor de doble camisa

Como puede apreciarse, el reactor, consta realmente de dos partes, las cuales se unen mediante abrazaderas metálicas, la unión se lubrica poniendo vaselina entre los esmeriles de la parte inferior y superior. Para garantizar que no haya contacto con la atmósfera, todas las bocas deben ajustar perfectamente a los dispositivos que en ella se introduzcan. El diseño del reactor es de ANORSA.

ii) **Balanzas.**

Durante la preparación de las disoluciones, los solutos sólidos fueron pesados en una balanza analítica SCALTEC modelo SBA-31, con una precisión de una diezmilésima de gramo.

Para los líquidos se utilizó una balanza granatario COBOS de una centésima de gramo de precisión. En los líquidos se ajustaba, al tiempo, los volúmenes con las aforas de los matraces, de esa manera se tenía conocimiento no sólo del peso de disolvente añadido y del peso del soluto, sino además del volumen de la disolución. No se utilizaron para este trabajo los factores ponderales de corrección a vacío, dado que la mejora que iban a introducir quedaba fuera de las cifras significativas en las que podíamos presentar los resultados.

- O. Porta fusible principal.
- P. Interruptor principal de puesta en marcha.
- Q. Bloque disipador de calor.

El diagrama de flujo que está en la imagen inferior de la Figura 2.1, tiene los siguientes significados:

- A. Válvula solenoide de entrada.
- B. Bomba.
- C. Cámara de foto-oxidación UV.
- D. Bloque de purificación QPAK.
- E. Sensor de resistividad del agua ultrapura.
- F. Válvula de tres vías.
- G. Filtro final Millipak.
- H. Válvula anti-retorno.

2.1.2. Aparatos.

i) **Reactor.**

El reactor empleado es una célula de las que se utilizan en Polarografía, esto es, una célula de vidrio de doble camisa, la camisa externa se emplea para la recirculación de agua que mantiene la temperatura constante en la camisa interna que es utilizada como recipiente donde se va a provocar la precipitación del carbonato cálcico.

Esta célula ha sido modificada para que pueda tener más bocas de entrada, de esa manera en el reactor se pueden colocar todos los sensores necesarios para controlar las variables del estudio: la temperatura, el pH, electrodos de referencia, introducción de la salida del dosificador automático, etc... La Figura 2.2, nos muestra la fotografía del mencionado reactor.

iii) Cronómetro.

La otra variable experimental que debe ser controlada con precisión en los estudios cinéticos es, obviamente, el tiempo. Su determinación, antes de ser diseñado el equipo que controlaba todo el sistema, se efectuaba con un cronómetro digital de cuarzo, CITIZEN modelo LC Quartz, que va equipado con un dispositivo de “lapsus” que permite congelar el valor en la pantalla, aunque el cronómetro continúe funcionando, para de ese modo, poder tomar las medidas parciales de tiempo y en ellas tomar el valor del pH. Finalizada la operación de lectura, el cronómetro recupera en pantalla la lectura actualizada, liberando el modo “lapsus” del mismo. La precisión del cronómetro es de 0.01 segundos.

Una vez que se diseñó el equipo para la automatización, se utilizó el reloj del ordenador (función TIMER) para seleccionar los tiempos a los que ir midiendo el pH, y, de esta manera, poder elegir los intervalos temporales que se deseen.

iv) Automatización del estudio Cinético.

El sistema de adquisición de datos y, en general, lo que constituye la automatización de la técnica para el estudio de la cinética de precipitación del carbonato de calcio, ha sido diseñado en nuestro Laboratorio y es un trabajo de Proyecto de Fin de Carrera de la Escuela Universitaria de Ingeniería de Telecomunicación realizado por Ramón Castro Hernández³.

El objetivo fundamental del diseño del dispositivo encargado de la automatización es el de hacer el seguimiento de las medidas de pH a diferentes intervalos de tiempo. Para conseguir la máxima eficacia en la adquisición de datos se ha diseñado un programa, que controla todas las partes del sistema desde un ordenador. Los primeros estudios realizados sin el soporte automático, obligaban al investigador a permanecer junto al pH-metro aproximadamente durante una hora, tomando las medidas de pH cada minuto. El sistema desarrollado ha permitido realizar todo de forma autónoma, prefijando todos los parámetros del estudio y, al finalizar el experimento recuperar

³ Castro Hernández, R., Proyecto Fin de Carrera, EUIT, Univ. Las Palmas de Gran Canaria, 1998.

todo los datos de pH registrados. El sistema garantiza:

1. La homogeneización de la disolución en el tanque de reacción, mediante el control de un agitador magnético, con esto los más que probables gradientes térmicos, que pudieran existir en el seno del tanque de reacción, se eliminan.
2. La adición del reactivo se realiza controlando un dispensador (Titrino), con agitación para cada adición con el fin de homogeneizar la adición a todo el reactor. Esta adición continúa realizándose en dosis de 1 ml o menos, hasta que el pH llegue al punto máximo, **punto de sobresaturación**. Esta situación es el final de la perturbación y el comienzo de la tendencia del sistema hacia la situación de equilibrio. Este desplazamiento hacia el equilibrio, es el que se sigue automáticamente desde este sistema. A partir de este instante, no se hacen más adiciones y el sistema que se ha vuelto inestable, tratará de alcanzar el equilibrio mediante una paulatina generación de iones hidrógeno que provoca una disminución del valor del pH. Cuando estos valores mantienen una constancia apreciable se considera que el sistema ha alcanzado el equilibrio y en ese momento, el experimento se para automáticamente. En la Figura 2.3, mostramos el comportamiento real del pH en función de la cantidad de reactivo y del tiempo.

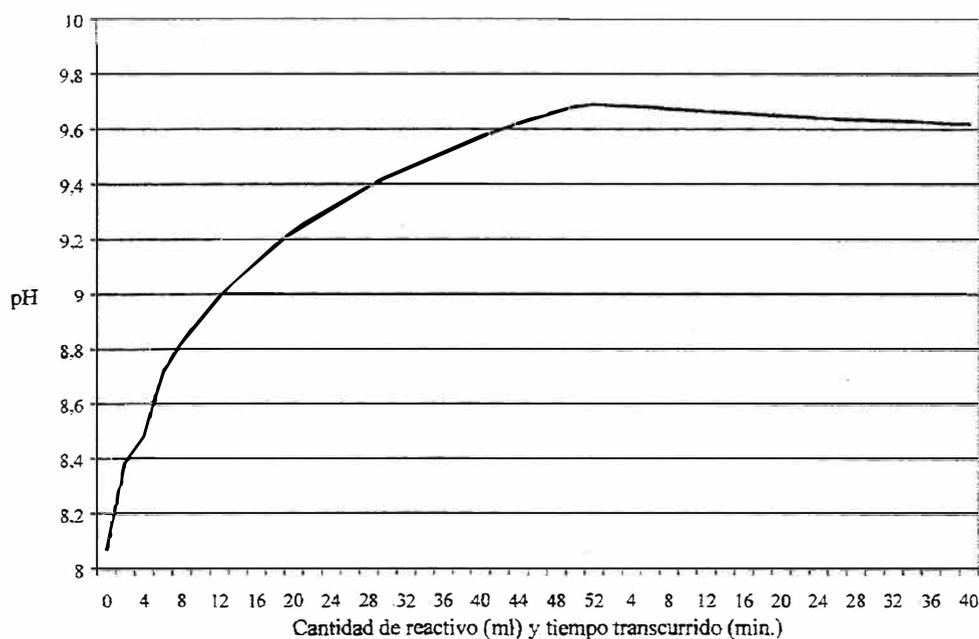


Figura 2.3. Ejemplo de la variación que experimenta el pH a lo largo de un estudio, tanto en la etapa hacia la sobresaturación como en la de búsqueda del equilibrio.

Al finalizar el experimento, los datos de pH, tiempo y volumen final añadido pueden ser recogidos para su tratamiento posterior. Esto es así, gracias a que el formato de salida de estos datos es tal que éstos pueden ser leídos desde cualquier programa convencional al uso, iniciándose todo el proceso de interpretación de resultados y a partir de ellos extraer información sobre la cinética de nucleación y crecimiento cristalino del carbonato cálcico.

La interfaz del programa es muy sencilla y mediante el ratón se puede controlar en cualquier instante todas las variables implicadas: temperatura, pH, agitación y dosificación volumétrica. También se ha intentado, al máximo, que sea un programa abierto a otros tipos de experimentos que puedan surgir en el futuro. Para ello, muchos de los valores de inicio son configurables por el investigador, tales como volumen de adición, intervalos de tiempo para las medidas – diferentes si se busca el máximo de saturación o el mínimo de estabilidad -, etc... En la Figura 2.4, se muestra una visión general de todo el sistema de medición para el seguimiento de las cinéticas de precipitación del carbonato cálcico.

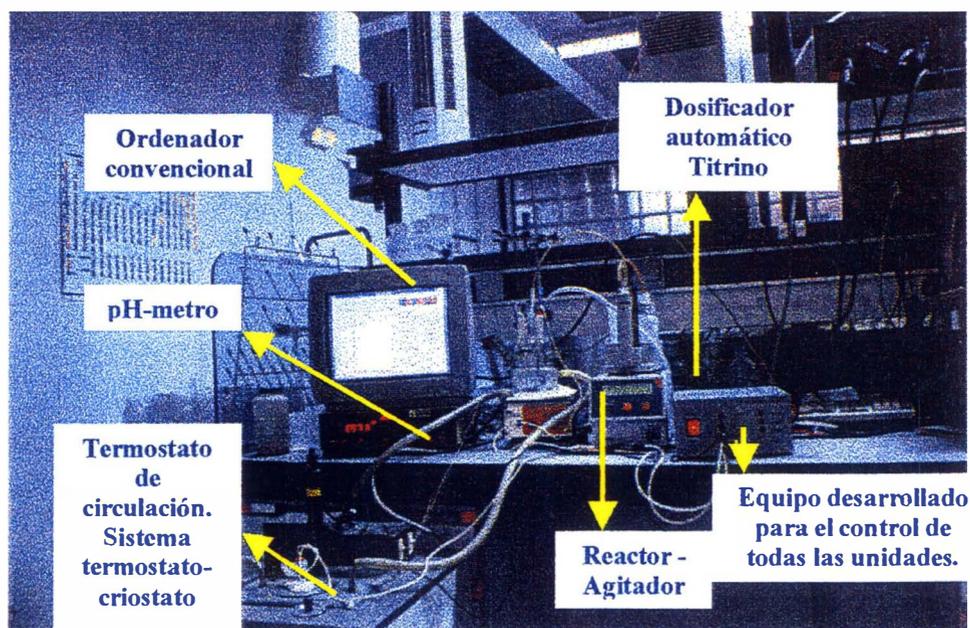


Figura 2.4. Disposición de todo el equipamiento ubicado en el Laboratorio.

A continuación, de una forma breve, pasamos a describir cada uno de los elementos que son controlados desde el dispositivo de automatización:

a. Dispositivo de automatización desarrollado.

Toda la circuitería electrónica necesaria para digitalizar la tensión que entrega el pH-metro, leer las temperaturas de los termosensores tras convertir sus variaciones de resistencia a variaciones de tensión, control de puesta en marcha del agitador magnético y del termostato-criostato de circulación y el interfaz necesario para la comunicación con el ordenador y el equipo Titrino, se ha distribuido en cuatro circuitos impresos y montados en una única caja de dimensiones 20*20*10. En la Figura 2.5, se muestra la foto del equipo que se ha diseñado.

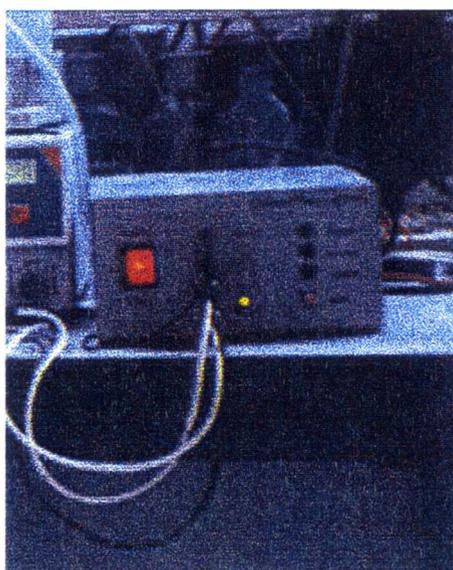


Figura 2.5. Equipo que se ha diseñado para control de todo el sistema

El esquema de la disposición de los controles del equipo es la que aparece en la Figura 2.6, en la mencionada Figura se puede apreciar, haciendo un barrido de izquierda a derecha, un interruptor luminoso doble de puesta en marcha

que además de cortar la entrada de red al equipo, también corta la salida hacia el agitador. A continuación, y de arriba hacia abajo, se encuentra una toma “jack” que controlará la puesta en marcha del termostato de circulación. La siguiente conexión, también del mismo tipo que la anterior, es la entrada de la señal desde el medidor de pH, esta conexión se realiza con cable apantallado para proteger la señal de los ruidos electromagnéticos externos. Los siguientes conectores son de tipo DIN y son las entradas de los dos sensores de temperatura, el primero deberá estar situado en el reactor y el segundo en el interior del baño termostático de agua del termostato-criostato. Se realizarán lecturas alternativas de temperatura indicando el diodo led situado entre ellos, que sensor es el que se está leyendo, en verde indica sensor 1 y en rojo el sensor 2.

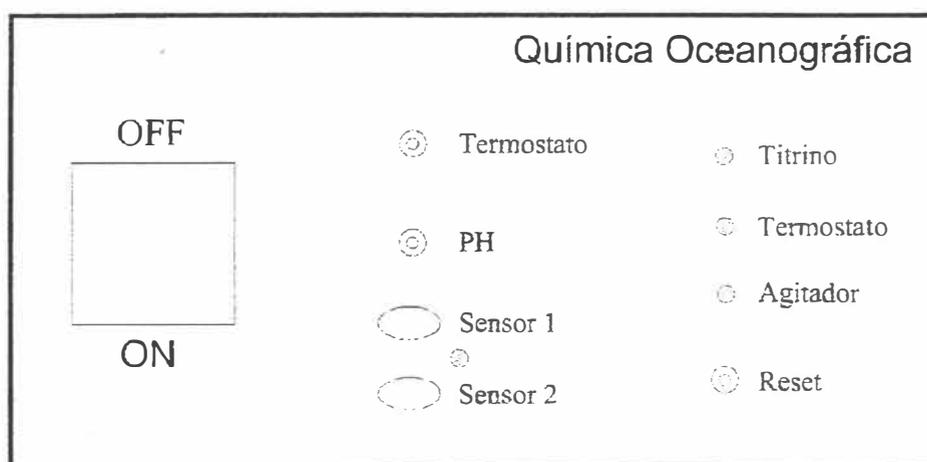


Figura 2.6. Esquema del Panel frontal del equipo que controla todos los componentes.

Por último, a la derecha del todo, se encuentran indicadores con diodos led y un pulsador para inicializar el microcontrolador. El primer diodo led se ilumina en verde para señalar que el ordenador está enviando una orden al equipo Titrimo 719 S, que actúa como dosificador de los reactivos, el segundo se ilumina de amarillo cuando se active el elemento calefactor del termostato de circulación y, finalmente, el tercero en rojo, cuando se haya puesto en marcha el agitador.

En el panel trasero del equipo, están situadas las conexiones con el ordenador, Titrimo, agitador y la alimentación a la red. En la Figura 2.7, se

esquematiza dicho panel posterior. A la izquierda, se encuentra la entrada de la red, protegida con un fusible y la salida de red hacia el agitador. A la derecha, se localizan dos conexiones tipo Sub-D para las conexiones tipo serie RS-232, la primera, de 9 patillas, se conecta al Titrino y la segunda, de 21 patillas, se conecta al puerto serie del ordenador.

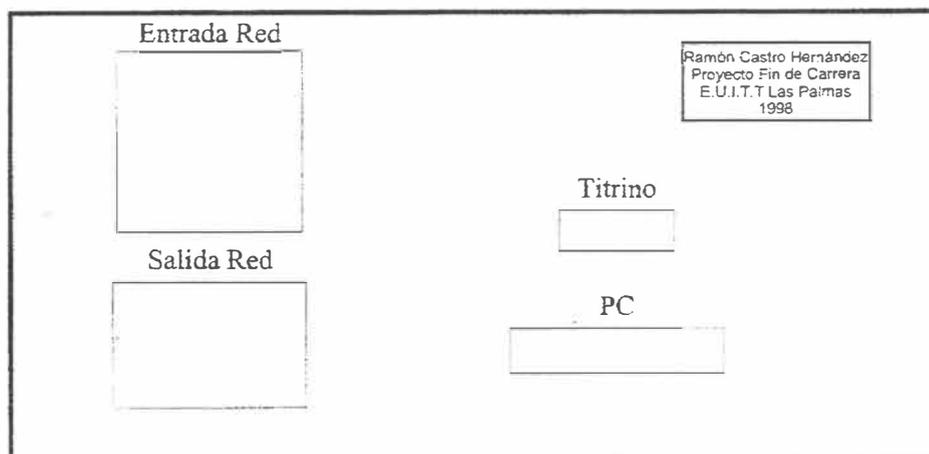


Figura 2.7. Esquema del panel trasero del equipo desarrollado por Castro Hernández (ver cita 1).

En la Figura 2.8, se presenta el diagrama general de bloques del equipo control-lector. La parte principal de este equipo es un microcontrolador de la familia 68HC11 de Motorola®, en concreto el modelo MC68HC711D3. Este es el modelo más sencillo de la familia y que para las pretensiones de este Trabajo de Investigación es más que suficiente, operativamente hablando. Dispone de 192 bytes de memoria RAM, 4 Kbytes de EPROM y 4 puertos de 8 bits, 3 bidireccionales y uno con líneas de salida, entrada y bidireccionales. Su conexión al ordenador se realiza a través de un transceiver RS232/TTL. Para la adquisición de datos, se ha utilizado un conversor analógico digital de 16 bits con salidas de datos en modo paralelo modelo ADS7821 del fabricante Burr-Brown. Este conversor realiza las medidas de pH y temperatura utilizando un multiplexor para conmutar las dos señales analógicas.

Se han utilizado amplificadores operacionales de precisión del fabricante

Burr-Brown, modelo OPA627, uno para la entrada de señal de pH y otro a modo de seguidor de voltaje entre la salida del multiplexor y la entrada del conversor analógico digital.

Como los sensores de temperatura son dispositivos termopares, que varían su resistencia en función de la temperatura, se ha utilizado un amplificador de instrumentación también del mismo fabricante, modelo INA101, con una disposición típica para convertir una variación de resistencia en una variación de tensión.

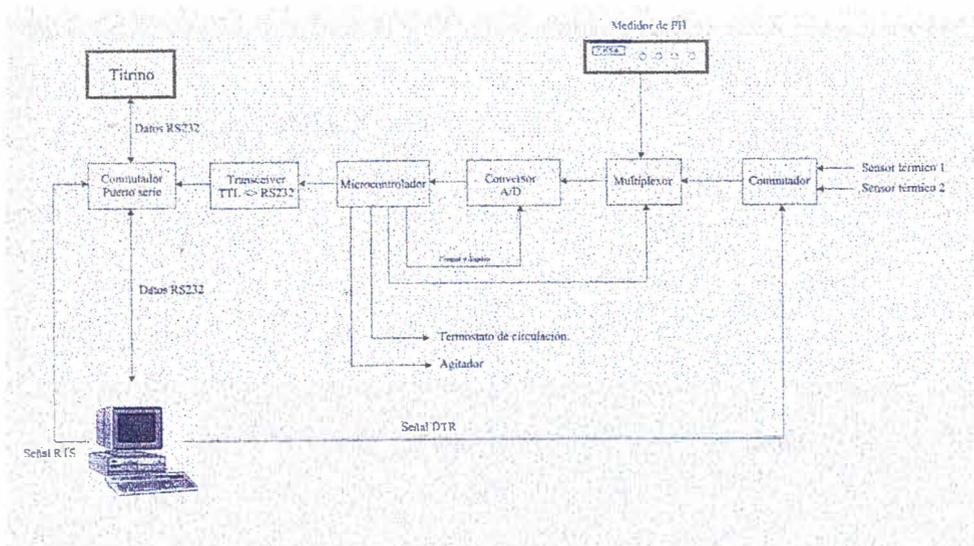


Figura 2.8. Diagrama de bloques del sistema control-lector y componentes que coordina

A continuación se muestran en las Figuras 2.9, 2.10, 2.11 y 2.12, los esquemas, respectivamente, de los circuitos de entrada de la señal de pH, de entrada para las sondas de temperatura, del multiplexor con la adaptación para el conversor AD, y de la conversión AD con el microcontrolador. De todos ellos, se destacarán los aspectos más relevantes e innovadores, para más información se puede consultar la Memoria de Castro Hernández (ver referencia en el pie de página 1).

Para el circuito de pH, se ha necesitado un filtro de pasabajos de frecuencia de corte muy pequeña porque la señal analógica que nos entrega el Digilab 517, tiene mucho ruido y esto haría que el dato de conversión entregado por el conversor analógico digital esté dando saltos continuamente, Figura 2.9.

En una primera versión del intento de automatización de estos estudios cinéticos, se utilizó sólo una sonda termopar situada en el interior del reactor, a la vez que un algoritmo sencillo determinaba el apagado y encendido del termostato de circulación. Este intento fue un absoluto fracaso ya que el circuito térmico posee una elevadísima inercia, siendo imposible ajustar la temperatura con la con la precisión requerida. Tras esto, se replanteó todo el sistema y se buscó una solución añadiendo un segundo termosensor en el interior del baño termostático de agua, a la vez que se hizo necesario diseñar un algoritmo de control relativamente más complejo.

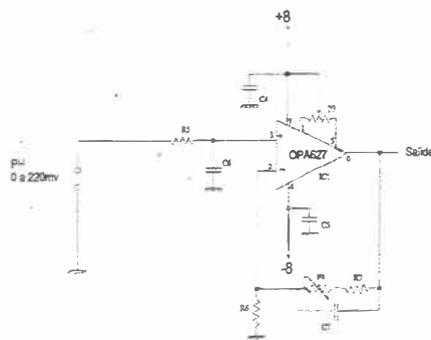


Figura 2.9. Circuito para recoger la señal de pH.

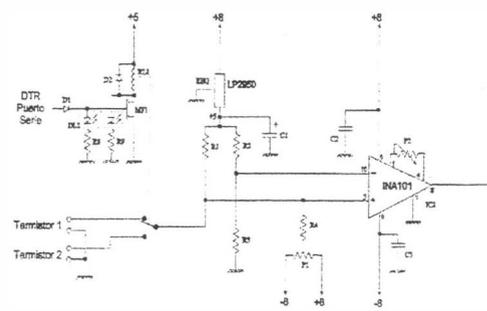


Figura 2.10. Circuito para las sondas de temperatura

La propiedad más relevante de las sondas es que para cero grados presentan un valor de resistencia de aproximadamente 100 Ω y su valor aumenta con la temperatura. Para convertir esta variación de resistencia en tensión se ha utilizado un circuito basado en un amplificador de instrumentación modelo INA101, tal y como habíamos mencionado anteriormente, y un puente de resistencia de 100 Ω de 1% de precisión, véase Figura 2.10. Gracias a la activación de la señal DTR del puerto serie, se activa un relé que conmuta los sensores para leer la temperatura del reactor o la del interior del termostato. El puente lo componen las resistencias R1, R2, R3 y la propia del sensor termopar. Con R2 y R3 fijamos la tensión en la patilla no inversora del operacional a 2.5 voltios y la tensión de la patilla no inversora varía en función de la resistencia que ofrezca el sensor de tal manera que a 0 grados su tensión será de 2.5 voltios también, pero

aumentará según lo haga la temperatura. Como la tensión de salida de operacional viene dada por la siguiente función:

$$V_0 = G \cdot (E_1 - E_2) \quad (2-1)$$

siendo E_1 la tensión en la patilla 5, E_2 la de la patilla 10 y G la ganancia del operacional. En estas condiciones, se obtiene una tensión de salida que es función de la variación de la tensión E_2 , o sea, en función de la temperatura de la sonda.

Al utilizar un solo circuito analógico digital y necesitar realizar la medida de dos señales analógicas se ha dispuesto un circuito multiplexor MPC508A de ocho entradas de las que sólo se usan dos. La conmutación de las dos entradas se realiza activando la patilla 1 que es gobernada por la línea 0 del puerto B del microcontrolador. Esta línea es activada únicamente por medio de una orden desde el software instalado en el PC.

Este circuito integrado presenta una resistencia de aproximadamente $1k\Omega$ a la señal analógica, que no es apta para atacar al conversor analógico digital. Esto se soluciona con un simple operacional montado como seguidor de voltaje, véase Figura 2.11.

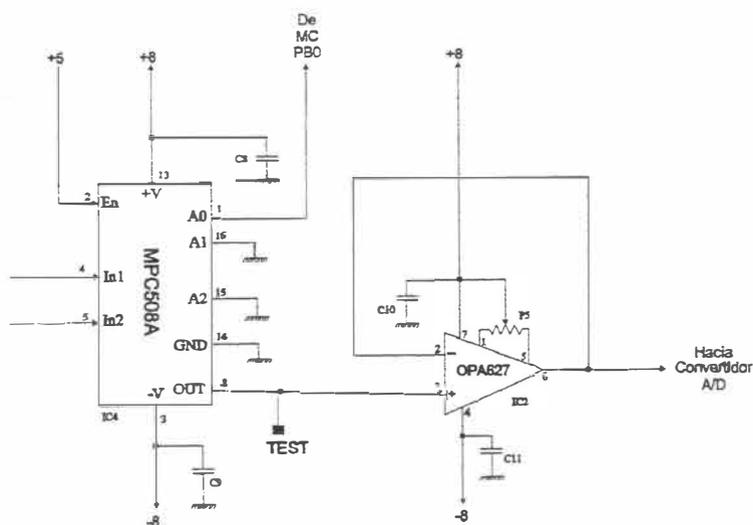


Figura 2.11. Esquema del circuito del multiplexor MPC508A.

Debido a los requisitos de esta investigación se ha necesitado un conversor A/D de 16 bits de precisión, tal como el ADS7821 del fabricante Burr-Brown. Este circuito integrado funciona con 5 voltios de alimentación y el rango de la señal de entrada va desde 0 voltios para una salida de 0000H a 4.999924 voltios para una salida de FFFFH siendo la precisión del bit menos significativo de 76 μV . Los datos de conversión están presentes entre las patillas 6 a la 13 para el byte de mayor peso y de la 15 a la 22 para el byte de menor peso, aunque mediante la patilla, Byte, la número 23, el circuito integrado conmuta los dos bytes quedando el de mayor peso entre la patilla 15 y la 22 y el de menor peso entre la 6 y la 13. Gracias a esta facilidad, únicamente se han necesitado 8 líneas que se conectan al puerto C del microcontrolador y la línea Byte a una patilla del puerto B. El funcionamiento es el siguiente: La patilla Byte está a nivel bajo, normalmente, y tras una conversión, el microcontrolador lee el byte de menor peso para, a continuación, ponerla a nivel alto y leer el byte de mayor peso, de esta manera se ha utilizado un puerto menos con el consiguiente ahorro a la hora del diseño. La señal de disparo también se la entrega el microcontrolador, ésta es un pulso a nivel bajo de un mínimo de 40 ns y un máximo de 5 μs . Esto se ha conseguido programando la línea 2 del puerto B con la instrucción "bit clear" para seguidamente poner "bit set". Con estas dos instrucciones consecutivas se consigue un pulso a nivel bajo de aproximadamente 3.5 μs de duración suficiente para indicar al ADS7821 que inicie la conversión.

Como ya dijimos anteriormente, el componente principal del equipo que se ha desarrollado para automatizar la investigación objeto de esta Tesis Doctoral, es un microcontrolador de Motorola®, 68HC711D3, en encapsulado PLCC, este micro es una versión reducida de la E9 estudiada en la Escuela Universitaria de Ingeniería de Telecomunicaciones de esta Universidad, dispone de 192 bytes de memoria RAM y 4 Kbytes de memoria EPROM borrable por luz ultravioleta. De los cuatro puertos que dispone, se han utilizado el C para la lectura de datos procedente del conversor analógico digital, el B para control de diferentes módulos de este equipo y del puerto D se han utilizado las líneas correspondientes al interfaz de comunicaciones en serie.

Este modelo de microcontrolador tiene ciertas peculiaridades que deben tenerse presentes a la hora de su programación, tales como:

- El puerto de comunicaciones B es completamente bidireccional por lo que hay que programarlo según el uso que se le esté dando.
- Las direcciones de los registros del micro están a partir de la dirección \$0000, no a partir de la \$1000 como la versión E9.
- El circuito “Watchdog Timer” está activado por defecto por lo que hay que implementar las instrucciones necesarias para desactivarlo y evitar que reinicie el microcontrolador.

La Figura 2.12, nos muestra en esquema, dicho microcontrolador con el conversor A/D.

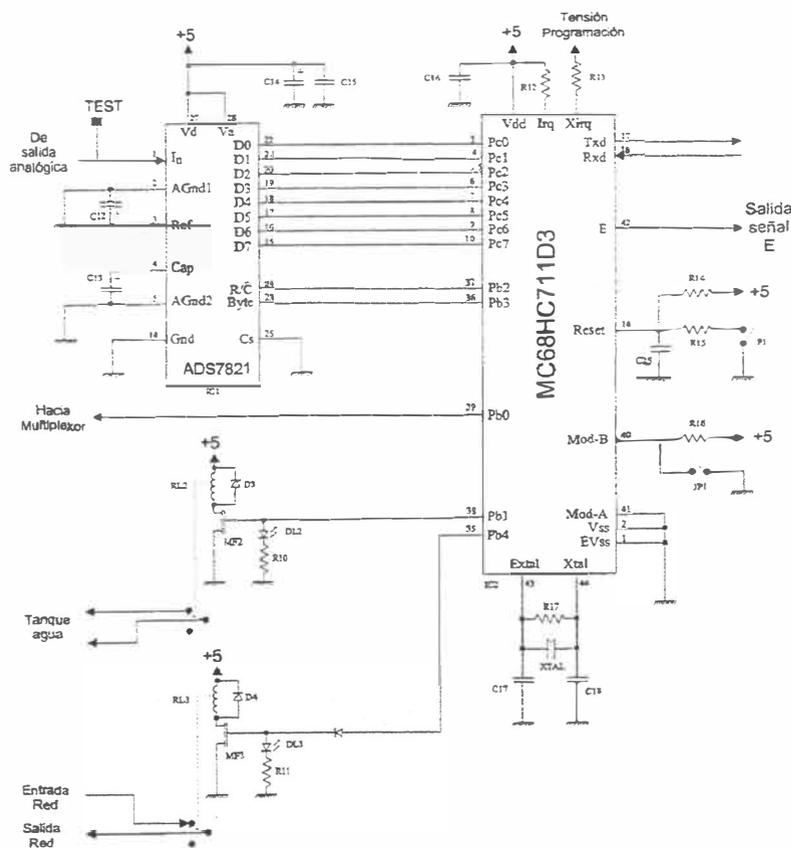


Figura 2.12. Microcontrolador y Conversor A/D.

El microcontrolador, aparte de realizar el disparo y lectura del conversor analógico digital, controla la puesta en marcha del elemento calefactor del termostato de circulación y del agitador, activando para ello la línea 1 y 4 del puerto B, respectivamente. Por último, como ya se ha comentado, también realiza la conmutación del circuito multiplexor para que el conversor analógico digital tome una muestra de pH o de temperatura. La activación de todas estas líneas está gobernada por el programa instalado en el ordenador.

Al microcontrolador se le ha tenido que programar el puerto C como entrada de datos proveniente del conversor A/D, el puerto B para salida de líneas de control y el puerto D para las comunicaciones serie asíncronas con el ordenador. El programa instalado permanece en un bucle de espera tras la inicialización de todos los puertos utilizados. De este bucle saldrá, cuando le llegue una orden desde el ordenador en forma de carácter, esa orden puede ser la de activar o desactivar algún dispositivo o bien la lectura de un dato de pH o temperatura. Los dos dispositivos controlados directamente por el microcontrolador son el agitador y el calefactor del termostato de circulación. Desde el programa del PC se envía un carácter 32 para activar el calefactor, y un 33 para desactivarlo. Para el control del agitador se envía un 34 para activarlo y un 35 para desactivarlo. Todos estos caracteres están, por supuesto, en hexadecimal. En la Figura 2.13, se esquematiza el diagrama de flujo del programa del microcontrolador.

El microcontrolador utilizado trabaja con niveles TTL de 5 voltios que deben ser convertidos a niveles RS232 de ± 12 voltios para que pueda existir comunicación con el ordenador o viceversa. Es necesario utilizar un puerto serie del ordenador para comunicarse con el equipo de adquisición diseñado, además de un dosificador electrónico, Titrino. Se ha dispuesto un simple circuito formado por un relé RL₄ que realiza la conmutación de las líneas RX y TX entre los dos equipos. Este relé es gobernado por la patilla RTS del puerto y señalizado con un diodo led, que luce en verde si el ordenador está conectado al equipo Titrino 719 S y apagado cuando realiza lecturas de datos. El circuito integrado es el MAX202 que dispone de dos transceivers TTL \leftrightarrow RS232 del que se utiliza uno. En la Figura

2.14, se muestra el circuito adaptador de niveles TTL / RS232.

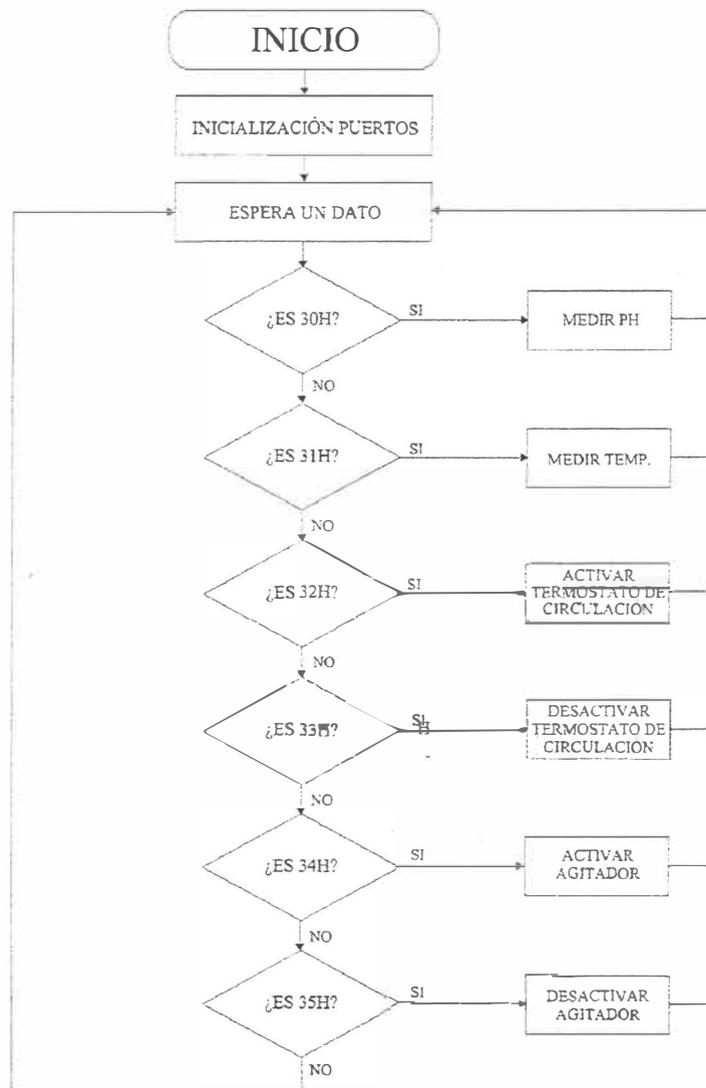


Figura 2.13. Diagrama de flujo para la programación del microcontrolador.

La aportación de la tensión simétrica de ± 8 voltios para la alimentación de los amplificadores operacionales y de + 5 voltios para la alimentación del resto de los circuitos integrados, así como de los relés. Se ha utilizado reguladores estándar de la familia 78xx y 79xx montados con unos condensadores electrolíticos de gran capacidad para minimizar al máximo el ruido de la fuente.

Los amplificadores operacionales deben ajustarse, empezando por el que está montado en el multiplexor y el convertor analógico digital. La forma de hacerlo es poniendo su patilla no inversora a tierra y ajustar el potenciómetro de offset (P_5) hasta que el convertor analógico digital lea cero voltios. Posteriormente, se ajusta la ganancia y el offset del operacional que está en el circuito de entrada de señal del pH. Para ello, se cortocircuitan sus terminales de entrada y se ajusta el potenciómetro de offset (P_3) hasta que el valor analógico digital lea una tensión de cero voltios. Esta tensión equivale a un valor de pH 7. En segundo lugar, se deshace el cortocircuito y se conecta el pH-metro, previamente calibrado, con sus sensores leyendo un pH lo más cercano a 11, que es el tope de escala al que se va a ajustar. Como el pH-metro indica el valor de pH en su pantalla, no queda más que ajustar el potenciómetro ganancia (P_4) hasta obtener en el ordenador una lectura idéntica.

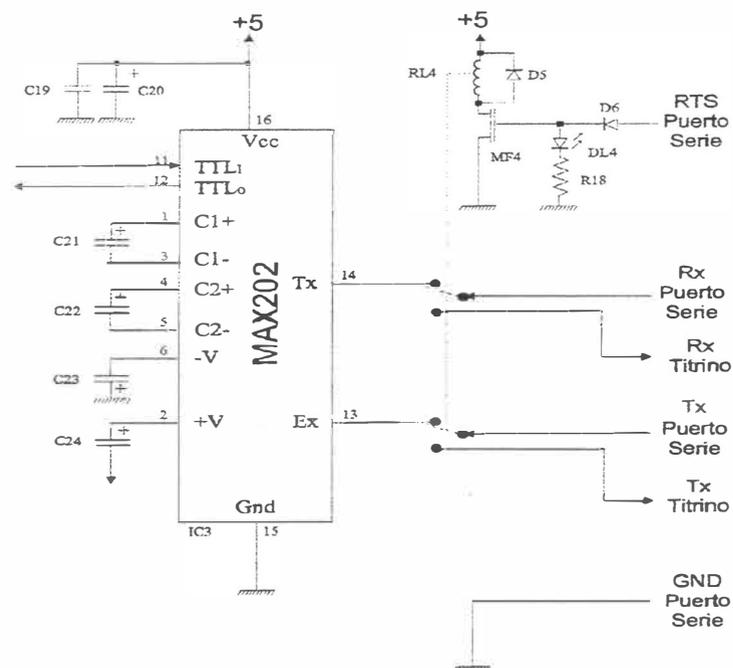


Figura 2.14. Circuito integrado con dos transceiver TTL \leftrightarrow RS232.

El ajuste del amplificador de instrumentación para la conversión de la resistencia de los termopares a tensión, fue más complejo. Primero se comprobó que los dos sensores térmicos eran idénticos dentro del grado de precisión requerido para la medida y el control de la temperatura, esto es, las diferencias en las medidas de las sondas estaban siempre por debajo de un 0.01%. Una vez efectuada dicha comprobación, se procede a ajustar el operacional con un único sensor conectado, ya que ambos, como se ha podido comprobar, eran idénticos. En primer lugar se situó los dos potenciómetros, el que actúa de offset (P_1) y el de ganancia (P_2), a la mitad de su recorrido. Posteriormente, se introdujo el sensor en una cubeta con agua aproximadamente a 10°C (en la práctica se ha utilizado el termostato de circulación y, como referencia, otro equipo comercial que incluye un termómetro digital) y se ajustó el potenciómetro de offset hasta que la lectura del ordenador indicó 10°C. En segundo lugar, se aumentó la temperatura del baño a 40°C y se observó la lectura del ordenador. Cuando esta lectura fue superior a 40°C, se bajó la ganancia y se aumentó un poco el offset; y, cuando sucedió lo contrario se procedió a la inversa. Realizado esto, se repitió el ciclo volviendo a bajar la temperatura hasta los 10°C y verificando las lecturas y reajustando las mismas; para luego volver a subir la temperatura hasta los 40°C. Los ciclos se repitieron hasta que termómetro y ordenador marcaban la misma temperatura en sus extremos, 10 y 40°C, respectivamente.

b. pH-metro.

La actividad de los iones hidrógeno es la principal medida experimental en la que se centraliza todo el estudio cinético, y más concretamente, el seguimiento de la evolución temporal de la medida del pH hacia la situación de equilibrio, después de haber provocado una perturbación o inestabilidad en el sistema. Para este fin, se ha utilizado un dispositivo DIGILAB 517 de gran precisión, en el que con el fin de automatizar la medida, debido a que este modelo no disponía de una salida serie para ordenador, hubo que tomar la diferencia de potencial directamente de él, a través del equipo desarrollado con el fin de digitalizarla,

para, posteriormente, enviarla a un ordenador donde se recogen y procesan los datos obtenidos. El pH-metro dispone de circuitos de compensación térmica, tanto automática como manual, para hacer las calibraciones a las distintas temperaturas de trabajo a las que fue sometido el reactor. En la Figura 2.15, se presenta la foto realizada sobre el pH-metro CRISON, modelo DIGILAB 517.



Figura 2.15. Fotografía del pH-metro usado en este trabajo de Tesis Doctoral.

Se realizaron calibraciones de la forma convencional, utilizando patrones de disolución reguladora a pH 7 y 4 (Crison), éstas se efectuaron antes y después de cada experimento. La calibración se consideró óptima cuando era capaz de reproducir el valor del pH de una disolución patrón con un error inferior al 0.05%. Esta reproducibilidad dependía, casi exclusivamente, de la respuesta nernstiana del electrodo. Esto es, la diferencia de potencial entre el electrodo de vidrio frente a un referencial de calomelanos saturado debía tener un comportamiento lineal con la actividad, o la concentración de iones hidrógeno, supuesto constante el coeficiente de actividad en la región de estudio.

El pH-metro usado está diseñado para que pueda ser usado con todo tipo de electrodos de pH, redox e ion selectivo. Asimismo puede utilizarse como termómetro de laboratorio al disponer de pantalla independiente para la temperatura.

En condiciones nernstianas, el electrodo indicador (o electrodo de trabajo) alcanza un potencial que es proporcional al de las especies químicas presentes, más en concreto al cociente Q que relaciona las formas oxidada y reducida del par Redox que interacciona con el electrodo, en este caso, con la membrana sensora. Para medir este potencial, es necesario cerrar el circuito con un segundo elemento llamado electrodo de referencia, realmente una semipila que genera un potencial fijo que sirve de “contraste” a la semipila de potencial variable, que es la que constituye el electrodo indicador.

Por esta razón, cualquier variación en el potencial global es debida a cambios originados en la membrana del electrodo de trabajo, y por tanto a la actividad de las especies químicas a la que es sensible.

Esta propiedad es bien conocida y universalmente usada para la medición de la concentración de las especies electroactivas con el electrodo indicador apropiado, suponiendo que la relación entre el potencial y la actividad, sea conocida, generalmente la ecuación de Nernst.

La premisa de que la medición ideal es aquella que no consume energía del propio sistema bajo investigación, es particularmente importante en la medición de los potenciales electroquímicos, que no circule corriente a través de los electrodos, en el momento de la medida. Esta alteración, conocida como polarización del electrodo, puede ser evitada si la impedancia de entrada, Z_{input} , del circuito de medida es del orden de unas 10^4 veces superior a la impedancia interna, Z_{cell} , de la célula electroquímica, o pila. De esta forma, se consigue reducir la corriente de polarización en los electrodos a niveles extraordinariamente bajos, para los que los efectos descritos se convierten en despreciables.

El equipo de medición del pH tiene sus controles en el frontal y las conexiones para las sondas, electrodos o registrador en la parte posterior. El panel frontal y posterior se esquematizan en la Figura 2.16 a y b, respectivamente.

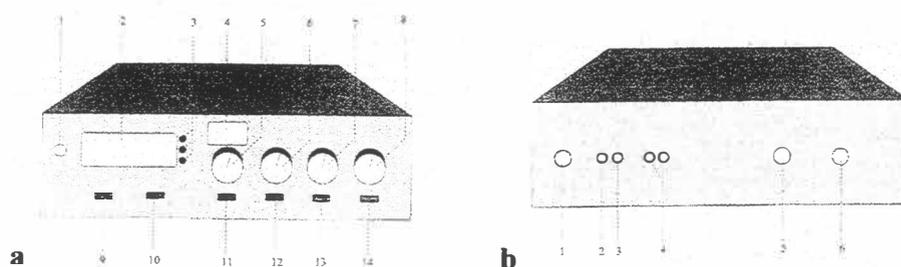


Figura 2.16.a. Controles. 1. Interruptor general, 2. Pantalla de pH, 3. Pilotos indicadores, 4. Pantalla de temperatura, 5. Ajuste manual de la temperatura, 6. Calibración, ajuste de la ordenada de pH (calibration), 7. Calibración, ajuste de la pendiente del sistema electródico (slope), 8. Selector, diferencia de potencial (absoluta y relativa) mV y pH, 9. Tecla de memorización de lecturas en pantalla, 10. Tecla que elimina el último dígito de la pantalla, 11. ATC, compensador automático de la temperatura, 12. Autoestandarización en la medida de mV relativos, 13. Auto chequeo electrónico del instrumento, 14. Tecla para efectuar lecturas.

Figura 2.16.b. Controles. 1. Conector hembra para electrodos combinados o de vidrio (indicadores de alta resistencia), 2. Entrada de baja para electrodos de referencia, conector hembra, 3. Salida de $10\mu\text{A}$ para la polarización de electrodos metálicos, 4. Salida para registrador, 5. Conector hembra DIN para sonda de compensación de temperatura, 6. Fusible.

El instrumento consta de un circuito potenciométrico de alta impedancia de entrada y generalmente el sistema electródico se compone de un electrodo de vidrio y otro de referencia. La diferencia de potencial generado en los electrodos es transformada en unidades de pH, mediante la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = Cte_1 + \frac{RT}{F} \frac{S}{100} \ln(10) \cdot pH \quad (2-2)$$

donde, R es la constante universal de los gases, en $\text{Jul}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; T , la temperatura absoluta; F , la constante de Faraday, $96480 \text{ Cul}\cdot\text{equiv}^{-1}$; y S , la sensibilidad del sistema electródico. Si la temperatura permanece constante y también la sensibilidad del electrodo, queda:

$$\Delta E = Cte_1 + Cte_2 \cdot pH \quad (2-3)$$

Esta expresión constituye la base para la conversión de la diferencia de potencial generado, E , por los electrodos en unidades de pH y es una función

lineal. Toda vez que Cte_1 y Cte_2 , dependen del sistema electródico, será preciso que los mandos del pH-metro permitan adecuar la respuesta del instrumento a los electrodos conectados al mismo. Esta operación se efectúa con disoluciones de pH conocidas que actúan como patrones y se calibra el sistema electródico en toda la escala de unidades de pH.

La actuación sobre la Cte_1 se realiza mediante el mando “Calibration” del frontal, y que viene a corresponder con un ajuste de la ordenada en el origen de la ecuación (2-2), aquí se desplaza la recta paralelamente a sí misma. La segunda constante, Cte_2 , es la pendiente de la recta de la ecuación (2-2) y está afectada por la sensibilidad, S , y de la temperatura, T ; de ahí que, previo a la calibración, o lo que es lo mismo, el establecimiento para el sistema electródico de la recta (2-2), hay que tener ajustada la temperatura a la del medio donde se está realizando la medida, mediante el mando “Temperature”. El ajuste de dicha constante se efectúa con el mando “Slope” del frontal del aparato. En la Figura 2.17, se puede observar de un modo gráfico como se efectúa el proceso de calibración: a) La línea de puntos “1” representa la respuesta del sistema electródico antes de la calibración a una temperatura dada y a una sensibilidad del 100%. b) Al ajustar al pH 7 con el mando de calibración, se produce un desplazamiento de la línea a la de trazos, “2”. c) Finalmente, al lavar el electrodo e introducirlo en la disolución de pH 4, corrigiendo con el mando Slope se consigue la línea continua “3”.

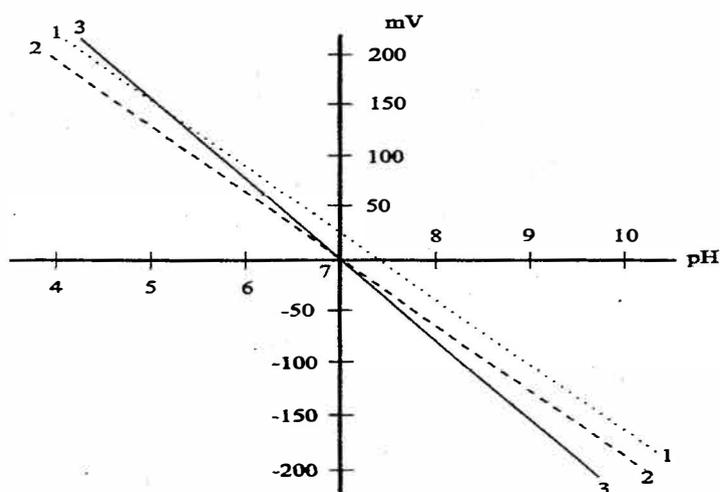


Figura 2.17. Gráfica que muestra el proceso de calibración del pH-metro.

El pH-metro ofrece en la salida 4 del panel posterior, Figura 2.16.b, una tensión proporcional a la medida de pH, esta tensión se digitaliza para su posterior lectura por un ordenador. Se ha ajustado el conversor analógico digital para una lectura de entre 7 y 11, suficiente para la labor de investigación realizada. Para este rango, la salida de tensión entregada por el pH-metro debería ser negativa, pero esto no ocurre así. Al poner el mando selector, 8 Figura 2.16.a, en la posición medida de milivoltios relativos o absolutos, la salida de tensión sí se corresponde con la gráfica, pero al colocarlo en la posición de pH, el equipo realiza una inversión de la tensión, obteniendo valores positivos para valores de pH superiores a 7 y negativos para valores menores de 7. Para el valor de pH 7, la situación de disolución neutra, la tensión ofrecida por el pH-metro DIGILAB 517 es de cero.

Actualmente, el método más adecuado para la medida del pH consiste en medir la diferencia de potencial que se desarrolla entre una membrana de vidrio, que separa dos disoluciones con diferente actividad de iones hidrógeno (electrodo de vidrio), y un electrodo de referencia. O bien, la utilización directa de un electrodo combinado que contiene al electrodo de referencia en el interior del mismo. En nuestro caso, debido al error salino, que se puede cometer en las lecturas del pH cuando se realizan sobre medios marinos, hemos tomado dichas lecturas entre un electrodo de vidrio y uno de calomelanos saturado.

En la Figura 2.18 a, b y c, se esquematizan los tres electrodos habituales que se conectan a este sistema, uno combinado, uno de referencia y uno de vidrio, respectivamente.

Tal y como dijimos anteriormente, los electrodos de pH utilizados han sido siempre los modelos de membrana, los cuales se han contrastado para evaluar la diferencia de potencial con un referencia de calomelanos saturado, de ahí que podemos decir que la medida del pH se ha realizado en todos los estudios frente a este electrodo de referencia, descartándose el empleo de los electrodos combinados de pH debido a que tienen un referencia interno menos estable para las medidas con alta salinidad, tal es el caso que nos ocupa en este Trabajo de Tesis Doctoral. Los problemas derivados del empleo de tales electrodos en estos

medios, se creen que proceden en gran medida a la falta de estabilidad del potencial de unión líquida que se genera entre estos medios de elevada fuerza iónica y el interior del electrodo combinado.

Los electrodos empleados han sido de la casa Ingold, sin mantenimiento de la disolución interna de electrólito. Para su conservación durante los períodos de descanso se utilizó la disolución convencional de KCl 3M. Los electrodos eran sometidos a exhaustivos procedimientos de limpieza después de cada experimento, lavándolos con agua destilada abundante y secándolos con un tejido suave para evitar el rayado de la membrana. Cada semana se sometía el electrodo al tratamiento ácido con una disolución de HCl 0.1 M, para evitar la adsorción de sustancias sobre la membrana, sobre todo en los estudios de agua de mar, donde existe la posibilidad que la materia orgánica disuelta o en suspensión, con tamaño de partícula inferior al poro del filtro de 0.45 μm , pueda quedar retenida en la membrana del electrodo. Una vez sometido a este tratamiento el electrodo se lava cuidadosamente con abundante agua destilada. El electrodo de calomelanos saturado, ha sido uno de la casa Ingold.

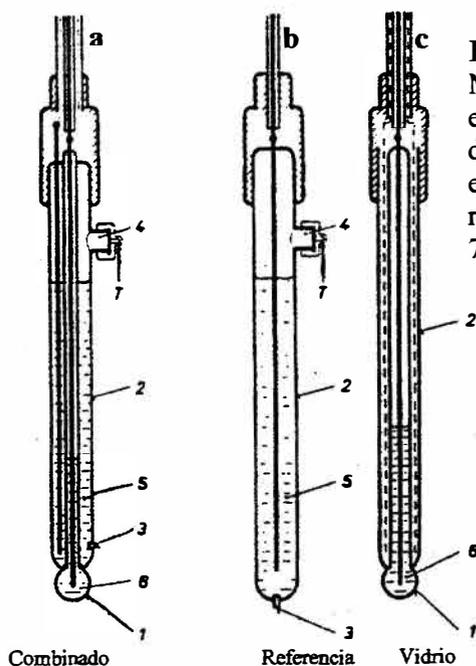


Figura 2.18.a, b y c. 1. Membrana, 2. Cuerpo del electrodo, 3. Puente salino o diafragma, 4. Entrada rellena de electrólito, 5. Electrólito de referencia, 6. Electrólito interno, 7. Tapón entrada electrólito.

c. Sistema de regulación térmica: Termostato de circulación. Termostato-criostato. Sensores térmicos.

El mantenimiento de la temperatura es crucial en la investigación aquí desarrollada, dado que esta variable afecta tanto al proceso cinético de la precipitación, como a la medida de la actividad de iones hidrógeno. El estudio se ha llevado a cabo a diferentes temperaturas comprendidas entre los 295.15 y los 303.15 K. Con el fin de controlar que la temperatura permanezca constante dentro del reactor donde se produce la precipitación, se utilizó un termostato-criostato SELECTA modelo 382. Este dispositivo de regulación térmica tiene un sistema calefactor conectado a un termómetro con conexión de mercurio, que permite la regulación manual de la temperatura por giros de “tuerca” sobre su cabeza, la cual, cuando se consigue la temperatura, se fija mediante un tornillo para que las vibraciones del termostato-criostato no la cambien de su posición y, en consecuencia, no se produzcan fluctuaciones de temperatura.

Este equipo se viene utilizando en los laboratorios de Ciencias del Mar para el control de la temperatura desde hace tiempo y consta de un recipiente que contiene agua destilada y los elementos necesarios para aumentar o disminuir la temperatura. Esta agua está forzada a circular por la camisa externa del reactor de vidrio, gracias al concurso de un equipo motor-bomba de pequeño caballaje que incorpora el termostato-criostato. En el mencionado reactor se encuentra donde se encuentra la disolución a estudiar, cuya temperatura debe mantenerse constante en el valor prefijado para el estudio. Este equipo nos permite, por tanto, realizar la investigación a diferentes temperaturas, de esa forma podremos extraer como afecta dicha variable a los parámetros cinéticos obtenidos.

La variación de temperatura es posible porque el sistema contiene dos elementos antagónicos que lo hacen ser un termostato-criostato, esto es, un calentador y un refrigerador. El refrigerador está continuamente conectado, tratando en todo momento de enfriar el agua. El elemento calefactor, por el contrario, se controla gracias al concurso del equipo diseñado en la ULPGC, cuya descripción se realizó en el apartado anterior. Este control fue posible gracias al

concurso de un tercer sensor térmico situado en el interior del baño termostático. De la comparación de las respuestas térmicas entre la del interior del reactor y la del interior del baño, se pudo evaluar los tiempos de inercia entre ambas señales y, de esa manera, optimizar los tiempos de calentamiento e interrupción desde el mencionado dispositivo. Todo este control sobre el elemento calefactor está previsto en el software que controla totalmente el sistema en la fase de operación y la de adquisición de datos. Además, al ser la potencia del elemento calefactor mayor que la del elemento refrigerador, hay que tomar ciertas precauciones en no dejar conectado el primero durante intervalos de tiempo altos, ya que entonces la temperatura aumentará hasta valores perjudiciales para los elementos conectados al sistema. Para evitar esto último, se debe llegar a un compromiso entre el tiempo de conexión y desconexión del elemento calefactor para obtener la temperatura deseada y, una vez alcanzada, mantenerla en ese punto con una variación mínima. Al conseguir esto, se logrará que la temperatura en el interior del reactor mantenga la precisión exigida. Más adelante, cuando hagamos referencia al software de control, se discutirá sobre el modo en el que se realizó la compensación térmica. En la Figura 2.19, se presenta la foto del termostato-criostato.

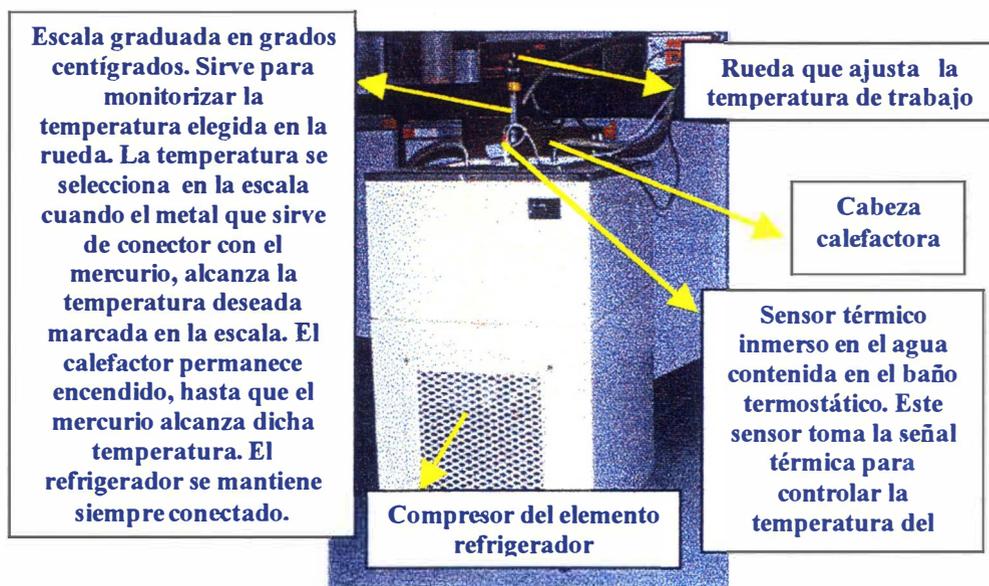


Figura 2.19. Foto del equipo termostato-criostato.

En cuanto a los sensores térmicos, se han utilizado tres, uno de ellos,

podríamos denominarlo como “de cortesía”, ya que su concurso no es de control en el sentido estricto de la palabra, sino que permite al investigador tomar la lectura desde el panel del propio pH-metro, que es donde éste, por costumbre, la ha tomado siempre. Los otros dos, se encuentran en los puntos cruciales para que el control de la temperatura sea lo más preciso y exacto posible. Uno de ellos, en el tanque de reacción y el otro en el agua de circulación. Los sensores térmicos son dispositivos termopares con dos terminales y en su interior se encuentra un hilo de platino que ofrece una resistencia variable en función de la temperatura a modo de PTC. El modelo utilizado se denomina PT100, ya que a cero grados ofrece entre sus terminales una resistencia aproximada de 100 Ω . Este valor de resistencia aumenta a medida que lo hace la temperatura. Se ha diseñado la circuitería apropiada para convertir esta variación de resistencia en una variación de tensión que pueda ser analizada por el conversor analógico-digital.

Una de las cuestiones que hubo de comprobarse es que los tres sensores térmicos estuvieran operativos y que no presentaran diferencias, “bias”, entre ellos en lo que se refiere a la lectura de la temperatura. En efecto, esto se comprobó por calibración con un termómetro fijo y calibrado y no presentaron diferencias ni con el fijo ni entre sí superiores al 0.5%. Además, se comprobó que inmersos en el mismo baño termostático, todos los sensores respondían con la misma rapidez al calentamiento en el termostato.

d. Sistema de dosificación volumétrico de reactivos: Titrino.

Como sistema de dosificación automático de líquidos, se ha utilizado un Titrino modelo 719 S de la casa Methrom. La fotografía del mismo aparece en la Figura 2.20. En ella, se pueden distinguir las siguientes partes: 1) Unidad de intercambio, 2) Display, 3) Indicadores, 4) Teclas de control, 5) Mando de contraste del display, 6) Control de dosificación y 7) Teclado independiente.

El Titrino 719 S tiene muchas aplicaciones, ya que domina todos los modos que tienen importancia para la práctica de la volumetría automática, tales como:

- DET, determinación automática universalmente aplicable.

- MET, volumetría (titración) monótona.
- SET, volumetría hasta punto final preseleccionado.
- MEAS, medida del pH, voltaje y temperatura.
- CAL, calibración de pH.

Su manejo es sencillo y dispone de una pantalla (display) LCD donde los mensajes se pueden configurar en español, inglés, francés o alemán. Desde fábrica viene programado con una serie de métodos estándar y para casos rutinarios el teclado se puede desconectar con lo que se puede manejar con sólo sus tres teclas del frontal. De la amplia gama de posibilidades de este instrumental, sólo se ha utilizado para esta aplicación la posibilidad de realizar dosificaciones precisas. Para realizar esto, en primer lugar, se debe llenar la bureta de 5 mililitros de capacidad, con el reactivo y a continuación, activar el émbolo, situado en el interior de esta bureta. Así, el conjunto actúa a modo de jeringa electromecánica. Estas órdenes (llenado y adición) son enviadas por el ordenador a través del puerto de control situado en la parte posterior del equipo.

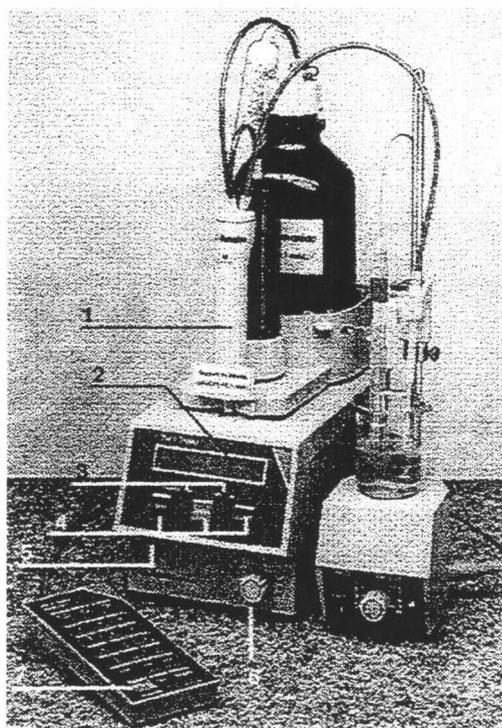


Figura 2.20. Fotografía de un dosificador automático de volúmenes Titrimo 719 S. Los indicativos numéricos son las diferentes partes del mismo:

- 1) Unidad de intercambio,
- 2) Pantalla (display) LCD,
- 3) Indicadores,
- 4) Teclas de control,
- 5) Mando de contraste de la pantalla,
- 6) Control de dosificación y
- 7) Teclado independiente.

El Titrimo permite realizar toda clase de volumetrías con una elevada precisión. El sistema, además, es lo suficientemente versátil, ya que cambiando el electrodo podemos hacer desde pH-metrías a cualquier otra potenciometría relacionada.

El panel posterior del Titrimo 719 S, se presenta en la Figura 2.21,

indicándose también en este caso las partes del mismo, mediante indicativos numéricos.

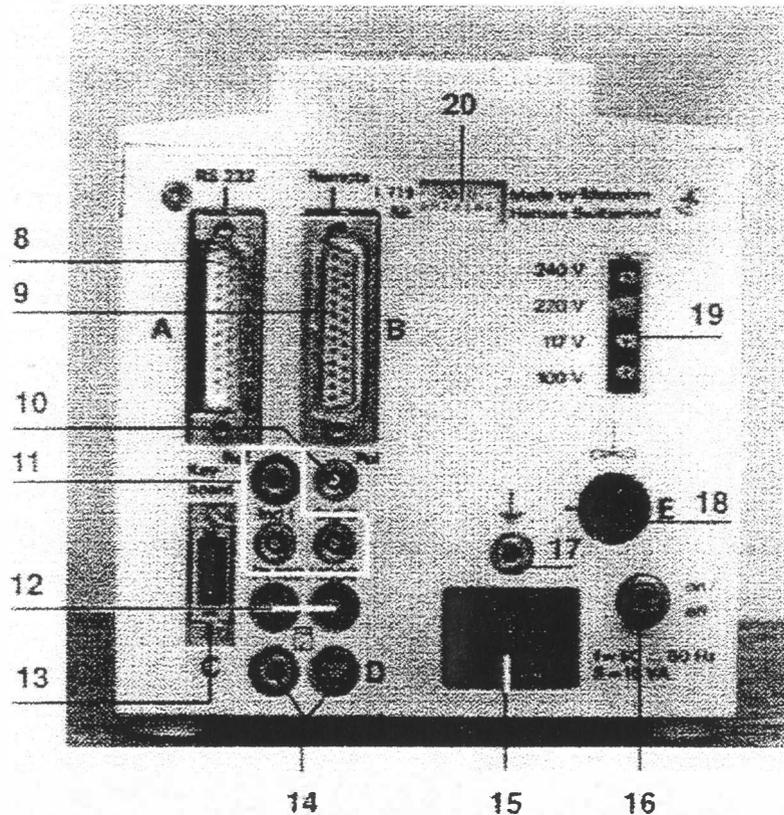


Figura 2.21. Parte posterior del equipo dosificador automático Titrimo 719 S: 8) RS232 interface, 9) Líneas remotas, 10) Conexión para electrodos polarizados, 11) Conexión para electrodos potenciométricos, 12) Conexión para sensor de temperatura, 13) Conexión para el teclado, 14) Salida analógica, 15) Entrada de red, 16) Interruptor de puesta en marcha, 17) Conector a tierra, 18) Conexión para otros equipos, 19) Selector de tensión de red y 20) Placa identificativa.

En el interface RS232 es posible realizar conexiones con una impresora, una balanza electrónica o un ordenador. Para poder realizar una comunicación entre el ordenador y el Titrimo, en primer lugar, se debe ajustar las características de esta interface, tales como la velocidad, paridad, etc... Estas características ya están prefijadas en el programa que se ha diseñado para el ordenador, ya que se utiliza un mismo puerto serie para leer los datos entregados por el convertor analógico

digital y este equipo. Las características del puerto son: *Velocidad*, 9600 Bits/s; *Bits de datos*, 8; *Bits de parada*, 1; *Paridad*, ninguna; y *Control de flujo*, ninguno. El equipo Titrino 719 S ofrece la posibilidad de trabajar con velocidades de entre 300 y 9600 bps 7 u 8 bits de datos, 1 ó 2 bits de parada, paridad par, impar o ninguna, control de flujo, hardware, software o ninguno. Para fijar cada una de estas características se utiliza el teclado independiente y una vez configurado con los parámetros adecuados ya no es necesario volver a actuar sobre ellos ya que el equipo almacena la última configuración realizada.

Además, tiene una completa facilidad para el control remoto que permite un total control a través del interface RS232 pudiendo recibir comandos desde un ordenador o enviar datos para su registro. El juego de instrucciones viene perfectamente recogido en el manual del fabricante y de él se han extraído los comandos relativos a la realización de una adición y del llenado de la bureta.

Hay un detalle en relación al llenado de la bureta. La capacidad de ésta es de 5 mililitros y normalmente en un experimento se utilizan alrededor de 60 mililitros, es decir, aproximadamente, se deben llenar 12 veces la bureta del Titrino. Además, y esto es crucial, cada llenado, desde la orden hasta que se llena la bureta, requiere un tiempo de 30 segundos, el cual resulta elevado. Para evitar este inconveniente se ha optado por realizar un algoritmo que a medida que realiza adiciones va comprobando que cantidad de reactivo queda en el interior de la bureta, de tal manera que en caso de no quedar suficiente cantidad para una próxima adición, automáticamente realice el llenado de la misma.

Este equipo tiene su particular forma de comunicación con el “mundo exterior”, utilizando un juego de comandos que consiste en una serie de letras y puntos terminados en un “carrier return” (retomo de carro) y un “line feed” (una nueva línea) para recibir datos. Si por el contrario, es el Titrino el que envía datos al exterior, los termina con dos “carrier return” y un “line feed”. Por ejemplo, el comando para realizar el llenado de la bureta es: ‘&A.B.F.\$G’ seguido del carácter C_R y L_F .

En la Figura 2.22, se muestra la fotografía en color del equipo automático de dosificación volumétrica Titrino 719 S.

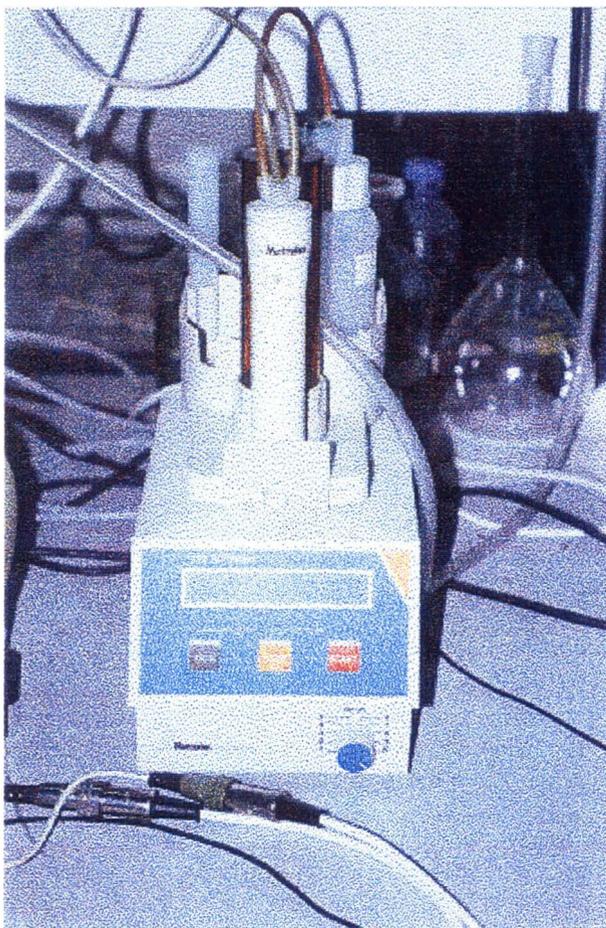


Figura 2.22. Fotografía del Titrino 719 S utilizado.

e. Agitador magnético.

Este elemento se utiliza para conseguir, en el interior del reactor, la homogeneización de la disolución y su puesta en marcha es controlada por la aplicación (programa informático) instalada en el ordenador. Sus dimensiones son aproximadamente de 30 cm de largo, 10 cm de alto y 12 cm de ancho. En el panel frontal tiene un interruptor de puesta en marcha y un regulador de la velocidad. Sobre él, se coloca la célula de vidrio que actúa como reactor químico para el estudio cinético de la nucleación del carbonato cálcico. El éxito de la agitación se consigue gracias al concurso de un pequeño imán que se encuentra en el interior de un cilindro hueco de teflón.

Debido al campo creado en el interior del agitador, este imán empezará a girar

a una velocidad determinada que se regula en el mando del frontal, consiguiendo así crear las condiciones de mezcla homogénea en el interior del reactor. Para no hacer modificaciones sobre este equipo, se ha decidido realizar su control de puesta en marcha a través de un relé situado en el interior del dispositivo diseñado. El circuito impreso donde se encuentra este relé y los componentes necesarios para su activación, es completamente independiente ya que en él se encuentran tensiones de 220 voltios. En la Figura 2.23, se muestra la fotografía del agitador magnético empleado con el reactor situado en el plato de éste.

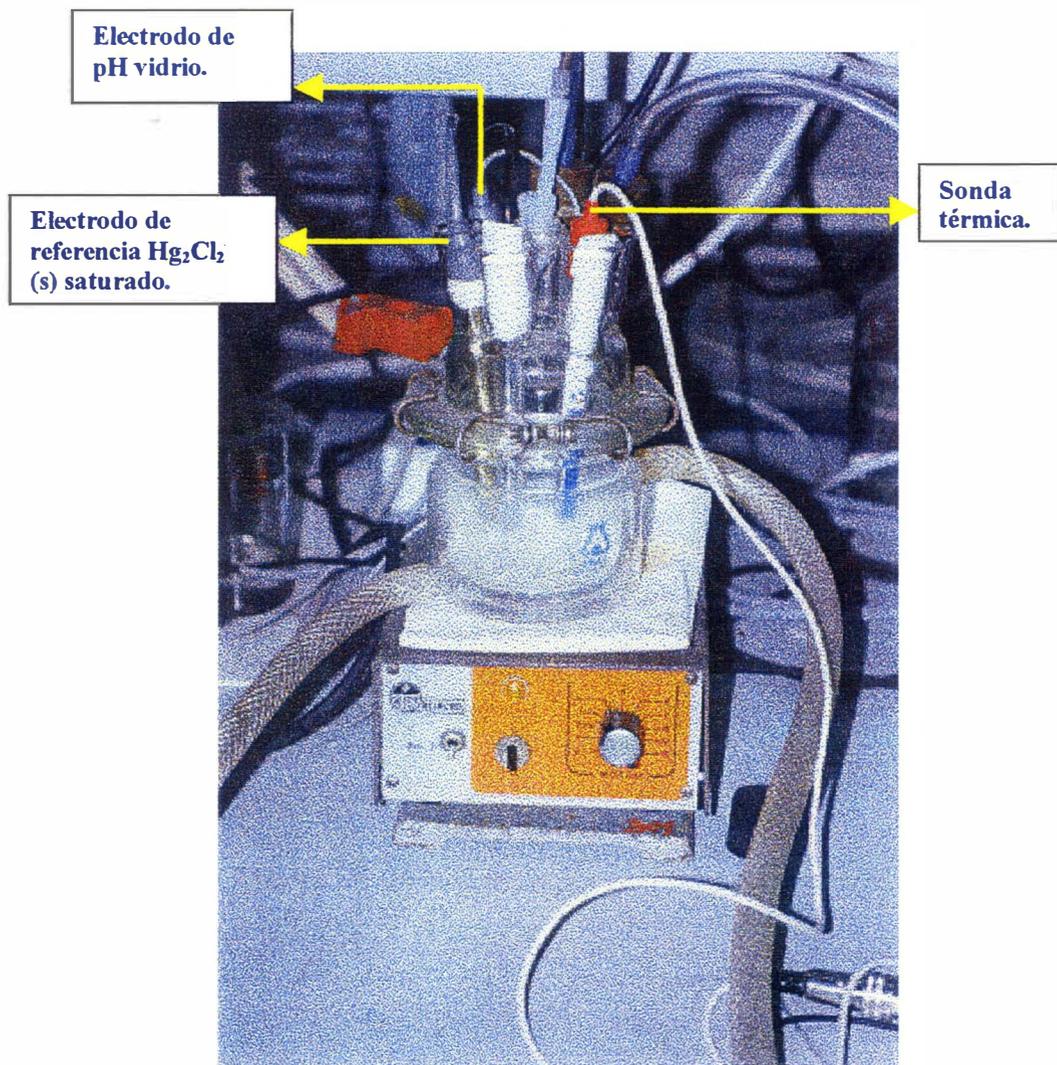


Figura 2.23. Agitador magnético Selecta y Reactor.

v) Microscopio óptico.

Para el análisis de la morfología de las partículas de precipitado de carbonato cálcico, se ha utilizado un microscopio óptico LEITZ, modelo Laborlux S. Este microscopio está provisto de una cámara fotográfica Wild MPS₄₆, con un dispositivo automático que controla exposición, diafragma y velocidad marca PhotoAutomat WILD LEITZ. Con este microscopio se ha podido evaluar de una forma aproximada los tamaños medios en micras de los cristales que se obtienen y el número de éstos por litro.

vi) Espectrofotómetro de radiación infrarroja con transformadas de Fourier: FTIR.

Al precipitado obtenido se le ha efectuado un espectro de infrarrojo con el fin de intentar relacionar las frecuencias de vibración con la variedad morfológica del carbonato cálcico. Se han efectuado espectros diferenciales por ATR en disolución acuosa, inmediatamente después del experimento cinético, es decir, con la presencia de las partículas en suspensión acuosa. También se han efectuado espectros sobre el sólido disuelto en bromuro potásico, formando una pastilla circular. El espectrofotómetro de infrarrojo es un Mattson UNICAM de la serie RS/1. Para los estudios en disolución acuosa se ha empleado una célula CIRCLE de seleniuro de germanio.

2.2. Método.

En este apartado, se pretende incorporar toda la metodología que constituye el objetivo final de esta Tesis Doctoral, es decir, todas aquellos procedimientos técnicos y/o experimentales que han sido utilizados y/o diseñados para la obtención de los resultados que figuran en esta Memoria de Tesis Doctoral.

Así, comenzaremos por la metodología del trabajo en líneas generales, concretando en los aspectos más relevantes del *modus operandi*, tanto a nivel de preparación de las disoluciones como de procedimiento operativo. En cuanto a la adquisición de datos, lo dejaremos para el final de este capítulo, ya que le dedicaremos una atención especial, por la relación que guarda con la confección del programa de ordenador que controla todo el sistema potenciométrico (pH-métrico), de dosificación (Titrino) y el sistema de regulación de temperatura (termostato de circulación).

2.2.1. Preparación de las disoluciones.

Tal y como ya se ha mencionado, las disoluciones han sido preparadas por el método de pesada directa de sus componentes. En este caso, las correcciones a vacío no fueron necesarias, ya que los errores que origina la ausencia de tal corrección son muy inferiores al valor del error experimental que acompaña a estas determinaciones. Por otra parte, también se conocía en todo momento el volumen hasta la afora de los matraces, por lo que al mismo tiempo se tenía el peso de los componentes y el volumen de la disolución. Para los datos cinéticos se han empleado exclusivamente las concentraciones molares, es decir, el dato de los volúmenes.

El material de vidrio antes de ser utilizado era convenientemente sometido a un proceso de limpieza mediante el empleo de ácido nítrico 3 M, posterior lavado con abundante agua destilada y, finalmente, varios lavados con agua de conductividad, Milli-Q.

La preparación del agua de mar sintética de acuerdo con la fórmula de Lyman y Fleming (véase cita en pie de página nº 2), se realizó añadiendo las cantidades de las sales mayoritarias directamente al matraz, sobre el granatario, y las minoritarias eran pesadas en pequeños pesasustancias en la balanza analítica y vertidos en el matraz, con sumo cuidado, empleando agua Milli-Q para el trasvase. Las sales y sus respectivas cantidades para la obtención del agua sintética de acuerdo con esta formulación, se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Relación de sales y cantidades en el agua sintética de acuerdo con Lyman y Fleming.

Componentes	g/kg
NaCl	23.477
MgCl ₂	4.981
Na ₂ SO ₄	3.917
CaCl ₂	1.102
KCl	0.644
NaHCO ₃	0.192
KBr	0.096
H ₃ BO ₃	0.026
SrCl ₂	0.024
NaF	0.003
Total solutos	34.462
Agua	1000.00

2.2.2. Limpieza y llenado del reactor.

Una vez finalizado un estudio, el reactor se somete a un cuidadoso procedimiento de limpieza que incluye una serie de etapas:

1. Se procede a una oxidación con mezcla crómica durante un período de tiempo no inferior a 30 minutos.
2. Se recoge la mezcla crómica en un recipiente al efecto, para ser usada próximamente.
3. Se lava con abundante agua destilada, procedente de una primera destilación convencional o de ósmosis inversa.
4. Se lava de forma abundante con agua de conductividad, Milli-Q.
5. Se introduce el reactor en estufa a 120 °C, durante unas 4 horas.

Superado el proceso de secado, ya el reactor se encuentra en condiciones de ser llenado con la disolución, el agua sintética o el agua de mar, para someterlo a la reacción de precipitación, con el concurso del carbonato sódico. El llenado se puede realizar por cualquiera de las bocas de la célula polarográfica, aunque nosotros siempre utilizábamos la misma con el fin de no alterar en lo posible las entradas utilizadas por los electrodos y sensores de temperatura. Una vez el reactor lleno, se comienza el estudio lo antes posible con el fin de evitar la incorporación del CO₂ procedente de la atmósfera.

2.2.3. Filtrado y eliminación del aire de las disoluciones.

Con el fin de eliminar posibles núcleos ajenos que pudieran acelerar el proceso de nucleación del carbonato cálcico, todas las disoluciones empleadas fueron filtradas convenientemente a través de un filtro de 0.22 µm.

A las disoluciones se les evacuó el aire haciéndoles pasar nitrógeno a su través. Este burbujeo se efectuó siempre sobre el propio matraz abierto durante un período no inferior a 2 horas.

Una vez efectuado el filtrado y la eliminación del aire disuelto en las disoluciones, éstas

pueden ser utilizadas en el proceso de precipitación del carbonato cálcico.

2.2.4. Seguimiento cinético de la reacción de nucleación.

La metodología operativa que hemos utilizado en esta Tesis Doctoral, para el seguimiento de la cinética de precipitación del carbonato cálcico, formaba parte, inicialmente, de un proyecto de colaboración suscrito entre P. K. Weyl⁴ de la Universidad de Miami y J. Pérez Peña de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

La aproximación empírica a la complejidad del problema, la haremos a partir de la observación de lo que le sucede a una disolución sobresaturada de carbonato cálcico. A partir de dicha observación se puede determinar el tiempo de retraso, entre la formación de la disolución sobresaturada (inestabilidad) y la aparición de la primera turbidez, esto se puede hacer de manera visual, o bien por el control de la variable pH. De acuerdo con Pytkowicz⁵ ambas alternativas conducen a idénticos resultados. El control de la velocidad de cambio del pH nos permite además determinar la velocidad de crecimiento de los precipitados.

De las curvas pH-tiempo, y de la medida experimental del tiempo de retraso, o lo que es lo mismo, el tiempo en el que la disolución presenta turbidez apreciable, se extrae la información necesaria de la distribución estadística de los tiempos de inducción, y, a partir de ellos, se obtienen los tiempos medios de nucleación, factores de probabilidad de nucleación y las velocidades correspondientes. En el apartado, **Resultados y Discusión**, se describirá con detalle la obtención de la distribución estadística de los tiempos de inducción.

Se utilizan, para ello, unos determinados volúmenes de una disolución diluida de iones Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- y Cl^- , a una fuerza iónica de $0.01075 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. A esta disolución que se coloca en el reactor, se le va añadiendo desde una bureta una disolución de carbonato sódico de idéntica fuerza iónica, controlándose el pH en todo momento hasta que se alcanza la sobresaturación. A partir de ese instante, el pH empieza a descender y se debe controlar su valor hasta que permanezca constante, momento en el que la disolución ha alcanzado el equilibrio. Este mismo experimento, se repite con diferentes volúmenes de disolución, con el fin de ver si la probabilidad de formación de núcleos iniciales es proporcional a los mismos. La relación de volúmenes de mezcla no excedió en ningún caso de 10. Además, todas las disoluciones

⁴ P.K. Weyl comunicación privada.

preparadas tenían una relación de bicarbonato a carbonato comprendida entre 0.5 y 3. una vez mezcladas las disoluciones en el reactor, éste debe ser aislado de la atmósfera para evitar la absorción o eliminación de CO₂.

También se hacen estas experiencias en agua de mar y agua sintética. Además, se estudia, en concreto, como afectaría la presencia de magnesio en los mismos. Estudiaremos la velocidad de nucleación en función de las condiciones de sobresaturación.

a. Procedimiento manual: No automático.

Durante los primeros estudios, período en el que no se había diseñado el equipo automático, la sistemática operativa consistía en una vez preparadas, filtradas y desaireadas las disoluciones; y limpio y seco el reactor, se procedía a llenar con la disolución en estudio el mismo.

Para ese instante, ya teníamos que tener el pH-metro perfectamente calibrado y el termostato de circulación con la temperatura adecuada, siendo ésta comprobada con el sensor del pH-metro en el propio reactor. El pH de la disolución del reactor estaba, a partir de aquí, permanentemente, controlado. Comenzaba en ese instante, la adición del carbonato cálcico desde la bureta, controlando en todo momento el volumen que se adicionaba, así como el aumento que el pH experimentaba. Cuando el valor del pH alcanzaba su máximo valor, el sistema se encontraba el punto de desequilibrio, punto de sobresaturación, y comenzaba el proceso de búsqueda del equilibrio, el pH iniciaba su descenso y en el momento en el que empieza la disminución, se disparaba el cronómetro y se controlaba el pH cada minuto, anotándose el instante de aparición de la turbidez. Los datos eran recogidos y posteriormente procesados.

b. Procedimiento automático: Programa de adquisición de datos y control.

La aplicación o programa que permite la adquisición de datos y el control de todo el sistema experimental ha sido diseñado por Castro Hernández⁶ en entorno Delphi, del fabricante Borland®. Este lenguaje está basado en Object Pascal y proporciona al programador, las

⁵ R.M. Pytkowicz, *Journal of Geology*, 24, 196-199 (1965).

⁶ Castro Hernández, R, Proyecto Fin de Carrera, EUIT, Univ. Las Palmas de Gran Canaria, 1998.

herramientas capaces de generar aplicaciones profesionales que no tienen nada que envidiar a otros entornos de programación como puede ser VisualBasic de Microsoft® o C de Borland®.

Ni que decir tiene que este lenguaje de programación está orientado a objetos y su filosofía, como cualquier programa en entorno Windows®, es responder a eventos. La forma de programar estructurada como la del antiguo Pascal® o Fortran®, han quedado obsoletas.

En el momento de la ejecución, el programa buscará el fichero de configuración y cargará todos sus datos, en caso de no hacerlo, saldrá un mensaje por pantalla indicando que se va a crear uno nuevo con los valores por defecto. A continuación, intentará abrir el puerto serie seleccionado, en caso de que no esté disponible o no exista, saldrá un mensaje con el error correspondiente. Una vez abierto el puerto serie, el programa desactiva las señales DTR y RTS utilizando unas rutinas en ensamblador. Estas señales son utilizadas a modo de interruptores. Por último, una vez inicializado correctamente el programa, al abrir la pantalla de lecturas de datos se lanzará la función **TIMER** que controla prácticamente todas las tareas. Esta función se ejecuta, aproximadamente, cada segundo y con cada llamada, se actualiza el reloj (si está activo) y se lanzan al microcontrolador las órdenes apropiadas: lecturas de pH, temperatura, activación o desactivación de un dispositivo.

Para la lectura de datos provenientes del microcontrolador, existe una función que se ejecuta automáticamente al recibir algún dato por el puerto serie. Los datos recibidos se envían a la parte del programa encargada de su presentación. Debido a que es posible recibir datos erróneos, se ha ideado un sistema para determinar cuando los datos son válidos. Cada vez que el microcontrolador envía un dato, envía tres caracteres, actuando el primero de control y los otros dos, son los que ha leído el conversor analógico-digital de 16 bits. Estos últimos son caracteres traducidos en el programa a un valor entre 0 y 65535 y, posteriormente, a la tensión entre 0 y 5 voltios.

Todas las tareas realizadas por el microcontrolador son ordenadas desde la aplicación. Las tareas posibles pueden resumirse en:

- A. Leer pH.
- B. Leer temperatura del sensor del termostato de circulación o del reactor.
- C. Activar el calefactor del termostato-criostato.
- D. Desactivar el calefactor.

- E. Activar el agitador magnético.
- F. Desactivar el agitador magnético.

Todos los apartados anteriores fueron los requisitos básicos iniciales del proyecto de automatización, pero a lo largo de su desarrollo surgieron una serie de complicaciones que tuvo su solución implementando unas rutinas de aplicación. Estas importantes rutinas son:

- a. Corrección de la medida del pH frente a la temperatura.
- b. Control de la temperatura.

Para realizar la lectura del pH, la aplicación envía al microcontrolador el carácter ASCII número 48, 30 en hexadecimal. El microcontrolador al recibirlo actuará, primeramente sobre el multiplexor y después sobre el conversor analógico-digital. Una vez leído el dato analógico, envía al ordenador tres caracteres y el ordenador, al recibirlos, realiza un chequeo del primero, que necesariamente debe ser un carácter D, F, V, ó T, si es así, tomará los siguientes dos caracteres como los dieciséis bits de la muestra. En caso contrario, hará caso omiso de ellos.

En cuanto a la temperatura, al disponer de dos sensores térmicos y una única entrada para su lectura, lo primero que se planteó fue elegir cuál de ellos es el que se conecta a la entrada analógica de temperatura. La forma de conmutar un sensor u otro es con la activación de la señal DTR del puerto serie, en caso de estar activada se procederá a la lectura del sensor 2, situado en el termostato de circulación, si no es así, se leerá el sensor 1 que se encuentra en el interior del reactor.

Tras esta primera parte, ya elegido el sensor que se va a leer, la aplicación envía al microcontrolador el carácter ASCII número 49, 31 en hexadecimal. Como en el caso anterior, el microcontrolador actuará sobre el multiplexor y el conversor analógico-digital, y enviará tres caracteres al ordenador. Éste al recibirlos, realizará un chequeo del primero y, en caso de no ser uno de los caracteres E, G, W ó U, no los tomará en cuenta. Al contrario, si cumple la condición, tomará el carácter 2 y 3 como los 16 bits entregados por el conversor.

Para el calefactor, cuando la aplicación lo decida envía un carácter ASCII 50, 32 en hexadecimal. En caso de querer desactivarlo enviará un carácter ASCII 51, 33 en hexadecimal. El programa del microcontrolador actuará adecuadamente al recibirlos y activará o desactivará

una de sus patillas.

El agitador magnético, se controla igual que el calefactor, cuando la aplicación lo requiera se envía un carácter ASCII 52, 34 en hexadecimal, para activar el agitador, o un carácter 53, 35 en hexadecimal, para desactivarlo. El microcontrolador al recibirlos, actuará activando o desactivando una de sus líneas.

Para el control del Titrino®, dosificador de volúmenes de reactivo en el interior del reactor, hay que destacar que este equipo recibe órdenes de la aplicación, y lo hace a través del puerto en serie, el mismo que utiliza el ordenador para comunicarse con el conversor analógico-digital. Debido a esta circunstancia, se ha hecho necesario un circuito que conmute el puerto del ordenador en el momento adecuado, según se quiera recibir datos o gobernar dicho dosificador. Esta conmutación se hace activando o desactivando la línea RTS del puerto serie. Al activar el programa esta línea, el ordenador queda conectado al Titrino® y en este momento la aplicación ya puede enviarle una orden. Cuando termine de hacer esto, volverá a desactivarla y quedará conectado al conversor analógico-digital.

Antes de pasar a los detalles relativos a la instalación y funcionamiento del programa de adquisición de datos y de control, es conveniente hacer hincapié en las dos rutinas que tuvieron que implementar el desarrollo inicial del proyecto de automatización. Tal y como mencionamos anteriormente, la corrección de la medida del pH en función de la temperatura y el control de la temperatura.

Para la medición del pH, es obvio que se utiliza un pH-metro, el cual consta de un circuito potenciométrico de alta impedancia de entrada y un sistema de electrodos compuesto generalmente por un electrodo de vidrio y otro de referencia. En el pH-metro, la diferencia de potencial entre los electrodos se transforma en unidades de pH siguiendo la ecuación de Nernst, ecuación (2-2).

Una vez conocida la diferencia de potencial en los electrodos, además de la sensibilidad del sistema de electrodos empleado y la temperatura de la disolución se puede determinar el pH. La sensibilidad es un parámetro invariable, que se fija la realizar el calibrado del pH-metro, pero por el contrario, la temperatura es una variable desconocida. El pH-metro dispone de la posibilidad de presentar el valor de pH medido teniendo en cuenta, o no, la temperatura de la disolución, leída por su propio sensor. Por supuesto, este valor corregido en función de la

temperatura, es el que registra el investigador para su posterior interpretación de resultados.

La señal analógica ofrecida por el pH-metro, que luego será digitalizada, no tiene en cuenta en ningún momento, el factor temperatura, obligando a incorporar de alguna forma su corrección en el software desarrollado. Para ello, primeramente, se realizó un estudio de su variación en función de la temperatura, utilizando varias disoluciones con diferentes valores de pH, que recogían casi todo el rango de pH, desde valores de 4 hasta 9.5. El resultado, se muestra en la gráfica de la Figura 2.24, y en ella se puede observar como la tendencia de la variación del pH en función de la temperatura es lineal, pero es diferente para cada disolución, por lo que se complica, más si cabe, encontrar el método para realizar la corrección desde el software.

Ahora bien, como se puede apreciar, la pendiente de la recta es positiva para valores de pH menores que 7, y mayor, cuanto más pequeño sea el valor del pH. Al contrario, para valores mayores a 7, la pendiente es negativa y mayor cuanto mayor sea el valor del pH, por último, para un valor de 7, la pendiente es nula.

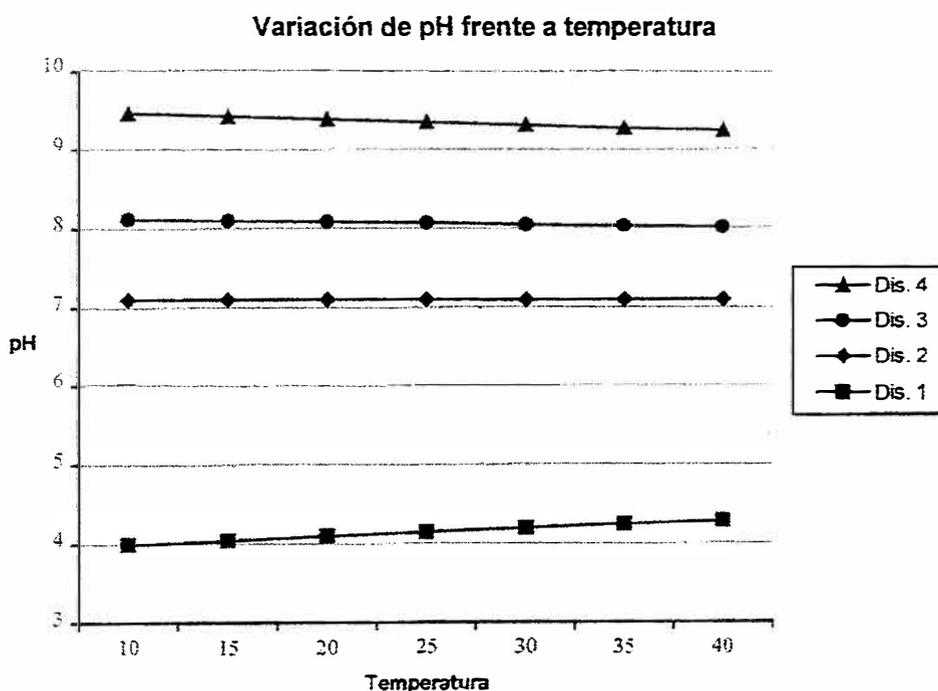


Figura 2.24. Tendencia del pH con la temperatura para diferentes disoluciones con valores de pH distintos.

Todo esto se puede recoger en la siguiente ecuación, donde el término K_1 y K_2 no son constantes, sino que su valor es diferente según qué pH se esté midiendo.

$$pH = K_1 + K_2 \cdot T \quad (2-4)$$

Como primer paso, se buscó la ley de variación de la pendiente, o sea, del factor K_2 . Esta ley, que se encontró empíricamente y tras realizar múltiples medidas, cumple también la ecuación de una recta y su solución es, con un coeficiente de correlación de 0.9997:

$$K_2 = 0.0221 - 0.00316 \cdot pH \text{ (leído)} \quad (2-5)$$

En esta ecuación, el valor del pH leído es el entregado por el pH-metro al conversor analógico-digital, o sea, no ha sufrido todavía la corrección en función de la temperatura. Aprovechando esto último y gracias a la circunstancia de que los dos valores de pH, tanto el corregido como el que no lo está, son iguales cuando la temperatura es de 20 °C, ya es posible, entonces, determinar el valor de K_1 , mediante:

$$K_1 = pH \text{ (leído)} - K_2 \cdot 20 \quad (2-6)$$

Determinados los parámetros de la ecuación (2-4) ya no queda más que aplicarla para determinar el valor del pH en función de la temperatura, esto es, calcular el valor del pH corregido por la temperatura del experimento.

En lo que se refiere al control de la temperatura, al principio se pensó en la utilización de un solo dispositivo termosensor, situado dentro del reactor, esto es, en la disolución objeto de estudio, y en función de la temperatura leída, realizar la conexión y la desconexión del elemento calefactor del termostato-criostato.

Esta primera aproximación a la realidad, fue un absoluto fracaso, ya que la variación de la temperatura del reactor sufre una elevada inercia. Por ejemplo, si el programa decidía

aumentar la temperatura, conectaba el elemento calefactor y transcurría un tiempo determinado hasta que el sensor apreciaba algún incremento en la temperatura suficiente como para que el programa decidiera desconectarlo, tiempo éste, superior al necesario, viéndose que la temperatura en el interior del reactor no sólo alcanzaba la deseada, sino que la sobrepasaba con creces. Igual ocurría a la inversa, cuando decidía desconectar el calefactor porque la temperatura era elevada, la disolución alcanzaba valores muy por debajo del deseado. Este problema condujo a un replanteamiento del diseño del hardware y el software con la inclusión de un segundo elemento termosensor, situado en el interior del baño de agua del termostato de circulación.

La modificación del software incluyó la introducción de un método para la conexión y desconexión del elemento calefactor denominado de "On/Off". Este método, se basa en aplicar un ciclo de trabajo variable a este elemento, de tal manera que continuamente esté conectándose y desconectándose. Los tiempos de "On" y "Off" de este ciclo de trabajo es calculado por el programa según los valores de temperatura leídos en el reactor y en el agua del termostato de circulación. La ventaja de incluir este método es que se suavizan las variaciones bruscas de temperatura y se evitan las constantes subidas y bajadas debido a la inercia del sistema.

En la Figura 2.25, se muestra el gráfico ejemplo de la implementación de este método con el que aplicando un ciclo de trabajo variable se puede obtener un aumento de temperatura y mantenerla estable dentro de límites de precisión requeridos y aceptables.

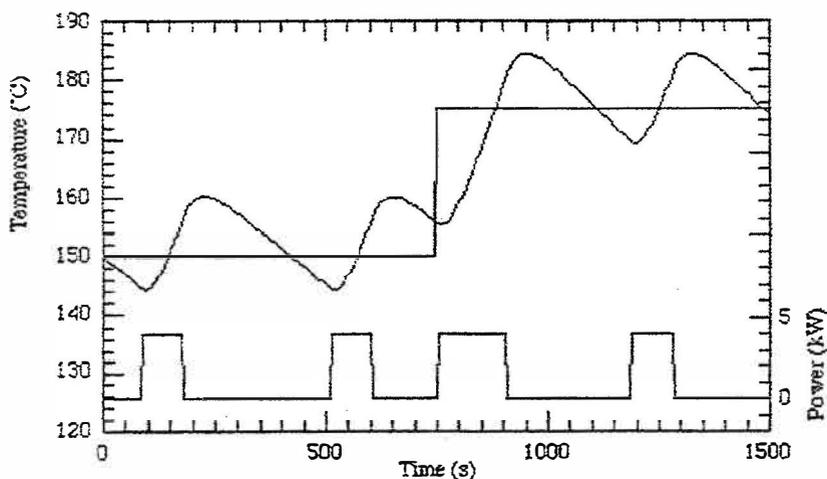


Figura 2.25. Ciclo de trabajo o potencia variable y respuesta de la temperatura.

Ahora bien, queda por destacar la dificultad relativa a cómo el ordenador determina los tiempos de encendido y apagado de cada ciclo de trabajo y así obtener la temperatura seleccionada por el investigador. Para tal fin, se diseñó un algoritmo para la temperatura. Una vez iniciado el programa, se pondrá en marcha este algoritmo, que tratará alcanzar la temperatura deseada dentro del reactor y mantenerla en ese valor durante todo el desarrollo de la experiencia con una precisión de una décima de grado.

El ordenador está continuamente y de forma automática tomando datos del pH y de una de las temperaturas. Con el registro de valores de pH no hay ningún problema, el programa manda la orden para su lectura a intervalos de un segundo. Sin embargo, para la toma de la temperatura, el ordenador también manda la orden para su lectura cada segundo, pero, al disponer de dos sensores térmicos, se ha ideado un sistema que realiza una conmutación cíclica entre ellos cada 40 segundos. De esta manera, el ordenador recibirá 40 datos de temperatura del primer sensor, luego otros 40 del segundo para seguidamente volver al primero y reiniciar el ciclo de forma sucesiva.

Como ya se ha visto, uno de los sensores está sumergido en la disolución de trabajo que se encuentra en el interior del reactor, y el otro en el baño de agua utilizada por el termostato de circulación. Al primero lo denominaremos S_1 , y la temperatura que registra T_1 ; al segundo, S_2 , y la temperatura que registra T_2 . El programa, en primera instancia, realizará un registro de las dos temperaturas durante 40 segundos para cada una de ellas. Suponiendo, por ejemplo, que se ha leído 20 grados en el reactor, 18 en el termostato de circulación y el usuario ha decidido trabajar a 25 °C, el algoritmo determinará, después de esta primera toma de datos de 80 segundos de duración, que se debe exigir una temperatura de $25+(25-20)$ en el agua del termostato, o sea de 30 grados. A esta última se le llamará temperatura exigida, T_E .

En función del valor de T_2 , 18 °C, anteriormente leído por el sensor S_2 , y el valor de T_E , 30 °C, para la temperatura exigida en el agua del termostato, el algoritmo obtiene el tiempo para el ciclo de trabajo completo, o sea, calcula el tiempo de "On" y el tiempo de "Off" que debe aplicar al elemento calefactor. Este tiempo tiene una duración aproximada de entre 2 y 7 segundos, y sólo es aplicado si la T_2 es menor que la T_E . En caso contrario, simplemente se desconecta el calefactor.

Una vez aplicado un ciclo de trabajo al elemento calefactor, se procede automáticamente

al cálculo del siguiente. La variable T_2 es actualizada al comenzar el cálculo de un nuevo ciclo y la variable T_E es actualizada cada 80 segundos. Por supuesto, para una nueva toma de datos T_1 y T_2 , de 80 segundos de duración, sus valores serán diferentes aumentando o disminuyendo las dos, según sea el caso, con la consiguiente traducción en el cálculo del ciclo de trabajo. Una vez alcanzada la temperatura deseada dentro del reactor, los tiempos de “On” y “Off” son tales que únicamente se dedican a mantener estable la temperatura deseada, dentro de la precisión antes mencionada.

En el programa se ha dispuesto varios apartados para visualizar el tiempo de encendido y apagado, así como el poder variar unas constantes que influyen en su cálculo. Se ha dejado accesible estas constantes, 4 en total, por si en un futuro cambian las condiciones del experimento, tales como el reactor utilizado, la cantidad de agua utilizada en el termostato de circulación, etc... También se ha dispuesto de un último campo de entrada en el programa llamado valor de corrección que realiza un último ajuste en el valor de la T_E . Es mucho más cómodo para el usuario realizar modificaciones sobre este valor que no sobre los cuatro que intervienen en el cálculo del ciclo de trabajo.

En la Figura 2.26, se muestra un esquema o diagrama de flujo del algoritmo utilizado. En él se puede observar que hay dos tareas paralelas. La primera consiste en la toma de lecturas de temperatura de los dos termosensores con un ciclo, para completar las lecturas de ambos, de 80 segundos de duración. La segunda consiste en el cálculo de los tiempos de conexión y desconexión del termostato de circulación. Este cálculo se repite automáticamente al terminar un ciclo completo de “ON” y “OFF” y utiliza, para su determinación, las variables temperaturas de la primera tarea.

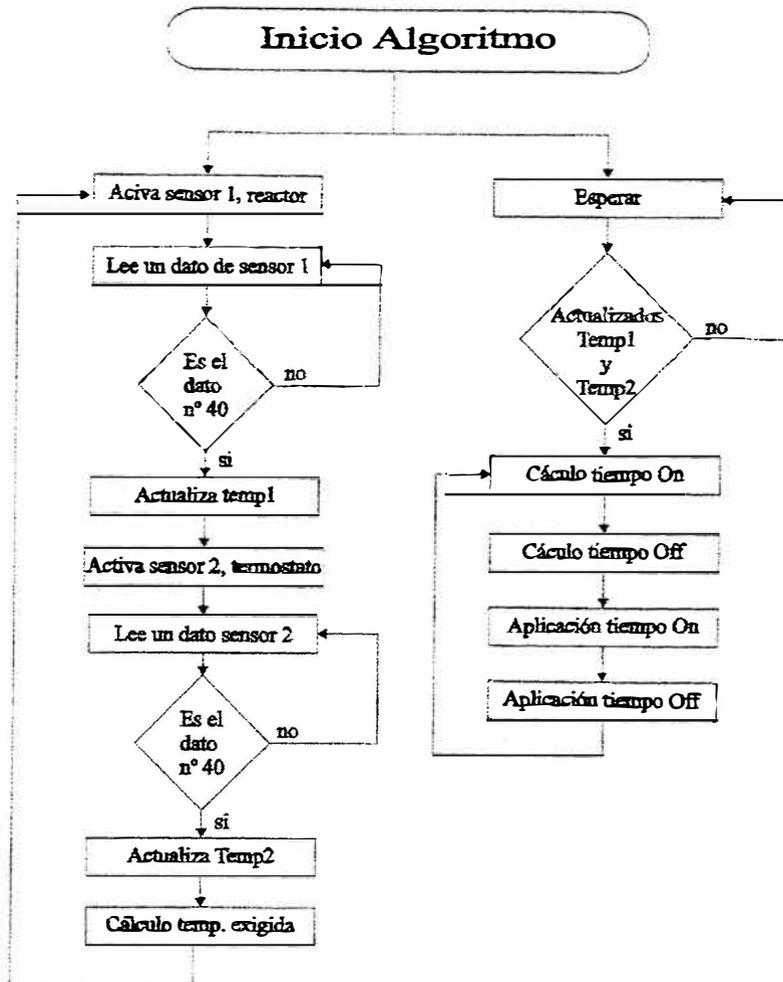


Figura 2.26. Diagrama de flujo del algoritmo de control de la temperatura. Ciclos de trabajo “On” y “Off”.

En cuanto a la instalación del programa de adquisición de datos y de control, destacaremos primero los requisitos mínimos para su utilización, después los detalles de la implantación de esta aplicación en sistemas con entorno Windows 3.1x y en sistemas con entornos Windows 95. Finalmente, destacaremos todos los organigramas que el programa tiene que constituyen la interfaz con el usuario del mismo.

Para instalar este programa se necesita como mínimo un ordenador 386 con 4 MB de memoria RAM y 1 MB de espacio libre en disco duro, aunque es recomendable utilizar un equipo superior, como el 486 o el Pentium, con 8 MB de memoria RAM y 5 MB de espacio libre en el disco duro. Queda a libre elección del usuario la utilización del entorno Windows que

deseo. En ambos casos el programa ha funcionado perfectamente.

En entorno **Windows 3.1x**, se ejecuta Windows, desde el administrador de programas o el administrador de archivos se ejecuta el programa Instalar del disquete. Este programa solicitará un subdirectorio donde realizar la instalación, por defecto será **CMAR**. Al finalizar la instalación, tendrá un grupo de programas llamado *Química Oceanográfica* y dentro de él, el icono de la aplicación denominada *Adquisición de pH*. No hace falta reiniciar Windows para ejecutar la aplicación.

En el entorno de **Windows 95**, desde el explorador de Windows o con la opción Inicio-Ejecutar, lanzar la aplicación Instalar del disquete. El programa le pedirá un subdirectorio, por defecto será **CMAR**. Al finalizar la instalación tendrá una carpeta denominada *Química Oceanográfica* y dentro de ella, el icono de la aplicación *Adquisición de pH*. No hace falta reiniciar Windows para ejecutar la aplicación.

En ambos casos, la pantalla de inicio al ejecutar la aplicación es la que se muestra en la Figura 2.27.

Una vez terminada la instalación de la aplicación no queda más que ejecutarla y modificar los parámetros de configuración, de acuerdo con los requisitos exigidos por el investigador, para que esté todo dispuesto con el fin de realizar el primer experimento. Tras la primera ejecución saldrá la pantalla de presentación consistente en un gráfico con la fotografía del edificio de Ciencias del Mar y éste se verá con todo detalle si el sistema gráfico del ordenador está configurado para 256 colores como mínimo. La fotografía esta en formato “jpg”, el archivo se denomina “fondo.jpg”; en caso de que la aplicación no lo encuentre o no pueda abrirlo, se mostrará el mensaje de error correspondiente.

Una vez que aparezca el gráfico en la pantalla, la aplicación intentará leer el fichero de configuración y pasar a la pantalla principal con sólo pulsar una tecla o hacer clic con el ratón. Al ser la primera ejecución del programa, no existirá este fichero y saldrá un mensaje de error comunicando que no lo encuentra, seguidamente creará uno nuevo con los parámetros de configuración prefijados por defecto, mostrándose también, un cuadro de diálogo para indicar esta circunstancia. Este fichero de configuración se creará automáticamente en el mismo subdirectorio donde se encuentre la aplicación y tendrá por nombre “config.ph”. El investigador tendrá que revisar las configuraciones y comprobar que son las correctas para el experimento que desea realizar. Estos mensajes de error ya no deberían salir en sucesivas ejecuciones del

programa, a no ser que se borre o modifique intencionadamente el fichero de configuraciones.

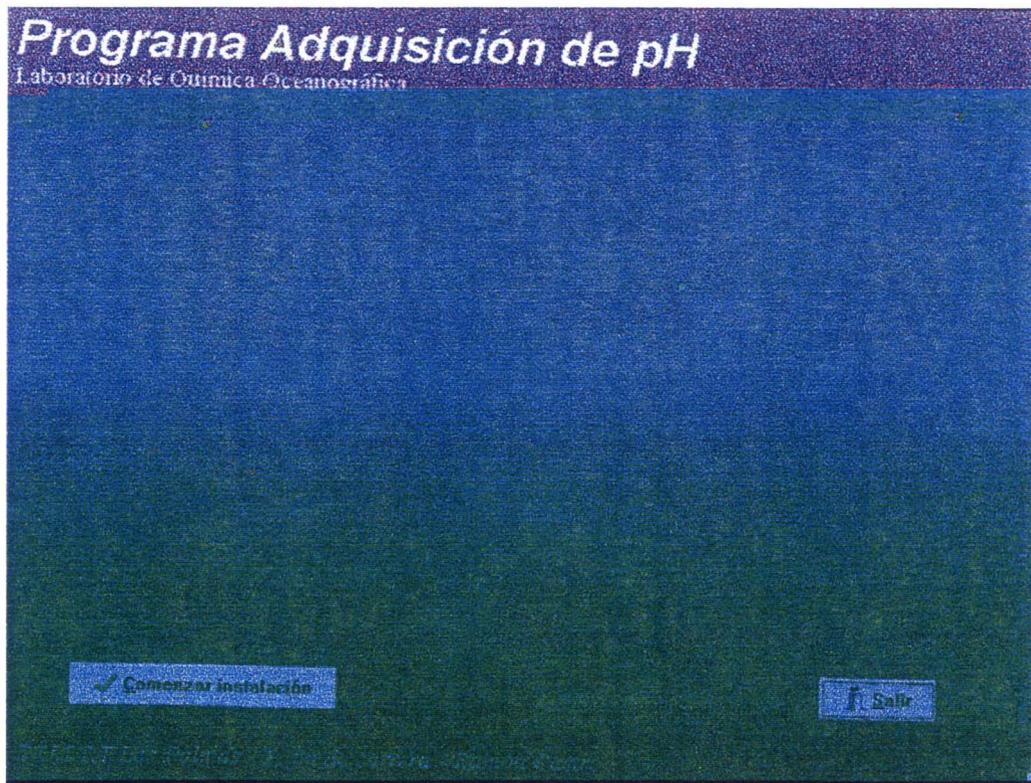


Figura 2.27. Pantalla de Inicio del programa *Adquisición de pH*.

En la Figura 2.28, se representa el organigrama general del programa y las principales pantallas de las que consta cada apartado. No aparecen pantallas de petición de datos, confirmación o mensajes de error para no complicar su comprensión. Estas pantallas las irá descubriendo el usuario a medida que utilice la aplicación.

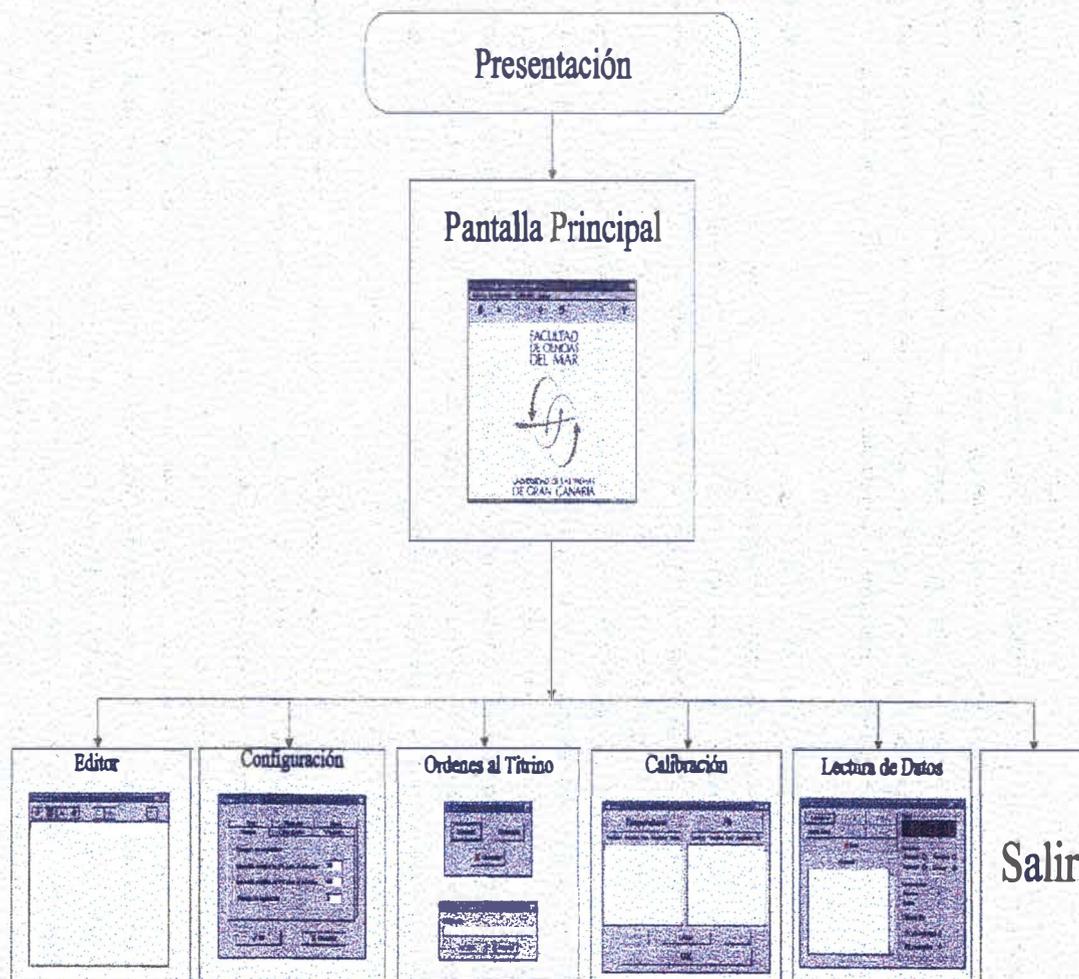


Figura 2.28. Organigrama general de la aplicación *Adquisición de pH*.

Viendo cada uno de los apartados del programa podemos ver sus posibilidades, así, por ejemplo, en el **Editor**, podemos, como se representa en la Figura 2.29, **Abrir** archivos, **Grabar**, **Imprimir**, cambiar las **Fuentes** (tipos de letra, tamaño, efectos, etc...), **Ver gráfica** y mediante el comando Copiar, Cortar y Pegar depositar datos, imágenes gráficas, etc., al portapapeles de Windows.

En el apartado **Configuración** se pueden ajustar todos los parámetros experimentales, como son los **Tiempos**, **Valores de decisión**, **Temperatura**, **Titrino**, **Puerto Serie** y la **Escala de pH**. Todo esto lo podemos apreciar en la Figura 2.30.

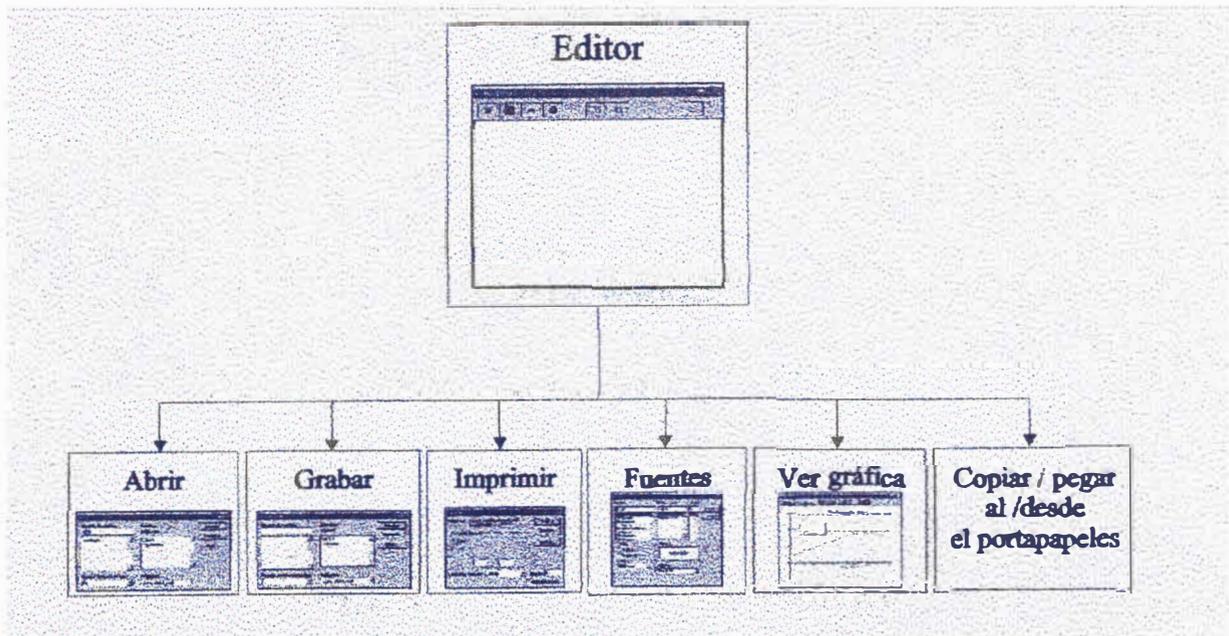


Figura 2.29. Distintas posibilidades que tiene el Editor de la Aplicación.

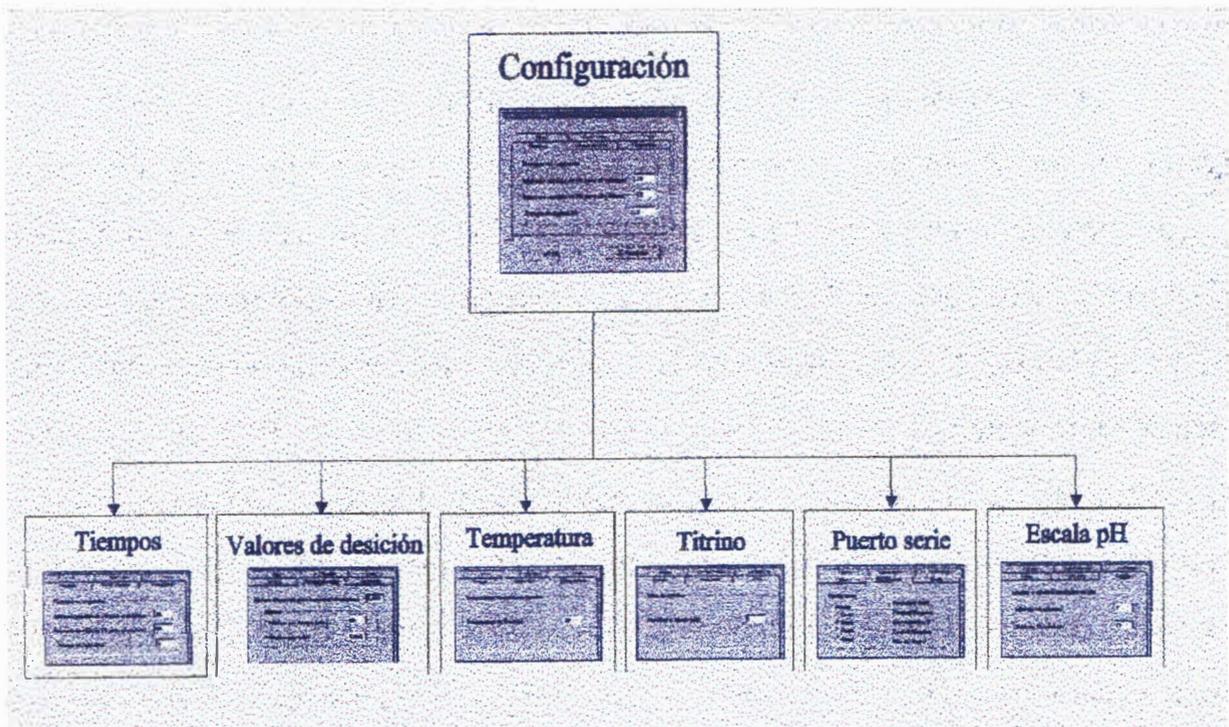


Figura 2.30. Desde el modo de Configuración se pueden controlar los parámetros o condiciones experimentales

Debemos tener presente que la bureta del Titrino debe estar llena con la disolución de carbonato sódico antes de comenzar el experimento, la orden para que lo llene se le puede enviar desde aquí o hacerlo manualmente desde el teclado del propio equipo. También se ha dejado la posibilidad de enviarle cualquier otra orden simplemente escribiéndola en el cuadro de diálogo que aparece para tal fin. En la Figura 2.31, se muestra el apartado de las órdenes al Titrino.

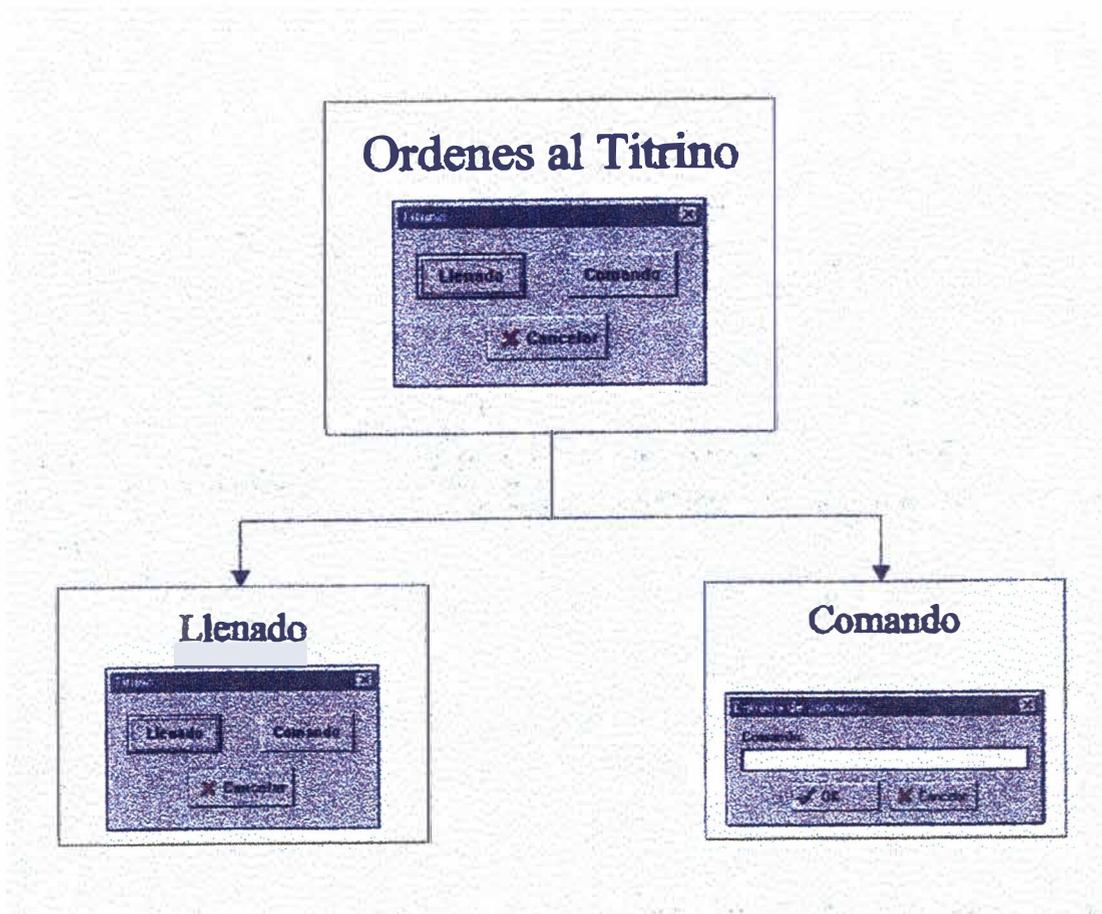


Figura 2.31. Diferentes órdenes que se pueden dar al dosificador automático de volúmenes.

La pantalla donde la aplicación pasa la mayor parte del experimento es la de lectura de datos, representada en la Figura 2.32, junto con el resto de pantallas a las que se puede acceder desde aquí. Al entrar en ella se pondrán en marcha las rutinas de lecturas de pH, de temperaturas y el algoritmo para obtener la temperatura deseada en el interior del reactor. Se ha dispuesto de la posibilidad de modificar algunos parámetros del algoritmo desde la pantalla que sale al pulsar el botón **Ajuste de Temperatura**. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura, se inicia todo

el proceso de búsqueda del máximo de pH y, una vez hallado, encontrar el mínimo de pH, con sólo pulsar el botón **Comenzar**. En el primer caso, se trata de añadir desde el Titrino el volumen de carbonato sódico adecuado para alcanzar el punto de sobresaturación y, posteriormente, seguir la reacción de precipitación, por la disminución que experimenta el valor del pH hasta hacerse constante. Todo lo que acontezca queda registrado, junto con la hora a la que sucedió, en la pantalla de **histórico** y ésta es posible registrarla en un fichero, además de los registros de pH y alcalinidad.

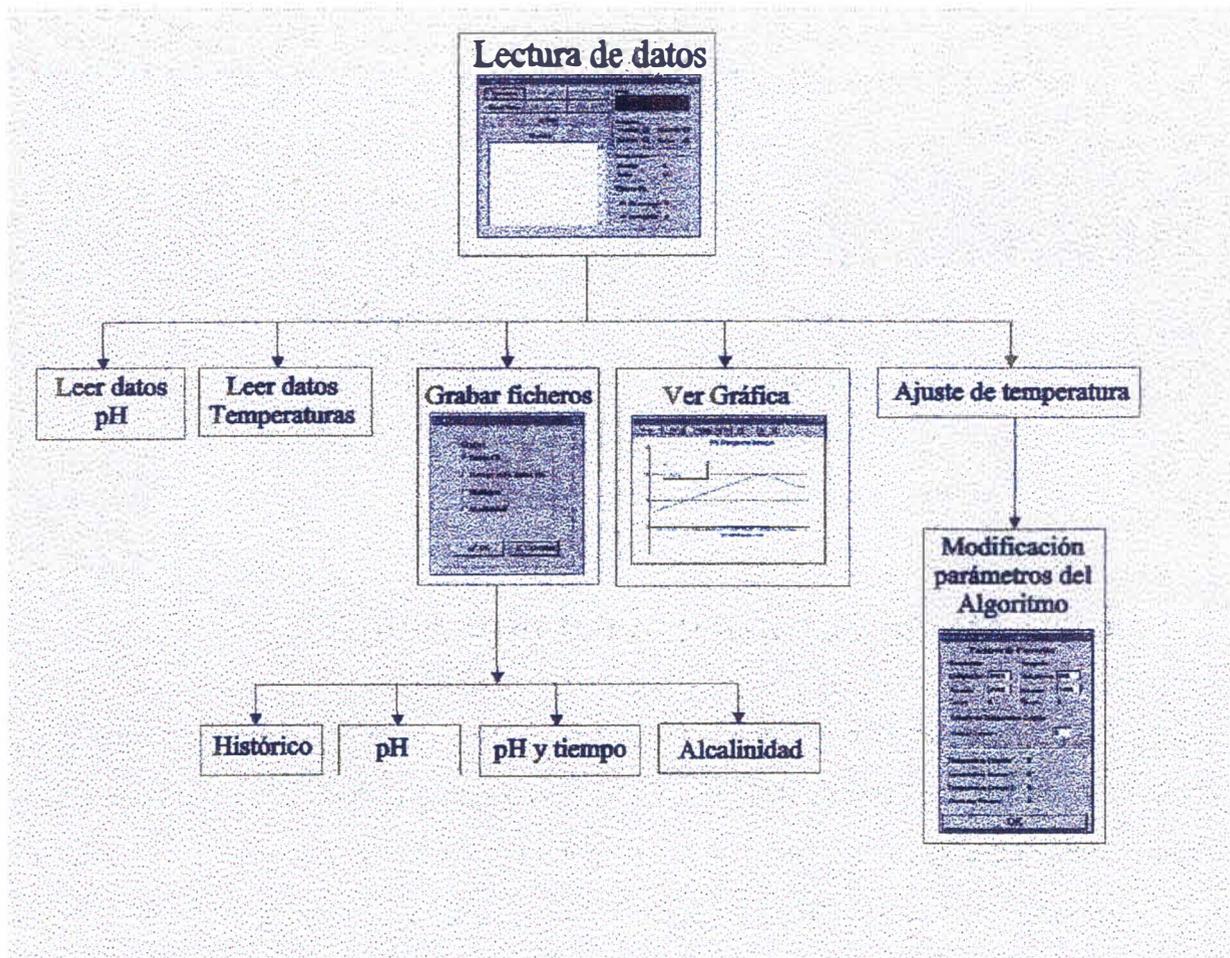


Figura 2.32. Pantalla de **Lectura de Datos** y sus derivaciones, desde ella se pueden leer datos de pH, de T, grabar ficheros, ver gráficas, calcular alcalinidad, modificar el ajuste de temperatura, etc...

Otra pantalla importante en la aplicación es la de la **Calibración** es la que se utiliza para realizar ajustes sobre los operacionales de los circuitos de entrada. En ella es posible, observar los datos entregados por el conversor analógico-digital en forma hexadecimal y decimal y su correspondiente traducción a valores de pH o de T. los valores extremos para el cálculo de la T

se han dejado fijos entre 10 y 40 °C, suficientes para todos los experimentos que se pueden realizar. Por el contrario, los valores extremos de pH se han dejado libres para que puedan ser modificados en el apartado de configuración. Por defecto se encuentra entre 7 y 11, que son los límites en los que se van a mover nuestros experimentos. En la Figura 2.33, se aprecia la pantalla de calibración.

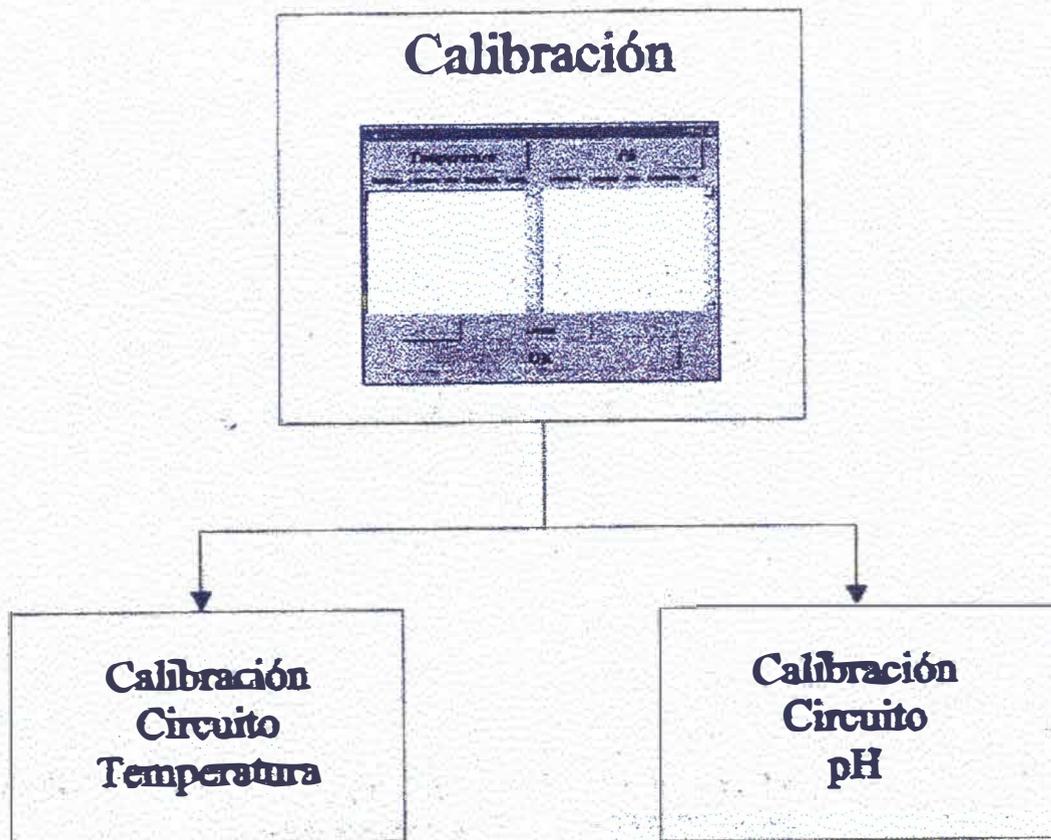


Figura 2.33. Pantalla de **Calibración** útil para ajustar los amplificadores operacionales de los circuitos de entrada, tanto del pH como de los termosensores.

El programa tras la presentación, nos muestra la **Pantalla principal**, desde la cual se puede acceder a todas las prestaciones de la aplicación, gracias a una interfaz de usuario, muy sencilla y similar a cualquier otra aplicación convencional en entorno Windows. El acceso a cualquier apartado de la aplicación, se realiza a través de menús desplegables, fácilmente accesibles con el ratón o bien con el concurso de la combinación de las teclas “Alt + la letra

subrayada de la barra de herramientas". En la Figura 2.34, se muestra dicha **Pantalla Principal**.

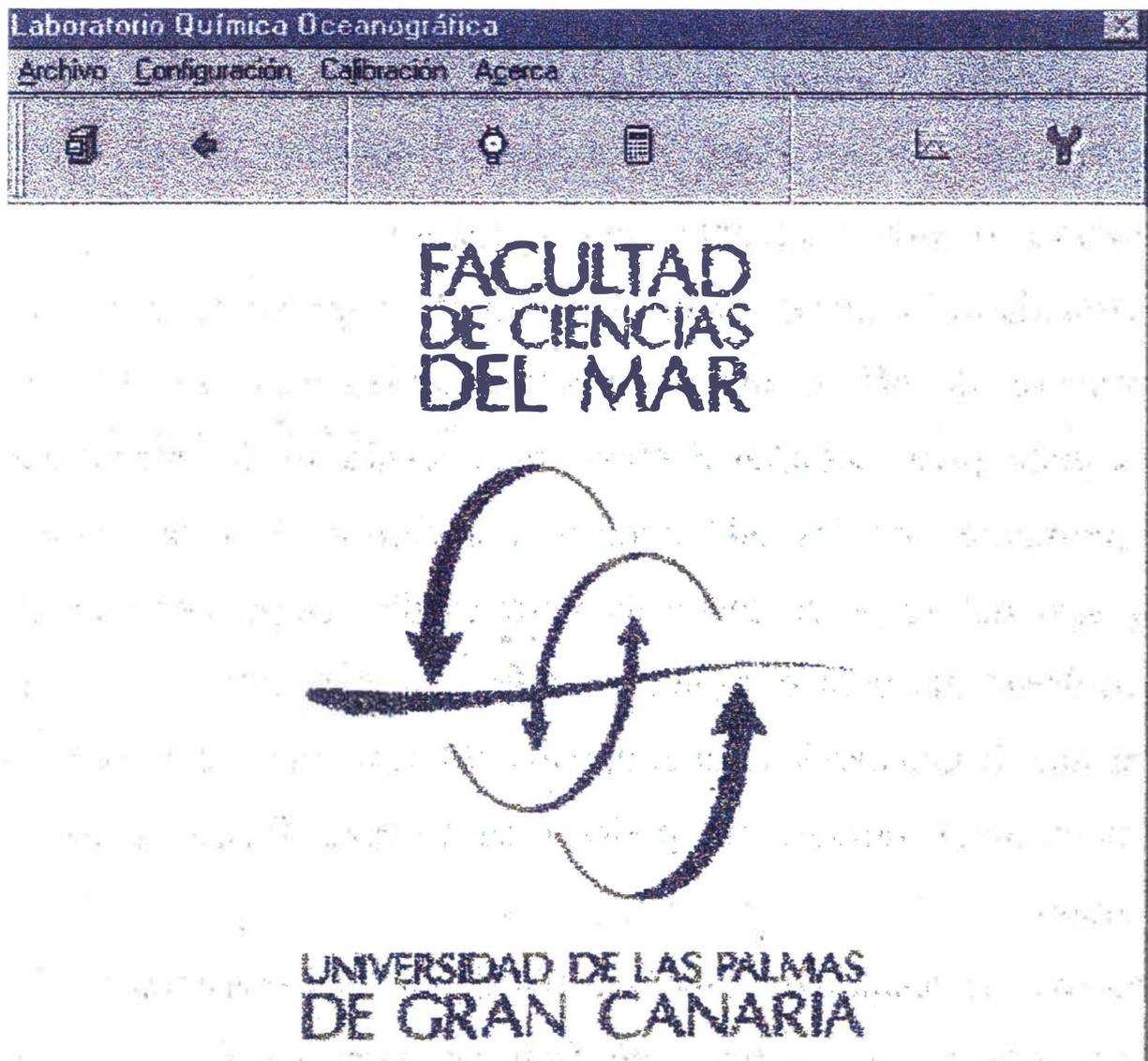


Figura 2.34. Pantalla Principal de la Aplicación.

Tal y como mencionamos anteriormente, se ha incluido un **Editor** que permite al investigador hacer anotaciones relativas a las observaciones realizadas durante las experiencias. En la Figura 2.35, se muestra la pantalla correspondiente.

En la Figura 2.36, mostramos la pantalla de **Configuración General**, que consta de un cuadro de diálogo general provisto de diferentes carpetas, que hacen mención a los diferentes parámetros que se pueden modificar, que cada una contiene a su vez un cuadro de diálogo

específico para dicho parámetro.

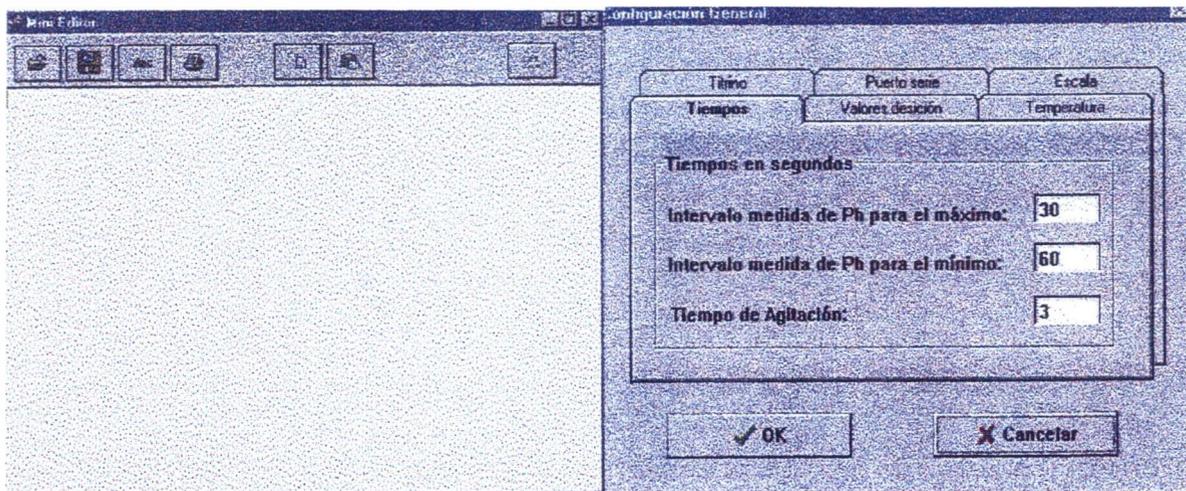


Figura 2.35. Pantalla Editor.

Figura 2.36. Pantalla de Configuración General.

De acuerdo con la Figura 2.36, se deben introducir tres datos, el primero corresponde al intervalo de tiempo entre muestras cuando se encuentra en la fase de hallar el máximo de pH; el segundo, el intervalo de tiempo entre muestras cuando se encuentra en la fase de encontrar el mínimo. Por último, en esta pantalla se debe especificar también el tiempo de duración de la agitación tras realizar la adición. Como ya se ha visto, la variación del pH a lo largo del experimento sigue una evolución ascendente hasta alcanzar un valor máximo, punto en el que la disolución está sobresaturada. En este momento, y sin hacer ninguna adición más, el pH empezará a disminuir hasta estabilizarse en un valor.

En la siguiente pantalla, deberán introducirse los **Valores de decisión**, Figura 2.37, esto nos indica los valores para los cuales podemos considerar la búsqueda del mínimo por tiempo, o por valor de pH como satisfactoria.

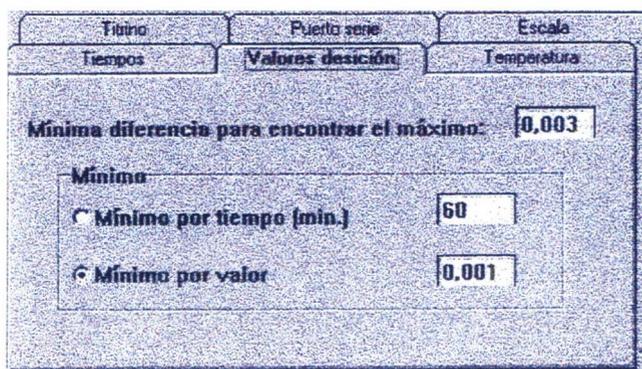


Figura 2.37. Pantalla de Valores de Decisión.

Las siguientes pantallas incluidas en la de **Configuración General**, no requieren demasiada explicación, en ellas (Figura 2.38 y 2.39) se deben fijar la temperatura del reactor y la cantidad a dosificar de reactivo, carbonato sódico, mediante el Titrino, en cada paso hacia la búsqueda de la sobresaturación, máximo valor de pH.

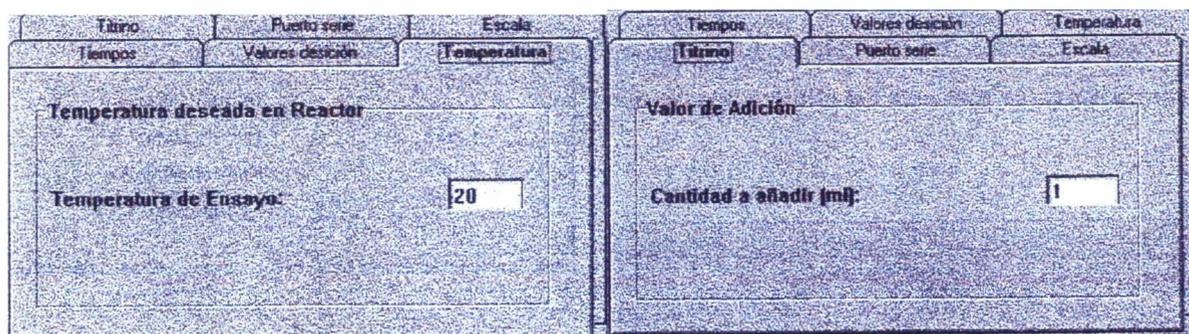


Figura 2.38. Pantalla de elección de la temperatura deseada en el reactor.

Figura 2.39. Volumen de reactivo a añadir desde el dispensador automático Titrino

La “pestaña” **Puerto serie** se muestra en la Figura 2.40, en ella se ve que se ha dispuesto la posibilidad de poder elegir entre cuatro puertos series con una configuración estándar de 8 bits de datos, 1 de parada, sin paridad y una velocidad de 9600 bits por segundo. Se ha programado el microcontrolador para que funcione con esta configuración, así como el Titrino, que permite en su configuración utilizar diferentes formatos. Por supuesto, el programa avisará con un mensaje de error si se intenta utilizar un puerto ocupado o uno inexistente. Por defecto se utiliza el puerto COM 2.

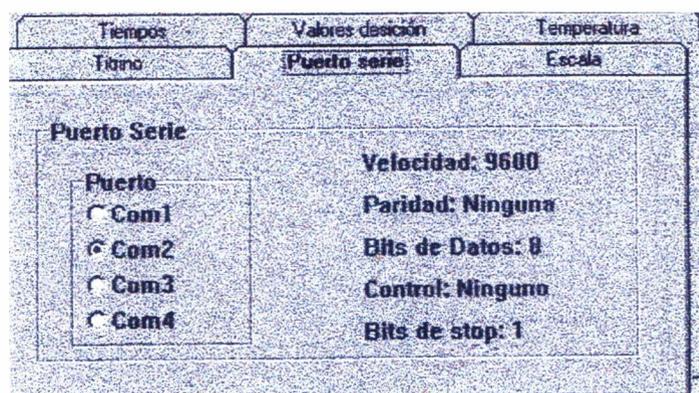


Figura 2.40. Pantalla Puerto serie donde figuran todas las posibilidades que se dan en el programa a nivel de comunicaciones.

Por último, se ha dejado la posibilidad de poder realizar un ajuste sobre los valores utilizados por el programa como principio y final de escala, estos valores los tendrá en cuenta la aplicación cuando hace lecturas de datos de pH. Para las necesidades iniciales se han fijado como valores extremos 7 y 11, que corresponden a una variación de 0 a 5 voltios entregados por el circuito integrado conversor analógico-digital. La modificación de estos valores conlleva el realizar un ajuste de ganancia y offset del circuito amplificador de entrada de pH. La escala de temperatura se ha dejado fija entre los valores extremos de 10 y 40 °C, este rango es lo suficientemente amplio para todas las aplicaciones de este sistema. En la Figura 2.41, se muestra la pantalla **Escala** dentro del menú **Configuración General**.

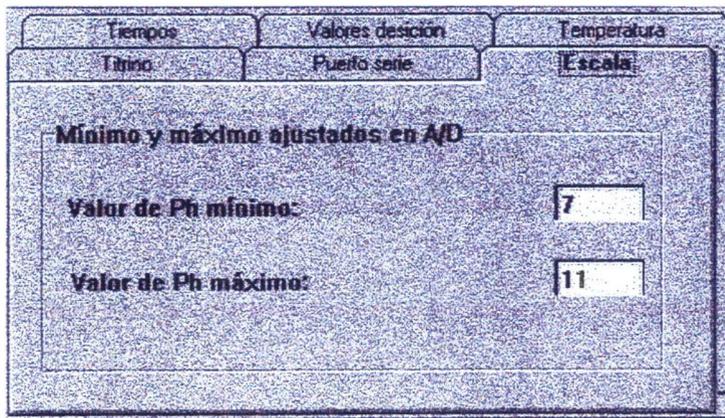


Figura 2.41. Pantalla que establece los valores máximos y mínimos para el pH.

Además cabe destacarse, que existe una entrada de comandos para el equipo Titrino 719 S, lo que le permite al usuario disponer de un pequeño cuadro de diálogo útil para proceder al llenado de la bureta del Titrino, o introducirle alguna orden directa a través del puerto serie en el lenguaje propio del dispositivo dispensador Titrino 719 S. En las Figuras 2.42 y 2.43, se muestran las dos opciones mencionadas.

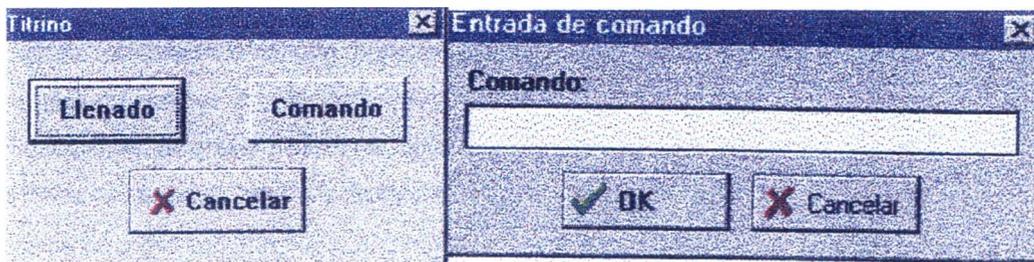


Figura 2.42 y 2.43. Cuadro de diálogo para el llenado de la bureta o para introducir cualquier comando para el Titrino 719 S.

Como anteriormente se mencionó, la parte principal del programa, donde se desarrolla prácticamente todo el experimento, corresponde con la pantalla **Lectura de Datos**, Figura 2.44. Aquí se ejecutan las rutinas de lectura de pH y de temperatura, así como el algoritmo para lograr la temperatura deseada en el reactor. El valor de pH que aparece en el apartado “pH sin corregir” es el valor leído directamente del pH-metro y no tiene en cuenta la temperatura de la disolución de trabajo. Este valor sufre una modificación por software con el fin de corregirlo según la temperatura a la que se encuentre la disolución. Este nuevo valor se presenta en el apartado de “pH corregido” y es el que realmente tiene interés para el investigador y la forma en la que se obtuvo, ya quedó aclarada anteriormente.

Todos los valores leídos se actualizan automáticamente cada segundo, pero con una salvedad para las escalas de temperatura. En este caso, al disponer de dos termosensores, el programa hace 40 lecturas, una por segundo, 40 segundos por sensor, 80 segundos en total, 1 minuto 20 segundos. Repitiendo el ciclo cada vez.

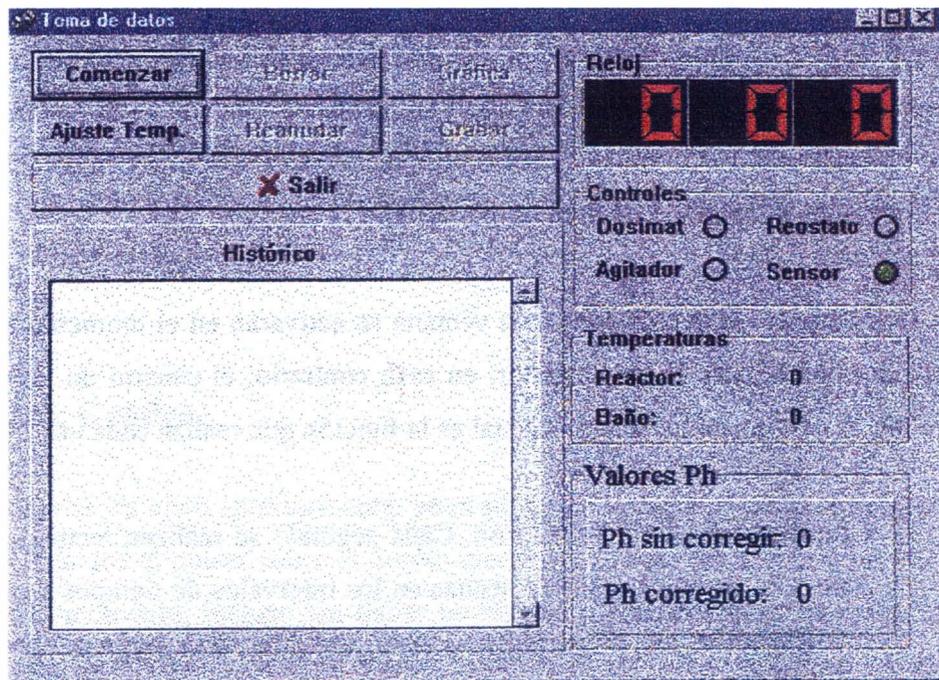


Figura 2.44. Pantalla de toma de datos con todas sus posibilidades.

Todas las acciones que realiza el programa: activar el termostato de circulación, el agitador magnético, enviar una orden al Titrino o cambiar de sensor de temperatura son

mostradas en el frontal del dispositivo diseñado, así como en esta pantalla, luciendo unos pequeños círculos a modo de "leds" con los mismos colores. Estos "leds" se encuentran en el apartado controles que ya ha sido estudiado. Se ha añadido, además, la posibilidad de que el investigador pueda activar o desactivar el agitador en cualquier momento haciendo clic con el ratón sobre el "led" o bien sobre la palabra "Agitador".

En el apartado histórico se irán mostrando las acciones que la aplicación realiza, juntamente con la hora a la que sucedió. Estas acciones son entre otras: una toma de datos, una adición, encontrar el máximo o el mínimo, etc... Se ha dispuesto la posibilidad de grabar el contenido de este apartado en un fichero por si es necesario para su posterior evaluación. Haciendo clic sobre la ventana del histórico, la aplicación mostrará otra en la que sólo se reflejan los datos de pH registrados hasta el momento. Volviendo a hacer clic sobre ella, se regresa a la anterior y así sucesivamente. En la parte superior derecha de 2.44, se encuentran tres rectángulos a modo de reloj digital. Este reloj se pondrá en marcha al pulsar el botón "comenzar" e indicará el tiempo que se invierte hasta encontrar el máximo, y una vez encontrado, se pone a cero, indicando ahora el tiempo que se tarda en encontrar el mínimo de pH.

A modo de resumen, a continuación se indican los botones y que función realizan los mismos:

1. **Comenzar.** Inicia la adición para el estudio cinético. Cada segundo se realizan lecturas de datos, pero se almacenan las hechas en los intervalos de tiempo prefijados en la configuración. Una vez iniciado el estudio el botón se transforma en **Parar** y si éste se pulsa, entonces el estudio se detiene momentáneamente y si vuelve a pulsarse reanuda la adición.
2. **Borrar.** Elimina todos los datos del último experimento y prepara la aplicación para uno nuevo.
3. **Gráfica.** Muestra la representación gráfica del pH. A esta función se puede acceder en cualquier momento del experimento, mostrándose los datos en la gráfica al mismo tiempo que son tomados.
4. **Ajuste de temperatura.** Con este botón se accede a los parámetros para fijar el control del algoritmo utilizado con la finalidad de conseguir la temperatura deseada en el reactor y mantenerla estable con cierta precisión.
5. **Reanudar.** Según se esté utilizando un tipo de agua u otro en la disolución, se ha

observado que es posible que tenga varios puntos de saturación, esto debe valorarlo el investigador y dependiendo de la evolución que muestre el pH, debe decidir si el máximo encontrado por la aplicación es verdaderamente el mayor de todos, en caso contrario, al pulsar este botón se obliga al programa a realizar la búsqueda de un nuevo punto de saturación o máximo.

6. **Grabar.** Una vez terminada la valoración es posible grabar en ficheros todos los datos obtenidos. Se ha dispuesto la posibilidad de grabar hasta cuatro tipos diferentes.
7. **Salir.** Abandona esta parte del programa tras realizar un borrado de todos los datos de la última experiencia. Se pide confirmación para realizar esta acción.

Como ya hemos mencionado anteriormente, es posible ver la representación gráfica de los datos de pH leídos al pulsar sobre el botón adecuado. A esta función se puede acceder en cualquier momento, incluso sin haber terminado el experimento, en este caso los datos se irán mostrando a medida que se vayan leyendo. Una característica de gran ayuda es que al pulsar el ratón sobre cualquier punto de ella, la aplicación mostrará una pequeña ventana con el valor del pH en ese punto de la gráfica. Otra peculiaridad es que se puede mostrar la gráfica en formato de línea, de barras o de puntos, puede imprimirse, copiarse, trasladarse al portapapeles y ser pegada en cualquier otra aplicación convencional. Los botones de la derecha de la gráfica permiten cambiar el color de la misma, así como las fuentes del texto. En la Figura 2.45, se esquematiza una gráfica de ejemplo. En la Figura 2.46, se presenta la pantalla donde se puede cambiar fácilmente el formato de la gráfica.

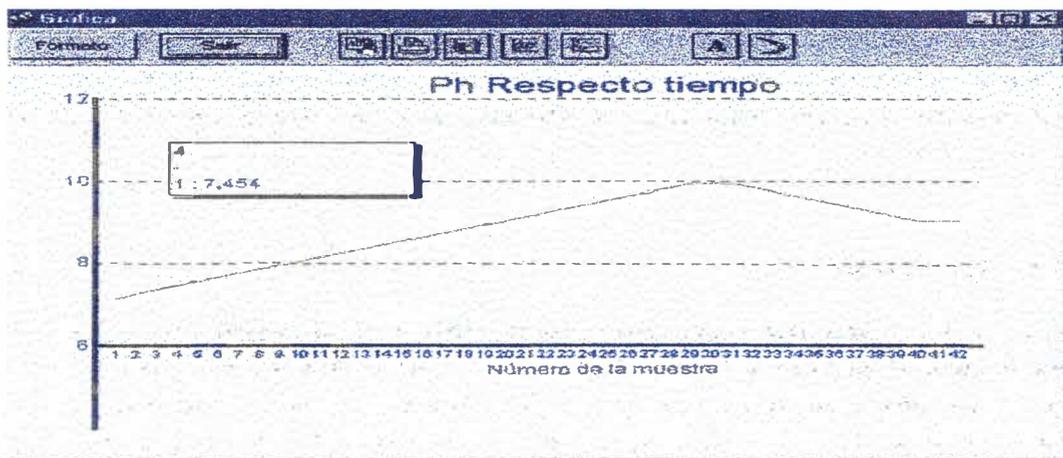


Figura 2.45. Pantalla que muestra una gráfica ejemplo pH frente a tiempo.

En el eje X irá apareciendo el número de la muestra en la que se encuentra la aplicación en todo momento. En caso de haber finalizado, aparecerá en él, el total de muestras leídas. Para el eje Y, el programa toma por defecto los extremos 6 y 12. Estos valores pueden cambiarse en el cuadro de diálogo representado en la Figura 2.46.

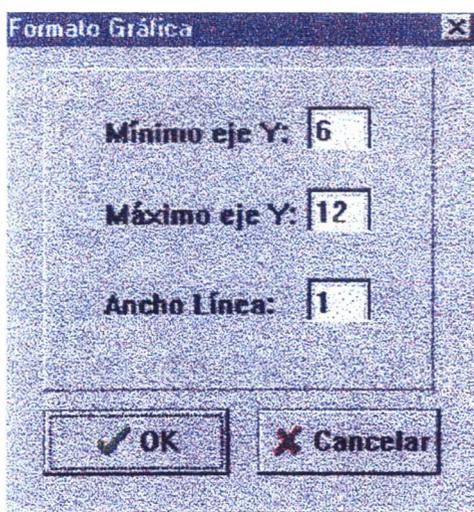


Figura 2.46. Formato de la gráfica, valores extremos para el eje Y.

Uno de los requisitos prioritarios en el proyecto de automatización de los estudios cinéticos de precipitación de carbonato cálcico, fue el poder controlar la temperatura con un grado de precisión de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. quizás la resolución de este problema ha sido la parte más complicada de este proyecto ya que, en una primera versión, como ya se indicó anteriormente, se tuvieron graves problemas con la inercia del termostato de circulación cuando se empleaba un único sensor térmico. Como ya se ha comentado, el método utilizado para el control de la temperatura es el de "On/Off", o sea, el calefactor se pondrá en marcha un determinado tiempo para luego apagarlo durante otro período. Estos tiempos son calculados por el programa en función de las temperaturas leídas en ambos sensores. La función diseñada para calcular estos dos tiempos, el de apagado y el de encendido, es la misma y viene dada por:

$$t = \beta_T \cdot \mu + \eta \quad (2-7)$$

donde β_T se calcula a partir de la temperatura leída en el reactor y la deseada. El factor multiplicador, μ , y el término sumando, η , se calculan empíricamente, pero están accesibles al usuario por si se modifican las condiciones operativas. También y para mayor facilidad de uso, se ha dispuesto de un campo de entrada para hacer un ajuste final de la temperatura, de tal manera que permita al usuario hacer ajustes más finos incrementando o disminuyendo la temperatura que el programa fija. Este campo se denomina “valor de corrección” y por defecto es cero. En la Figura 2.47, se muestra la pantalla del ajuste de temperatura.

Factores de Corrección	
Encendido	Apagado
Multiplicador: 1000	Multiplicador: 500
Sumando: 2500	Sumando: 1000
Tiempo: 0	Tiempo: 0

Cálculo de Temperatura Exigida	
Valor de Corrección	0

Temperatura Exigida:	0
Temperatura Sensor 1:	0
Temperatura Sensor 2:	0
Contador Tiempo:	0

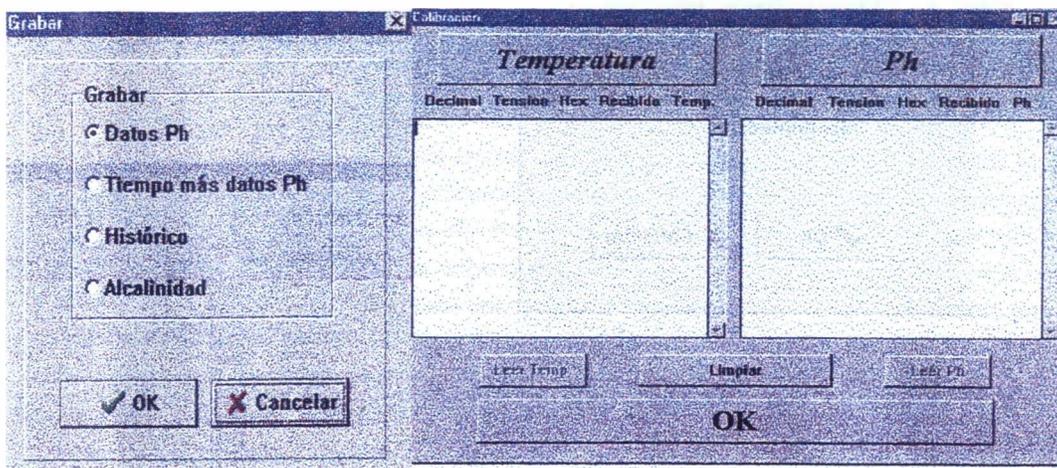
OK

Figura 2.47. Pantalla del ajuste de temperatura.

En la Figura 2.47, aparecen una serie de datos interesantes, en la parte superior, la aplicación mostrará continuamente el tiempo en milisegundos, que ha calculado para cada ciclo de encendido y apagado del calefactor. En la parte inferior, se muestra la temperatura de los dos sensores y una tercera, que es la que la aplicación calcula debe tener el agua del baño

termostático para que el reactor obtenga la que ha programado el investigador, esta última aparece en el título de la ventana.

Finalmente, las Figuras 2.48 y 2.49, respectivamente, muestran las pantallas **Grabar** y **Calibración**, mostrando cada una de ellas todas las posibilidades que tienen.



Figuras 2.48 y 2.49. Pantalla **Grabar** con la posibilidad de grabar los datos de pH, pH y t, histórico y alcalinidad. Pantalla **Calibración** de los operacionales de los circuitos de entrada de temperatura y pH, cualquier modificación implica cambiar offset y ganancia.

EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN

3. FORMACIÓN DE PRECIPITADOS

3.1. Nucleación¹

Los fenómenos de nucleación son importantes en muchas y variadas áreas de la ciencia. La generación de cristales a partir de disoluciones es de singular significación no sólo en el mundo de la Química Analítica, sino también en la Geoquímica e incluso en la Fisiología. En el campo de la Fisiología la nucleación juega un importante papel, no sólo bajo condiciones normales sino también en condiciones patológicas, en las primeras podemos destacar el crecimiento de un hueso, diente, etc.; mientras que en las segundas apuntaremos, por ejemplo, la formación de piedras vesiculares o renales, la silicosis, fibrosis pulmonar, etc. En Geoquímica se puede destacar entre otros como un importante problema de nucleación, los depósitos sedimentarios que algunas veces son generados por la presencia de algunas bacterias.

La nucleación o el nacimiento de cristales a partir de una disolución es un proceso que, a la larga, controla el número, tamaño, estructura y morfología de los cristales precipitados. Desgraciadamente, nuestra comprensión de la naturaleza de tal proceso de formación cristalina es en la actualidad significativamente incompleta. Parte de la dificultad surge del hecho que el tamaño de los núcleos está en el rango comprendido entre los 5-20 Å de diámetro, y son, por lo tanto, demasiado grandes como para tratarlos mediante los conceptos atomísticos individuales y demasiado pequeños como para aplicarles la mayor parte de las teorías termodinámicas. Son demasiado grandes como para caracterizarlos plenamente mediante técnicas como la conductividad, pero demasiado pequeños para ser detectados por dispersión de luz o incluso por la mayoría de las versiones de la microscopía electrónica. Además, es improbable que los núcleos se estabilicen en cualquier sistema sino que están sólo durante un período de transición.

Otras dificultades prácticas son las que conciernen al estudio de la nucleación cristalina que se origina en una disolución, aquí tenemos que descubrir entre otras los papeles que juegan los participantes en la cristalización, disolución y aglomeración dentro de lo que constituye el esquema global y complejo de la precipitación. Por estas y otras razones el mecanismo de las primeras etapas en la precipitación de disoluciones, es oscuro, en alguna extensión, y en consecuencia, la interpretación de datos experimentales es a menudo difícil.

¹ Alan G. Walton, in *The Formation and Properties of Precipitates*, R.E. Krieger Pub. Cia. Huntington, New York (1979).

3.1.1. Formación del agregado (clúster).

La interacción entre iones y entre moléculas que origina la formación y evolución de los cristales ha estado inevitablemente ligada a la reacción química en cuestión. En dicha reacción la energía de activación constituye una barrera de potencial que debe ser superada antes de que los productos puedan formarse; de una manera análoga la barrera de potencial para la nucleación debe ser alcanzada antes de que se origine la cristalización. Una consecuencia de esta barrera de potencial es el desarrollo en la disolución de un determinado grado de sobresaturación antes de que la cristalización ocurra espontáneamente.

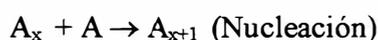
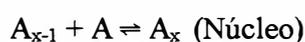
En el rango de las temperaturas habituales, las moléculas o iones de soluto en las disoluciones se encuentran en constante movimiento y, por consiguiente, éstas se encuentran, con frecuencia, dentro de la esfera de influencia de otra molécula o ion. Por lo tanto, es lógico que existan agregados de moléculas o iones a cualquier concentración de soluto superior a la concentración de extrema dilución. Hay, sin embargo una clara diferencia entre el agregado (Clúster) iónico y el molecular. Debido a su carga iónica estos agregados tienden a asociarse indistintamente con especies no cargadas o con grupos cargados de carga opuesta, mientras que los agregados moleculares sin carga no sufren esta restricción.

Antes de que comience la nucleación como tal hay todo un proceso que involucra la formación y disolución de tales agregados. Si la concentración del soluto (iónico o molecular) es suficientemente alta, los agregados que son lo bastante grandes pueden consolidarse como pequeños cristalitas, después de lo cual sucede el supuesto crecimiento irreversible del cristal.

El agregado más grande que puede existir antes de la cristalización espontánea se denomina núcleo o agregado crítico. De esta forma, en términos moleculares podemos describir el proceso mediante el siguiente esquema:



.....



3.2. Modelos para la formación de los núcleos en la precipitación: Nucleación Homogénea.

Con el fin de tratar de una forma cuantitativa el fenómeno de la nucleación, es necesario tener alguna idea clara sobre la naturaleza del núcleo que precede a la formación del cristal. En principio, supongamos que la nucleación transcurre de forma homogénea, es decir, no existe ninguna partícula en la disolución que pueda actuar como núcleo de condensación. En estas circunstancias, la precipitación sucede por la formación inicial de una agregación. Es obvio para la precipitación de cristales orgánicos no polares, en las fases iniciales anteriores a la nucleación, la agregación indudablemente es de tipo molecular. No obstante, la precipitación de cristales iónicos presenta ciertas ambigüedades. De entrada existen dos modelos extremos que se pueden formular:

- a) El comienzo del núcleo implica la formación de un pequeño cristal que puede considerarse como un embrión cristalino. De hecho este modelo recibe el nombre en inglés de “*embryo in a cavity*”.
- b) La otra situación extrema la constituye un núcleo en una capa difusa con los iones solvatados, apreciándose en este modelo que no se producen cambios con relación a la situación inicial de los iones.

Estas condiciones corresponden a las representadas en las Figuras 3.1 y 3.2, respectivamente. El análisis matemático para ambas situaciones es claramente diferente. En el primer caso podemos aplicar el modelo clásico propuesto por Volmer² y otros autores³; la segunda situación requiere un análisis no clásico que puede ser tratado mediante un esquema cinético o termodinámico.

3.2.1. Formulación clásica^{4,5}.

Si un pequeño núcleo esférico de diámetro l es formado a partir de iones estacionarios, el cambio en la energía del sistema está relacionado con los enlaces que se forman entre los iones, lo que provoca la liberación de un calor de cristalización y, por otra parte, un

² M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden, 1939.

³ R. Becker y W. Döring, *Ann. Physik*, **24**, 719 (1935).

⁴ R. Becker, *Discussions Faraday Soc.*, **5**, 55 (1949).

⁵ J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford Univ. Press, New York, 1946 Chap. VII.

consumo energético que corresponde con la creación de la superficie.

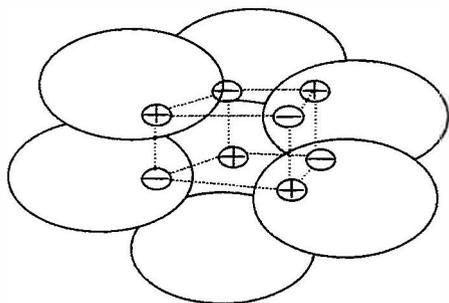


Figura 3.1. En este modelo la formación de un embrión iónico implica una fuerte interacción entre iones que es capaz de romper la esfera interna de solvatación, produciéndose un pequeño cristal en la cavidad del disolvente.

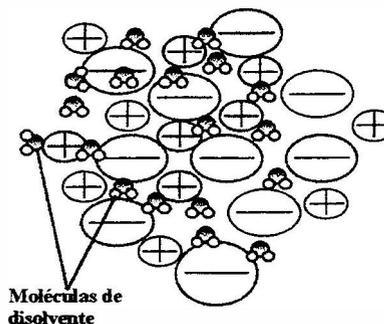


Figura 3.2. Esquema de un agregado iónico difuso. Las interacciones iónicas no son capaces de romper la esfera de solvatación en su totalidad y no se forma un embrión cristalino.

Estas dos contribuciones constituyen el trabajo máximo necesario para que se forme el núcleo en la cristalización, por lo que constituye un auténtico cambio en la función energía libre de Gibbs. Dicha energía puede ser representada aproximadamente por:

$$\Delta G^0 = \frac{\pi \cdot l^3}{6} \cdot \Delta G_v + \pi \cdot l^2 \cdot \sigma_{CL} \quad (3.1)$$

donde ΔG_v representa el cambio en la energía libre que resulta de la formación de los enlaces iónicos y σ_{CL} es la energía debida a la creación de la superficie, o agregado iónico (clúster). Durante este proceso consideramos despreciable, los cambios en la composición química del sistema.

De acuerdo con la expresión (1) podemos concluir que para agregados iónicos de gran tamaño, predomina el término energético de la formación de los enlaces, lo que a partir de ahora denominaremos término volumétrico. Mientras que para los más pequeños, el que predomina es el término superficial. De ahí que la formación de un núcleo pequeño sea la etapa crucial en el proceso de la nucleación y posterior crecimiento del cristal, dado que a medida que los agregados van siendo mayores la liberación energética se hace cada vez mayor y, en consecuencia, este

término puede favorecer la espontaneidad del proceso⁶. Es claro que en el desarrollo de la precipitación va a jugar un papel trascendental la primera fase de la formación de la superficie que constituye el agregado iónico (clúster) que origina la nucleación⁷, esta etapa es consumidora de energía y, por lo tanto, requiere aporte energético desde el exterior, esta aportación energética no es ni más ni menos que la barrera de potencial del proceso, y puede ser calculada a partir de (1), evaluando el máximo de dicha expresión respecto a l . Dicho máximo viene dado por:

$$\Delta G^* = \frac{\pi \cdot l^2 \cdot \sigma_{CL}}{3} = \frac{16\pi \cdot \sigma_{CL}^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3.2)$$

donde ΔG^* es la energía de activación del proceso de nucleación.

La energía libre, ΔG_v , se puede evaluar a partir de la ecuación de Gibbs-Kelvin, cuya forma es:

$$\Delta G_v = \frac{mkT}{v} \ln s = \frac{4\sigma_{CL}}{l} \quad (3.3)$$

donde m es el número de iones que participan en el clúster o agregado iónico neutro, v representa el volumen molecular y s es la sobresaturación, esto es el cociente entre el producto iónico, en términos de actividades y la constante del producto de solubilidad.

$$s = \frac{a_i^{v_i} \cdot a_j^{v_j}}{K_{ps}} \quad (3.4)$$

donde $a_i^{v_i}$, $a_j^{v_j}$ y K_{ps} , representan, respectivamente, las actividades de los iones implicados en la formación del agregado y posterior precipitado, y la constante del producto de solubilidad de la sal que precipita. La sobresaturación es una de las condiciones de partida que se evalúan a lo largo de los experimentos que esta Tesis Doctoral incluye. Los exponentes de las actividades, v_i y v_j , representan los coeficientes estequiométricos de ambas especies en la formación de la sal.

⁶ R. S. Bradley, *Quart. Rev. London*, **5**, 315 (1951).

⁷ V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270 (1951).

Si sustituimos el valor de la energía libre de formación del “embrión iónico”⁸⁻⁹, ecuación (3) en la ecuación (2), nos queda:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{CL}^3 v^2}{3(mkT \ln s^*)^2} \quad (3.5)$$

donde s^* representa la sobresaturación crítica a partir de la cual el proceso de nucleación se hace importante. Esta sobresaturación es la que está relacionada con la energía de activación del proceso. La aplicación de este modelo a situaciones experimentales, presenta algunas dificultades, por un lado, se reconoce que la energía interfacial, σ_{CL} no es necesariamente independiente del tamaño del agregado; por otro lado, pueden empezar a ser importantes, sobre todo en agregados de pequeño tamaño, términos termodinámicos que impliquen la vibración, rotación y traslación de estos agregados; y, finalmente, los cambios en la composición química podrían también considerarse. Para agregados de pequeño tamaño, la ecuación de Gibbs-Kelvin se modifica en:

$$\Delta G_v = \frac{4\sigma_{CL}}{l} - \frac{1}{n} \quad (3.6)$$

donde n es el número de moléculas o iones el agregado cuando éste alcanza la barrera de potencial, ΔG^* . Además, parece improbable que los agregados más pequeños puedan mantener un equilibrio termodinámico sin fluctuaciones netas en σ_{CL} . Estas críticas serán de importancia al examinar los datos experimentales.

La velocidad con la que se produce la nucleación, dN/dt , se escribe usualmente como:

$$\frac{dN}{dt} = J = A \cdot e^{(-\Delta G^0 / kT)} \quad (3.7)$$

la ecuación (7) se puede poner también en función de la energía de activación, dado que es esta energía la que está involucrada como etapa determinante en la formación de los núcleos, haciéndolo de esta manera, la expresión nos queda:

$$J = A \cdot e^{-\left[\frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{CL}^3 \cdot v^2}{3k^3 T^3 (m \cdot \ln s^*)^2} \right]} \quad (3.8)$$

⁸ W.J. Dunning, in *Chemistry of the Solid State*, W.E. Gardner, Ed. Butterworths, London, (1955).

⁹ A.G. Walton, *Science*, **148**, 601 (1965).

si se representa J como una función de la sobresaturación, se obtiene una curva como la representada en la Figura 3.3. En donde puede apreciarse que existe una sobresaturación crítica, s^* , tal y como mencionábamos anteriormente, a partir de la cual la nucleación procede muy deprisa.

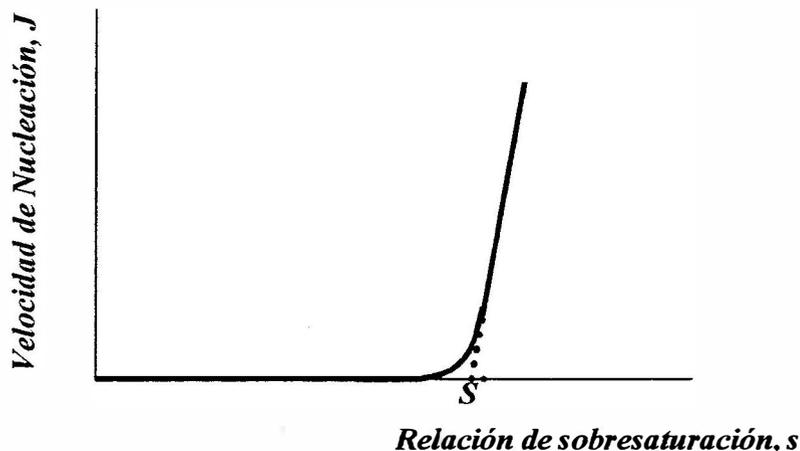


Figura 3.3. La relación entre la velocidad de nucleación y s .

Esta sobresaturación crítica se elige habitualmente como la que corresponde con una velocidad de un núcleo formado por segundo y por unidad de volumen, en este caso dicha definición en términos de velocidad de nucleación, sería:

$$\ln s^* = \left[\frac{32\sigma_{CL}^3 v^2}{k^3 T^3 m^2 \ln A} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Si el factor preexponencial, A , es conocido, es claro que la única incógnita en la ecuación (9) es la energía interfacial, σ_{CL} . Para evaluar A , es posible utilizar modelos tipo Arrhenius, pero para todos los efectos los valores suelen estar en torno a 10^{25} .

La teoría predice la existencia de una supersaturación crítica a partir de la cual σ_{CL} puede calcularse. Existen métodos independientes para calcular σ_{CL} y en consecuencia, gracias a estos cálculos podemos hacer una prueba real de la teoría.

3.2.2. Formulación no clásica^{10,11}.

En aquellos casos en los que las partículas no se enlazan lo suficiente como para crear un embrión, las especies no pierden las capas de solvatación, por lo que el modelo a partir del que se origina la nucleación es una situación que podríamos definir “en capa difusa”. Aquí no se forma una superficie como en el caso anterior, y por lo tanto se deben encontrar otras expresiones. Sears¹² ha intentado tratar la nucleación del cristal iónico por métodos no clásicos, pero no ha tenido el éxito deseado. Mayor reconocimiento ha conseguido la teoría cinética de Christiansen-Nielsen^{13,14}, la cual puede también considerarse como formulación no clásica.

Estos autores consideran que son los iones que reaccionan los que originan el agregado, pero que la velocidad de precipitación, R , se puede expresar en términos de la concentración de los iones, c :

$$R = k_1 c^p \quad (3.10)$$

donde p es el número de iones que interviene en el agregado que da origen a la nucleación.

Ellos argumentan que, dado que la fase precipitado comienza a ser visible cuando $c \rightarrow c_0$, entonces el tiempo de inducción, τ , se relacionaría con c , a través:

$$\tau^{-1} = k_2 C_0^{p-1} \quad (3.11)$$

¹⁰ J.W. Cahn y J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).

¹¹ J.W. Cahn y J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959).

¹² G.W. Sears, in *Physics and Chemistry of Ceramics*, C. Klinsberg, Ed. Gordon and Breach, New York (1963).

¹³ J.A. Christiansen y A.E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 673 (1951).

¹⁴ J.A. Christiansen, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 909, 1665 (1954).

durante la década de los 50 se encontró que varias sales solubles seguían un modelo similar al representado por la ecuación (11) con p comprendido entre 2 y 6¹⁵. Esto fortaleció la hipótesis acerca de la aplicabilidad de este modelo cinético, sin embargo los tiempos de inducción están fuertemente influenciados por la velocidad de crecimiento del cristal y por la posible presencia de impurezas que pudieran encontrarse presentes en la disolución y que, en consecuencia, podrían condicionar otro tipo de nucleación denominado heterogénea. Parece, por lo tanto, que la información fundamental del proceso de nucleación proviene o, mejor dicho, se puede recoger a partir de las medidas de los períodos de tiempo transcurridos entre la puesta en contacto de los reactivos y el tiempo en el que la precipitación comienza a ser detectable^{16,17,18,19,20}.

Aunque en este trabajo de Tesis Doctoral, se han cuidado al detalle las condiciones para eliminar con garantías la presencia de impurezas, tal y como se describe en el capítulo de Material y Método, y por consiguiente, la termodinámica y cinética de nucleación y crecimiento cristalino deberían corresponderse con una situación de nucleación homogénea, antes descrita; resulta instructivo presentar cuáles son los modelos de la nucleación catalizada por la presencia de partículas ajenas en la disolución. Dicha situación constituye la nucleación heterogénea y conviene resaltar aquí que es la que sucede con más probabilidad en los ambientes naturales²¹, y con toda probabilidad, también sucede en este trabajo en las etapas iniciales.

3.3. Nucleación catalizada por partículas: Nucleación Heterogénea.

Hasta el momento la nucleación ha sido considerada como un proceso homogéneo, es decir, la influencia de otras fases sólidas ajenas a las partículas que intervienen en la formación

¹⁵ A.E. Nielsen, *J. Colloid. Sci.*, **10**, 576 (1955).

¹⁶ P.K. Weyl *Comunicación Personal* (1982).

¹⁷ P.K. Weyl, in *The Solution Behaviour of Carbonate Materials in Sea Water; Studies in Tropical Oceanography*, **5**, 178-228, Univ. Miami (1967).

¹⁸ R.M. Pytkowicz, *J. of Geology*, **24**, 196-199 (1965).

¹⁹ A. Van Hook, in *Crystallization, Theory and Practice*; Reinhol New York (1961).

²⁰ Zettlemoyer, in *Nucleation*, A.C. Ed. Marcel Decker Inc. New York (1969).

²¹ A. G. Walton, op. cit. ref. 1.

de la sal, no se han tenido en cuenta. En la práctica la influencia de tales impurezas llega a ser crucial, actuando como centros de nucleación que adelantan la velocidad del proceso y rebajan los valores de sobresaturación por debajo de los límites obtenidos en la nucleación homogénea. En tal sentido, podemos decir, en términos generales que la nucleación heterogénea, salvo situaciones de inhibición, es más rápida que la homogénea. Es por ello, que en el título de este apartado se ha empleado el término catalizada, dado que en el fondo las impurezas actúan como un catalizador que va a modificar la barrera energética o la energía de activación del proceso con relación a los valores que se presentaban en la situación anterior. Son estas modificaciones las que nos permiten identificar este proceso como si se tratara de una catálisis, ahora bien ésta puede ser positiva, si se produce una disminución en la mencionada barrera; o bien negativa, o lo que es lo mismo de inhibición, si se produce un aumento en esta magnitud energética.

Al igual que en la situación homogénea, ahora podemos distinguir también dos esquemas o modelos para la formulación teórica de la nucleación heterogénea:

- a) El primero supone que el agregado o núcleo crítico se parece a una pequeña pieza de la futura fase cristalina. Aunque muy influenciada por la presencia del sustrato (impurezas) que puede causar desarreglos y distorsiones en el depósito superficial. Este modelo ha sido desarrollado por Turnbull y Vonnegut²².
- b) El segundo, propuesto por Upreti y Walton²³, cuestiona la formación de la pequeña pieza de cristal, dado que son pocos iones los que aparecen involucrados en la formación del núcleo crítico y que además éstos no tienen porque estar completamente desolvatados.

Como podemos observar ambos modelos guardan una similitud importante con los de la nucleación homogénea. Un primer modelo que implica la formación de una pequeña red cristalina, eso sí, distorsionada por la presencia de la superficie del sustrato; y, un segundo, que pronostica que no es necesario que se forme, digamos la celdilla unidad del cristal, para que se forme el núcleo crítico.

A continuación, vamos a ver y a desarrollar, con cierto detalle, los fundamentos termodinámicos y cinéticos de ambos modelos. En el primero de ellos, la barrera de potencial para la nucleación se modifica de dos formas. En primer lugar, el núcleo depositado está distorsionado afectando a las fuerzas interatómicas y, por consiguiente, modificándose el valor

²² D. Turnbull y B. Vonnegut, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1292 (1952).

de la variación de energía libre de la formación del “cristalito iónico”, es decir, lo que hemos denominado anteriormente, la energía libre en términos de volumen, ΔG_v , y en segundo lugar, el hecho de que exista una interacción entre la superficie del sustrato y la del núcleo depositado, se produce una modificación en las necesidades energéticas superficiales. De esta forma, si suponemos un núcleo cilíndrico (como una especie de caja de pastillas o “pillbox”) de radio r y altura h , se tiene para el cambio en la energía libre de la nucleación heterogénea la siguiente expresión:

$$\Delta G_{het}^0 = \pi \cdot r^2 \cdot h(\Delta G_v + \chi) + 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h\sigma_e + \pi \cdot r^2(\sigma_{CL} + \sigma_{CS} - \sigma_{SL}) \quad (3.12)$$

donde σ_{CS} representa la tensión superficial o energía interfacial entre el cristal y el sustrato, σ_{SL} es la energía interfacial entre el sustrato y la disolución, σ_{CL} tiene el mismo significado que en el caso de la nucleación homogénea, es decir, la energía interfacial entre el agregado y la disolución. El tercer sumando de la expresión (12), viene a representar el contenido energético neto necesario para que se forme una interfase entre el clúster y el sustrato, suponiendo un contacto íntimo entre ellos a través de la sección circular del cilindro supuesto. El segundo término se relaciona con el balance energético global a la hora de crearse el cilindro del clúster en el interior de una disolución, es decir, es la energía del “borde” cilíndrico, siendo σ_e la energía por unidad de área, tensión interfacial relacionada. El primer sumando es el que incluye la formación del cristal en estado *embrionario* por lo que es el cambio en la energía libre en la construcción del cristal, ΔG_v , se entiende que en este proceso se produce una disminución en esta función de estado, por lo que su signo es negativo. En este primer sumando, se incluye también la posibilidad, antes apuntada que en la mayoría de los casos la influencia del sustrato consiste en una disminución de la barrera de potencial de la nucleación, por lo que podemos considerarlo como un catalizador. El término χ según Turnbull y Vonnegut se relaciona con este aspecto. Dicho término depende del módulo elástico, c' , del núcleo en el plano adyacente al sustrato y del factor de distorsión o desajuste del núcleo sobre el sustrato, δ . La relación viene expresada por:

$$\chi = c' \delta^2 \quad (3.13)$$

²³ M.C. Upreti y A. G. Walton, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1936 (1966).

Así, si el parámetro reticular del núcleo, a_0^{muc} está situado adyacentemente al plano del sustrato con parámetro a_0^{sub} , entonces se verifica que δ equivale a:

$$\delta = \frac{a_0^{sub} - a_0^{muc}}{a_0^{sub}} \quad (3.14)$$

Evaluando el máximo para la ecuación (3.12) y sustituyendo el valor de ΔG_v de la ecuación (3.3), encontramos que la sobresaturación crítica en núcleos cilíndricos viene dada por:

$$m \cdot \ln s^* = \frac{v}{kT} c' \delta^2 + \frac{2\sigma_e v \sqrt{\pi}}{kT} \left(\frac{\sigma_{CL} + \sigma_{CS} - \sigma_{SL}}{kT \ln A} \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

donde todos los símbolos tienen el mismo significado ya definido anteriormente.

Experimentalmente se ha encontrado que el grado de desajuste, δ , afecta, de una forma cualitativa, a la barrera de energía del proceso de nucleación heterogéneo de acuerdo con el modelo de Turnbull y Vonnegut. Consecuentemente, es de esperar que la formación de precipitados estará catalizada por las impurezas, un criterio para la eficacia catalítica puede estar en la coincidencia reticular entre el cristal precipitado y la impureza que actúa como sustrato²⁴.

El segundo modelo, como mencionamos anteriormente, intenta evitar varias de los parámetros macroscópicos que aparecen en la teoría de Turnbull y Vonnegut. En efecto, Upreti y Walton, demuestran que en la mayoría de los estudios de nucleación de cristales iónicos, se llega a la conclusión que son relativamente pocos, en número, los iones implicados en el agregado crítico y por lo tanto, es poco probable que aparezca un embrión de cristal iónico, módulos de elasticidad o energías superficiales. Además, de nuevo, no es del todo cierto que los iones pierdan su esfera de solvatación cuando formen el agregado o núcleo crítico.

Esta teoría supone una secuencia de etapas que comienza con la difusión de los iones hasta la superficie del sustrato, la adsorción de éstos, una difusión a través de la capa superficial y formación de los agregados. En este caso, la velocidad de nucleación puede ser expresada como:

$$J = A^n N_n^* R_n' \quad (3.16)$$

donde N_n^* es el número de agregados críticos (por encima de este número se considera

espontánea la nucleación heterogénea) y R'_n es la velocidad de adición de un nuevo ion al agregado crítico a través de la superficie de difusión; $A'' = 4 \cdot l^* Z'$, donde l^* es la longitud del borde del agregado (se supone cuadrado) y Z' es el factor bidimensional de Zeldovich^{25,26,27}, el cual es inversamente proporcional al número de iones en el agregado crítico y directamente proporcional a la raíz cuadrada del cambio en la energía libre en el máximo (barrera de potencial o energía de activación del proceso de nucleación), e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del movimiento térmico o agitación térmica, es decir, energía tipo kT . La expresión convencional para dicho factor la podemos expresar mediante:

$$Z' = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta G^*}{3\pi kT} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

A'' viene a representar un factor de frecuencia que puede ser similar al preexponencial que se obtiene a partir de la estimación empírica de Arrhenius y que no es más que el producto de un término que representa a la geometría del clúster por Z' que viene a ser el factor de probabilidad en términos de energía. La velocidad con la que se adiciona un nuevo ion atravesando la superficie de difusión puede expresarse en términos exponenciales como:

$$R'_n = N_1 a_0 v' e^{\left(-Q_D / kT \right)} \quad (3.18)$$

donde a_0 es la distancia que separa a los sitios activos entre sí, v' es la frecuencia para el salto en la difusión y Q_D es la energía de activación de la difusión superficial. Suponiendo un comportamiento de acuerdo con la isoterma de Langmuir, la concentración de especies primarias en la superficie puede escribirse:

$$N_1 = \frac{R}{v''} e^{\left(Q_{ads} / kT \right)} \quad (3.19)$$

²⁴ J.B. Newkirk y D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **26**, 579 (1955).

²⁵ A. W. Adamson, in *Physical Chemistry of Surfaces*, Ch. IX pp 364-375. 5th ed. J. Wiley & S Inc. NY (1990).

²⁶ P.P. Wegener, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2479 (1987).

donde R es la velocidad de llegada de iones a la superficie y v'' es la frecuencia de vibración de los iones adsorbidos. A partir de aquí, se puede evaluar el número de agregados críticos en función de las especies primarias:

$$N_n^* = N_1 e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)} \quad (3.20)$$

suponiendo una distribución de este tipo para los sitios activos. Reagrupando y combinando las ecuaciones (3.16) a (3.19), se obtiene la expresión de la velocidad de nucleación heterogénea para el modelo de Upreti y Walton:

$$J = A'' \left(\frac{R}{v''}\right)^2 a_0 v' e^{\left[\frac{(2Q_{ads} - Q_D - \Delta G^*)}{kT}\right]} \quad (3.21)$$

En cuanto a la energía libre estándar de la formación de un agregado o clúster bidimensional se puede expresar mediante:

$$\Delta G^0 = n\gamma E^\infty + \gamma\sigma' \quad (3.22)$$

donde E^∞ es la interacción entre un ion y el resto de los iones en el interior de una red bidimensional infinita, σ' es la energía superficial de creación de la frontera del clúster bidimensional no distorsionado y γ es la razón de la distancia interiónica en el clúster no distorsionado dividido por la distancia bajo distorsión (por ejemplo, $\gamma = 1 - \delta$, δ , como vimos anteriormente, es un coeficiente de distorsión del núcleo o clúster sobre el sustrato). Maximizando como en el caso anterior, llegamos a la energía de activación del proceso de nucleación heterogéneo:

$$\Delta G^* = \frac{4d^2\sigma_e^2}{m\gamma kT} \ln s^* \quad (3.23)$$

en la expresión anterior d representa el diámetro medio del ion, σ_e es la energía específica superficial del clúster forzado y n es el número de iones que forman una molécula neutra en el clúster. Sustituyendo dicha energía de activación en la ecuación (3.21) y haciendo $\ln J = 0$, que

²⁷ P.P. Wegener, *Naturwissenschaften*, 74, 111 (1987).

es la condición para la velocidad de nucleación crítica:

$$\ln s^* = \frac{4d^2 \sigma_e^2}{m\gamma kT} \left[\frac{1}{(2Q_{ads} - Q_D + BkT)} \right] \quad (3.24)$$

el factor B equivale a: $B = \ln 4l^* A \left(\frac{R}{v_n} \right)^2 a_0 v'$. La ecuación (3.24) predice que los sitios favorables para la nucleación serán aquellos que tengan una mayor energía de adsorción (Q_{ads}) y que la sobresaturación crecerá a medida que se hagan importantes los desajustes reticulares entre el núcleo (clúster) y el sustrato. Como es obvio, al aumentar la temperatura, se produce un efecto de desorción que provoca una disminución en la sobresaturación sobre el sustrato.

La ecuación (3.24) representa las condiciones de sobresaturación para que se produzca nucleación heterogénea en situación denominada “coherente”, esto es, aquella nucleación heterogénea que depende mayormente de la configuración reticular del sustrato. No obstante, si la nucleación heterogénea es mayoritariamente una función de la configuración reticular del depósito más que la del sustrato, estamos ante la nucleación “incoherente”, que aunque más compleja que este caso, también puede modelizarse y encontrar una expresión similar a la ecuación (3.24):

$$\ln s^* = \frac{4d^2 \sigma_e^2}{mkT} \left[\frac{1}{(2Q_{ads} f(\gamma, n) - Q_D + BkT)} \right] \quad (3.25)$$

La nucleación a partir de disoluciones concentradas pueden involucrar la adición directa de iones al clúster, eliminándose el criterio de difusión superficial. Otra posibilidad es que en muchos casos la nucleación puede ocurrir a partir de la inestabilidad de las multicapas de adsorbatos²⁸.

Antes de examinar la compleja situación que existe en la mayor parte de los sistemas químico físicos que dan lugar a la formación de precipitados, se hace necesario intentar evaluar la validez de los conceptos teóricos que se han usado en los anteriores modelos. Es decir, ver y comprobar el grado de cumplimiento real de las ecuaciones obtenidas. A este respecto, la nucleación heterogénea de cristales a partir de disoluciones es la que más fácilmente ha sido estudiada. Las hipótesis del modelo de nucleación heterogénea se pueden resumir en: a) El

²⁸ A.G. Walton, op. cit. ref. 1.

sustrato tiene que tener una disposición reticular perfectamente conocida, es decir, bien definida en términos de estructura superficial o lo que es lo mismo, un plano que, a ser posible, tenga la mínima cantidad posible de irregularidades morfológicas; b) El material que se aglutina formando núcleos debe hacerlo también mediante una estructura reticular conocida, preferible y presumiblemente lo más sencilla posible; c) El principio de la nucleación debería definirse exactamente en términos de sobresaturación crítica y d) La relación estructural entre sustrato y depósito debería estar definida perfectamente. La condición d) del modelo exige de una forma taxativa que el estudio ideal de un sistema, que precipita mediante nucleación heterogénea, sea aquel que exhibe *epitaxia*^{29,30,31}, esto es “*el sobrecrecimiento orientado de una fase cristalina sobre otra superficie que actúa como sustrato también cristalino*”. Por fortuna, muchos de los procesos heterogéneos de precipitación son epitáxicos en el crecimiento cristalino, y dentro de éstos los que utilizan mica moscovita como sustrato son un claro ejemplo.

Los trabajos de Bradley³² de nucleación heterogénea del yoduro amónico sobre moscovita (mica) como sustrato, donde una disolución saturada de yoduro amónico en contacto con mica fue enfriada lentamente hasta que comenzó la nucleación, posteriormente se produjo un rápido crecimiento cristalino y pudo evaluarse la sobresaturación crítica. Junto con los de Newkirk y Turnbull³³ que refinaron la técnica experimental y eligieron una serie de diferentes sustratos de mica con diferentes parámetros reticulares con el fin de poder evaluar la teoría de Turnbull-Vonnegut. Por último, hay que destacar la observación experimental obtenida a partir de los trabajos de Dunning et al.³⁴ que observaron que la formación de cristales de yoduro de amonio y de rubidio implica primero la formación de delgadas capas de cristal adyacente a la superficie, y sólo cuando estas capas “*irrumper en la tercera dimensión*” los cristales en forma de pirámides, precipitan. Todos ellos concluyen que la ecuación (3.24) predice satisfactoriamente de manera cualitativa la dependencia de la sobresaturación crítica estable con los desajustes reticulares, la temperatura y la presencia de sitios activos denominados sitios de fuerte adsorción; además, a partir de la ecuación (3.24) se estima que la energía de la frontera del

²⁹ A.W. Adamson, in *Physical Chemistry of Surfaces* 5th Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York (1990).

³⁰ G.S. Wei, J.B. Lando, S.E. Rickert y K.A. Mauritz, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 6, 2nd ed., Wiley, New York (1986).

³¹ D. N. Lapedes, *Diccionario de Términos Científico-Técnicos* Vol.2, McGraw-Hill Ed. pp- 760 (1981).

³² R.S. Bradley, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4530.

³³ Newkirk y Turnbull, op. cit. ref. 24.

³⁴ W.J. Dunning; P.G. Fox y D.W. Parker, *Crystal Growth*, H.S. Peiser, Ed. Perg. Press, New York (1967) p.509.

clúster se relaciona con la fuerza del enlace iónico y la energía reticular del depósito cristalino³⁵. En consecuencia, materiales que presentan fuertes energías reticulares a menudo experimentaran una fuerte sobresaturación, incluso en presencia de sustratos perfectos desde el punto de vista reticular, es decir, con valores de δ muy bajos. Por otra parte, a partir de estos trabajos se pueden enunciar como corolarios, una serie de principios generales que rigen la nucleación heterogénea de precipitados a partir de una disolución donde el sustrato no esté bien definido:

- 1) Sales bastante solubles no sobresaturarán hasta un gran valor de esta magnitud.
- 2) Las sales poco solubles no sobresaturarán hasta un gran valor de esta magnitud, particularmente si la energía reticular es grande, por ejemplo, BaSO₄, CaCO₃, PbCrO₄.
- 3) Los sitios para la precipitación favorable en el sustrato serán aquellos donde se produce una fuerte adsorción, particularmente si es posible el enlace con el sustrato.

Los datos citados anteriormente de la precipitación de haluros alcalinos sobre mica sugieren fuertemente que la nucleación, en este caso, es de tipo coherente, es decir, las posiciones de los iones en el núcleo iniciador están determinadas por el agrupamiento reticular del sustrato. La nucleación incoherente está más relacionada con la precipitación de moléculas no polares, átomos metálicos, etc., en estos casos el factor más decisivo es la disposición reticular del depósito cristalino sobre el sustrato, más que el propio sustrato.

Los principios que gobiernan la nucleación coherente son los siguientes:

- 1) Los cristales iónicos producen nucleación coherente sobre sustratos iónicos, particularmente si la orientación cristalográfica es favorable.
- 2) Los cristales de moléculas polares producen nucleación coherente sobre sustratos iónicos, particularmente si existe una fuerte polarización.
- 3) Las moléculas no polares, especialmente polímeros, aparentemente no verifican la nucleación coherente sobre sustratos iónicos.

La nucleación heterogénea sobre una superficie plana constituye un fundamento experimental importante para definir muchos de los parámetros básicos de la termodinámica. En

³⁵ A.G. Walton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 151 (1965).

el ámbito de la Química Analítica, sin embargo, la mayor parte de las reacciones en las que se producen precipitados se efectúan a partir de pequeñas partículas suspendidas en la disolución que actúan como iniciadores de la nucleación heterogénea. En la Meteorología este fenómeno de crecimiento es bien conocido en la formación y desarrollo de las nubes, es decir, el tamaño de la partícula iniciadora influye fuertemente sobre las posibilidades de la nucleación. Sobre una base teórica, se ha encontrado que partículas esféricas de radio menor que 1000 Å disminuyen en eficacia para la nucleación³⁶.

Por otra parte, Westwater³⁷ demuestra experimentalmente que partículas de un tamaño próximo a 1 micra son los mejores iniciadores para la condensación del vapor. En las disoluciones, esto es en la nucleación para dar lugar a precipitados, y a pesar de no haber datos en la literatura que permitan estudiar ampliamente el efecto del tamaño, se puede decir que partículas sólidas de un tamaño menor a 1000 Å son menos eficaces para la nucleación. Por otro lado, las partículas coloidales de la sílice con radios aproximados a los 300 Å son mucho mejor agentes nucleantes para la glicina que los granos de arena, posiblemente debido a que las partículas coloidales presentan la superficie altamente hidroxilada³⁸. También son mejores agentes nucleantes el polvo cristalino en los procesos de nucleación del benceno y del agua. La eficacia en la nucleación heterogénea va a depender de muchos factores que pueden y deben ser controlados con el fin de estudiar mejor sus relaciones entre éstos están: efecto del tamaño del sustrato, los parámetros reticulares, la polarización de la superficie y la estructura del disolvente.

En la nucleación heterogénea, a veces es deseable alcanzar pocos grados de sobresaturación o sobreenfriamiento, sobre todo en ciertas circunstancias como la lluvia artificial o la deposición de cristales a partir de disoluciones. Es decir, conseguir resultados rápidos con valores del producto iónico que no estén muy por encima del producto de solubilidad. No obstante, en otras ocasiones es indeseable provocar la precipitación, sobre todo en productos a una escala comercial donde la presencia de partículas en suspensión rebajan ostensiblemente la calidad del producto, tal es el caso de los productos obtenidos de la destilación y precipitación del crudo, gasolinas y otros productos donde los depósitos son indeseables. En la fisiología, podría llegar a ser muy eficaz la presencia de inhibidores de la nucleación que impidan la iniciación, crecimiento y sedimentación de piedras en diferentes órganos. Hay evidencia que

³⁶ N. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **29**, 572 (1958); **31**, 1136 (1959).

³⁷ J.W. Westwater, *Proc. Intern. Symp. Nucleation Phenomena, Cleveland*, p. 35 (1965).

³⁸ A.G. Walton, *op. cit. ref. 1*.

existen compuestos que impiden enormemente la formación de cristales y, en consecuencia, se va a una situación en donde la saturación pasa de ser inestable a estable. Pequeñas cantidades de estos materiales inhiben la nucleación, por ejemplo 0.3 ppm de ácido poliacrílico impide la formación de cristales de sulfato de calcio³⁹. Se han desarrollado una serie de patentes para prevenir la deposición de carbonato cálcico por medio de compuestos poliméricos con dos grupos carboxílicos adyacentes y espaciados periódicamente a lo largo de la cadena polimérica⁴⁰. Howard et al.⁴¹ comunican el aislamiento de un polipéptido que en pequeñas cantidades, inhibe la precipitación de cristales de oxalato de calcio y, en consecuencia, va a ser útil en el tratamiento de las piedras renales y de vejiga. El mecanismo de esta inhibición parece ser que consiste en la adsorción de los sitios activos del sustrato heterogéneo (partículas de impureza) por parte del polipéptido impidiéndose de esta forma la formación del agregado iónico iniciador de la nucleación.

Puesto que siempre hay impurezas de diferente naturaleza en las disoluciones acuosas, es de prever que la nucleación, en términos generales, siempre va a ser heterogénea. Aunque la eficacia de las partículas de impureza a nivel individual es diferente, es obvio, que en un precipitado, no puede haber más cantidad de partículas de impureza que las que existen originariamente en la disolución. El límite superior en cuanto al número de heteronúcleos que normalmente están presentes en disolución acuosa parece estar comprendido entre 10^6 y 10^8 núcleos/ml. Por lo tanto, los procesos que originan precipitados con un número de partículas menor a estas cantidades, de acuerdo con lo anterior, podemos decir que se encuentran sometidos a etapas de nucleación de tipo heterogéneo. Es relativamente simple demostrar que la nucleación está generalmente iniciada por impurezas, por ejemplo, el sulfato de bario que se obtiene por la mezcla de dos disoluciones de menos de 0.01 M de cloruro de bario y sulfato sódico, generalmente produce alrededor de 10^6 partículas/ml. Sin embargo, si se toman precauciones para eliminar al máximo la concentración de impurezas, este número puede reducirse a tan sólo 10 partículas/ml⁴². En este trabajo se ha seguido un procedimiento similar de eliminación de impurezas que va a ser descrito en el capítulo **Material y Método** de esta memoria de Tesis Doctoral. De la misma manera que aún no se ha encontrado ningún método que sea capaz de

³⁹ E.R. McCartney y A.E. Alexander, *J. Colloid Sci.*, **13**, 383 (1958).

⁴⁰ C.E. Jonson, U.S. Pat. 2.723.956

⁴¹ J.F. Howard et al., *Transcript of the First Conference on the Biology of Hard Tissue*, New York Academy of Science (1968).

⁴² R. Weiss, *Ph. D. thesis*, Columbia University (1962).

eliminar completamente las impurezas de la disolución, también se puede decir claramente que no hay sistema de precipitación en el que la nucleación heterogénea haya estado ausente. En efecto, la nucleación por medio de agentes extraños es un fenómeno muy común. La mayoría de los químicos están al corriente de que para inducir una cristalización a veces sólo basta con practicar algún tipo de raya en el fondo de un vaso de precipitados. De especial interés, en conexión con el procedimiento de la lluvia artificial, que por otro lado fue practicado en Canarias por los meteorólogos durante las décadas de los 60 y 70, es la nucleación del hielo. El yoduro de plata, cuyos cristales son semejantes a los del hielo y los parámetros reticulares también se aproximan mucho a los de él, provocan la nucleación del agua por debajo de los -4°C ⁴³. La fluoroflogopita, una variedad de mica, lo consigue de una forma más eficaz que el yoduro de plata^{44,45}. Se sugiere que la barrera de energía al crecimiento de un clúster de hielo sobre la superficie de una partícula extraña debería minimizarse si el ángulo de contacto en la interfase partícula-hielo-agua es pequeño, ello implica que la superficie tendría que ser hidrofóbica al agua⁴⁶. También es importante destacar que un posible agente nucleante no tiene que ser necesariamente un cristal, y lo que pudiera ser más sorprendente puede formarse la nucleación del hielo sin necesidad de que halla un sustrato sólido, es decir, la nucleación puede tener lugar en una interfase líquida⁴⁷.

La fuente de impurezas que pueden actuar como núcleos es conveniente tenerla en cuenta. Así, por ejemplo, en experimentos de mezcla directa la mayor parte de los núcleos potencialmente activos provienen del disolvente, aunque otros pueden provenir del vaso de reacción y de los reactivos. Por lo tanto, a volumen fijo de disolución se puede esperar un número constante de partículas de impurezas y, en consecuencia, un número constante de partículas en el precipitado con independencia de la concentración inicial de reactivo, dado que la nucleación heterogénea es la etapa determinante en el mecanismo de iniciación. Existen varias observaciones que pueden aseverar esta afirmación^{48,49}. Por otra parte, si se produce la precipitación, o bien a partir de un sobreenfriamiento (sobresaturación) o por medio, primero de una disolución y posterior adición de un segundo disolvente que haga cambiar la composición y

⁴³ B. Vonnegut, *J. Appl. Phys.*, **18**, 593 (1947).

⁴⁴ J.H. Shen, K. Klier y A.C. Zetlemoyer, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 957 (1977).

⁴⁵ V.A. Garten y R.B. Head, *Nature*, **205**, 160 (1965).

⁴⁶ A. W. Adamson, in *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed. John Wiley & Sons, Inc. pp-375, New York (1990).

⁴⁷ J. Rosinski, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1829 (1980).

⁴⁸ R.A. Johnson y J.D. O'Rourke, *Anal. Chem.*, **27**, 1699 (1953).

propiedades del disolvente original, entonces la mayor parte de los núcleos surgen del material original. En este caso, se puede encontrar un incremento lineal del número de partículas en el precipitado con la concentración de soluto⁵⁰, es decir, hay nucleación heterogénea pero las partículas que son las causantes de la nucleación proceden del propio reactivo que precipita. También hay casos, en los que el comportamiento lineal se rompe súbitamente a valores determinados de sobresaturación, en este caso y bajo esas condiciones, puede originarse un cambio en las condiciones de la nucleación y transformarse en homogénea. La interpretación experimental es crucial a la hora de estimar qué mecanismo es el predominante. En cualquier caso, siempre en términos generales, la precipitación por generación de una situación de inestabilidad (sobresaturación) por mezcla directa, es, en su etapa inicial, una nucleación heterogénea. Las mezclas no homogéneas y la aglomeración de partículas hacen que la mayoría de los sistemas donde se produce una precipitación sean inadecuados para el estudio cuantitativo bajo modelos de nucleación heterogénea, aunque se puede extraer información útil relativa a nucleación homogénea. El incremento gradual y controlado en la sobresaturación puede lograrse por métodos sencillos: evaporación, sobreenfriamiento (o sobrecalentamiento, en sustancias con coeficientes de solubilidad negativos), o por medios químicos. Estos procedimientos constituyen los tres más comunes. La producción de cristales bien formados constituye el testigo mudo del hecho que una precipitación lenta a partir de una disolución homogénea es lo más corriente para conseguirlo.

3.4. Nucleación a partir de una disolución aparentemente homogénea.

En estos casos, la sobresaturación se alcanza, generalmente, mediante lentos sobreenfriamientos (sobrecalentamientos) o lentas evaporaciones. La relación de sobresaturación, s , esta relacionada con la entalpía molar de las disoluciones saturadas, ΔH_s , y el grado de sobreenfriamiento (sobrecalentamiento), ΔT , mediante:

$$\ln s = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{\Delta T}{T T_s} \right) \quad (3.26)$$

⁴⁹ E. Suito y K. Takiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 121 (1954).

⁵⁰ A.G. Walton, *Proc. Intern. Symp. Nucleation Phenomena*, Cleveland p. 24 (1965).

donde T_s es la temperatura a la cual se alcanza la sobresaturación y T es la temperatura de operación. A partir de la ecuación de Gibbs-Kelvin (3.3), sustituyendo el $\ln s$ por su valor, nos queda:

$$\Delta T = \frac{2v\sigma_{CL}T_s N}{m\lambda_s r_c} \quad (3.27)$$

donde r_c es el radio del cristal en equilibrio con la disolución a la temperatura T , y N es el número de Avogadro. Debemos destacar que en la nucleación homogénea a la temperatura T , el radio r_c es el tamaño del clúster crítico suponiendo que el agregado no está solvatado. Desgraciadamente, la nucleación homogénea raras veces se produce por la acción de un sobreenfriamiento sobre disoluciones acuosas, aunque se conocen casos particulares de este tipo de nucleación en silicatos y polímeros fundidos. En consecuencia, el considerable esfuerzo que se ha hecho para intentar correlacionar los sobreenfriamientos de las disoluciones acuosas con las propiedades de las fases cristalizadas derivadas ha sido más bien poco fructífero o inútil. La evidencia que la nucleación en este tipo de sistemas es heterogénea es abrumadora. Se puede demostrar completamente de una manera muy simple que si la disolución se pudiera dispersar en un número de gotas, cada una de las cuales posteriormente sometida a sobreenfriamiento, se obtiene para la sobresaturación crítica un auténtico espectro de valores. Las impurezas que están presentes en las disoluciones acuosas presentan un gran abanico de posibilidades para la nucleación; por lo tanto, debemos concluir que los procesos son heterogéneos. Las mismas conclusiones podemos extraer de aquellas sobresaturaciones obtenidas por medio de la evaporación o por medio del uso de medios químicos.

Las ventajas de la precipitación a partir de disoluciones homogéneas en la producción de cristales bien formados son claramente conocidas desde hace mucho tiempo, pero es hasta hace más bien poco tiempo que se reconoce ampliamente el hecho de que la etapa iniciadora del proceso que desemboca en dicha formación es heterogénea y no homogénea. La eliminación y filtración de las posibles impurezas activas aumenta la estabilidad de las sobresaturaciones. Parece poco probable, entonces, que la precipitación a partir de disoluciones homogéneas pueda tener alguna utilidad desde el punto de vista cuantitativo a menos que cristales del mismo tipo sean introducidos como semillas para la nucleación, en otras palabras, sean incorporados al

sistema como un modelo de sustrato.

Aunque, habitualmente, no se obtienen datos cuantitativos derivados a partir de precipitaciones surgidas de disoluciones homogéneas, hay una cierta cantidad de información importante sobre la nucleación que puede derivarse a partir del límite metaestable, por ejemplo, el valor de s máximo estable antes de la precipitación. Por supuesto, que este límite de metaestabilidad no es, de ningún modo, un parámetro fundamental por si mismo, dado que su valor está determinado por el grado de impurezas presentes en el sistema y por la estabilidad temporal de la situación. Sin embargo, es posible determinar con cierto grado de certeza el comienzo de la precipitación o bien visualmente, cuando el precipitado presenta fuerte contraste con el medio, o bien mediante técnicas de dispersión de la luz como la nefelometría o turbidimetría, o por medio de medidas de conductividad; en cualquier caso, se puede definir un límite metaestable para cada sistema particular. Se han realizado interesantes estudios de este tipo y entre ellos podemos destacar los de LaMer y Dinegar⁵¹ que estudian la nucleación del sulfuro con técnicas dispersivas, Collins y Leineweber⁵² estudia el sulfato de bario con dispersión de la luz y conductividad, Gordon et. al.⁵³ donde estudian la precipitación del cloruro de plata por técnicas conductimétricas y, por último, un trabajo más reciente de Kralj et al.⁵⁴ donde hacen el seguimiento de la cinética de crecimiento del carbonato cálcico a partir de disoluciones acuosas de laboratorio, emplean para ello la técnica visual, pero no utilizan los valores de los tiempos de inducción para evaluar la nucleación, sólo estudian la etapa de crecimiento cristalino. Se debe destacar, en todos los casos, que la máxima sobresaturación estable antes de la precipitación es una característica inherente a la nucleación del precipitante sobre las impurezas de la disolución. Esta información no es, en si misma, particularmente significativa, aunque define las condiciones en la que las sobresaturaciones deberían encontrarse en situaciones normales. En la naturaleza hay muchas disoluciones sobresaturadas, incluyendo los propios fluidos corporales donde hay fosfatos de calcio, oxalatos y ureatos; y la mayoría de los lagos y los océanos donde el carbonato y el fosfato de calcio se encuentran en esas condiciones. Sin embargo, por lo que respecta al mecanismo de nucleación se requieren todavía muchos datos adicionales. Tales datos podrían adquirirse provocando cambios en el sistema bajo

⁵¹ V.K. LaMer y R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).

⁵² F.C. Collins y J.P. Leineweber, *J. Phys. Chem.*, **60**, 389 (1956).

⁵³ L. Gordon, D.H. Klein y T.H. Walnut, *Talanta*, **3**, 177 (1959).

⁵⁴ D. Kralj, L. Brecevic y A. Nielsen, *J. Cristal Growth*, **104**, 793 (1990).

estudio, por ejemplo, cambiando el medio disolvente o bien el entorno iónico. Por ejemplo, la adición de iones Sr^{2+} en el proceso de precipitación del sulfato de bario podría provocar cambios medibles en el núcleo de iniciación. Dado que aquí se produce el reemplazo del ion Ba^{2+} , que provoca cambios en los valores de la sobresaturación. En esta misma línea de razonamiento debemos interpretar, a modo de justificación, el empleo en esta Tesis Doctoral de una fuente de iones magnesio que desplazan al calcio de los núcleos en la precipitación del carbonato cálcico. Ahora bien, a este nivel toda información en la literatura científica será bien recibida dado que son escasas, por lo que tales sugerencias si no se acompañan de datos experimentales entran en el terreno de la especulación. No obstante, en un experimento similar al de Gordon et. al., Black et. al.⁵⁵ demuestran, que el cloruro de plata que precipita a partir de una disolución homogénea, cambia el valor del máximo de sobresaturación estable cuando el medio alcanza el punto de carga cero, *punto isoeléctrico*, que se consigue cuando la concentración de ion plata es próxima a 10^{-4} M., siendo esto indicativo de un fuerte cambio estructural en el núcleo iniciador de la precipitación. Con esto se puede demostrar que mediante medidas sencillas de sobresaturaciones a veces, se consigue una información atomística verdaderamente útil.

3.5. Nucleación Homogénea.

A partir de lo que hemos estado comentando, y en términos estrictamente generales, podemos decir que la nucleación heterogénea ocurre en condiciones de sobresaturación claramente más bajas que las requeridas si la nucleación se produjera en condiciones de ausencia de partículas extrañas, esto es, en condiciones homogéneas. Es de prever entonces que los procesos de precipitación que se inician mediante una nucleación homogénea, son aquellos en los que se produce una considerable sobresaturación en el medio. La nucleación heterogénea, por el contrario, sucederá a cualquier valor de sobresaturación que sea anterior al límite máximo metaestable, por lo que ésta también ocurrirá simultáneamente a la nucleación homogénea. Los procesos pueden identificarse como los que involucran un gran número de partículas en los precipitados. Por lo tanto, la relación inicial entre la sobresaturación y el número de partículas final es crucial para desentrañar si se trata de un proceso homogéneo o heterogéneo. Con base en esto último la relación entre el número de partículas y la sobresaturación tendría que parecerse a

⁵⁵ J.J. Black, M.J. Insley y G.D. Parfitt, *J. Phot. Sci.*, **12**, 86 (1964).

la Figura 3.3 y el tamaño medio de la partícula precipitada es la que se muestra en la Figura 3.4 como una función de la sobresaturación.

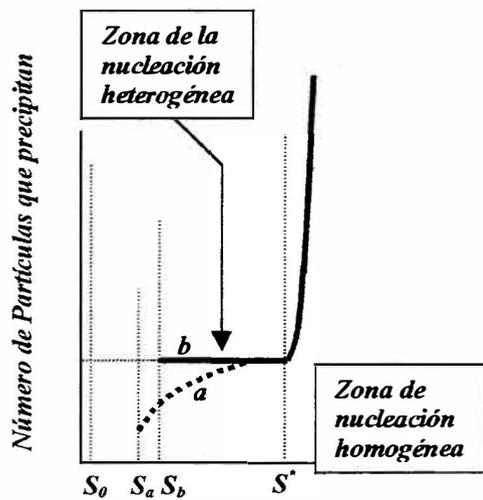


Figura 3.3. Número de partículas vs sobresaturación.

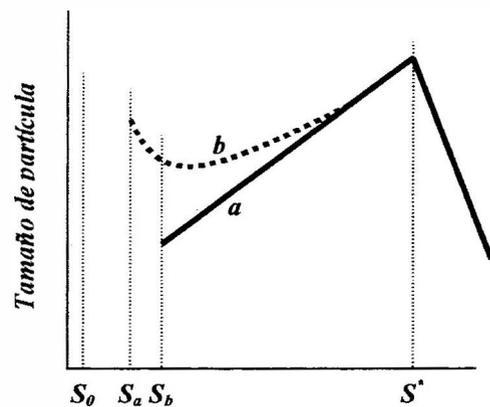


Figura 3.4. Tamaño medio de la partícula que precipita como una función de la sobresaturación inicial.

La relación entre el tamaño de la partícula y la sobresaturación se conoce bien desde hace casi una centuria, pero hace sólo unas 3 décadas que los datos de precipitación se interpretan en términos de la teoría de la nucleación. Nielsen⁵⁶ fue el primero en identificar una curva típica a la mostrada en la Figura 3.3, a partir de la precipitación del sulfato de bario y mediante la ecuación (3.9) y suponiendo un valor del factor preexponencial $A = 10^{25}$ y supuesto también la formación de un núcleo esférico, ha deducido que el valor de la energía superficial para la formación de la

⁵⁶ A.E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 441 (1961).

interfase sulfato de bario/agua es aproximadamente 125 ergs/cm^2 , que está en buen acuerdo con el obtenido por Walton⁵⁷ para los datos de tamaño de partícula de Suito y Takiyama⁵⁸ y Težak⁵⁹. Otras sales han sido investigadas en términos de las relaciones de número de partícula o tamaño frente a la sobresaturación⁶⁰. Numerosas energías interfaciales se han calculado a partir de estos y otros datos⁶¹, como prueba presentamos en la Tabla 3.1, extraída de la referencia 1, la relación de tales magnitudes en tales sales.

Tabla 3.1. Energías interfaciales sal/agua y tamaños de clúster crítico calculados a partir de datos de nucleación homogéneos suponiendo núcleos compactos y esféricos de diámetro l^* .

Precipitado	Sobresaturación crítica, S^*	Energía interfacial ergs/cm^2	Tamaño crítico l^*
BaSO ₄	500-1000	116	11
PbSO ₄	28-40	74	13
SrSO ₄ ^a	39	81	12
PbCO ₃	106	105	11
SrCO ₃	30	86	12
CaF ₂	80	140	9
MgF ₂	30	129	9
AgCl	5.5 ^b	72	15
AgBr	3.7	56	15
Ag ₂ SO ₄	19	62	14
CaC ₂ O ₄	31	67	13
CH ₂ (NH ₂)COOH ^a	2.1	40	30
Colesterol ^a	13	17	28

Aunque hay todavía pocos datos termodinámicos directos con los que comparar estos valores se han obtenido evidencias del buen comportamiento de estas ecuaciones en trabajos recientes, como los estudios cinéticos de crecimiento cristalino de la forma polimórfica del carbonato cálcico denominada vaterita⁶².

3.6. Tiempos de Inducción.

Como previamente se ha destacado, el tiempo transcurrido inmediatamente antes de la aparición del precipitado (con independencia de la técnica que se utilice para la observación) es una función de los procesos de nucleación y crecimiento. Si se miden los tiempos de inducción

⁵⁷ A.G. Walton, *Mikrochim. Acta*, **3**, 422 (1963).

⁵⁸ E. Suito y Takiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 121 (1954).

⁵⁹ B. Težak et al., *Discussions Faraday Soc.*, **18**, 63 (1954).

⁶⁰ A.G. Walton, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 434 (1963).

⁶¹ P.P. von Weeimann, *Chem. Rev.*, **2**, 217 (1925).

⁶² D. Kralj et al., op. cit. ref. 54

sobre un rango amplio de concentraciones de precipitante, se puede llegar a encontrar una relación empírica similar a la expresada en la ecuación (3.11). Además si se producen cambios en el mecanismo esto podría tener su reflejo en los valores experimentales de los tiempos de inducción. En la mayoría de los sistemas inorgánicos, se distinguen tres tipos de regiones que globalmente se pueden denominar de iniciación y de crecimiento, tales regiones son, en orden creciente de concentración:

1. Nucleación heterogénea y discreto crecimiento que conlleva la formación de partículas compactas.
2. Nucleación heterogénea y rápido crecimiento dendrítico.
3. Nucleación homogénea junto con crecimiento cristalino controlado.

Kolthoff y Van't Rieff⁶³ han encontrado y comprobado la existencia de estas tres regiones que han correlacionado bien con consideraciones de tipo morfológico en la precipitación del sulfato de plomo. En esta Tesis Doctoral, se evalúan los tiempos de inducción en la precipitación del carbonato cálcico en diferentes condiciones iniciales y a diferentes temperaturas, y se intenta establecer una relación entre ellos de tipo probabilístico, con los volúmenes de reacción, con la sobresaturación, con la presencia de un ion ajeno como el magnesio y en ensayos efectuados sobre agua de mar preparada.

3.7 Importancia de la nucleación en la fisiología humana.

Hemos visto hasta ahora que la nucleación homogénea ocurre bajo condiciones extremas de sobresaturaciones muy grandes y que la etapa inicial del proceso es usualmente la nucleación heterogénea. Sobre la base de la adsorción física, se ha encontrado que los mejores nucleadores son aquellos que presentan los valores más bajos para la energía de adsorción, pero que tienen sitios activos muy fuertes para la adsorción. Un buen acoplamiento reticular entre el sustrato y el depósito también ayuda de forma favorable a la nucleación. En la naturaleza, sin embargo, se observa que existen unas pocas variables más en los procesos naturales relacionados con la nucleación. Los cambios de fase dentro del cuerpo humano tales como la calcificación de huesos,

⁶³ I.M. Kolthoff y Van't Rieff, *J. Phys. Chem.*, **63**, 817 (1959).

dientes y la formación de piedras renales ocurren mediante la precipitación a partir de disoluciones homogéneas y se inician a partir de impurezas que actúan como núcleos de precipitación. Estas impurezas son generalmente cristales inorgánicos que están depositados sobre o dentro de un sustrato proteico, tal y como sucede en algunas formas de la enfermedad denominada gota y, también, durante el crecimiento del hueso. Un pequeño resumen de situaciones fisiológicas que involucran nucleaciones heterogéneas se puede ver en la Tabla 3.2. El conocimiento de la naturaleza y mecanismos de estos procesos es importante porque pueden conducirnos a una mejor comprensión del control de las condiciones del enfermo.

Tabla 3.2. Ejemplos de nucleación heterogénea en sistemas fisiológicos.

Condición	Cristales	Sustrato
Artritis Piedras en la Vesícula Biliar	Uratos, fosfato de calcio Colesterol, pigmentos biliares, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Colágeno Bilirrubinatos, proteínas
Piedras Renales Piedras en la Vejiga Esclerosis Silicosis	Oxalato y fosfato cálcicos Oxalato cálcico y ácido úrico Colesterol y fosfolípidos Aminoácidos, polipéptidos y proteínas	Mucosas Mucosas Materiales silícicos
Crecimiento del Hueso	Fosfato cálcico	Colágeno

Si extrapolamos los datos de las secciones precedentes, parecería que los sustratos proteicos no deberían ser muy buenos iniciadores, debido a que carecen de fuertes sitios activos para la adsorción, no obstante podrían, posiblemente, actuar por medio de un buen acople reticular. De esta forma, resultaría que ninguna de las deducciones anteriores sería válida dado que puede estar involucrado un auténtico enlace químico. En la Figura 3.5 a, b y c se muestran tres posibles modelos para la mineralización de un sustrato polimérico. En el primer caso se observa un alineamiento físico, mientras que en el segundo y en el tercero se destacan procesos que derivan en la formación de enlaces químicos. Puesto que los últimos procesos implican una unión química, que puede producirse en condiciones de infrasaturación, al menos en las etapas iniciales, éstos no pueden ser calificados en términos de nucleación en el sentido físico químico clásico del término. Parece probable que los procesos de crecimiento mediante unión química inician varios cambios de fase en sistemas fisiológicos, y algunos esfuerzos se han dedicado a

dilucidar el intermedio implicado en la formación de esta especie de “pegamento biológico”⁶⁴.

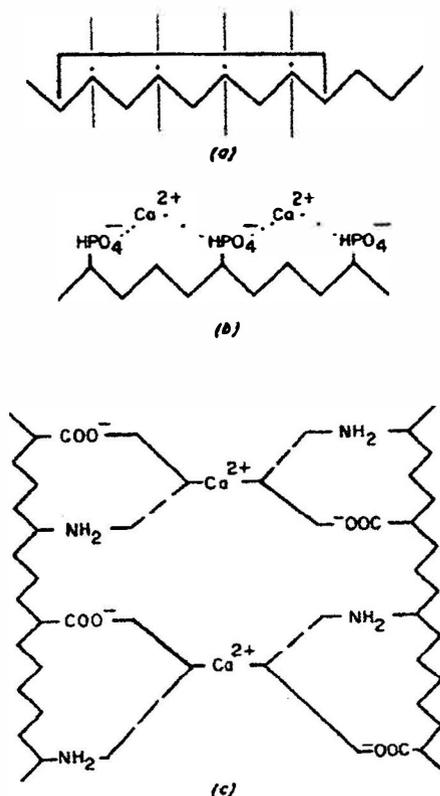


Figura 3.5. a) Cristal inorgánico sobre un sustrato polimérico, hay una relación entre la configuración de los átomos del sustrato y el cristal. b) y c) Nucleación heterogénea sobre un sustrato polimérico por medio de unión química.

En determinados sistemas, la nucleación de materiales orgánicos, incluyendo polímeros, sobre sustratos inorgánicos es conocida y la naturaleza de este proceso arroja muchísima luz sobre el fenómeno de la precipitación en la fisiología.

Fischer⁶⁵ entre otros autores, fue el primero en descubrir una importante relación estructural entre el polietileno precipitado sobre cristales de cloruro sódico y el arreglo reticular del conjunto. Sin embargo, experimentos posteriores demostraron que un número importante de polímeros, por ejemplo, polietileno, Penton, polipropileno y nylon, pueden cristalizarse sobre

⁶⁴ E. Schiffmann, A.G. Walton y M. Urist, *Transcript of the First Conference on the Biology of Hard Tissue*, New York Academy of Science (1968).

⁶⁵ E.W. Fischer, *Discussions Faraday Soc.*, **25**, 204 (1957); J. Willems, *ibid*, **25**, 111 (1957).

sustratos de diferentes cristales inorgánicos⁶⁶. Estos polímeros pueden ser polares o no polares y tener diferentes configuraciones como lineales, plegadas y helicoidales, pero en ninguna de ellas se ha encontrado relación alguna entre la capacidad de nucleación del sustrato y el arreglo reticular. La orientación de estos polímeros suele caer a lo largo de la cara del cristal del haluro alcalino cuyo índice es el (110), dicho plano está representado en la Figura 3.6, junto con otras caras de un cristal a modo de ejemplo. Parece más probable que el efecto de orientación está causado por la polaridad e inducido mediante los dipolos que uniformemente distribuidos en el sustrato dan lugar a la aparición de una carga direccional sobre él. Se puede concluir, por tanto, que no existe, sustancialmente, ningún requerimiento de tipo reticular en la nucleación heterogénea de polímeros sobre cristales iónicos.

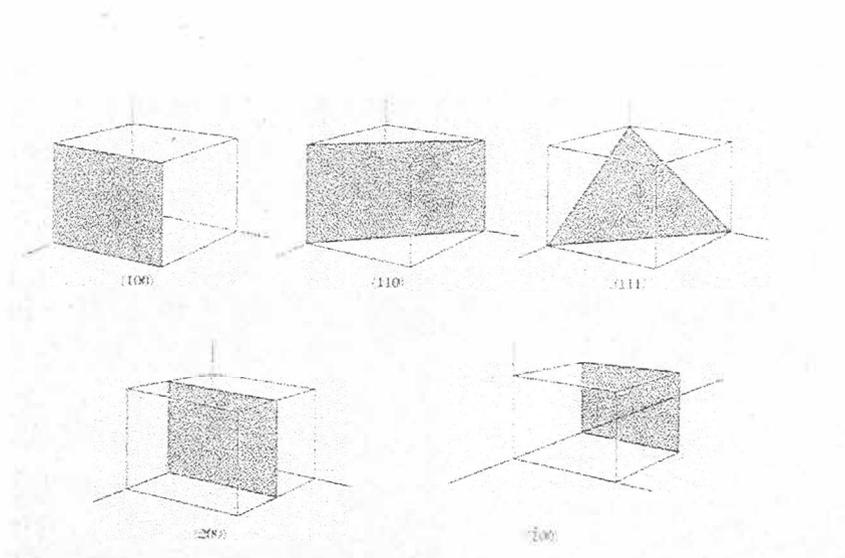


Figura 3.6. Índices de algunos planos importantes en un cristal cúbico, el plano (200) es paralelo al (100) y al $(\bar{1}00)$. El plano (110) corta al eje x, al eje y, pero no al eje z.

En el año 1966, Schiffmann y colaboradores, encontraron que ciertos agentes complejantes pueden inducir la calcificación⁶⁷. Se puede concluir que la nucleación fisiológica, está prácticamente controlada por la formación de un verdadero enlace químico entre el sustrato y los iones que están involucrados en la formación del depósito. La nucleación de aminoácidos mediante el empleo de sílice coloidal, por ejemplo, la nucleación de glicina y alanina que está

⁶⁶ J. A. Koutsky, E. Baer y A. G. Walton, *J. Polymer Sci.*, **4**, 611 (1966).

⁶⁷ E. Schiffmann, B.A. Corcoran y G.R. Martín, *Arch. Biochem. Biophys.*, **115**, 87 (1966).

catalizada por sílice, constituye un ejemplo interesante de estas aseveraciones⁶⁸. Seifert⁶⁹ sugirió que el proceso de crecimiento de aminoácidos, péptidos o proteínas sobre partículas coloidales de sílice, es la causa fundamental de la silicosis. Indudablemente, la eficacia de la sílice como sustrato está enormemente influenciada por la presencia de los grupos silanol que provocan la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre el aminoácido y el hidróxilo de la sílice. También debemos recordar en este punto que los grupos hidróxilo de la sílice no tienen carácter básico, sino tienen más tendencia a liberarse del hidrógeno, por lo que las características son ácidas.

3.8. La nucleación en aguas naturales.

Como ya se mencionó en la Introducción de esta Tesis Doctoral, el objetivo de la misma es aportar información sobre la formación de precipitados en el medio marino. El sistema precipitante que hemos elegido es el del carbonato cálcico y/o magnésico que es una etapa importante que puede estar involucrada en el ciclo del carbono natural⁷⁰.

En la superficie de los océanos, se está verificando de manera permanente un equilibrio de ingreso de anhídrido carbónico, el cual mediante una serie de etapas, tal y como vimos en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, se acaba transformando en especies carbonatadas que pueden dar lugar a la formación de precipitados de carbonato cálcico o magnésico. Generalmente, para que esto suceda, no basta sólo con que existan condiciones de sobresaturación, además esta situación suele darse con frecuencia a nivel superficial. El hecho de que no se produzca la nucleación, puede deberse a que el paso determinante de velocidad que es la etapa de nucleación heterogénea se hace cada vez más lenta y difícil.

Por esta razón, resulta conveniente para estudiar este problema, recapitular sobre la composición y naturaleza de las partículas que se encuentran en los océanos⁷¹. En efecto, en todas las aguas naturales, tales como ríos, lagos y océanos, existe una amplia variedad de partículas, éstas pueden tener carácter orgánico o inorgánico y cubrir un amplio rango de tamaños y morfologías. Las partículas orgánicas tienen un origen biológico pudiendo ser

⁶⁸ H.H. Lo, M.S. thesis, Case Institute of Technology, (1965).

⁶⁹ H. Seifert, *Naturwissenschaften*, **42**, 13 (1955).

⁷⁰ R.M. Pytkowicz, *S. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, **35**, 1 (1973).

⁷¹ P.P. Newton y P.S. Liss, *Sci. Progress Oxford*, **74**, 91 (1990).

organismos vivos o bien restos de organismos muertos. Las partículas inorgánicas, por el contrario, tienen un origen en los procesos derivados de la erosión de la corteza. En algunas ocasiones, las partículas se forman *in situ* en la propia agua, otras veces, llegan en suspensión transportadas por agua o por la atmósfera, Torres-Padrón⁷². En el agua, las partículas pueden sufrir un gran número de transformaciones que pueden ser biológicas, inorgánicas o físicas. Un ejemplo de las primeras es la ingestión de éstas por organismos y su excreción como pequeñas bolitas fecales que, en el caso de los océanos, se desplazan rápidamente desde la superficie hasta las zonas más profundas. La alteración inorgánica puede ser por medio de la precipitación, donde estas partículas pueden ser agentes nucleantes de primer orden en la etapas iniciales heterogéneas, también pueden experimentar absorción adsorción superficial, etc.; y, finalmente, alteraciones de tipo físico tales como participar en equilibrios de agregación-disgregación de partículas. De cualquier manera, las partículas ejercen una gran influencia sobre la composición de las aguas naturales y sobre el transporte y transformaciones de sustancias dentro de este medio. En los océanos, la entrada y salida del CO₂ y las interacciones de esta molécula con las partículas de carbonato cálcico de origen biogénico juega un importante papel en el control de la concentración de CO₂, en la atmósfera, tanto el de origen natural como antropogénico. En la Figura 3.7. se muestra un esquema simple que permite identificar las posibles fuentes y sumideros que aportan la miríada de partículas que pueden coexistir en al agua natural. Las partículas pueden avanzar transportadas por las corrientes, tal es el caso de partículas suspendidas; o bien transportadas de forma independiente, tal es el caso de partículas que se sedimentan por la gravedad, o bien partículas independientes con movimiento propio como el caso de los organismos vivos. Algunas partículas pueden ser transportadas de una manera parcial con la corriente, durante el transporte las partículas, en cualquier caso, pueden interactuar con otras, provocando fenómenos de agregación, o con la fase disuelta, originando fenómenos de adsorción/desorción, precipitación, disolución, etc. En resumen, una sustancia puede cambiar de fase (de material particulado a material disuelto), o puede cambiar las propiedades de la fase particulada (agregación para formar partículas más grandes que sedimentan más rápido, organismos muertos, etc.), así se modifica el modo de transporte y paso de tales sustancias en el sistema acuático. Además, el reparto partícula-disolución puede controlar el transporte, e influye

⁷² M.E. Torres Padrón, *Impacto de las Entradas Eólicas en Aguas del Océano Atlántico Central*, Tesis Doctoral. Univ. Las Palmas de Gran Canaria (2000).

enormemente en las transformaciones de las sustancias en las aguas naturales⁷³.

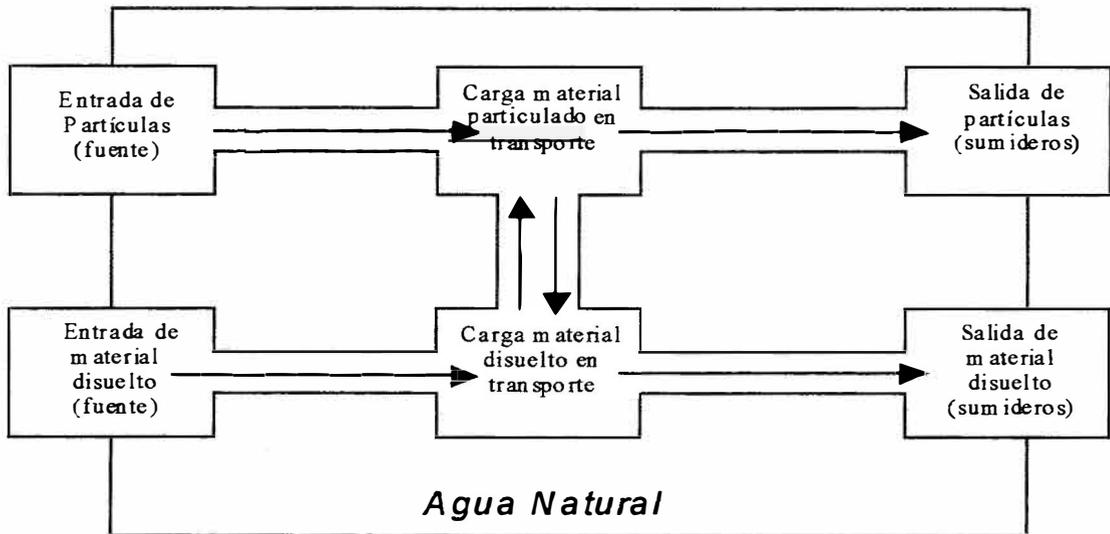


Figura 3.7. Bombeo de sustancias particuladas a través del agua natural, entradas y salidas de partículas y material disuelto.

De esta manera, el transporte de material particulado y la posterior disolución de dicho material puede entenderse como un modelo interdependiente de la bomba natural fuente-sumidero de la Figura 3.7. Las fuentes, sumideros y los procesos de disolución, así combinados, controlan la composición de las aguas naturales⁷⁴.

La composición del material particulado que constituye la carga del agua natural es amplia y de diversa variedad, desde los materiales orgánicos (vivos o muertos) hasta los inorgánicos; variando también ampliamente para los diferentes entornos acuáticos. Esta heterogeneidad puede ser simplificada en alguna extensión mediante el uso de variados sistemas de clasificación en función de diferentes criterios, tales como el tamaño de la partícula, la velocidad de salida, el origen de la entrada (la fuente), la composición, la motilidad, origen botánico, origen animal, etc. La elección de la clasificación depende de los procesos que se estudien.

Un estudio de la actividad fotosintética, por ejemplo, requeriría preferentemente clasificar las partículas de acuerdo por el número de cloroplastos (células fotosensibles) presentes y si las mismas son activas. Sin embargo, en una investigación de flujo de partículas desde la superficie

⁷³ A.L. Ailredge y C. Gotschalk, *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 339 (1988).

⁷⁴ A.L. Ailredge y M.W. Silver, *Prog. Oceanogr.*, **20**, 41 (1988).

hasta las aguas más profundas, se podría considerar, entre otros criterios más apropiados, las velocidades de salida, el origen de la partícula, la motilidad y la composición⁷⁵.

La Figura 3.8 nos muestra una clasificación en función de las subdivisiones en las que se encuentran comúnmente las partículas acuáticas ordenadas de acuerdo a sus tamaños habituales.

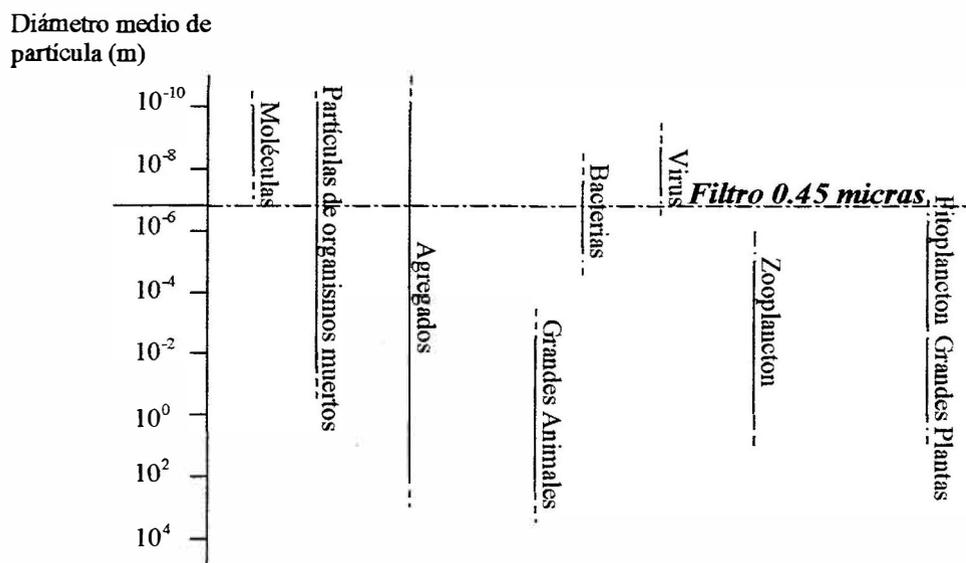


Figura 3.8. Tamaño medio aproximado para las partículas en aguas naturales.

Es evidente que en la mencionada Figura, hay una distribución continua de tamaños de partícula desde las moléculas hasta los grandes mamíferos. Ahora bien, nos podríamos preguntar ¿qué tamaño debe tener una partícula para que sea distinguible de lo que simplemente es la fase homogénea, es decir, la disolución?, es obvio, también, que para efectuar tal división debemos considerar algunos aspectos fundamentales de tipo práctico. Desde el punto de vista termodinámico, se necesitan al menos varias decenas de átomos enlazados juntos formando una estructura cristalina lineal, para que tal asociación constituya una partícula de sólido la cual exhibe todas sus propiedades físico químicas como tales. Es decir, hablamos de una partícula con un diámetro medio equivalente a unas pocas decenas de nanómetro. En términos de transporte de materiales en aguas naturales, una definición conceptual útil de la carga que se mueve (cuando hablamos de carga particulada, nos estamos refiriendo a una concentración de material

⁷⁵ V.L. Asper, *Deep-Sea Res.*, **34**, 1 (1987).

particulado sujeto a los vaivenes del movimiento del agua) es que lo haga de una forma independiente, aunque sólo sea parcialmente, al movimiento promedio del agua. De esta forma, distinguiremos a esa masa de partículas como tales y diferenciadas de la disolución. Esto es, partículas que se sedimentan en el agua bajo la acción de la gravedad, o bien partículas que son organismos vivos con su propia motilidad, o material que se mueve con el agua constituyendo parte de su carga de partículas en disolución. Esta definición depende de factores como la velocidad de sedimentación de las partículas, la motilidad y, en general, las condiciones hidrodinámicas del agua, pero típicamente corresponden a distinciones entre partícula y disolución comprendidas entre 0.1 micras y unos pocos milímetros. Definidas las partículas de esta manera, el transporte de materiales particulados en agua incluye el de sustancias que tienen propiedades físico químicas de sólidos. Estas definiciones termodinámicas y de transporte para la separación diferencial entre partícula y disolución se aplican, más bien, a tamaños de partícula extremos; otros tamaños límite intermedios se pueden considerar en función del proceso en cuestión⁷⁶.

Las anteriores definiciones conceptuales, pueden ser muy útiles desde un punto de vista termodinámico microscópico y de los modelos de transporte macroscópico, pero son de difícil aplicación desde un punto de vista práctico. Una definición más práctica necesita de las observaciones empíricas esenciales en el estudio del medio ambiente natural. El máximo éxito debe radicarse en una definición práctica basada en la división partícula disolución que permita predecir de una forma cuantitativa el destino de las sustancias basado siempre en el conjunto de las observaciones empíricas. La separación arbitraria entre lo que es partícula y lo que se considera disolución y aplicada en la mayoría de los estudios de la química analítica, está en el límite de 0.45 micras de diámetro de partícula que es el tamaño promedio del intersticio de los filtros que se utilizan para hacer la mayor parte de las filtraciones en los Laboratorios Químicos. En la Figura 3.8, se representa esta frontera de 0.45 micras nos permite considerar como partículas a las bacterias de mayor tamaño y a la mayor parte de los agregados y material orgánico que procede de organismos muertos. Una separación entre partícula y disolución de 0.45 micras es más compatible con la definición basada en modelos de transporte que en la que se basa en concepciones de tipo termodinámico, por lo que frecuentemente es más útil para los científicos medio ambientalistas que estudian el transporte y los procesos cíclicos

⁷⁶ W.R. Simpson, *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 20, 119 (1982).

biogeoquímicos que operan en las aguas naturales. Se debería destacar una aparente contradicción en la terminología usada por los científicos de las aguas naturales; el término partícula en suspensión se usa generalmente para describir todas las partículas, las de tamaño mayor a 0.45 micras, que se encuentran en la columna de agua, sin tener en cuenta si éstas se encuentran verdaderamente en suspensión (por ejemplo, por efecto del movimiento Browniano, efectos hidrodinámicos o flotación natural), o simplemente se están sedimentando por la acción de la gravedad. No obstante, la verdadera frontera de lo que es partícula, y que dicha definición va a ser válida para usarla en nuestra aplicación de las condiciones del transporte, es la que designa a la partícula como verdaderamente suspendida formando parte de la fase de disolución y que es incapaz de sedimentarse⁷⁷.

En resumen, la separación entre partícula-disolución se define fácilmente de acuerdo al proceso en estudio. Sin embargo, la separación práctica, mediante una técnica de filtración o centrifugación limita algunas veces la compatibilidad de las observaciones empíricas. En este contexto, la medida de tal división entre partícula y disolución en aguas naturales va a depender de la técnica analítica de separación empleada, por lo que las interpretaciones y extrapolaciones que se hagan deberían extraerse con cuidado exquisito.

La vida media de la partícula puede considerarse dependiente de tres factores o episodios en el tiempo: a) La introducción en el medio acuático (fuentes), b) Transporte y transformación en el interior y c) La salida (sumideros). Siguiendo la analogía del funcionamiento de una bomba, las fuentes y los sumideros naturales controlan, respectivamente, las entradas y salidas de la bomba. Por ejemplo, una súbita entrada de partículas en el agua, alteraría la naturaleza y cantidades de las sustancias bombeadas, así como también podría modificar las interacciones biogeoquímicas existentes durante el transporte tales como la adsorción, la desorción, la disolución, la precipitación, la agregación, la actividad biológica, la dispersión de la luz solar en las superficies del agua, etc.

Las principales fuentes y sumideros de partículas las mostramos en la Figura 3.9, la mayor parte del material particulado externo que entra en los océanos es de origen fluvial (85%), glacial (10%) y atmosférico (porcentajes bajos). Sin embargo, estas entradas son muy variables en tiempo y espacio. Las entradas fluviales predominan en zonas cercanas a estuarios, mientras

⁷⁷ P.P. Newton y P.S. Liss, *Deep-Sea Res.*, **36**, 759 (1989).

que las que se encuentran a océano abierto son de tipo atmosférico⁷⁸. Las partículas que se encuentran en el interior también están sujetas a gran variabilidad, estando éstas más íntimamente relacionadas con la actividad biológica.

Los lapsos temporales entre la entrada y la salida de una sustancia, que puede considerarse como el período de bombeo, se conoce como tiempo de residencia de esa sustancia. Esto puede cuantificarse en términos de tiempo medio de residencia, T , que puede definirse:

$$T = \frac{\text{Cantidad de sustancia en el seno acuático}}{\text{Velocidad de entrada o salida de la sustancia}} \quad (3.28)$$

suponiendo, como es obvio, la condición de estado estacionario⁷⁹. Esta terminología, está usada en el contexto de las propias condiciones de contorno del agua; esto es, referido al intervalo de tiempo entre la fuente externa y la salida; los ciclos internos de *fuentes* y *sumideros* se refieren más bien a procesos relacionados con el tiempo de residencia de las partículas. Podemos hablar en términos de tiempo de residencia de partículas o de sustancias químicas específicas (elementos, compuestos, etc.) en un sistema acuático dado, o incluso tiempo de residencia de la propia agua. Generalmente, el tiempo de residencia de la fase disolución es más largo que el de la fase particulada, principalmente debido a la sedimentación hacia el fondo de dicho material por acción de la gravedad, en otras palabras, el bombeo natural de la disolución es más lento que el de las partículas. Por ejemplo, los tiempos de residencia de la mayoría de las sustancias disueltas en el océano tales como el Na^+ y el Cl^- son del orden de 10^7 - 10^8 años, mientras que las partículas que se van hacia el fondo como sedimentos a menudo tienen tiempos de residencia inferiores al año.

Durante su periplo desde la fuente externa hasta la salida al exterior, una sustancia puede ser transportada desde la fase particulada hacia la fase disolución, o viceversa. Una sustancia incluso puede cambiar de fase (una o varias veces) durante este transporte. En realidad el transporte de una sustancia en el agua es una función compleja de muchos procesos interdependientes geoquímicos, biológicos y físicos. Estos procesos determinan la diferenciación entre la partícula y la disolución, y en consecuencia, los tiempos de residencia o las velocidades

⁷⁸ GESAMP-IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, *The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean*, Rep. Stud. GESAMP (38), (1989).

⁷⁹ W. Stumm y J. Morgan, in *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. Wiley, New York (1981).

netas de bombeo.

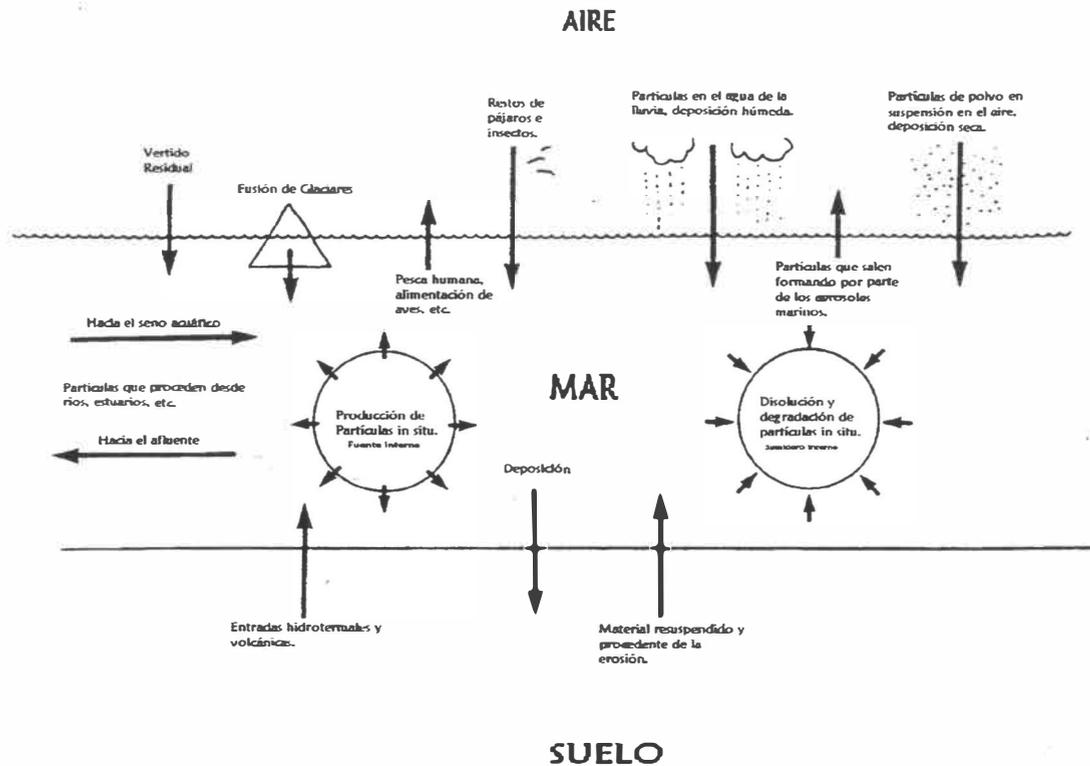


Figura 3.9. Principales fuentes y sumideros de partículas en el agua de mar.

En la Tabla 3.3 y la Tabla 3.4. se presentan las descripciones de las fuentes y sumideros, respectivamente, tanto externas como internas, los mecanismos y ejemplos que complementan la visión de la Figura 3.9.

La pregunta que nos queremos hacer a continuación es ¿qué tipo de procesos operan sobre el material particulado durante su periplo desde la fuente al sumidero?. La respuesta es que las partículas pueden interactuar químicamente, biológicamente o físicamente entre ellas o con otras partículas, o con la fase disolución, o con la radiación solar, y además están sujetas al proceso de transporte de partículas que prevalezca.

Tabla 3.3. Mecanismos Principales, con una selección de ejemplos, destacando en ellos las fuentes de partículas en aguas naturales.

Fuentes Partículas	Mecanismos	Ejemplos
<i>Externas</i>		
Fuentes adyacentes al agua natural	Transporte de partículas	Flujo de partículas procedentes de ríos en las desembocaduras.
Drenaje de cuencas	Erosión	Suelo/Roca erosión por medio aguas subterráneas
Depósitos de sedimentos	Resuspensión	Resuspensión de los sedimentos mediante las corrientes del fondo
Volcanes	Vulcanológico	Volcanes submarinos
Grietas en el fondo	Salida hidrotermal	Escape de fuentes termales en fondos marinos ⁸⁰
Polvo Atmosférico	Deposición Seca/húmeda	Deposición eólica directa/lluvia de polvo Sahariano en el Mediterráneo ⁸¹ o en el Atlántico Central (Canarias) ⁸²
Residuos Industriales	Vertidos	Óxidos y diferentes efluentes que se descargan a aguas costeras
Glaciares	Fusión	Liberación de material particulado que estaba en el interior del hielo
Animales	Deposición	Restos aves e insectos
<i>Internas</i>		
Organismos	Excreción	Producción de bolitas fecales
Organismos	Reproducción y crecimiento	Formación de huevos, replicas bacterianas
Organismos	Degradación	Degradación de plantas y animales que producen fragmentos
Fase disolución	Precipitación	Precipitación de CaCO ₃ y SiO ₂ por el plancton marino
Fase disolución-pequeñas partículas	Agregación	Pequeñas partículas de hierro enlazado formando grandes agregados en los estuarios ⁸³

Los principales procesos partícula-partícula, partícula-disolución y partícula-radiación se resumen en la Tabla 3.5, en ella también se muestran la mayoría de los procesos de transporte que operan en las aguas naturales. Una combinación dinámica de todos ellos contribuye al control de las características químicas, físicas y biológicas de los sistemas acuáticos naturales.

Se debe mencionar un hecho importante sobre las partículas que va a condicionar todo lo

⁸⁰ P.A. Rona, G. Klinkhamer, T.A. Nelsen, J.H. Trefry y H. Elderfield, *Nature*, **321**, 33 (1986).

⁸¹ P. Buat-Ménard et al., *Nature*, **340**, 131 (1989).

⁸² M.E. Torres Padrón, *op. cit.* ref. 72.

que supone las interacciones entre ellas, y es que la cuestión superficial es vital. En efecto, las interacciones partícula-partícula y partícula-agua, y algunas de las que corresponden al tipo partícula-radiación son realmente superficiales. Es decir, los procesos son dependientes, con frecuencia, de las características superficiales de la partícula más que de las propiedades del seno de la disolución. Por ejemplo, si los óxidos precipitados cubren una partícula de arcilla, entonces ésta puede comportarse como un óxido en las interacciones de su superficie con otras partículas, con las moléculas de agua o con la radiación. Un conocimiento de las características superficiales de la partícula es un prerrequisito importante para una máxima comprensión de las interacciones interparticulares.

Tabla 3.4. Mecanismos principales, con una selección de ejemplos, destacando los sumideros de las partículas en aguas naturales.

Sumideros de partículas	Mecanismos	Ejemplos
<i>Externas</i>		
Sedimentos Fondos	Depósito gravitatorio	Sedimentación de las partículas que están en el agua ⁸⁴
Sedimentos Fondos	Bioactividad bentónica	Producción de bolitas fecales
Sumideros adyacentes al agua	Transporte hacia el sumidero	Transporte de partículas hacia las riberas fluviales
Litoral	Olas-Corrientes-Mareas	Deposición en tierra de partículas de arena suspendidas en el agua
Animales	Consumo	Alimento de aves, personas, etc.
Atmósfera	Ruptura de burbujas (Aerosoles)	Partículas expulsadas del mar por ruptura de burbujas en la interfase aire-agua
<i>Internas</i>		
Organismos	Consumo	Consumo del zooplancton por animales
Organismos-disolución	Degradación	Degradación microbiana de partículas orgánicas
Fase disolución	Disolución de precipitados	Disolución de carbonatos en los océanos
Pequeñas partículas	Disgregación	Interrupción del crecimiento de agregados en estuarios por la turbulencia ⁸⁵

⁸³ K.A. Hunter y M.W. Leonard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1123 (1988).

⁸⁴ I.N. McCave, *Deep-Sea Res.*, **31**, 329 (1984)

⁸⁵ D. Eisma, *Neth. J. Sea. Res.*, **20**, 183 (1986).

Tabla 3.5. Principales interacciones entre las partículas con ellas, con el agua y con la radiación.

Procesos	Ejemplos
<i>Interacción interparticular</i>	
Agregación	Auténtico enredo físico; por ejemplo, zooplancton, fuerzas eléctricas netas atractivas entre partículas. Formación de puentes entre partículas; un ion, molécula o exudado biológico se une a la superficie de diferentes partículas para formar un puente. Colonización de partículas por los organismos.
Disgregación	Interrupción física debido a la turbulencia. Fuerzas eléctricas netas repulsivas entre las partículas. Consumo o degradación biológica o química de componentes unidos que formaban un agregado
“Pasto” Biológico	Consumo y degradación de partículas por microbios, zooplancton y animales superiores
Reproducción	Producción de huevos, replica microbiana
Excreción	Producción de bolas fecales por el zooplancton
<i>Interacción partícula-agua</i>	
Adsorción-desorción	Adsorción/desorción de sustancias sobre/desde las partículas.
Disolución	Disolución oceánica de la sílice biogénica, carbonato
Precipitación	Precipitación del óxido de hierro en aguas dulces en condiciones anóxicas
Degradación	Oxidación química de material orgánico particulado
Organismos que toman las sustancias disueltas	Alimentación del fitoplancton, respiración
<i>Interacción partícula-radiación</i>	
Fotosíntesis	Fotosíntesis del fitoplancton en la superficie
Foto-oxidación	Degradación de partículas lábiles material orgánico
Foto-reducción	Reducción de óxidos de Fe y Mn en aguas marinas y dulces ⁸⁶
<i>Procesos de transporte particular</i>	
Sedimentación gravitatoria	Asentamiento de partículas en los sedimentos
Motilidad organismos	Algunos fitoplancton, zooplancton y animales
Transporte por las corrientes de agua	Regímenes de flujo aguas naturales, corrientes, mareas, etc.
Movimiento Browniano	Transporte en microescala de pequeñas partículas (<1 micra), afecta a la agregación, disgregación

Aunque las características superficiales de las partículas en poblaciones relativamente homogéneas de las mismas son accesibles usando una gran variedad de técnicas analíticas directas o remotas (por ejemplo, espectroscopía, microscopía, isotermas de adsorción, valoración, etc.), por el contrario, la medida significativa de las propiedades superficiales de una población de partículas heterogéneas no es trivial. Se ha arrojado alguna luz, sobre esta cuestión mediante la medida de las cargas superficiales en este tipo de partículas naturales. Las partículas suspendidas de una amplia variedad de medios naturales acuáticos llevan una carga neta negativa en su superficie, el estrecho rango de cargas exhibido contradice el esperado de las diversas composiciones de estas partículas^{87,88}. El meollo de la cuestión, parece estribar en una aparente uniformidad superficial que se atribuye a la ubicación en la superficie de fases orgánicas a la presencia de grupos carboxílicos e hidrófilos, la carga de los mismos es en extremo dependiente de su interacción con los protones y con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Si las partículas suspendidas en agua, generalmente, exhiben carga negativa superficial, y están cubiertas de controladores de carga (grupos de origen orgánico), entonces es tentador proponer que las partículas en aguas naturales pueden comportarse en su superficie de interacción como partículas orgánicas hidrofílicas con carga negativa. Aunque tal generalización puede llegar a ser peligrosa, viene avalada por algunos trabajos de laboratorio y de campo sobre interacciones partícula con materia orgánica-agua^{89,90}, partícula-partícula^{91,92} y partícula-radiación⁹³. No obstante, la influencia de la carga superficial en tales interacciones no está del todo clara en el caso de las partículas naturales.

Es conveniente, antes de retomar el tema de la cinética de nucleación, finalizar el apartado de las partículas con dos menciones importantes, por un lado destacar que las partículas que se encuentran en el océano abierto tienen un origen que en el 90% es de procedencia biológica y además producido *in situ* como fuente interna.

⁸⁶ W.G. Sunda, S.A. Huntsman y G.R. Harvey, *Nature*, **301**, 234 (1983).

⁸⁷ K.A. Hunter y P.S. Liss, *Limnol. Oceanogr.*, **27**, 322 (1982).

⁸⁸ P.P. Newton y P.S. Liss, *op. cit. ref. 77*.

⁸⁹ K.A. Hunter, *Deep-Sea Res.*, **30**, 669 (1983).

⁹⁰ E. Tipping, *Mar. Chem.*, **18**, 161 (1986).

⁹¹ D. Eisma, *op. cit. ref. 85*.

⁹² E. Tipping y M. Ohnstad, *Nature*, **308**, 266 (1984).

⁹³ D.A.S. Finden, E. Tipping, G.H.M. Jaworski y C.S. Reynolds, *Nature*, **309**, 783 (1984).

La mayoría de este material particulado está compuesto de precipitado biológico de CaCO_3 , SiO_2 (ópalo), y materia orgánica (viva o muerta). El resto del balance lo proporcionan las fuentes externas, como el viento (atmósfera), desembocaduras de ríos, volcanes submarinos y la resuspensión de los sedimentos. Por otro lado, destacar lo que últimamente se viene proponiendo en el ámbito medioambiental y es el papel que podrían jugar las partículas, por ejemplo, como posibles controladores oceánicos del efecto invernadero. En este sentido, la Tesis Doctoral que presentamos pretende indagar cuáles son las razones fundamentales del por qué no se produce la precipitación de carbono inorgánico en las aguas superficiales, aunque éstas se encuentren en condiciones de sobresaturación. Debemos tener presente que la incorporación del CO_2 atmosférico, principal componente que origina el efecto invernadero, al agua de mar puede verse favorecida por un aumento en la precipitación del CaCO_3 .

Una vez visto el proceso de la nucleación y entendiendo que éste no se puede dar sin la presencia de iniciadores que no son más que el material particulado que hemos comentado anteriormente, podemos, para finalizar, destacar las condiciones de las cinéticas de nucleación.

3.9. Cinéticas de nucleación.

Hasta ahora, la nucleación ha sido definida en términos de una sobresaturación límite que produce un nuevo núcleo por segundo. Por supuesto que, la mayoría de los datos de precipitación se han obtenido en condiciones dinámicas más que cuasi estacionarias. Vemos que la termodinámica difícilmente es capaz de manejar esta última situación y, en consecuencia, extrema precaución se debería tener cuando se intenta extender la teoría más allá con el fin de que pueda llegar a satisfacerse la condición dinámica. Aparte de las dificultades de aplicar la teoría apropiada para la nucleación, es necesario combinar esta velocidad de generación del núcleo con una velocidad de crecimiento. Este tipo de análisis ha sido muy popular, desde el punto de vista empírico, en la ingeniería química práctica, pero la evaluación de los parámetros involucrados ha arrojado muy poca luz sobre nuestra comprensión del proceso fundamental. Nielsen⁹⁴ en el año 1965 durante un Simposio Internacional de Nucleación presenta una ponencia donde resuelve la ley de velocidad de la nucleación (Ecuación 3.7) en simultáneo con sus leyes cinéticas de la precipitación, que veremos con más detalle en el apartado siguiente. Los

⁹⁴ A.E. Nielsen, *Proc. Intern. Symp. Nucleation Phenomena, Cleveland, 17 (1965)*.

resultados están expresados en términos del número total de partículas precipitadas producidas mediante nucleación homogénea y crecimiento cristalino a una sobresaturación, s . En términos de la barrera de energía a la nucleación, las ecuaciones pueden expresarse como:

1. Crecimiento controlado por la difusión:

$$N = 10^{22.2} e^{\left(\frac{-3\Delta G^*}{5kT}\right)} \quad (3.29)$$

2. Crecimiento controlado por la formación de un mononúcleo:

$$N = 10^{22.7} e^{\left(\frac{-4\Delta G^*}{3kT}\right)} \quad (3.30)$$

3. Crecimiento controlado por la formación de un agregado polinuclear:

$$N = 10^{22.4} e^{\left(\frac{-3\Delta G^*}{4kT}\right)} \quad (3.31)$$

En términos de la sobresaturación nos queda:

$$\ln N = \ln 10 \cdot \log_{10} K_N - B \left(\frac{\sigma_{CL}^3 v^2}{k^3 T^3 \ln^2 s} \right) \quad (3.32)$$

donde B es un factor que depende de la geometría del núcleo y del tipo de proceso de crecimiento.

La bibliografía nos presenta, por ejemplo, una evaluación experimental de la ecuación (3.32), derivándose de dicha evaluación factores cinéticos y energías interfaciales, aplicados a distintos sistemas precipitantes⁹⁵, un resumen de dicho trabajo lo presentamos en la Tabla 3.6. Puede verse que, a pesar de las imperfecciones teóricas, los datos numéricos son consistentes con los esperados, los valores bajos para el caso del SrSO_4 y del CaF_2 son atribuidos por Nielsen a efectos de solvatación. Los valores de las constantes son importantes porque muestran que, al menos para la nucleación homogénea de cristales a partir de disoluciones, la nucleación es un proceso muy rápido con períodos de inducción bajos. Parece dudoso a partir de la evidencia que haya podido medirse alguna vez períodos de inducción del proceso de nucleación. La mayoría de la literatura científica en este campo, se refiere más bien a tiempos de inducción de las cinéticas de crecimiento del cristal.

⁹⁵ E. Schiffmann, B. A. Corcoran y G.R. Martin, *Arch. Biochem. Biophys.*, **115**, 87 (1966).

Tabla 3.6. Constantes Cinéticas a partir de la ecuación (3.32) para sales moderadamente solubles, suponiendo formación de núcleo cúbico.

Sal	Log ₁₀ K_N	σ , ergs/cm ²
BaSO ₄	22.3	151
PbSO ₄	20.0	119
SrSO ₄	11.8	70
CaF ₂	13.5	140

3.10. Cinética de la precipitación y del crecimiento cristalino.

A primera vista pudiera parecer que las reacciones entre iones para formar precipitados, transcurren a mucha velocidad, con lo que el proceso únicamente estaría controlado por la difusión de los iones hasta un punto apropiado en donde la reacción se va a producir. Sin embargo, muchas reacciones de este tipo, ocurren en condiciones moderadas de sobresaturación por lo que el estudio cinético es sencillo pudiéndose seguirse con técnicas convencionales. Los métodos de estudio estarían basados en la velocidad de aparición de la fase sólida o sobre la velocidad de desaparición del material que constituía la fase disolución antes de la precipitación. Estudios basados sobre estos conceptos han sido publicados en la literatura al respecto, pero antes de esbozarlos con más detalle, es importante considerar la magnitud del problema en cuestión.

La iniciación de la mayoría de los procesos de precipitación es, como se discutió anteriormente, un proceso de nucleación heterogénea que involucra la deposición de un soluto sobre partículas de impureza o sobre iniciadores particulados que pueden ser cristalitos de la propia sustancia que se desea precipitar. Se supone habitualmente que esta etapa de nucleación primera se completa en un período muy corto de tiempo, después se produce el comienzo de la precipitación y por esta razón puede a menudo ser ignorada dicha etapa en términos de las medidas que se realizan sobre las cinéticas de precipitación. El modo de iniciación, no obstante, provoca irregularidades en la morfología que son de importancia directa cuando se intenta acercarse con exactitud cuantitativa al problema. El problema es entonces formular la velocidad total de crecimiento cristalino de un gran número de cristalitos de forma y tamaño irregular a partir de una disolución sobresaturada. Evidentemente, hay una pequeña esperanza de tratar este proceso complejo sin ambigüedad siempre y cuando los fundamentos básicos e integrales del esquema global de la precipitación sean comprendidos. Estas partes comprenden el crecimiento

del cristal y las relaciones con, entre otras, la difusión, la adsorción en la interfase sólido-líquido, la difusión superficial y la incorporación del material que constituye el soluto en las posiciones reticulares del cristal que está creciendo. Otras complicaciones que pueden aparecer, incluyendo la sinergia o competencia con otros iones presentes y procesos de aglomeración, pueden tender a dificultar más la comprensión del proceso normal de crecimiento. Lo primero que debemos hacer es modelizar con el fin de simplificar el problema al de un sistema que pueda considerarse el crecimiento de un cristal simple.

3.10.1. Crecimiento cristalino.

Si consideramos el crecimiento de un cristal molecular a partir de una disolución pura, es evidente que un clúster de moléculas, adsorbidas sobre una superficie plana, crecerá o se disociará, de acuerdo con las mismas reglas que se aplicaron a la nucleación heterogénea ya comentada. El crecimiento del cristal puede, bajo ciertas condiciones, considerarse como un caso especial de nucleación heterogénea en la que la energía interfacial necesaria para la formación del agregado cristalino sobre el depósito se aproxima a cero. Lo cual es bastante razonable de suponer dado que el cristal crece incrementando su superficie de la misma forma, en otras palabras las tensiones son menores que en el caso del inicio de la nucleación. El cristal tiene la misma composición y va creciendo sin que haya tensiones en las *interfases* de crecimiento, o lo que es lo mismo, el consumo energético para hacer que el cristal crezca es mínimo. La nucleación bidimensional aceptando este modelo ha sido aplicada por Burton y Cabrera⁹⁶, y parece ser que se llega a un mecanismo de crecimiento cristalino aceptable desde el punto de vista experimental. Sin embargo, no debemos olvidar que en el proceso hay implicada una barrera de energía de activación, al igual que otras formas de la nucleación heterogénea, en este caso causada por el crecimiento de la frontera del cristal, ya que los iones tienen que superar, entre otras, las repulsiones electrostáticas en la red y las demandas de la esfera de solvatación que intentan impedirle al ion que ingrese en el retículo cristalino. Esta barrera de energía puede traducirse en términos de sobresaturación crítica, de manera que por debajo de este valor no se produce en crecimiento del cristal y la disolución se mantiene sobresaturada, con núcleos padres formados durante el proceso de nucleación, pero sin la aparición de auténticos cristales. La

⁹⁶ W.K. Burton y N. Cabrera, *Discussions Faraday Soc.*, 5, 33, 40 (1949).

velocidad de crecimiento debería ser, entonces, una función de la sobresaturación, la cual se convierte en cero en un valor determinado de la relación de sobresaturación, como se muestra en la Figura 3.10.

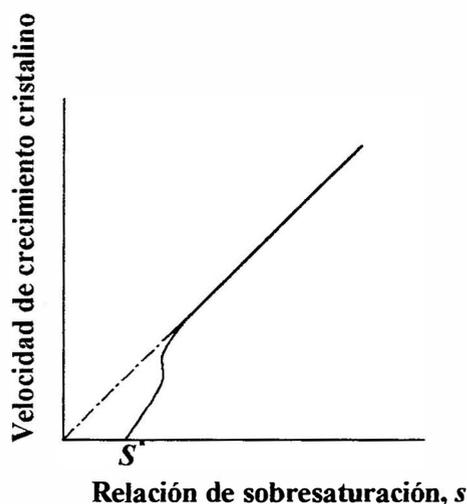


Figura 3.10. La velocidad teórica se muestra como una función de la sobresaturación. Existe una relación crítica, por debajo no hay crecimiento cristalino.

Una mirada más cercana al modelo de nucleación superficial, se muestra en la Figura 3.11, una vez que la etapa de nucleación se ha producido y el núcleo presenta un tamaño mayor que el crítico, el crecimiento cristalino podría proceder rápidamente, hasta que la, digamos, primera capa superficial se complete. Entonces es necesario que se incorpore al crecimiento un nuevo núcleo. La observación experimental establece que, en líneas generales, los cristales crecen más satisfactoriamente a partir de disoluciones que tengan bajas condiciones de sobresaturación, más bajas incluso que las indicadas en la teoría de la nucleación bidimensional.

La solución a este problema, originariamente propuesta por Frank⁹⁷, era que un patrón de crecimiento iniciado por una dislocación helicoidal, *entendiéndose ésta como la que se produce por la disposición en rampa en espiral o en forma de caracol de los planos atómicos del cristal, alrededor de una línea de dislocación*⁹⁸ evitaría la necesidad de una sobresaturación crítica en la

⁹⁷ F.C. Frank, *Discussions Faraday Soc.*, 5, 48 (1949).

⁹⁸ D.N. Lapedes red. Jefe en el *Diccionario de Términos Científicos y Técnicos*, ed. McGraw-Hill, vol. 2 Trad. España Marcombo, S.A. (1981).

teoría de la nucleación. Un diagrama esquemático de tal dislocación helicoidal se da en la Figura 3.12, que a pesar de su forma extraña, es muy frecuente en los cristales.



Figura 3.11. Representación simple del desarrollo de un núcleo superficial. El núcleo se extiende hacia toda la superficie del cristal

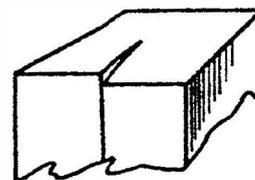


Figura 3.12. Un modelo de dislocación en espiral la cual podría estar originada por la incorporación de partículas de impureza ocluidas en el retículo cristalino.

Se puede imaginar una dislocación helicoidal como el resultado de un corte dado en el cristal en una dirección perpendicular a un plano reticular, sin que éste haya dividido al cristal en dos. Después de dar este corte, el cristal se deforma como si estuviera bajo el efecto de un esfuerzo de cizalla. El desplazamiento de una parte del cristal con respecto a la otra es igual al espaciado del plano reticular perpendicularmente al cual se ha efectuado el corte. Resulta así que los planos reticulares adoptan una forma de superficie helicoidal cuyo eje es el límite del corte dado al cristal, que es la región donde existen los máximos de tensión y la mayor desviación de la estructura reticular. Alrededor del eje de la dislocación, el retículo toma una forma muy característica, tanto más cercana a la del retículo normal cuanto más alejada del eje se halle la zona considerada⁹⁹.

Todas las zonas del cristal que están a una misma distancia del eje de la dislocación, o sea, que forman parte de un tubo cilíndrico definido por los dos cilindros de radio r y $r + \Delta r$ tienen la misma deformación (véase Figura 3.13). El desarrollo de la dislocación helicoidal ocurre, generalmente, o por la incorporación de sustancias directamente desde la disolución o, lo más probable, por adición de moléculas que difunden a través de la superficie del cristal. Puesto que ambos mecanismos conducen a una velocidad de avance constante en lo que se refiere a la etapa que va formando la espiral, a lo largo de la superficie del cristal. Puede verse que el comportamiento de dicha etapa es acomodar los átomos de forma que el arco más grande se

⁹⁹ J. Garrido, en *Forma y Estructura de los Cristales*, 1ª ed. Ed. Alhambra, Madrid, p150 (1973).

encuentre cerca del centro del cristal más que en el borde. Esta disposición puede verse esquematizada en las Figuras 3.14 a, b y c.

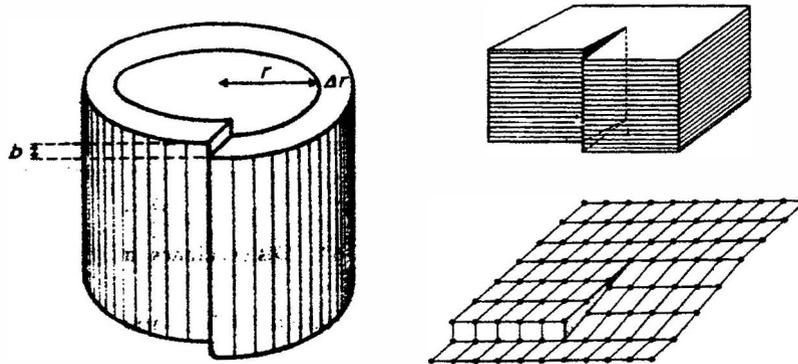


Figura 3.13. Representación esquemática de la dislocación helicoidal, donde puede verse que todos los puntos del cristal, comprendidos entre las periferias r y $r+\Delta r$ están en el mismo estado de deformación. A la derecha se ve el corte perpendicular sin dividir el cristal en dos partes.

Aunque el concepto original de la dislocación helicoidal a escala molecular no es fácil de visualizar para la mayoría de los cristales, la existencia de patrones de crecimiento en espiral han sido demostrados por Dawson¹⁰⁰ que obtuvo cristales de n-heptano, en este caso el desnivel producido por la espiral, esto es, su altura medida sobre la superficie plana coincidía perfectamente con el alto de celdilla unidad del cristal. Desde este descubrimiento, las etapas moleculares que involucran patrones de crecimiento en espiral, han sido determinadas por microscopía electrónica sobre diversos materiales cristalinos.

Así, por ejemplo, los estudios de la relación entre los desniveles y las propiedades termodinámicas de la formación de un cristal polímero simple representaron a finales de la década de los 60 un área de investigación muy activa. En la actualidad, con las mejoras técnicas en los instrumentos de observación (microscopios electrónicos de barrido y de efecto túnel), en los de medición y en los de caracterización superficial, que tuvo lugar a principios de la década de los 70 y, a día de hoy, no está cerrada cualquier innovación en este campo (LEED, XPD, XES, AES etc.)¹⁰¹, este tipo de determinaciones se ha convertido en muy habitual. Dichas

¹⁰⁰ I.M. Dawson, *Proc. Roy. Soc. London*, A214, 72 (1952).

¹⁰¹ A.W. Adamson, *op. cit.* ref. 46.

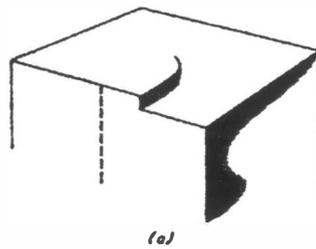
determinaciones, constituyen, a nivel mundial, un área de investigación prioritaria, pudiéndose aplicar a cualquier estudio estructural y de composición dentro de la Física y la Química del estado sólido, incluyendo el de los crecimientos cristalinos. En este sentido, a modo de ejemplo, se han realizado estudios sobre tales crecimientos en monocapas o monocristales¹⁰². En la Figura 3.15 se muestra la imagen de pequeños cristales de NaCl obtenidos por Baker¹⁰³ mediante la técnica de microscopía de barrido electrónico.

Los modelos de crecimiento en espiral no se limitan a las dimensiones moleculares; este fenómeno se puede observar con frecuencia con un microscopio óptico convencional. En estos cristales, la etapa que genera el desnivel es un múltiplo de la altura de la celdilla unidad y la dislocación helicoidal se inicia probablemente por la presencia de una partícula de impureza ocluida en el interior del retículo. Una vez que la dislocación se ha iniciado alcanzando cualquier tamaño, el cristal puede crecer con la configuración espiral sin inhibición hasta que la sobresaturación desaparece. El crecimiento cristalino mediante este patrón está ahora bien justificado para una gran cantidad de cristales. Un ejemplo se muestra en la Figura 3.16 donde se puede observar la fotografía de un cristal de yoduro de cadmio con una dislocación helicoidal en una de sus caras. Se cree que la iniciación de las dislocaciones usualmente comienza cuando la nucleación alcanza un sustrato imperfecto, aunque pueden estar implicados otros mecanismos¹⁰⁴. Veremos más adelante como la morfología de los cristales *crecidos* nos indica, de una manera directa, cuál ha sido el mecanismo de crecimiento más probable. Por ejemplo, cristales que crecen en condiciones de baja sobresaturación, tal y como mencionamos anteriormente, crecen bien formados y con una forma que es fiel reflejo de la que tiene la celdilla unidad. El patrón de la dislocación en espiral es también, con frecuencia, representativo del diseño molecular, tal y como puede verse en la Figura 3.16, donde la microfotografía del yoduro de cadmio, nos muestra claramente que se trata de una estructura hexagonal, pero que presenta este defecto, el cual puede aparecer en cristales de muy diferente forma.

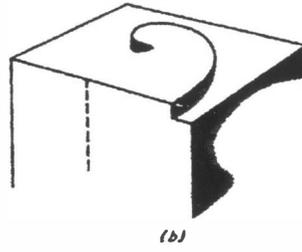
¹⁰² C.G. Gölander y E. Kiss, *J. Colloid Interface Sci.*, **121**, 240 (1988).

¹⁰³ F.L. Baker y L.H. Princen, en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 15, Wiley, New York, p.498 (1971).

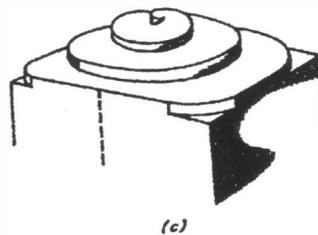
¹⁰⁴ F.C. Frank, *Advan. Phys.*, **1**, 91 (1952).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.14. Depósito de nuevo material en el borde de una dislocación helicoidal la cual sucede a velocidad constante pero el anclaje en el centro provoca el efecto de autoenredo en espiral.

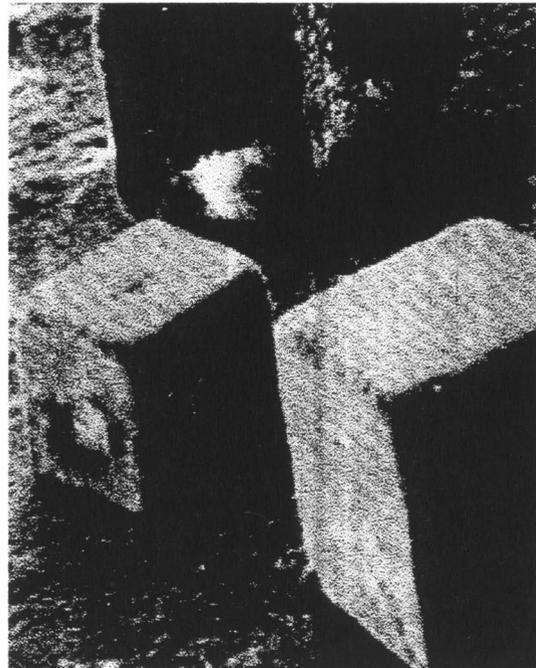


Figura 3.15. Fotografía de pequeños cristales de NaCl mediante el uso de Microscopía Electrónica de Barrido (véase referencia 102, página anterior).

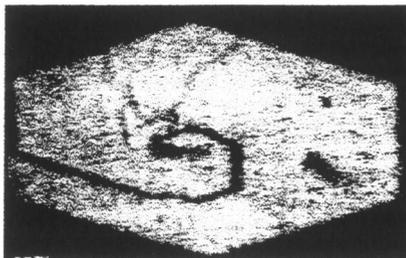


Figura 3.16. Patrón de crecimiento en espiral sobre un cristal hexagonal de yoduro de cadmio, aumento x50.

La discusión sobre las cinéticas de crecimiento para un cristal simple se debe dividir en dos secciones, que corresponden a las situaciones de bajas sobresaturaciones donde predominarían, si surgen partículas de impurezas, las dislocaciones helicoidales; y en la situación de valores altos en la sobresaturación que podría condicionar la nucleación superficial bidimensional. A valores mayores en la sobresaturación la velocidad de llegada de material desde la disolución, comienza a convertirse en la etapa determinante de la velocidad, podríamos decir que son procesos de crecimiento cristalino controlados por la difusión.

3.10.2. Cinéticas del crecimiento del cristal.

A. Dislocación helicoidal.

En la Figura 3.13 a, b, c se ha demostrado la secuencia de circunstancias que conducen a la formación de un escalón para producir crecimientos en espiral. La velocidad de movimiento del escalón a lo largo de la superficie puede venir dada en función de las moléculas que impactan con la superficie dentro de una distancia x del escalón y que se difunden hacia él, por medio de:

$$v_{\infty} = 2x_s(s-1)\nu e^{(-W/kT)} \quad (3.33)$$

donde x_s representa la distancia de la capa de difusión superficial, s es la sobresaturación, ν es el factor de frecuencia (relativo al tiempo de vida media de una molécula absorbida), y W es la energía total de evaporación.

Tan pronto como el escalón se ha enrollado a sí mismo en una espiral, la ecuación (3.33) pierde su validez y, de acuerdo con Burton, Cabrera y Frank¹⁰⁵, debe modificarse a:

$$v_{\infty} = 2x_s(s-1)ve^{(-w/kT)} \tanh\left(\frac{y_0}{2x_s}\right) \quad (3.34)$$

donde y_0 es la distancia entre escalones.

El crecimiento del centro de la espiral se origina solo si la curvatura es mayor que el clúster crítico superficial, r_c . de acuerdo con una relación bidimensional tipo Gibbs-Kelvin, este radio crítico a relaciones de sobresaturación bajas es inversamente proporcional a dicha relación de sobresaturación. La velocidad de crecimiento lineal perpendicular a la superficie viene dada por el número de espirales que giran pasando por un punto fijo en la unidad de tiempo multiplicado por la altura del escalón. De esta forma:

$$R = v_{\infty} \frac{\delta}{4\pi r_c} = \left[\frac{(s-1)^2}{(s'-1)} \right] \delta ve^{(-w/kT)} \tanh\left[\frac{(s-1)}{(s'-1)} \right] \quad (3.35)$$

donde $s'-1$ equivale a $2\pi \frac{r_c}{x_s} (s-1)$. Esta ecuación predice que para $s \ll s'$ la velocidad de crecimiento debería ser proporcional a $(s-1)^2$, es decir, el cuadrado de la sobresaturación. Para $s \gg s'$ la velocidad de crecimiento debería ser proporcional a $(s-1)$.

La teoría fue originariamente desarrollada para el crecimiento de núcleos de condensación a partir del vapor, pero es consistente aplicarla también para el crecimiento a partir de disoluciones. Frank ha sugerido que la distancia x_s , la distancia media de la superficie de difusión, podría reemplazarse por x_L , el espesor de la capa adyacente a la superficie del cristal.

¹⁰⁵ W.K. Burton, N. Cabrera y F.C. Frank, *Nature*, **163**, 398 (1949); *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A243**, 299 (1951).

B. Nucleación superficial bidimensional.

Las superficies de los cristales perfectos no contienen ni escalones ni espirales motivadas por la dislocación helicoidal y consecuentemente no crecen de acuerdo con el mecanismo propuesto por Frank. La nucleación superficial, bidimensional o también denominada secundaria es posible, aunque sobre estas superficies se produzca crecimiento cristalino. Los principios del crecimiento mediante una nucleación bidimensional son los mismos que los destacados para la nucleación heterogénea, ya vista anteriormente. De esta forma, podemos decir que, el clúster superficial puede ser tratado como una pieza coherente de cristal rígidamente relacionado a la estructura del sustrato sobre la que éste se asienta, o como una incoherente si no está ajustada al retículo del sustrato.

El primero de ellos, es decir, el que se refiere a la nucleación superficial coherente ha sido explorado por varios autores, entre los que cabe citar a Gibbs¹⁰⁶, Volmer¹⁰⁷, Kossel¹⁰⁸, Becker y Döring¹⁰⁹, Stranski¹¹⁰, Frenkel¹¹¹ y Burton y Cabrera¹¹². La velocidad de nucleación bidimensional viene expresada por una ecuación análoga a la (3.8), pudiéndose expresar de la forma:

$$J = Ae^{\left(\frac{-\pi\sigma_e v}{hk^2 T^2 \ln s}\right)} \quad (3.36)$$

En este caso σ_e es la energía de la interfase agregado disolución y h es la altura del mismo. Para los cristales orgánicos la mayor interacción se alcanza para las fuerzas que operan entre los vecinos más cercanos (London-Van der Waals), es por ello que se debe modificar la ecuación (3.36) para tener en cuenta esta posibilidad:

$$J = Ae^{\left(\frac{-\pi\phi^2}{(kT)^2 \ln s}\right)} \quad (3.37)$$

donde ϕ es la energía de enlace entre vecinos más cercanos. Debido a que el factor preexponencial, A (la frecuencia de llegada de moléculas a la superficie) es del orden de 10^{20} , la ecuación (3.37) predice que la velocidad de crecimiento de un cristal orgánico para una

¹⁰⁶ J.W. Gibbs, *Collected Works*, Longmans, London, p325 (1928).

¹⁰⁷ M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Steinkopf, Dresden (1939).

¹⁰⁸ W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Physik. Kl.*, 135 (1927).

¹⁰⁹ R. Becker y W. Döring, *Ann. Physik*, **24**, 719 (1935).

¹¹⁰ I. Stranski, *Z. Physik. Chem.*, **136**, 259 (1938).

¹¹¹ J. Frenkel, *J. Phys. USSR*, **9**, 3921 (1945).

¹¹² W.K. Burton y B. Cabrera, op. cit. ref. 96.

sobresaturación de 1.25 será aproximadamente de una micra al mes, mucho más lenta que el crecimiento con presencia de dislocación helicoidal para la misma sobresaturación. Este tipo de crecimientos bidimensionales, realmente se hacen importantes a sobresaturaciones grandes, llegando a ser dominantes en estas condiciones. La nucleación incoherente ha sido tratada con extensión por Sears¹¹³.

Debe destacarse que la ecuación (3.37) no se puede aplicar a los crecimientos de cristales iónicos donde operan fuerzas de largo alcance. Además, la derivación de la ecuación (3.36) implica el arrastre en grado sumo de todos los errores termodinámicos en el tratamiento clásico de la nucleación. La energía de la formación del clúster bidimensional se supone que es independiente de su tamaño, lo cual, aunque aceptable para cristales moleculares, es con toda probabilidad un argumento inválido para los clústeres iónicos. La variación de la energía del contorno o de la superficie del clúster con el agrupamiento de los iones en él, se presenta en la Figura 3.17, en ella se muestra el cambio en la energía superficial (contorno), σ_e , con el tamaño del clúster para una red bidimensional tipo cloruro sódico. El clúster se supone que mantiene sus posiciones reticulares cristalinas y en la evaluación sólo se han tenido en cuenta las interacciones electrostáticas.

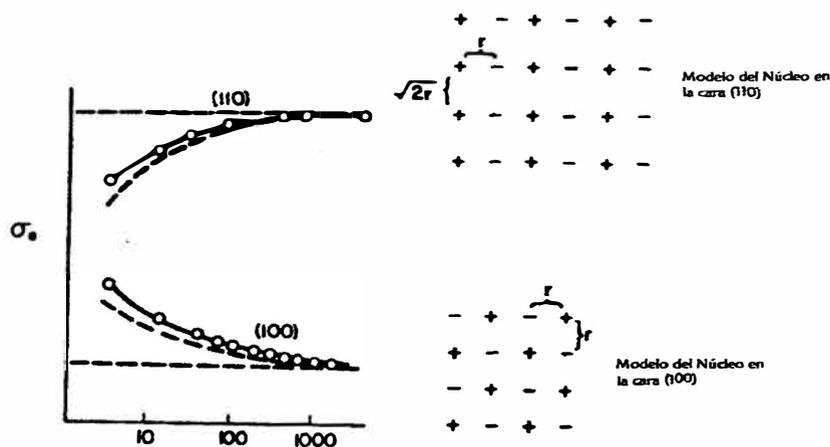


Figura 3.17. Cambio en la energía del contorno del clúster con el tamaño del mismo, lo que se representa en abscisas es el número de iones en el núcleo, a medida que éste aumenta, aumenta en tamaño del clúster y los valores de la energía van a ser función de la cara del cristal que se esté formando. Ejemplo, arreglo bidimensional NaCl, caso cara (110) y caso (100).

¹¹³ G.W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **31**, 157 (1959).

La curva superior a trazo continuo, refiriéndonos a la Figura 3.17, se aplica, en los puntos indicados con círculos, a un clúster cuadrado con un número par de iones en un lado (que puede ser la cara (110) o bien la (100)). Estos clústeres se consideran sin carga eléctrica neta, esto es, eléctricamente neutros. La curva inferior a trazo discontinuo, se aplica a clústeres conteniendo un número impar de iones 3, 5, 7, etc., por lado y por lo tanto llevan una carga eléctrica residual. Esta carga hace disminuir la energía superficial de formación del contorno del clúster. Se debe incluir un factor de corrección a la energía con el fin de que se tenga en cuenta este efecto del tamaño. Así, mientras que la barrera de energía libre de Gibbs para la formación de un núcleo cuadrado de altura h y de lado l es:

$$\Delta G^* = 2lh\sigma_e \quad (3.38)$$

la variación de la energía interfacial, σ_e , con el tamaño del clúster o núcleo nos conduce a:

$$\Delta G^* = 2l \left(h\sigma_e - \frac{\partial \sigma_e}{\partial l} \right) \quad (3.39)$$

El último término corrector es muy importante, y en algunos casos conduce a nucleaciones preferenciales que normalmente no se esperan por ser situaciones de elevada energía en lo que se refiere a la formación de planos cristalinos. La barrera de energía libre de Gibbs de formación del clúster superficial, además de ser una función de las variables externas sobresaturación y temperatura, es, también, una función del tamaño del clúster y de la configuración interna de los iones dentro de éste.

Ambos mecanismos de crecimiento, la dislocación helicoidal y la nucleación superficial nos llevan a una dependencia específica de la velocidad de crecimiento con la sobresaturación, pero cuando la sobresaturación es constante la velocidad de crecimiento es lineal con el tiempo. Aunque la velocidad de crecimiento lineal es una conclusión general, debemos tener presente que en muchas ocasiones un cristal no necesariamente tiene que tener una velocidad de crecimiento característica. Por ejemplo, la velocidad de crecimiento mediante el fenómeno de dislocación helicoidal es dependiente de la altura que alcance el escalón y esto, obviamente, es un parámetro incontrolable. En consecuencia, el conseguir cristales más grandes muchas veces depende de la adición de surfactantes, impurezas, etc., que probablemente modifican el mecanismo de crecimiento. En otras palabras, el crecimiento de cristales a una velocidad

determinada que simplemente dependa de la sobresaturación en la interfase cristal-disolución no puede considerarse como un buen modelo que se acerque a la realidad del problema del crecimiento cristalino. En apoyo a esta aseveración, Bunn y Emmett¹¹⁴ han investigado un gran número de cristales y no han encontrado ninguna correlación entre la velocidad neta de crecimiento de una cara de un cristal particular y la sobresaturación en esa cara. La relación entre velocidades de crecimiento, alturas de escalón y sobresaturación, sin embargo, esta ahora bien establecida^{115,116}. La necesidad de observar los aspectos morfológicos durante el crecimiento en relación a la velocidad de crecimiento es por lo tanto evidente.

Desafortunadamente, en los procesos de precipitación no es posible examinar individualmente la morfología individual de un cristal cuando el precipitado se forma y es, por consiguiente, un proceso estadístico final el que nos va a ocupar en la precipitación. Se debe destacar que todo el razonamiento previo se refiere al crecimiento a partir de disoluciones puras. En la práctica, con frecuencia, existen suficientes impurezas presentes como para modificar los mecanismos de crecimiento. Bajo tales circunstancias la mejor base para estudiar en profundidad el problema parece ser el uso de modelos que han desarrollado básicamente ecuaciones empíricas. El primero de estos modelos es el estudio de las cinéticas de crecimiento estimuladas por semillas de crecimiento. Estas semillas no son más que pequeños cristales de la misma naturaleza que los que se desea obtener, que a modo de siembra se esparcen en la disolución.

3.10.3. Crecimiento a partir de semillas de cristales.

Las teorías sobre las cinéticas de crecimiento pueden, de una manera amplia, dividirse en dos categorías: las que se describen tomando como etapa determinante de velocidad el *transporte de materia hacia la superficie del cristal* y aquellas que mantienen que la etapa que controla el *proceso ocurre en la región de la interfase cristal-disolución*. La primera es la referida a la cinética controlada por la difusión, y la segunda, al crecimiento controlado en la interfase, probablemente, relacionado con fenómenos de adsorción de materia sobre el cristal incipiente.

Los procesos controlados por la difusión han sido objeto de un amplio y continuado

¹¹⁴ C.W. Bunn y H. Emmett, *Discussions Faraday Soc.*, 5, 119 (1949).

¹¹⁵ W.J. Dunning y N. Albon, en *Growth and Perfection of Crystals*, R.H. Doremus, B.W. Roberts y D. Turnbull, Eds., Wiley, New York, (1958).

¹¹⁶ K.B. Keating, *Chem. Eng. Progr.*, 60, 15 (1964).

interés desde hace poco más de un siglo, comenzando con las centenarias ecuaciones de Noyes-Whitney¹¹⁷ y Nernst¹¹⁸, pasando por las de Frisch^{119,120}, Ham¹²¹ y otros que desarrollan aproximaciones sofisticadas. El planteamiento general es resolver la ecuación diferencial de la difusión de acuerdo con unas apropiadas condiciones de contorno:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 c(x,t) \quad (3.40)$$

Una forma claramente simple de ecuación de velocidad que resulta de la consideración del proceso de difusión es:

$$R = krD(c - c_0) \quad (3.41)$$

donde R es la velocidad de acumulación (por ejemplo, g/sec) por partícula de radio r . Para el caso de crecimientos a partir de semillas de forma compacta y regular que crecen a partir de disoluciones sobresaturadas, la velocidad global de disminución de la concentración de soluto, vendrá dada por:

$$\frac{dc}{dt} \sim -kn(c - c_0) \quad (3.42)$$

Esta ecuación está formulada sobre la base que el tamaño final de la semilla cristalina, una vez efectuado sobre ella el crecimiento cristalino, no difiere apreciablemente del tamaño inicial. Tal criterio puede conseguirse claramente usando muchas semillas de tamaño grande, o provocando el crecimiento en condiciones de baja sobresaturación. El crecimiento de cristales iónicos a partir de disoluciones de electrolito ha sido ampliamente estudiado por Marc¹²², Gapon y otros¹²³, la mayoría usando medidas de conductividad para caracterizar el cambio en la concentración del electrolito con el tiempo. El crecimiento cristalino a partir de semillas, se puede decir que alcanza su máximo exponente en el cuidadoso trabajo de Davies¹²⁴, otros autores, durante el

¹¹⁷ A.A. Noyes y W.R. Whitney, *Z. Physic. Chem.*, **23**, 689 (1897).

¹¹⁸ W. Nernst, *Z. Physic. Chem.*, **47**, 52 (1904).

¹¹⁹ H.L. Frisch, *Z. Elektrochem.*, **86**, 324 (1952).

¹²⁰ H.L. Frisch y F.C. Collins, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1797 (1952); **21**, 2158 (1953).

¹²¹ F. S. Ham, *Phys. Chem. Solids*, **6**, 335 (1958).

¹²² R. Marc, *Z. Physic. Chem.*, **61**, 385, (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **76**, 584 (1911).

¹²³ A. Van Hook, *Crystallization*, Reinhold, New York, (1961).

¹²⁴ C.W. Davies y A. L. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 812 (1955).

período que va desde 1955 hasta 1965 han investigado sobre el particular, podemos citar entre otros, los interesantes trabajos de Nancollas y colaboradores^{125,126,127,128}. El trabajo original en esta serie de investigaciones demostró que las semillas de cristallitos de cloruro de plata crecían a partir de una disolución sobresaturada de acuerdo con la siguiente ley de velocidad:

$$\frac{dc}{dt} = -k'n(c - c_0)^2 \quad (3.43)$$

Por consiguiente, aunque la velocidad dependía del número de semillas, n , como se esperaba; la cinética, por el contrario, tenía orden 2 más que orden 1, esto último era lo que cabría esperar si el crecimiento estuviera controlado por la difusión. En disoluciones donde los iones plata y cloruro no se encuentran en cantidades equivalentes la forma de la ley de velocidad podría identificarse mediante:

$$\frac{dm}{dt} = k'n \left(|Ag^+| - |Ag^+|_0 \right) \left(|Cl^-| - |Cl^-|_0 \right) \quad (3.44)$$

donde m representa la cantidad de cristal formado con el tiempo. Davies y Jones¹²⁹ propusieron, por lo tanto, que la velocidad de crecimiento de cristales de AgCl estaba controlada por procesos en la interfase cristal-disolución y no por procesos de difusión hacia la superficie. Además, se ha encontrado que la velocidad de deposición es una función del área total superficial de las semillas.

La ley general de velocidad de crecimiento de las semillas de cristales a partir de una disolución sobresaturada tiene la expresión general:

$$\frac{dc}{dt} = -k''s(c - c_0)^x \quad (3.45)$$

El valor de x depende del electrolito que se quiera hacer crecer, así para el AgCl vale 2, para el Ag₂CrO₄ vale 3, para el MgC₂O₄ vale 2, y para los sulfatos de Ba, Pb y Sr también vale 2. Se han

¹²⁵ J.R. Howard y G. H. Nancollas, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1449 (1957).

¹²⁶ G.H. Nancollas y N. Purdie, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 735 (1963).

¹²⁷ G.H. Nancollas y N. Purdie, *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 1 (1964).

¹²⁸ G.H. Nancollas, *Proc. Intern. Symp. Nucleation Phenomena, Cleveland*, p19 (1965).

¹²⁹ C.W. Davies y A.L. Jones, *op. cit.* ref. 124.

propuesto varias explicaciones para la forma de esta ecuación. Doremus¹³⁰ sugiere que una reacción superficial entre los iones es la etapa que controla la velocidad y que las etapas siguientes de difusión en la superficie e inclusión en un sitio superficial activo (probablemente uno con dislocación helicoidal que requiere una menor sobresaturación) son etapas relativamente rápidas. Walton¹³¹ ha extendido este enfoque para que incluya los procesos apropiados de adsorción con la conclusión que el orden de la cinética de la ecuación (3.45) sería siempre el número de iones requeridos para completar una molécula neutra sobre la superficie del cristal. Sobre esta base, el orden cinético para el crecimiento de un cristal orgánico sería 1 y para los cristales iónicos debería ser de dos en adelante.

3.10.4. Efecto de las impurezas sobre las velocidades de crecimiento sobre semillas.

Se conoce muy bien desde hace muchos años que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas solubles alteran la velocidad de crecimiento y las características intrínsecas de los cristales formados en la disolución¹³². Típicamente, las impurezas añadidas suelen consistir en grandes moléculas orgánicas. Disoluciones con concentraciones comprendidas entre 10^{-3} a 10^{-4} *M* son suficientes para producir cambios considerables en la velocidad de crecimiento y usualmente suelen llegar a inhibir fuertemente el crecimiento, mientras que la disolución queda virtualmente inafectada. Otras clases de venenos o inhibidores han sido publicados por Sears et al.¹³³. Las especies activas estudiadas en este trabajo son aparentemente complejos de iones inorgánicos los cuales, cuando están presentes en pequeñas cantidades (10^{-5} - 10^{-6} *M*), inhiben el crecimiento y la disolución del cristal, de hecho estas sustancias no son incorporadas al interior del mismo. Un envenenamiento de este tipo de sistemas lo constituye, la inhibición del crecimiento cristalino del fluoruro de litio o del cloruro potásico mediante el empleo del fluoruro férrico, las especies activas que se postulan son aniones del tipo FeF_6^{3-} , que pueden adsorberse de forma tan efectiva como la de los fluoruros. Sears concluye que el mecanismo más probable en el envenenamiento sea la adsorción en sitios activos (por ejemplo, en escalones superficiales)

¹³⁰ R.H. Doremus, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1068 (1958).

¹³¹ A.G. Walton, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1920 (1964).

¹³² H.E. Buckley, en *Cristal Growth*, Wiley, pp 330-385 (1951).

¹³³ G.W. Sears, en *Growth and Perfection of Crystals*, R.H. Doremus, B.W. Roberts y D. Turnbull, Eds., Wiley, New York, (1958).

más que en las monocapas de adsorción.

El crecimiento y la disolución de cristales orgánicos se inhiben también por medio de impurezas activas. Higuchi y colaboradores¹³⁴ han descubierto que pequeñísimas cantidades de sales de colato (sal derivada del ácido cólico, $C_{24}H_{40}O_5$, ácido biliar cristalino no conjugado) modifican tanto el crecimiento como la disolución de cristales de colesterol; tal evidencia es de una enorme importancia fisiológica e indudablemente hay muchos crecimientos y procesos de disolución de naturaleza biológica en los que las impurezas superficialmente activas juegan un importante papel en el control de la velocidad global.

Davies y Nancollas¹³⁵, por su parte, han examinado el efecto que los iones extraños pudieran tener sobre la velocidad de crecimiento en suspensiones de semillas de AgCl. Sus resultados se pueden resumir como sigue:

1. De los surfactantes usados sólo la sal potásica de eosina (2,4,5,7-tetrabromofluoresceína) impide completamente el crecimiento del cristal. Se encuentra que algún retardo se produce en la disolución los cristales, también en presencia del mismo material. Otros materiales como el benzoato de potasio (10^{-5} - 10^{-4} M), el naftalen-2-sulfonato potásico, el dodecil sulfato sódico y el nitrato cetyltrimetilamonio inhibieron el crecimiento cristalino, pero no la disolución.
2. La presencia de agentes solubles activos superficialmente modifican la velocidad de crecimiento de las semillas de AgCl pero las velocidades de crecimiento pueden aún expresarse como leyes de velocidad de segundo orden a partir de la ecuación (3.43) con la excepción del caso del veneno con la sal potásica de la eosina.
3. La eficacia del veneno está relacionada con la carga superficial de la semilla, por ejemplo, el tensoactivo catiónico nitrato de cetiltrimetilamonio es menos efectivo con un sustrato cargado positivamente (que se alcanza bajo un exceso de iones plata) que cuando el sustrato está cargado negativamente (iones cloruro en exceso). Este efecto se muestra en la Figura 3.18. En ella, se puede observar que a medida que las concentraciones de ion Ag^+ aumenta, la velocidad de crecimiento de las semillas se mantiene más o menos constante con el aumento del surfactante catiónico, lo cual quiere decir que, en estas condiciones, a dicho surfactante le cuesta más trabajo disminuir o impedir la velocidad de crecimiento, probablemente por el exceso de carga positiva en la interfase cristal-

¹³⁴ A.G. Walton, *op. cit.* ref. 1.

disolución.

Davies y Nancollas demostraron que las velocidades de crecimiento de las semillas debería ser expresada en términos de un proceso de adsorción de Langmuir como sigue: Si K_0 es la constante de velocidad para la cristalización en ausencia de contaminante y bK_0 es la velocidad limitante en presencia de contaminante, entonces la constante de velocidad actual K está relacionada con la cantidad de contaminante, $[A]$, y con las constantes de velocidad de adsorción y desorción, k_1 y k_2 mediante:

$$\frac{K_0}{K_0 - K} = \frac{1}{1 - b} + k_1 k_2 (1 - b) [A] \quad (3.46)$$

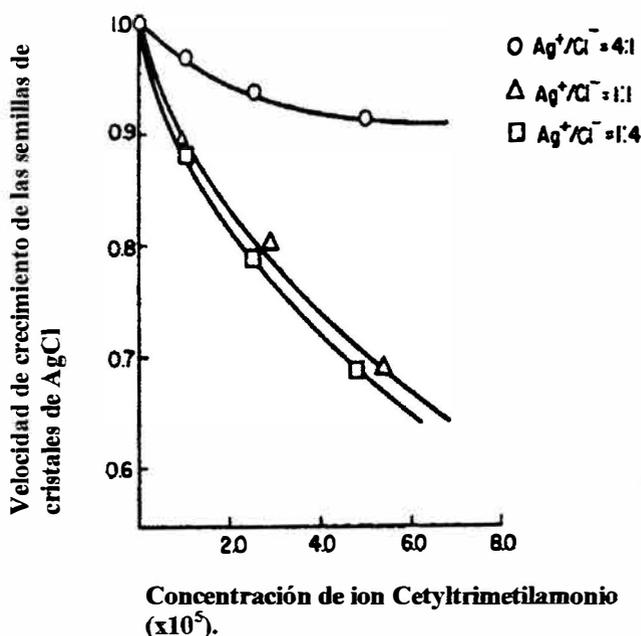


Figura 3.18. Velocidad de crecimiento AgCl a partir de una disolución sobresaturada $P.I.=2.57 \cdot 10^{-10}$ en presencia del tensoactivo catiónico Cetyltrimetilamonio

En la Figura 3.19, la relación entre $K_0/(K_0 - K)$ y $[A]$ demuestra ser una línea recta. Sin embargo, curiosamente, b aparece dependiente del exceso de plata o de iones cloruro. Davies y Nancollas concluyeron que la configuración de surfactante y los sitios activos superficiales pueden llegar a ser importantes en el establecimiento del valor de b . Nancollas y Purdie¹³⁶ encontraron que la eosina y los iones dodecilsulfato presentaban esencialmente el mismo efecto sobre las cinéticas de crecimiento tanto del oxalato magnésico como del cloruro de plata.

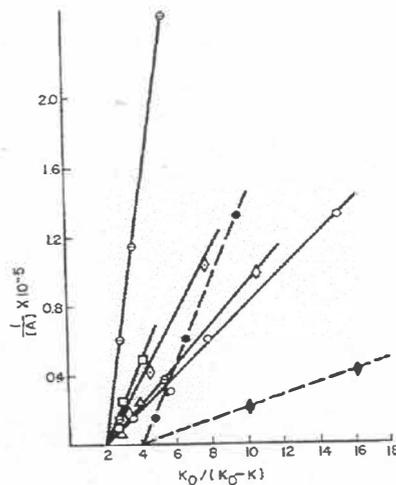


Figura 3.19. la dependencia de las velocidades de crecimiento de las semillas de AgCl con la concentración del surfactante adsorbido en términos de la adsorción de Langmuir. Benzoato, $[Ag^+]/[Cl^-]=1/1$ (Δ); dodecilsulfato, 1/1 (\ominus); 4/1 (\bullet); 1/4 (\circ); naftalen-2-sulfonato, 1/1 (\square); cetyltrimetilamonio, 1/1 (\diamond), 4/1 (\blacklozenge); 1/4 (\diamond).

3.10.5. Disolución de las semillas cristalinas.

Las cinéticas de disolución también se encuentran convenientemente examinadas, existe una extensa bibliografía en la literatura científica dedicada al estudio del proceso de disolución sobre semillas de cristales. El proceso físico de la disolución es de más fácil comprensión que el de la precipitación o crecimiento dado que puede ser convenientemente expresado en términos de difusión, o lo que es lo mismo mediante una ecuación de primer orden del tipo de la ecuación

¹³⁶ G.H. Nancollas y N. Purdie, *Trans Faraday Soc.*, **57**, 1 (1961).

(3.41).

La teoría originalmente propuesta por Nemst¹³⁷ supone que hay un gradiente de concentración lineal confinado a una capa delgada de disolución que se encuentra adherida a la superficie y que el espesor de esta capa de difusión es independiente de la viscosidad y de la temperatura de la disolución. Aunque este supuesto es debatible, la teoría de la difusión parece ser satisfactoria, al menos hasta ahora ha sido comprobada experimentalmente en innumerables ocasiones. Semillas de AgCl y de Ag₂CrO₄, las cuales crecen de acuerdo a leyes de segundo y tercer orden, respectivamente, se disuelven de acuerdo a relaciones de velocidad de primer orden. Además, la energía de activación de la disolución, como si se tratara de un proceso de Arrhenius, se puede obtener de la pendiente de la recta experimental $\ln k$ vs $1/T$, de acuerdo con:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (3.47)$$

donde k es la constante específica de velocidad, para una temperatura dada; se ha encontrado que la energía de activación para la disolución de AgCl está en 5 kcal/mol¹³⁸, valor que está cercano al de la energía de activación para el proceso de difusión a través de la disolución. El espesor de la capa de difusión que rodea a un cristal que se está disolviendo, se cree que es del orden de 10⁻³ cm. Tales capas se pueden observar mediante microscopía de difracción, en el trabajo de Bunn y Emmett¹³⁹ se muestran ejemplos con diferentes tipos de cristales. No sorprende que el espesor de la capa de difusión cambie con la agitación. La constante específica de velocidad se ha relacionado con la velocidad de agitación, w , mediante¹⁴⁰:

$$k \propto w^a \quad (3.48)$$

con valores publicados para a que se encuentran en el rango a 0.56 a 1. Para el caso de las semillas de AgCl el valor de a fue de 0.61¹⁴¹.

¹³⁷ W. Nemst, op. cit. ref. 118.

¹³⁸ J.R. Howard, G.H. Nancollas y N. Purdie, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 278 (1960).

¹³⁹ C.W. Bunn y H. Emmett, op. cit. ref. 114.

¹⁴⁰ L.L. Bircumshaw y A.C. Riddiford, *Quart. Rev. London*, **6**, 157 (1952).

¹⁴¹ J.R. Howard, G.H. Nancollas y N. Purdie, op. cit. ref. 138.

3.10.6. Anomalías en el crecimiento de cristales a partir de semillas.

El crecimiento de semillas de cristales para electrolitos 1:1, por ejemplo AgCl y AgIO₃, empieza desde el instante en el que las semillas son introducidas en una disolución sobresaturada y estable, siguiendo ecuaciones cinéticas similares a la (3.43). Para el caso que nos ocupa en esta Tesis Doctoral, esto es un electrolito 2:2 (CaCO₃), sin embargo, el normal crecimiento está precedido por un período de inducción, como el caso del oxalato magnésico, MgC₂O₄, y carbonato cálcico, o mediante un súbito crecimiento como el caso de los sulfatos de Pb, Sr y Ba. Tales efectos fueron descubiertos muy pronto por los investigadores y fueron confirmados en la década de los 60 por Nancollas y Purdie¹⁴². Estos autores sugieren que el súbito crecimiento está originado por una nucleación superficial en las etapas iniciales¹⁴³. Evidentemente, la distribución y capacidad del soluto hacia la superficie de la semilla está afectada por la nueva inoculación y, consecuentemente, por la interferencia mutua de las partículas que están creciendo de hecho estas consideraciones deberían incluirse en una visión teórica completa del problema¹⁴⁴.

La ventaja de usar semillas de cristales es que la ausencia de reproducibilidad que se encuentra en el examen de los cristales individuales se elimina, probablemente debido al efecto estadístico de promedio que produce la presencia de las semillas.

Las cinéticas de crecimiento, investigadas mediante este procedimiento, presumiblemente estarán limitadas a los materiales ligeramente solubles, principalmente debido a la dificultad de interpretar los datos de conductividad a elevadas concentraciones. Afortunadamente, son las sales poco solubles las que gozan de un mayor interés dentro de los procesos de precipitación en la química analítica, y podemos apuntar las investigaciones sobre los sistemas analíticos.

3.10.7. Precipitación a partir de una disolución homogénea.

El método de la precipitación a partir de una disolución homogénea se conoce muy bien dentro de la química analítica como un gran método para preparar en extensión precipitados cristalinos¹⁴⁵. Esencialmente, el valor de sobresaturación necesario para provocar la nucleación y

¹⁴² J.R. Howard, G.H. Nancollas y N. Purdie, *op. cit.* ref. 138.

¹⁴³ G.H. Nancollas y N. Purdie, *op. cit.* ref. 136.

¹⁴⁴ C. Wert y C. Zener, *J. Appl. Phys.*, **21**, 5 (1950).

¹⁴⁵ G.H. Nancollas, *op. cit.* ref. 128.

el posterior crecimiento se genera mediante una reacción química. La etapa de nucleación, que es casi sin ningún género de dudas, de tipo heterogéneo, será únicamente importante dentro de las consideraciones del crecimiento cristalino si la nucleación es lenta y se extiende a un período de tiempo medible. Algunos científicos han tratado la evolución de la sobresaturación en la precipitación a partir de una disolución homogénea transcurre como un nexo de unión entre el crecimiento y los procesos continuos de nucleación^{146,147,148}, pero hay una evidencia considerable que tal proceso es poco probable. Si las nucleaciones primarias son en realidad un proceso continuo a lo largo del período de crecimiento, se deberían observar un amplio espectro de tamaños cristalinos en el precipitado. Sin embargo, esta técnica es una de las mejores para producir precipitados monodispersos. Sobre una base teórica también es improbable que la nucleación primaria ocurra a períodos de tiempo más largos a medida que sea más bajo el grado de sobresaturación. En otras palabras, no es cierto que exista una relación inversa entre el grado de sobresaturación y los tiempos de nucleación.

Puesto que han sido pocos los sistemas estudiados de una manera cuantitativa basados en este tipo de estrategia para obtener precipitados, es posible analizar con detalle algunos de los mismos. LaMer¹⁴⁹ y colaboradores fueron los primeros en analizar el proceso, produjeron soles de azufre monodisperso a partir de la descomposición de tiosulfato en medio ácido.



Los soles de azufre así preparados por este método estaban muy monodispersos, de tal forma que bajo radiación de luz blanca mostraban un espectro Tyndall de alto orden. En otras palabras, la luz blanca incidente se divide en los colores originales que se difractan de acuerdo con diferentes ángulos con respecto al rayo incidente. El ángulo con el que se generó el color primario es función del tamaño de partícula. Por lo tanto, mediante medidas de la dispersión de la luz es posible seguir las cinéticas de crecimiento cristalino. Dichas cinéticas eran de primer orden y estaban de acuerdo con procesos controlados por la difusión. Una de las dificultades para reproducir este tipo de experiencias en precipitados inorgánicos es que el producto cristalino siempre presenta una forma irregular, las partículas tienen bordes agudos y esquinas. Los soles

¹⁴⁶ L. Gordon, M.L. Salutsky y H.H. Willard, in *Precipitation from Homogeneous Solution*, Wiley, New York (1959).

¹⁴⁷ L. Gordon, D.H. Klein y T. H. Walnut, *Talanta*, **3**, 187 (1959).

¹⁴⁸ N. Haberman y L. Gordon, *Talanta*, **11**, 1591 (1964).

¹⁴⁹ V.K. LaMer y R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).

de azufre son generalmente esféricos y la aplicación de la teoría de la dispersión de la luz a partículas irregulares ha presentado enormes dificultades. Para partículas muy pequeñas donde la teoría de Rayleigh es aplicable, algunas de estas dificultades se eliminan y, por ello, el método también ha podido aplicarse al estudio del crecimiento cristalino del yoduro de plata, AgI^{150} . Esta reacción es bastante interesante debido a que se ha efectuado íntegramente en un medio no acuoso.



En este sentido, merece la pena indagar un poco más sobre las dificultades para comprender e interpretar los datos de las reacciones que producen precipitados a partir de disoluciones homogéneas. Las ecuaciones simples de la forma de la (3.41) y la (3.42) deben complicarse un poco por la adición de un término relacionado con la “fuente”. Esto significa que el cambio total en la concentración del soluto con el tiempo no sólo es causado por medio del proceso de precipitación sino también por la generación de nuevo material. Por lo que:

$$\frac{dc}{dt} = -f(r, s, D) + f(g) \quad (3.51)$$

donde g representa la reacción de generación. Frisch y Collins¹⁵¹ han examinado este problema y Collins y Leineweber¹⁵² lo han aplicado a las cinéticas de precipitación del sulfato de bario producido por la generación del sulfato en un exceso de iones bario mediante la reacción del persulfato-tiosulfato.



Esta reacción fue seguida mediante medidas de conductividad y los resultados se relacionaron con la teoría de la difusión. La curva conductimétrica se muestra en la Figura 3.20. Un aspecto de interés de las ecuaciones de difusión que proponen Frisch y Collins es la relación entre el tamaño de partícula y el tiempo que aparece en la ecuación de crecimiento, en ella, K_1 y K_2 son las constantes que incorporan el coeficiente de difusión, $r(t)$ es el radio de la partícula en el instante t , y c_0 es la concentración del soluto en el seno de la disolución, la expresión que las liga viene dada por:

¹⁵⁰ M.J. Jaycock y G.D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 791 (1961).

¹⁵¹ H.L. Frisch y F.C. Collins, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1797 (1952); **21**, 2158 (1953).

¹⁵² F.C. Collins y J.P. Leineweber, *J. Cphys. Chem.*, **60**, 389 (1956).

$$K_1[r(t) - r(0)] + \frac{1}{2}[r^2(t) - r^2(0)] = c_0 K_2 t \quad (3.53)$$

la ecuación (3.53) revela una velocidad de crecimiento lineal para r pequeños y para r grandes un incremento lineal de r^2 con t .

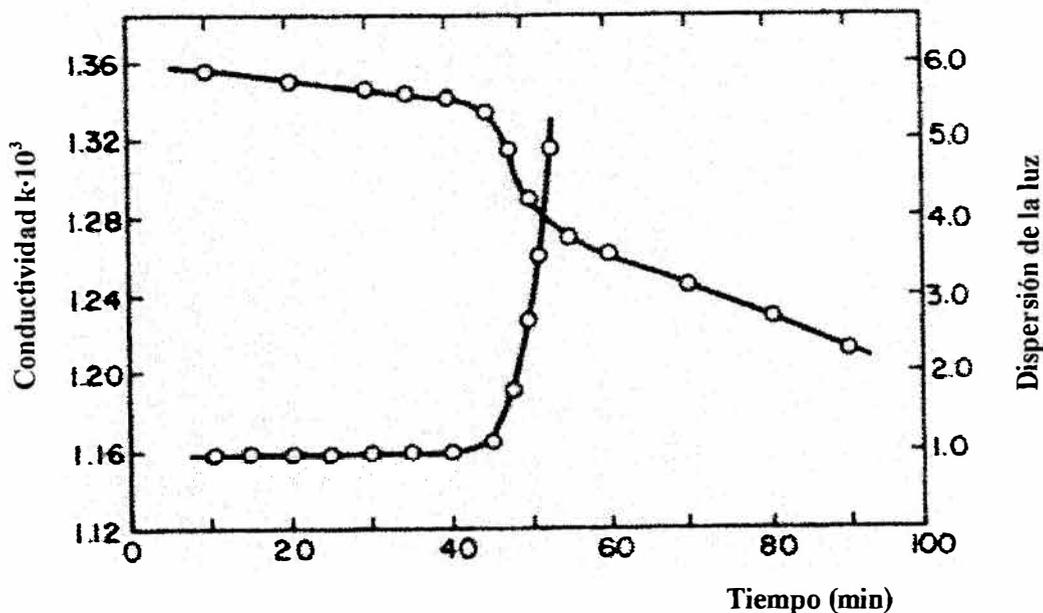
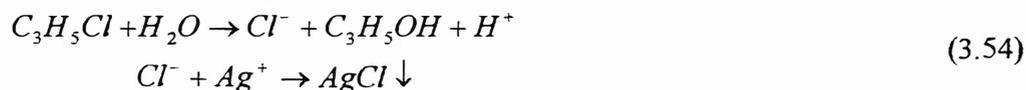


Figura 3.20. El comienzo de la precipitación y crecimiento de las partículas de precipitado pueden ser seguidos, a partir de la situación de sobresaturación (BaSO_4), mediante las medidas de conductividad y de la dispersión de la luz.

A la luz de los resultados anteriores, que están basados en el crecimiento a partir de semillas de cristales, parece bastante extraño que la teoría de la difusión pudiera responder fielmente a lo que sucede con la velocidad de crecimiento de cristales iónicos a partir de una disolución. Por ejemplo, el crecimiento de las partículas de precipitado de BaSO_4 bajo casi las mismas condiciones de sobresaturación es de segundo orden cuando crece a partir de semillas de cristales y de primer orden, esto es, proceso controlado por la difusión, a partir del método de Collins y Leineweber o método de precipitación a partir de una disolución homogénea. Esto aporta una segunda dificultad en la determinación de las cinéticas de crecimiento cristalino a partir de disoluciones homogéneas, relativa a la reacción que genera el precipitado, tal reacción debe ser fiable (real) y reproducible, y que ésta no posea ninguna otra reacción interferente o paralela si se desea que el análisis no sea ambiguo. Desgraciadamente, ni la reacción (3.50) ni la (3.52) caen dentro de esta categoría. En efecto, ambas reacciones han sido estudiadas durante los

comienzos de la década de los 60 concluyéndose de estos trabajos que existen reacciones paralelas y aparecen procesos no estacionarios que juegan un importante papel.

Otra reacción que ha sido estudiada hasta la saciedad y que cabría incluir dentro de este apartado es la correspondiente al trabajo original de Gordon, Klein y Walnut¹⁵³, esta reacción puede ser utilizada para producir cristales de cloruro de plata, la reacción consiste en las siguientes etapas:



El crecimiento de los cristales de AgCl producidos por medio de esta reacción han sido estudiados por Walton y Klein¹⁵⁴ y por Parfitt e Insley¹⁵⁵; estos últimos autores han efectuado un extenso estudio sobre la cinética de la reacción y la morfología de los precipitados obtenidos. Todos ellos concluyen que la cinética de crecimiento cristalino es de segundo orden controlada por la interfase, lo cual está de acuerdo con las observaciones de Davies y Jones con las semillas de cristales que ya hemos comentado. A la vista de estas evidencias se puede decir que en sistemas cuidadosamente controlados se han encontrado que las cinéticas de crecimiento cristalino se correlacionan con las correspondientes al crecimiento a partir de semillas.

3.10.8. Precipitación de Cristales Orgánicos y de Complejos Ion-Quelato.

Se conocen muchísimos ejemplos de precipitados organometálicos, que son de una importancia tremenda en muchos procesos de separaciones analíticas. Por ejemplo, el zirconio puede ser extraído a partir de una disolución por formación del complejo insoluble tetramandelato, el níquel hace lo propio formando un dimetilglioximato. Sin embargo, poco se conoce acerca del mecanismo de precipitación que está involucrado en tales sistemas. Durante la década de los 60 se produjo un centrado interés alrededor de los sistemas con glioxima.

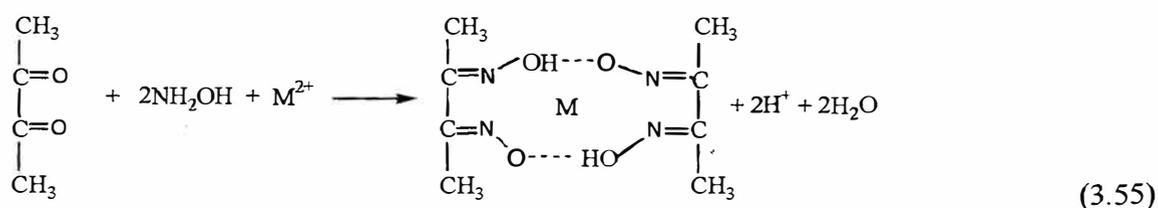
¹⁵³ L. Gordon, D.H. Klein y T.H. Walnut, *Talanta*, **3**, 177 (1959).

¹⁵⁴ A.G. Walton y D.H. Klein, *Kolloid-Z.*, **189**, 141 (1963).

¹⁵⁵ A.G. Walton, en *Formation and Properties of Precipitates*, cap. 2, p-64 Reprint ed. (1979).

Un trabajo sobre la precipitación del perclorato de tetrafenilarsonio (método para separar el perclorato) indicó que el número de cristales, producido por mezcla del ácido perclórico con el cloruro de tetrafenilarsonio, aumenta con la concentración de reactivo¹⁵⁶. La morfología del precipitado mostró que la nucleación estaba probablemente iniciada por las impurezas derivadas de ambos reactivos. En dicho trabajo también aparecen estudios similares con cristales de níquel dioxima que indican también el mismo origen de los núcleos que dan lugar al cristal.

La precipitación de dimetilglioximas a partir de disoluciones homogéneas se ha logrado¹⁵⁷ gracias a la reacción entre el biacetil y la hidroxilamina. Puesto que las velocidades de formación del precipitado pueden ser seguidas espectrofotométricamente, estamos ante una manera sencilla de detectar el comienzo de la precipitación y los cambios en la concentración de la disolución en los estados iniciales de la precipitación.



Usando este método, Salesin, Abrahamson y Gordon¹⁵⁸ informaron acerca de nucleaciones observables en el proceso de precipitación del complejo de níquel con dimetilglioxima. Esta curiosa característica parece indicar que es más lento el proceso de crecimiento y precipitación que la formación incipiente del nuevo material. En consecuencia, la sobresaturación, en estos casos, puede aumentar su valor, incluso después de que la nucleación heterogénea haya comenzado. La razón para este crecimiento lento del cristal la podemos extraer de algunas de las siguientes causas: adsorción de reactivos sobre la superficie del cristal que puedan inhibir el crecimiento, o bien el crecimiento de cristales órgano metálicos puede que sea lento "per se". Los estudios cristalográficos por Rayos X efectuados sobre dimetilglioximatos de níquel y paladio demuestran¹⁵⁹ que el enlace metal-metal puede existir a lo largo del eje perpendicular al plano del quelato, eje *c* del cristal, y que puede contribuir con aproximadamente

¹⁵⁶ F.R. Duke y M.L. Brown, *U.S. At. Energy, Comm. Rept. M-3679* (1953).

¹⁵⁷ O.E. Hileman y L. Gordon, *Talanta*, **12**, 451 (1965).

¹⁵⁸ E.D. Salesin, E. W. Abrahamson y L. Gordon, *Talanta*, **9**, 699 (1962).

¹⁵⁹ L.E. Godycki y R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, **6**, 487 (1953).

10 kcal/mol a la energía del enlace. Justamente, la probabilidad de que se forme este enlace aumenta debido a la configuración plana del quelato, que hace que ésta se encuentre apilada una sobre otra, favoreciendo la formación del enlace metal-metal. Otros estudios cristalográficos¹⁶⁰ demuestran también, que existe una diferencia bastante significativa entre las estructuras de los quelatos del níquel, esto es, parece detectarse diferencias entre la dimetilglioxima y las dioximas homólogas superiores, por ejemplo, la etilmetilglioxima. La fuerte distribución simétrica de los enlaces por puentes de hidrógeno mostrada en la ecuación (3.55) se presenta a lo largo de toda la serie, sin embargo, el empaquetado cristalino que existe impide cualquier formación del enlace metal-metal. De esta forma, a partir de estos estudios se puede concluir que la formación del enlace metal-metal juega un papel muy importante en la nucleación y en el crecimiento cristalino del dimetilglioximato de níquel, mientras que no sucede lo mismo en el etilmetilglioximato. En general, se debe destacar también que en el estudio de la precipitación de tales sistemas, la presencia de impurezas normalmente presentes en la disolución no son nucleadores eficientes para la formación de este tipo de precipitados.

3.10.9. Precipitación por mezcla directa.

El proceso más complicado, con diferencia, a la hora de realizarse sobre él un análisis cinético riguroso, es sin duda el que produce la precipitación a partir de la mezcla directa de los reactivos. En este caso, se genera una situación de inestabilidad (la sobresaturación) a partir de condiciones claramente no homogéneas. Tal situación es la que corresponde con nuestros estudios, véase el Capítulo correspondiente en **Material y Método**. El efecto de esta mezcla no homogénea es la producción de un amplio espectro de morfologías en las partículas de sólido lo que pudiera originar la falta de reproducibilidad de los datos cinéticos. En todos los experimentos existe un período de inducción antes de que el precipitado alcance un tamaño detectable; la duración de la inducción es una función de la concentración del precipitante, nivel de impurezas y sensibilidad de la técnica de detección. En nuestro caso, nosotros seguimos la precipitación controlando la disminución que se produce en el pH, a medida que el precipitado de carbonato cálcico se está generando.

¹⁶⁰ E. Frasson y C. Panattoni, *Acta Cryst.*, **13**, 893 (1960).

A pesar de estas dificultades se han efectuado numerosos análisis de este tipo de precipitación. Turnbull, probablemente, ha sido el primero en el año 1954 estudiando el sulfato de bario¹⁶¹.

En la Figura 3.21, se muestran unas curvas típicas de precipitación para el sulfato de bario, en ellas se representa frente al tiempo la fracción del precipitado que se va formando, mediante:

$$\alpha = \frac{(c - c_f)}{(c_f - c_i)} \quad (3.56)$$

donde c_i y c_f son las concentraciones inicial y final, respectivamente, de los reactantes; c representa la solubilidad. Turnbull encontró que dependiendo del método de mezcla se obtienen diferentes valores globales de velocidad de precipitación, pero que la forma de las curvas no se modifica sustantivamente. La evidencia de este último hecho se demostró mediante la superposición de las curvas al modificar un factor numérico. Turnbull dedujo, a partir de las ecuaciones de difusión, que el radio de la partícula esférica en crecimiento, r , cambiaría de acuerdo con la relación:

$$r^2/2D + r/G = mKt \quad (3.57)$$

donde D es el coeficiente de difusión, G es el coeficiente de transferencia en la interfase, m es la concentración de precipitante en el seno de la disolución y K es la constante de velocidad.

¹⁶¹ D. Turnbull, *Acta Met.*, 1, 684 (1954).

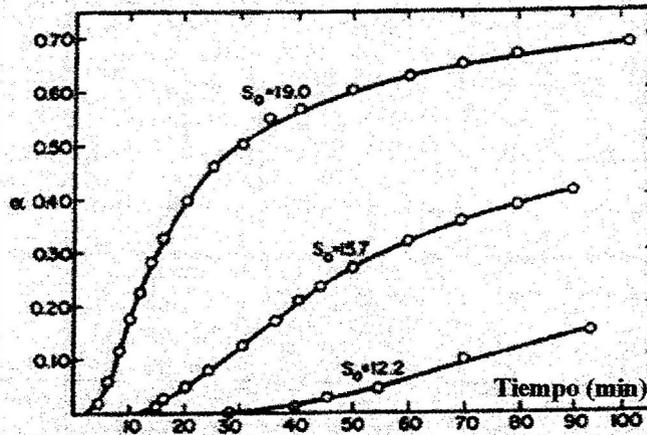


Figura 3.21. Curvas de precipitación del BaSO_4 producidas por mezcla directa de los reactivos (ref 161).

La ecuación (3.57) es similar a la desarrollada por Frisch y Collins (3.53) y mediante aquélla llegamos a la conclusión que para radios pequeños de partículas, se tiene:

$$r \sim (mKG)t \quad (3.58)$$

y entonces el proceso estaría controlado por los fenómenos interfaciales o por la superficie. Sin embargo, para tamaños de partícula grande, entonces:

$$r \rightarrow \sqrt{2mKDt} \quad (3.59)$$

y el proceso estaría controlado por la difusión.

Comparando estas relaciones con aquéllas dadas previamente para el crecimiento cristalino, se puede ver que una relación lineal del radio con el tiempo para los procesos con control en la interfase (manteniéndose m constante) es lo mismo que cabría esperar en aquellos casos de dislocación helicoidal o bien de nucleación superficial. La ecuación de difusión (3.41) nos conduce para valores de c constantes a, $r^2 = k'Dt$, y como resultado inmediato la existencia de una relación cuadrática entre el tamaño de la partícula y el tiempo de crecimiento, en consecuencia, este tipo de relaciones se producen cuando el proceso está controlado por la difusión. Quizás el dato más significativo aportado por Turnbull es que el sulfato de bario, así como la mayoría de las sales inorgánicas precipitadas a partir de disoluciones acuosas crecen de acuerdo con un proceso controlado en la interfase, al menos en los estados más tempranos de la precipitación. El trabajo de Turnbull también ha servido para evidenciar algunos defectos en la

teoría de Christiansen-Nielsen¹⁶² relativas a la nucleación y a los períodos de inducción previos a la precipitación. Si expresamos la ecuación de la velocidad de crecimiento controlada por la difusión en términos de la fracción de precipitado, nos queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^{1/3}(1-\alpha) \quad (3.60)$$

Johnson y O'Rourke¹⁶³ a partir de sus medidas de conductividad sobre el BaSO₄, concluyen que la precipitación de esta sustancia viene mejor representada a partir de una ecuación empírica que modifica ligeramente la ecuación (3.60):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^{2/3}(1-\alpha)^p \quad (3.61)$$

donde p se estimó en 4. la ecuación (3.61) es similar a la de crecimiento para semillas de cristales encontrada por Davies, Nancollas y colaboradores. Sin embargo, se debería destacar, que en el trabajo de Johnson y O'Rourke se trata separadamente el período de inducción de la etapa de crecimiento.

Nielsen¹⁶⁴ más adelante desarrolló y aplicó la ecuación (3.61), encontrando un valor de $p=3$ o 4 para el sulfato de bario, sulfato de estroncio, cromato de plata y oxalato cálcico. Doremus (véase referencia 130) (1958) también estudio al BaSO₄ y llegó a la conclusión que p caía entre los valores de 3 y 4, aportando una explicación parcial gracias a su teoría de reacción en superficie. Todos estos datos en torno al BaSO₄ han sido obtenidos a partir de medidas de conductividad, usando como es obvio electrodos de platino, no obstante Weiss¹⁶⁵ ha demostrado que el platino cataliza la precipitación.

El hecho es que bajo condiciones similares de reacción controlada a nivel superficial, se

¹⁶² J.A. Christiansen y A.E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 673,674 (1957).

¹⁶³ R.A. Johnson y J.D. O'Rourke, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2124 (1954).

¹⁶⁴ A.E. Nielsen, *J. Colloid. Sci.*, **10**, 576 (1955).

¹⁶⁵ R. Weiss, Ph.D. thesis, Columbia University, (1962).

han descrito numerosos trabajos^{166,167,168,169} y en ellos se dan valores para el orden de reacción entre 0 y 4 y, en algunos casos, se ha especificado como etapa determinante de velocidad la difusión de las especies iónicas desde el seno de la disolución (véase referencia 165). Esta confusa situación se alcanza indefectiblemente por la complejidad del sistema, por un lado, y la dificultad técnica para la medición, por otro.

Es muy posible que las anomalías presentes en el crecimiento a partir de semillas de cristales se magnifique considerablemente en el proceso de precipitación por mezcla directa, donde el número total de partículas y el área superficial del precipitado son parámetros difícilmente controlables. También resulta imposible de seguir la precipitación y el crecimiento de partículas de forma cuantitativa porque la conductividad no da información relativa al tamaño, forma o número de partículas de precipitado, y mientras que los métodos de dispersión de la luz se usan para seguir los procesos de precipitación, la interpretación de los datos es extremadamente compleja. En un intento de evitar las dificultades del empleo de la conductividad, Walton¹⁷⁰ utilizó los datos de turbidez para la interpretación de los datos de precipitación del cloruro de plata, encontrando que el orden de reacción era de aproximadamente 2, en buen acuerdo con los datos de Davies y Jones para crecimiento a partir de semillas de cristales. En un trabajo posterior¹⁷¹, aplicado al sistema más complejo, BaSO₄, también encuentra un valor del orden de reacción cercano a 2, nuevamente en buen acuerdo con los datos de las semillas cristalinas.

A la vista de estas amplias discrepancias, merece la pena destacar que una importante vía para intentar comprender los datos cinéticos de la precipitación se encuentra en los problemas de coprecipitación. Los sistemas dinámicos de coprecipitación implican la incorporación de iones traza o moléculas dentro de la red, constituyéndose la coprecipitación como un método importante de concentración de elementos traza. Para establecer una relación cuantitativa, se hace necesario conocer las velocidades relativas de precipitación, el mecanismo de incorporación, y el mecanismo cinético que explica estos procesos.

¹⁶⁶ A.E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1680 (1959).

¹⁶⁷ K.H. Lieser y A. Fabrikanos, *Z. Physik. Chem. Frankfurt*, **22**, 406 (1959).

¹⁶⁸ P.J. Lucchesi, *J. Colloid. Sci.*, **11**, 113 (1956).

¹⁶⁹ F.R. Duke, R. J. Bever y H. Diehl, *Iowa State J. Sci.*, **23**, 297 (1949).

¹⁷⁰ A.G. Walton, *Z. Physik. Chem. Frankfurt*, **35**, 326 (1962).

¹⁷¹ A.G. Walton y T. Hlabse, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 249 (1963).

3.10.10. Coeficientes de Temperatura del Crecimiento y la Precipitación.

Es absolutamente necesario examinar, a partir de expresiones tipo Arrhenius, el coeficiente de temperatura asociado a las cinéticas de crecimiento cristalino, dado que este parámetro nos puede aportar información acerca de la barrera de energía asociada con el proceso cinético y, por lo tanto, obtener una visión clara acerca de las etapas del mecanismo. Estos estudios consisten en diseñar el mismo experimento a diferentes temperaturas de trabajo. A partir de los perfiles de concentración experimentales se obtienen los datos de velocidad y, en consecuencia, el valor de la constante específica de velocidad para la etapa de crecimiento, que coincide con la inmediatamente posterior a la aparición de la turbidez en la disolución (tiempo de inducción). Con estos valores de constante específica se contrasta la relación tipo Arrhenius para cada temperatura. En efecto, en términos de una ecuación tipo Arrhenius la energía de activación, E_c , viene expresada mediante la relación habitual:

$$\ln k_c = \ln A_c - \frac{E_c}{RT} \quad (3.62)$$

El factor preexponencial A_c no ha sido examinado en profundidad porque su evaluación profunda requiere un conocimiento exhaustivo del área superficial de las partículas de precipitado o semillas de cristales en crecimiento. Davies y Nancollas¹⁷² sostienen que la energía de activación es cercana a cero para la formación de semillas de cristales de cloruro de plata. Lichstein y Brescia¹⁷³ encuentran que dicha energía de activación, E_c , es de 3 kcal/mol en la precipitación del oxalato de magnesio y, por otra parte, Nielsen¹⁷⁴ presenta en sus trabajos sobre la precipitación del sulfato de bario un valor para esta magnitud energética de 5.0 ± 0.5 kcal/mol. Se podría concluir a la vista de estas determinaciones que la barrera de energía es pequeña y esto puede, quizás, entenderse como que los procesos de la precipitación en la superficie o en la capa interfacial son insensibles a las variaciones de la temperatura. Sin embargo, debemos ser cautos y realizar en este punto un mayor y más cuidadoso número de experimentos que puedan avalar esta conclusión.

¹⁷² C.W. Davies y G.H. Nancollas, op. cit. ref. 135.

¹⁷³ B. Lichstein y F. Brescia, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1591 (1957).

¹⁷⁴ A.E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 784 (1959).

3.10.11. Disolución de precipitados.

La velocidad de disolución de cristales se cree que, generalmente, está controlada por la velocidad de difusión del material que formaba parte del precipitado y que ahora comienza a abandonar su superficie para ingresar en la disolución. Bajo estas circunstancias, la velocidad de aumento de la concentración de dicho soluto vendrá dada por:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot A}{V \cdot \delta} (c - c_0) \quad (3.63)$$

donde A es el área del cristal en contacto con un volumen, V , de disolución. De la misma manera que antes, c_0 es la concentración de equilibrio (saturación o solubilidad). Noyes y Whitney¹⁷⁵ encontraron que la ecuación (3.63) se aplica con ciertas garantías a la disolución de los cristales de ácido benzoico y de cloruro de plomo. Aunque, usualmente, se encuentre que el proceso cinético de la disolución de semillas de cristales es de primer orden con respecto a la *infraturación* (término equivalente a la sobresaturación, pero en sentido inverso, esto es, una condición en la que el cristal se encuentra sometido a un gradiente negativo de concentración), se ha sugerido¹⁷⁶ que en condiciones de elevada infraturación el orden aumenta hasta valores comprendidos entre 1.5 y 2. Se ha postulado que estos elevados valores en los órdenes cinéticos se deben a que, en estos casos, los procesos de disolución no responden a etapas controladas por la difusión. Pohl¹⁷⁷ en sus trabajos sobre la disolución de cristales de sulfuros de hierro, zinc y cadmio en disolución ácida, encuentra que la velocidad de disolución era de primer orden en relación a la concentración de protones, tal y como se muestra en la Figura 3.22. La sugerencia de Pohl es que los iones hidrógeno se combinan en la superficie de los sulfuros cristalinos para formar los correspondientes aniones bisulfuro, HS^- , que migran por difusión hacia el seno de la disolución. Si la formación de esta especie aniónica es la etapa determinante de velocidad, el proceso inverso debería estar involucrado en la precipitación de los sulfuros. Aunque es obvio que la solubilidad de los sulfuros está afectada por el pH, debido a la alta capacidad de estos iones de sufrir hidrólisis, no lo es tanto el intentar racionalizar cómo se produce la disolución en términos de difusión simple. Puede ser, por lo tanto, que las propias reacciones en disolución que

¹⁷⁵ A.A. Noyes y W.R. Whitney, op. cit. ref. 117.

¹⁷⁶ C.W. Davies y G.H. Nancollas, op. cit. ref. 135. J.R. Howard, G.H. Nancollas y N. Purdie, op. cit. ref. 138.

¹⁷⁷ H.A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2182 (1954).

conducen a la disolución de los precipitados sean las que controlen el proceso. Así, por ejemplo, la velocidad de formación de un complejo (una de las formas de disolver un precipitado) puede convertirse en la etapa determinante de velocidad del proceso de disolución, y no la de difusión de los iones a la disolución.

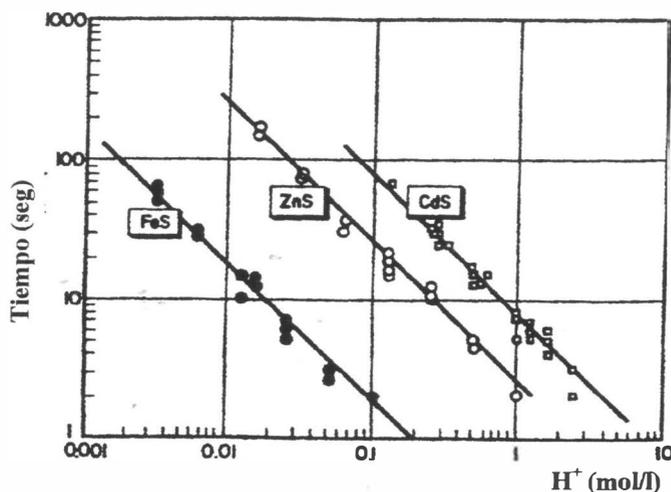


Figura 3.22. La velocidad de disolución de tres sulfuros en medio ácido. Una cantidad fija de sulfuro se disuelve en exceso de ácido, se ve la tendencia cinética de primer orden (véase ref. 177, Pohl).

3.10.12. Disolución-Recristalización: Crecimiento Secundario.

Un sistema de partículas heterodispersas puede sufrir dos tipos diferentes de crecimiento secundario, los cuales son espontáneos debido fundamentalmente a la disminución de la energía total del sistema porque lo hace la energía libre interfacial. Esto se consigue porque disminuye el área superficial del precipitado por medio de la aglomeración y recristalización o por el fenómeno conocido con el nombre de *maduración de Ostwald*, que consiste en el proceso de disolución-cristalización por el que los cristales pequeños, más solubles que los grandes, se disuelven y reprecipitan en forma de partículas mayores¹⁷⁸. Este último evento es el resultado, como ya hemos definido, de un gradiente de solubilidad entre las partículas de acuerdo con su tamaño y que viene resumido en la relación termodinámica de Gibb-Kelvin para partículas esféricas:

¹⁷⁸ D.N. Lapedes, J. Trad. Esp. el *McGraw Hill Dicc. of Sci. & Tech. Terms*, Marc. S.A., Eds. Barc. V. 3 (1981).

$$mkT \ln s = \frac{2\sigma v}{r} \quad (3.64)$$

Por lo tanto, las partículas pequeñas estarán en equilibrio con una sobresaturación s_1 , que será más grande que la sobresaturación s_2 correspondiente al equilibrio con las partículas más grandes. El sistema que contiene tales partículas se ajustará a una sobresaturación intermedia entre s_1 y s_2 ; consecuentemente, el efecto neto sobre la partícula más pequeña es que se disolverá y la partícula más grande crecerá en el sólido. Las velocidades relativas de la maduración de Ostwald se pueden establecer mediante un ejemplo sencillo. Consideremos dos cristales hipotéticos A y B de tamaño idéntico y de aproximadamente la misma energía interfacial. Según la ecuación de Gibbs-Kelvin se podría concluir que cada uno de estos cristales estaría en equilibrio con una disolución de sus propios iones. La sobresaturación adecuada s está dada en cada caso, supongamos que ésta es de un 10%. En otras palabras, si la concentración de cristales de A es 1 mol/l y la de B es 10^{-5} mol/l, la sobresaturación de A y B son, respectivamente, 1.1 y $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Los correspondientes excesos de solubilidad, es decir, $s - c_0$, siendo c_0 la solubilidad, serían respectivamente, 0.1 y 10^{-6} , con estos datos sustituidos en la expresión de la velocidad de crecimiento se tendría:

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{0.1}{10^{-6}} \right)^x = \frac{k_1}{k_2} 10^{5x} \quad (3.65)$$

Con toda seguridad las constantes de velocidad de crecimiento, k_1 y k_2 , no van a ser muy diferentes entre sí y en consecuencia, la velocidad relativa de crecimiento sería 10^{5x} veces mayor para los cristales de A que los de B. Esto es un burdo ejemplo de cómo la maduración de Ostwald debería ser mucho más rápida para cristales claramente solubles que para los débilmente solubles. Esta conclusión es independiente de la ley de crecimiento elegida por la sustancia o de las suposiciones acerca de la energía interfacial, y estos hechos están ampliamente corroborados por la experimentación. Existen trabajos durante la década de los sesenta en las que se han seguido las cinéticas de la maduración de Ostwald, podríamos citar como ejemplo el de Oriani¹⁷⁹, entre otros. En éste se sigue el proceso de maduración del precipitado en el interior de una matriz sólida.

¹⁷⁹ R.A. Oriani, *Acta Met.*, **12**, 1399 (1964).

Los mecanismos de aglomeración que conducen a la disminución de la energía interfacial y, en consecuencia el proceso de crecimiento secundario se convierte en espontáneo, es una pieza fundamental para enfrentarse de lleno al problema del fenómeno coloidal. Se debe destacar además que en relación a la velocidad de aglomeración lo siguiente, que de acuerdo con la teoría de Smoluchowski¹⁸⁰, la velocidad global de aglomeración es una función del número total de partículas y de la carga superficial. A partir de estas consideraciones teóricas, la velocidad de aglomeración se acerca a cero cuando hay menos de 10^6 partículas/ml incluso si estas partículas son eléctricamente neutras. Para superficies fuertemente cargadas, se pueden estabilizar sin detectar un valor de velocidad global de aglomeración tantas partículas como 10^{17} ó 10^{18} partículas/ml (tal es el caso de la sílice coloidal).

3.10.13. Técnicas de seguimiento de cinéticas de Precipitación y Crecimiento.

Cualquier técnica instrumental que permita monitorizar en el tiempo el proceso hacia el equilibrio desde la situación de sobresaturación, y que origina la formación del núcleo que crece hasta formar un precipitado, es válida para este fin. Las técnicas más empleadas desde los primeros trabajos en este campo han sido, la medida de la conductividad eléctrica y la medida de la dispersión de la luz. En nuestro caso, el sistema carbonato, nos permite efectuar el proceso de seguimiento de una manera sencilla, dado que el pH varía en la situación de tendencia hacia el equilibrio, fundamentalmente debido a que se parte de una disolución o bien de cloruro cálcico o bien de agua de mar o sintética, a la cual se le añade desde una bureta un volumen conocido de una disolución de carbonato sódico. Se genera la situación de sobresaturación en una situación de valor de pH alto, a partir de aquí, el pH comienza a descender porque se está empezando a formar el precipitado de carbonato cálcico. Se toman medidas del pH y se observa la formación del precipitado hasta que éste adquiere tamaño macroscópicamente visible^{181,182}. Los procedimientos que emplean las técnicas conductométricas y de dispersión luminosa ("light scattering") presentan considerables dificultades, con el agravante que sólo puede extraerse de ellas información semicuantitativa. Las medidas eficaces de la conductividad además se restringen a los sistemas iónicos simples, donde una apreciable proporción de concentración

¹⁸⁰ M. von Smoluchowski, *Physik. Z.*, **17**, 557 (1916); *Z. Physik. Chem.*, **92**, 129 (1917).

¹⁸¹ P.K. Weyl, *Comunicación privada* (1984).

¹⁸² P.K. Weyl, *Shell Development Company* (1958).

iónica inicial es eliminada de la disolución por formación de la fase sólida. Esta técnica resultaría inútil en medios naturales que mantienen la conductividad de la disolución aunque en ellas se estén produciendo reacciones de precipitación. Esto es lo que sucede en el medio marino, donde puede producirse la precipitación del carbonato cálcico sin que se produzcan cambios apreciables en la concentración iónica de fondo (fuerza iónica prácticamente constante) con lo que los valores de la conductividad no se alteran lo suficiente como para ser detectados. Si las sales son poco solubles el problema puede complicarse aún más, porque los valores de la conductividad aún son menores. Puesto que no existe medida directa en esta técnica que nos dé información sobre número de partículas de la agrupación, tamaños, formas, o estados de agregación, cada una de las anteriores afecta a la cinética de precipitación, la técnica conductométrica es mejor adaptarla a aquellos sistemas donde todas los parámetros anteriores se hallen, de una forma importante, controlados, tal es el caso del crecimiento a partir de semillas de cristales.

Las medidas de la absorbancia o la turbidez de la luz son eficaces¹⁸³ cuando las partículas son mayores que la décima parte de la longitud de onda de la luz empleada como radiación incidente. Si el sistema es monodisperso (todas las partículas son del mismo tamaño) y éstas son de forma esférica (otras formas diferentes pueden ser también tratadas), la turbidez viene dada por:

$$\tau = N\pi r^2 K \quad (3.66)$$

donde K es el coeficiente de dispersión de la luz de Mie que puede obtenerse a partir de tablas apropiadas. Las partículas más grandes monodispersas además producen espectros Tyndall de alto orden. Los tamaños de partículas pueden obtenerse a partir de estos espectros mediante los métodos desarrollados por LaMer y Barnes^{184,185} y otros¹⁸⁶.

Muy pocos sistemas inorgánicos se encuentran englobados en las situaciones anteriores, pero para aquellos con diámetros de partícula menores a $\lambda/10$, el tamaño medio de la partícula puede ser obtenido a través de la ecuación de Rayleigh:

$$\tau = A' n v^2 \quad (3.67)$$

donde A' es una constante relacionada con el índice de refracción del soluto y del disolvente, n es

¹⁸³ S.H. Maron, P.E. Pierce y I.N. Ulevich, *J. Colloid Sci.*, **18**, 470 (1963).

¹⁸⁴ V.K. LaMer y M.D. Barnes, *J. Colloid Sci.*, **1**, 71, 79 (1946).

¹⁸⁵ V.K. LaMer, *J. Phys. Chem.*, **52**, 65 (1948).

¹⁸⁶ P.E. Pierce y S.H. Maron, *J. Colloid Sci.*, **19**, 658 (1964).

el número total de partículas de precipitado y v es el volumen medio de la partícula. En general, las partículas de precipitado resultan demasiado grandes para que se pueda aplicar la ecuación anterior, pero en algunos trabajos se ha aplicado convenientemente con excelentes resultados¹⁸⁷.

Probablemente, la mayor y más exhaustiva investigación sobre la aplicación de los principios de la dispersión de la luz en sistemas constituidos por partículas inorgánicas se deben a Meehan y Beattie¹⁸⁸. Ellos han comparado los tamaños medios de las partículas de bromuro de plata en sus disoluciones coloidales, obtenidos a partir de diferentes métodos de dispersión de la luz, con medidas de microscopía electrónica y encontraron un buen acuerdo dentro de un 10%. Aunque no es de extrañar este buen acuerdo en las medidas, dado que el bromuro de plata constituye el sistema, con mucho, más estudiado y eficaz para este tipo de análisis dado que está constituido por partículas muy compactas y pseudocúbicas.

Otro de los métodos introducidos en la mitad de la década de los 60 es el del uso de contadores de partículas los cuales detectan la distribución del tamaño de las partículas en un sistema determinado. Higuchi y colaboradores¹⁸⁹ realizaron estudios de la cinética de crecimiento y disolución de partículas de colesterol usando un contador Coulter (contador de células). Aunque el contador es incapaz de detectar partículas en la fase inicial del crecimiento, una parte sustancial de las curvas de crecimiento pueden obtenerse. Para este sistema se encontró un crecimiento que responde a una cinética de primer orden con la sobresaturación y se concluye, entonces, que en este caso el paso determinante es la difusión.

Para finalizar este capítulo y antes de hacer una breve reseña a los aspectos de la coprecipitación, es interesante hacer un resumen de los factores principales estudiados que pueden afectar a la cinética de precipitación:

1. Número inicial de impurezas presentes. Gran número de impurezas actúan como núcleos y producen gran número de partículas de precipitado. El número total o el área superficial del precipitado, puede afectar al orden cinético del proceso.
2. El mecanismo básico es, probablemente, una mezcla de dislocación helicoidal, nucleación superficial, crecimiento dendrítico y aglomeración, por lo que no es de esperar un solo valor de orden cinético.
3. La catálisis por medio de sitios activos, impurezas, electrodos, agitadores, etc., a menudo

¹⁸⁷ M.J. Jaycock y G.D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 791 (1961).

¹⁸⁸ E.J. Meehan y W.H. Beattie, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1006 (1960).

¹⁸⁹ W.I. Higuchi y H.Y. Saad, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 74 (1965).

favorece la precipitación.

4. Los métodos de mezcla de reactivos son muy importantes a la hora de controlar la velocidad de precipitación y la morfología del precipitado, pero podría no existir dependencia cinética con la sobresaturación.
5. Las impurezas o las trazas de las mismas pueden impedir tanto el proceso de crecimiento como el de disolución.
6. La velocidad de agitación, generalmente, perturba la capa límite en la superficie del cristal y, por lo tanto, hace lo propio con la velocidad de crecimiento.
7. Los valores pequeños en las energías de activación de estos procesos nos indican que el aumento de la temperatura produce un efecto relativamente pequeño sobre la cinética de crecimiento.

La mayoría de la literatura consultada en este campo muestra que la precipitación es demasiado lenta para que se encuentre controlada por la difusión y, salvo poquísimas excepciones, los procesos en la interfase son los que se achacan como máximos responsables del crecimiento cinético y la precipitación. La disolución y la maduración de Ostwald, sin embargo, se creen que suceden principalmente como procesos controlados por la difusión.

3.11. Coprecipitación.

A partir del hecho constatado que por medio de la adición de impurezas se puede provocar la modificación de las velocidades de crecimiento y de las cinéticas de precipitación, tal y como se discutió en el capítulo precedente, es obvio que los precipitados, en consecuencia, son capaces de incorporar en su interior o en superficie impurezas. Tales procesos nos son de utilidad, en algunos casos, porque nos permiten, por ejemplo, el enriquecimiento de materiales raros de difícil adquisición en la naturaleza, tal fue el caso de la obtención y enriquecimiento de los lantánidos; en otras ocasiones, sin embargo, estas incorporaciones constituyen un inconveniente en la preparación de sustancias puras.

En la naturaleza, el fenómeno de la coprecipitación es un proceso común, tanto, que podemos decir, sin temor a equivocarnos, que lo natural es que, cada vez que se está formando un precipitado en un ambiente natural, lo más normal, es que incorpore otras sustancias ajenas a

la fase sólida mayoritaria, que la podríamos llamar, haciendo el símil parasitológico, la *fase hospedadora*. Los depósitos geológicos contienen iones extraños coprecipitados con ellos, y lo mismo sucede en los de tipo fisiológico, sirva como ejemplo en este último caso, el hecho de la sustitución del ion hidróxido en la estructura del hidroxiapatito por el ion fluoruro. Este tipo de fenómenos nos ha permitido intercambiar calcio y estroncio radiactivo en tejidos calcificados.

Por tanto, la coprecipitación no sólo es importante como una vía para concentrar o separar materiales, sino también como una herramienta para consolidar el conocimiento del mecanismo de la precipitación y de las propiedades de las disoluciones que potencialmente pueden originar sólidos.

Se puede concebir la coprecipitación como un fenómeno que o bien ocurre por la adsorción de un material sobre otro, o por la formación de una fase sólida que incorpora microcomponentes diferentes en retículo cristalino de la fase sólida hospedadora. Tales microcomponentes pueden ser iones o moléculas. En su forma más simple entonces, la coprecipitación nos conduce o bien a compuestos de adsorción donde el microcomponente se adhiere a la superficie del hospedador (quimisorción o fisisorción), o bien a la formación de cristales mixtos donde el microcomponente libre ha difundido hasta el interior de la fase sólida. La mayoría de las situaciones son una mezcla de estas características.

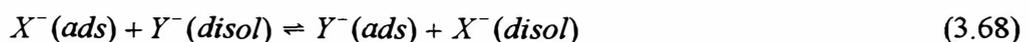
Las principales variaciones en la forma de producirse la coprecipitación se deben principalmente a la velocidad de precipitación, la aglomeración, y la miscibilidad mutua entre los materiales considerados; la miscibilidad a su vez viene determinada por un número básico de factores tales como el tamaño del ion, la polarizabilidad y la carga.

No obstante podemos agrupar los fenómenos de coprecipitación en cuatro categorías: reacciones de equilibrio o no equilibrio con componentes miscibles o no miscibles. De éstas, la situación de equilibrio entre el precipitado e iones extraños conduce a cristales mixtos (ya que se supone, lógicamente, al cristal iónico y al ion extraño miscibles entre sí) con lo que el sistema puede ser tratado a partir de la termodinámica de las disoluciones sólidas. El equilibrio entre el precipitado y un componente inmiscible provoca la formación de un adsorbato o compuesto de adsorción que puede ser tratado a partir de las isothermas superficiales de adsorción. La comprensión exhaustiva de la categoría constituida por la situación de ausencia de equilibrio con materiales miscibles, exige el conocimiento de las cinéticas y de los mecanismos de

precipitación, y en consecuencia, esto es muy complejo. Tal situación es la que tenemos nosotros planteada en nuestro sistema carbonato cuando le añadimos magnesio. La coprecipitación a partir de sistemas en situación de no equilibrio con agentes inmiscibles incluyen problemas de aglomeración y oclusión, junto con los propios del proceso de adsorción.

Una comprensión de la coprecipitación de materiales miscibles lejos del equilibrio implica un conocimiento exhaustivo de la cinética y los mecanismos implicados en la precipitación, y por consiguiente, es un sistema de gran complejidad. La situación con materiales inmiscibles que implican procesos de adsorción incluyen problemas de aglomeración y oclusión, sin embargo, el proceso de adsorción, en estas situaciones, suele desarrollarse rápidamente y el sistema no se discute en términos de una coprecipitación.

Nosotros centraremos nuestra atención en el sistema en equilibrio entre componentes miscibles, es decir, desarrollaremos la exposición teórica de acuerdo al sistema que nosotros tenemos a nivel experimental dentro de nuestra Tesis Doctoral. En primer lugar, la incorporación de iones extraños a un sólido cristalino, va a depender de la compatibilidad mutua de ambos iones en el interior del retículo cristalino incipiente. No obstante, con el fin de que el equilibrio termodinámico pueda establecerse, se tiene que asumir que el menor componente, llamémosle B debe estar libre para poder difundir en el seno de la matriz hospedadora reticular formada por los iones mayoritarios, llamémosles A . La difusión de iones a través del retículo cristalino incipiente va a depender de la presencia y movilidad de posibles imperfecciones en la red hospedadora. Los defectos tipo Schottky y Frenkel son los más comunes. Bajo las condiciones de libre difusión y plena compatibilidad de las impurezas iónicas con la red, se forman cristales mixtos. Tales cristales iónicos mixtos consistirán en una red cristalina hospedadora que contiene al agente extraño, microcomponente iónico, que puede ser un catión o un anión común con los de la red o no común. Por ejemplo, el reemplazo de un anión dentro del sólido puede entenderse como un proceso en dos etapas que involucran, por un lado, la adsorción del ion en la superficie, seguido, posteriormente, de la difusión hacia el retículo cristalino mediante libre difusión, esto es:



La reacción, por supuesto, podría ser aplicada, igualmente, al caso de la incorporación de un

catión. El equilibrio global da como resultado la entrada a la red del agente coprecipitante y, obviamente, la salida del retículo del ion original.. se puede ver que esta relación, en términos globales, se establece con independencia del camino de reacción seguido. De esta forma, las dificultades encontradas para explicar los papeles de la reacción iónica, la difusión, el problema en las interfases, la adsorción y la incorporación de los iones a la matriz reticular se eliminan al considerar la situación de equilibrio, aunque todas estas consideraciones son de importancia capital se queremos estudiar el problema en el tiempo, a partir, como es lógico, de una situación de desequilibrio, es decir, todos estos considerandos son fundamentales a la hora de investigar en la cinética de la coprecipitación.

En la Figura 3.23 se muestra parte de los resultados del trabajo experimental de Chlopin¹⁹⁰, a partir de la misma se puede concluir la completa reversibilidad del sistema de coprecipitación establecido entre el bromuro de radio y el bario. En este trabajo la distribución del radio en el bromuro de bario fue analizada de la siguiente forma: 1) se introduce bromuro de bario finamente pulverizado que contiene radio a una disolución saturada de bromuro de bario, se agita y se toma una muestra; 2) se mezcla bromuro de bario en polvo con una disolución de bromuro de bario que contiene radio; o 3) enfriando una disolución saturada que contiene bromuro de bario con radio hasta que se produzca la precipitación. Como puede verse, la distribución del radio entre la fase sólida y la disolución es, dentro del error experimental, independiente del método seguido para alcanzar el equilibrio.

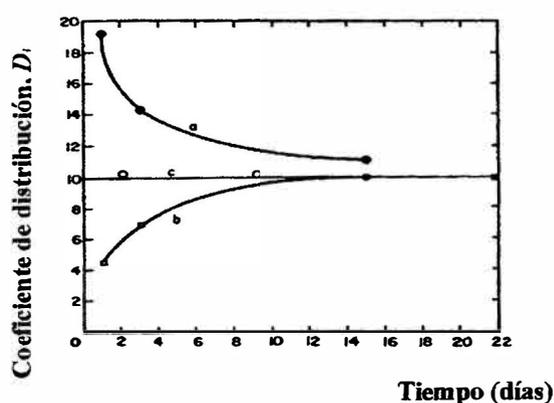


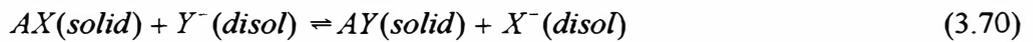
Figura 3.23. Aproximación al equilibrio del sistema Bromuro de Bario-Radio como una función del tiempo, a 35°C. Curva *a*, actividad inicial en el sólido; Curva *b*, actividad inicial en la disolución; Curva *c*, sistema global en el estado líquido.

¹⁹⁰ V.Chlopin, *Chem. Ber.*, 64, 2655 (1931).

El coeficiente de distribución del equilibrio de la Figura 3.23 se calcula a partir de la ecuación de Henderson-Kracek¹⁹¹, que viene dada por:

$$D_i = \left(\frac{AY}{AX} \right)_{solid} \cdot \left(\frac{X^-}{Y^-} \right)_{disol} \quad (3.69)$$

En ella, D_i , representa la constante que rige el equilibrio global entre (3.67) y (3.68), y que se puede establecer mediante:



Si el primer miembro de la ecuación (3.69) es mayor que la unidad, significa que la concentración relativa del microcomponente Y en la fase sólida es mayor que en la disolución y la coprecipitación se convertiría en un buen método para la concentración de un componente minoritario. Los sistemas con D_i menor que la unidad actúan al contrario. Para ver algunos de los factores que afectan a la constante de equilibrio o coeficiente de distribución, D_i , tenemos que proceder a un tratamiento termodinámico del sistema, tal y como describiremos a continuación.

En disolución acuosa el potencial químico de la especie AY es:

$$\mu_{AY} = \mu_{AY}^0 + RT \ln (a_{AY})_{disol} \quad (3.71)$$

y para AY en la fase sólida, tenemos:

$$\mu'_{AY} = \mu_{AY}^{0'} + RT \ln (x_{AY} f_{AY}) \quad (3.72)$$

donde x y f son la fracción molar y el coeficiente de actividad en la misma escala de fracción molar, respectivamente. En el equilibrio, se cumple la condición de igualdad de los potenciales químicos, es decir, se tiene que verificar que los primeros miembros de (3.71) y (3.72) son iguales. Haciendo uso de esta condición y reagrupando los logaritmos, nos queda:

¹⁹¹ L. Henderson y F. Kracek, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 738 (1927).

$$\ln \left[\frac{x_{AY} f_{AY}}{a_{AY}} \right] = - \frac{(\mu_{AY}^{0'} - \mu_{AY}^0)}{RT} \quad (3.73)$$

de una forma completamente análoga se obtiene una expresión similar para AX , la otra especie implicada en el equilibrio considerado:

$$\ln \left[\frac{x_{AX} f_{AX}}{a_{AX}} \right] = - \frac{(\mu_{AX}^{0'} - \mu_{AX}^0)}{RT} \quad (3.74)$$

Ahora bien, las condiciones de equilibrio termodinámico se deben cumplir también entre las sustancias sólidas puras y sus respectivas disoluciones, a partir de tales condiciones se tiene:

$$\mu_{AY \text{ disolución}} = \mu_{AY}^0 + RT \ln (a_{AY})_0 = \mu_{AY \text{ sólido puro}}' + RT \ln (a_{AY \text{ sólido puro}}) \equiv \mu_{AY}^{0'} \quad (3.75)$$

Como puede deducirse a partir de la expresión anterior, se ve que lo que se ha representado en la misma es la situación del equilibrio de solubilidad entre el sólido AY en contacto con una disolución de la misma en situación de equilibrio, esto es, en saturación. En estas condiciones, $(a_{AY})_0$, representaría la solubilidad de la sustancia AY . La actividad de AY en la fase sólida constituida por ella misma, por definición, vale la unidad, por lo que la expresión del potencial químico referido a la fase sólida queda reducida al potencial químico estándar, $\mu_{AY}^{0'}$. Se puede obtener una expresión similar para la especie AX , que sería:

$$\mu_{AX \text{ disolución}} = \mu_{AX}^0 + RT \ln (a_{AX})_0 = \mu_{AX \text{ sólido puro}}' + RT \ln (a_{AX \text{ sólido puro}}) \equiv \mu_{AX}^{0'} \quad (3.76)$$

Utilizando las ecuaciones (3.74), (3.75) y (3.76) y operando convenientemente, es fácil llegar a:

$$\left(\frac{x_{AY} f_{AY}}{x_{AX} f_{AX}} \right)_{\text{sólido}} \cdot \left(\frac{a_{AX}}{a_{AY}} \right)_{\text{disol}} = \frac{(a_{AX})_0}{(a_{AY})_0} = K_0 \quad (3.77)$$

La expresión (3.77), nos presenta una forma alternativa de calcular el coeficiente de distribución,

simplemente basta con calcular el cociente de las solubilidades tal y como se indica, y para el sistema considerado. Para la mayoría de los casos de coprecipitación, la fracción molar del microcomponente (Y o AY) en la fase sólida es mucho menor que la unidad y por lo tanto su coeficiente de actividad puede considerarse constante. Por otra parte, la fracción molar del componente AX , componente mayoritario, tiende a la unidad, en tales circunstancias y aplicando dichas consideraciones a la ecuación (3.77), ésta se queda:

$$\left(\frac{x_{AY}}{f_{AX}}\right)_{solid} \cdot \left(\frac{a_{AX}}{a_{AY}}\right)_{disol} = \frac{(a_{AX})_0}{(a_{AY})_0} \cdot \frac{1}{f_{AY}} = K_0 / f_{AY} \cong K'_0 \quad (3.78)$$

despejando el coeficiente de actividad de la especie AX en la fase sólida en función de la diferencia de potenciales químicos, nos queda:

$$f_{AX} = e^{\frac{[\mu'_{AX} - \mu_{AX}^0]}{RT}} \quad (3.79)$$

sustituyendo la ecuación (3.79) en la ecuación (3.78), tenemos:

$$(x_{AY})_{solid} \cdot \left(\frac{a_{AX}}{a_{AY}}\right)_{disol} = K'_0 e^{\left[\frac{-\Delta\bar{G}'_{AX}}{RT}\right]} \quad (3.80)$$

En esta expresión, $\Delta\bar{G}'_{AX} = \mu_{AX}^0 - \mu'_{AX}$, viene a representar la modificación que experimenta la interacción química del sólido (disolvente, AX , mayoritario) debido a la presencia del microcomponente (AY , soluto, minoritario). La expresión del coeficiente de distribución, D_i , viene entonces determinada por:

$$D_i = \frac{x_{AY} c_{AX}}{c_{AY}} = K'_0 \left(\frac{\gamma_{AX}}{\gamma_{AY}}\right)^2 e^{\left[\frac{-\Delta\bar{G}'_{AX}}{RT}\right]} \quad (3.81)$$

donde se han sustituido las actividades de los electrólitos binarios en disolución (fase líquida) por su definición en función de los coeficientes de actividad iónicos medios, γ_i .

Vaslow y Boyd¹⁹² obtienen una expresión parecida pero en función del soluto, haciendo

¹⁹² F. Vaslow y G.E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4691 (1952).

que el coeficiente de actividad del disolvente sólido, AX , valga la unidad y teniendo en cuenta que:

$$f_{AY} = e^{\frac{[\mu_{AY} - \mu_{AY \text{ ideal}}]}{RT}} \quad (3.82)$$

se llega a una expresión similar para el coeficiente de distribución en función de lo que le sucede al potencial químico del soluto:

$$D_i = \frac{x_{AY} c_{AX}}{c_{AY}} = K_0' \left(\frac{\gamma_{AX}}{\gamma_{AY}} \right)^2 e^{\left[\frac{-\Delta \bar{G}_{AX}}{RT} \right]} \quad (3.83)$$

En esta expresión $\Delta \bar{G}_{AX} = \mu_{AY} - \mu_{AY \text{ ideal}}$ que representa el cambio en la energía libre que se produce en el seno de la fase sólida por la incorporación del soluto, o lo que es lo mismo, el cambio en la interacción del soluto relativo a su presencia en la red cristalina hospedadora. Las ecuaciones (3.81) y (3.83) nos revelan una serie de importantes características a tener en cuenta en los estudios de los equilibrios de co-cristalización. Para las disoluciones ideales donde no se produce modificación de la red cristalina y donde los coeficientes de actividad de la disolución son idénticos, el coeficiente de distribución debería ser igual al cociente de solubilidades K_0 . La ecuación (3.81), predice una dependencia del coeficiente de distribución con la inversa de la temperatura tipo log-lineal.

Otra consideración interesante que se extrae de la literatura científica relacionada con estudios de co-cristalización es que, con mucha frecuencia, el cambio en la energía libre, $\Delta \bar{G}'$, es positivo, lo que viene a indicar que la presencia de un microcomponente a menudo provoca distorsiones en la red cristalina y que un aumento de la temperatura lo que provocaría es una disminución del microcomponente en la fase sólida.

Entre los estudios más destacados, cabría citar los realizados con haluros de plata por Vaslow y Boyd (véase ref. 192). Los cálculos teóricos realizados, sobre la base de la teoría de Madelung, para las interacciones entre iones (macro y micro componentes)^{193,194,195}. Otro de los trabajos interesantes es el de Hume-Rothery y colbs.¹⁹⁶ Que plantea la conveniencia de revisar la ecuación (3.81) para electrólitos diferentes a los 1:1, y en el que se plantea la casi segura

¹⁹³ A.W. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, **10**, 187 (1942).

¹⁹⁴ W.E. Wallace, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1095 (1949).

¹⁹⁵ G.S. Durham y J. A. Hawkins, *J. Chem. Phys.*, **19**, 149 (1957).

¹⁹⁶ W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott y K.M. Channel-Evans, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **233**, 1 (1934).

dependencia del cambio de energía libre con el tamaño de los iones. Un trabajo publicado en 1962 por los rusos Ratner y Makakov¹⁹⁷, demuestra, por primera vez, el efecto del tamaño iónico sobre la entrada o no en la red, para una serie muy completa de cristales de haluros alcalinos. Encontrándose una buena correlación entre la coprecipitación y el ajuste del microcomponente en la red cristalina hospedadora.

La hipótesis que un equilibrio de distribución de iones dentro de un precipitado sólido sucede mediante la adsorción, incorporación al retículo y una posterior difusión de iones individuales en la fase sólida, parece estar justificada, de buen grado, mediante la correlación, para una serie limitada de compuestos, entre la teoría y la experimentación. Así, por ejemplo, en sales donde las estructuras cristalinas del hospedador y del agente coprecipitante son idénticas, se obtiene entre ellos un buen ajuste reticular. Ampliando los principios, ya reseñados, a una situación más general, podemos decir que una importante característica es el estado del microcomponente dentro de la disolución sólida. Una posibilidad que no ha sido considerada aquí es la de la formación de una agregación de formas iónicas o bien de moléculas neutras o clústers dentro de la matriz hospedadora. La evidencia nos sugiere que tales características pueden ser importantes en unos casos, pero no en otros. Por ejemplo, los iones plomo, cadmio y sodio son similares en tamaño y el plomo o el cadmio coprecipita con el cloruro de sodio, a pesar las diferencias, que las hay, en la estructura reticular de esos cloruros y en las valencias entre el hospedador y la traza^{198,199,200}. Por otro lado, el plomo coprecipita con el sulfato potásico pero no con el sulfato sódico²⁰¹; ambas sales (sulfato de potasio y sulfato de plomo) de una manera independiente forman cristales con estructura ortorrómbica, mientras que el sulfato sódico es monoclinico.

Puede ocurrir también el fenómeno de “coagulación” de iones dentro del retículo cristalino debido a una distribución no homogénea. Esto se da en el caso de iones coprecipitantes que producen generalmente la distorsión del retículo cristalino del hospedador, algo de la tensión producida por la distorsión puede ser liberada en la formación de agregados, que disminuyen la energía formando un sistema coloidal. Esta agrupación o clúster ha sido detectada por

¹⁹⁷ A.P. Ratner y L.L. Makakov, *Radiokhimiya*, **4**, 13 (1962).

¹⁹⁸ H. Kading, *Z. Physik. Chem.*, **A162**, 174 (1932).

¹⁹⁹ M.S. Murkulova, *Zh. Neorgan. Khim.*, **3**, 25 (1958).

²⁰⁰ I.V. Melikhov, M.S. Merkulova y G. Eval'd, *Radiokhimiya*, **1**, 3 (1959).

²⁰¹ O. Hahn, *Naturwissenschaften*, **14**, 1196 (1926).

Fujiwara²⁰² mediante medidas de resonancia de espín electrónico para el ion manganeso (II) en carbonato cálcico. Alternativamente, a partir de este trabajo, se podría argumentar que la distribución del manganeso (II) en carbonato cálcico no está determinada por una situación de equilibrio. De forma similar, se podría considerar los estudios efectuados en esta Tesis Doctoral para la precipitación del CaCO₃ en presencia de magnesio, en la que se observa de una forma visual la formación de un precipitado coloidal que condiciona la inexistencia de una situación de equilibrio.

Se puede decir, en consecuencia, y para finalizar, que sólo bajo condiciones de incorporaciones y sustituciones entre iones de aproximadamente igual tamaño y carga con formación de cristales de sus respectivas sales en sistemas estructurales idénticos, puede producirse un cristal mixto homogéneo. Y bajo estas condiciones (bajo o nulo exceso de energía de mezcla) el coeficiente de distribución se podría aproximar a la relación o cociente entre las solubilidades extraídas de sus respectivos productos de solubilidad. Los sistemas multicomponentes, por ejemplo los de tres o más sales mezcladas, siguen básicamente las mismas reglas que para los sistemas de dos componentes. Por ejemplo, el radio y el plomo coprecipitan junto al nitrato de bario manteniendo unos coeficientes de distribución como si cada uno estuviera sólo²⁰³. Sin embargo, sucede lo contrario para el sistema cloruro de cadmio-plomo-plata, donde el plomo y el cadmio compiten aparentemente²⁰⁴. Esta última situación puede ser el resultado de la formación de cristales mixtos anómalos o bien de la formación de complejos. Los principios estructurales precedentes se han desarrollado, principalmente, a partir de una consideración de los aspectos teóricos de la coprecipitación. Estos desarrollos han sido clarificados hace tan sólo unos 30 años, aproximadamente, pero el fenómeno de la coprecipitación se sustenta en bases de tipo cualitativo desde hace muchos años. Así, en 1818, Mitscherlich ya había propuesto que sólo los materiales de considerable similitud química eran los que podrían precipitar juntos formando cristales mixtos. Las relaciones con las estructuras isomorfas fue encontrada mucho más tarde por Grimm (1924). La gran aplicación de los conceptos de la coprecipitación reciben su mayor impulso por la necesidad de separar y concentrar elementos obtenidos artificialmente y todos aquellos productos derivados de los procesos nucleares de fisión, y, recíprocamente, el uso de isótopos nos ha permitido calcular, a

²⁰² S. Fujiwara, *Anal. Chem.*, **36**, 2259 (1964).

²⁰³ V. Chlopin y A. Polessitsky, *Z. Physik. Chem.*, **A145**, 67 (1929).

²⁰⁴ C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **18**, 62 (1950).

nivel de traza, los coeficientes de distribución con excelente precisión. La coprecipitación de elementos radioactivos han sido investigados por Kahn²⁰⁵. A partir de estos trabajos es notable el acuerdo con los principios estructurales de la coprecipitación, por ejemplo, los elementos traza ²¹⁰Pb, ²¹²Pb, ²²³Ra, ²²⁴Ra y ²²⁶Ra coprecipitan junto con sales de Ba, Sr y Ca como fase hospedadora. No obstante, surgen algunas excepciones o sorpresas, por ejemplo, el plomo no coprecipita aparentemente con el BaBr₂·2H₂O²⁰⁶ pero si lo hace con el BaCl₂·2H₂O²⁰⁷. No coprecipita, tampoco, con el sulfato de calcio²⁰⁸ con el que es isoestructural, pero lo hace con el sulfato de rubidio que estructuralmente no guarda relación²⁰⁹. De acuerdo con esto último, podemos destacar que no siempre, pero si generalmente, es posible predecir el grado de coprecipitación entre dos materiales basándonos tan sólo en consideraciones estructurales. Las consideraciones teóricas no han tenido en cuenta estas discrepancias, por lo que aún no estamos en disposición de explicar que implicaciones estructurales originan estos resultados anómalos.

²⁰⁵ M. Kahn, *Radioactivity Applied to Chemistry*, A.C. Wahl y N.A. Bonner, Eds., Wiley, New York, 1951, p. 393.

²⁰⁶ O. Hahn, *Applied Radiochemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1933.

²⁰⁷ A. Polessitsky, *Z. Physik. Chem.*, **A161**, 325 (1932).

²⁰⁸ O. Hahn, *op. cit.* ref. 201.

²⁰⁹ O. Hahn, *op. cit.* ref. 206.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como ya se ha mencionado, a lo largo de este trabajo de Tesis Doctoral, el objetivo fundamental del mismo ha consistido en el estudio del proceso de precipitación del carbonato cálcico. El mencionado estudio ha sido realizado, en primer lugar, sobre disoluciones preparadas en el laboratorio, a partir de las cuales se ha producido una situación de inestabilidad o sobresaturación. Dichas disoluciones han estado formadas por mezclas de diferentes volúmenes de disoluciones de cloruro cálcico y bicarbonato sódico de concentración conocida. La inestabilidad se alcanza por la adición desde una bureta, a la mezcla antes mencionada, de una disolución de carbonato sódico, que provoca un aumento paulatino del pH. Este aumento alcanza un valor máximo, que coincide con el máximo de inestabilidad y, a partir de ese instante, el pH comienza su descenso, este detrimento temporal del pH es, a su vez, coincidente con el regreso del sistema a una nueva situación de equilibrio. Nosotros, monitorizamos esta evolución temporal. Por lo tanto, en estos estudios se ha controlado minuciosamente el tiempo y, se ha medido a lo largo de todo el proceso de disminución del pH, y también en el instante en el que la disolución presentaba turbidez visible, debida a la formación de partículas de precipitado de carbonato cálcico de tamaño detectable, en forma de vaterita en aquellas condiciones de valores elevados en la sobresaturación y, en forma de calcita, para las situaciones con valores de sobresaturación relativa algo más bajos. En cualquier caso, hemos encontrado la existencia de estas dos morfologías en todos los casos, sólo que en aquellos en los que las sobresaturaciones son altas, predomina la vaterita y, cuando las sobresaturaciones son bajas, predomina la calcita.

Estas experiencias en disoluciones preparadas pueden ser definidas como experimentos en sistemas de sobresaturación conocida, dado que en estos ensayos es posible determinar con cierto grado de exactitud, las concentraciones y actividades de todas las especies iónicas presentes. Más adelante, se detallará el proceso de cálculo y obtención del valor de la concentración de todas las especies presentes en el medio. Todo ello nos va a permitir extraer la información necesaria acerca del comportamiento cinético del sistema desde el desequilibrio hasta la precipitación final, que coincide con la situación de equilibrio de solubilidad del sistema carbonato.

Además, se han hecho ensayos también sobre muestras de agua de mar natural y sobre disoluciones sintéticas que simulan el agua de mar. En estas disoluciones, sólo se puede dar

información cualitativa acerca de cómo han variado los tiempos de aparición de la turbidez, denominados tiempos de inducción, en relación a los sistemas anteriores, esto es, a las disoluciones preparadas. Por último, y también a título cualitativo, se ha estudiado la influencia de un ion coprecipitante como el magnesio. Esto se ha realizado añadiendo cantidades conocidas de magnesio a las disoluciones preparadas de cloruro cálcico y bicarbonato sódico.

Con el fin de ordenar los resultados obtenidos organizaremos este capítulo de la siguiente manera:

1. Descripción general de los estudios realizados y procedimientos de cálculo aplicados.
2. Clasificación a diferentes temperaturas. Curvas pH-tiempo y evolución temporal de la sobresaturación. Distribución de tiempos de inducción: Método estadístico de Weyl-Mesa de separación de contribuciones.
3. Tablas de parámetros temporales: Dependencia con los volúmenes de adición. Evolución de los tiempos de inducción en los estudios a diferentes volúmenes, con presencia de magnesio y a diferente concentración, a 25°C.
4. Evolución de los tiempos de inducción para los estudios con agua de mar y agua sintética.
5. Metodología para la obtención de parámetros cinéticos y su significado a partir de las curvas experimentales α_{H^+} vs t .
6. Energías de Activación del proceso de nucleación.
7. Aproximación cualitativa a la forma de los cristales obtenidos para el carbonato cálcico.

4.1. Descripción general.

A continuación, se presentan todos los estudios que se han llevado a cabo en esta Tesis Doctoral, en ellos, a modo de clasificación, podemos distinguir 5 grandes grupos de experimentos, uno por cada temperatura ensayada. Así, se han realizado estudios a 20, 22.5, 25, 27.5 y 30°C. Se han elegido estas temperaturas por ser las habituales en los mares del planeta y, además, porque a temperaturas más bajas con estos diseños experimentales era imposible alcanzar sobresaturaciones que dieran lugar a la formación de precipitado.

Dentro de cada experimento a una temperatura dada, se pueden distinguir varios ensayos

que pretenden estudiar la influencia de determinadas variables en el proceso de precipitación, así se tienen estudios con diferentes volúmenes de adición de las disoluciones de cloruro cálcico y bicarbonato sódico, 3 grupos genéricos que se repiten a cada temperatura: 50, 75 y 100 ml. Esto significa que se añaden esos volúmenes para cada disolución en el tanque de reacción, es decir, tomemos como ejemplo el caso 50 ml, esto significa 50 ml de cloruro cálcico y 50 ml de bicarbonato sódico. Cada experimento fue repetido un mínimo de 4 ó 5 veces para garantizar la reproducibilidad en la evolución del pH. En el grupo de experimentos de 25°C, además, se han probado otra serie de combinaciones volumétricas, tal es el caso que hay estudios donde se han añadido 50 ml de cloruro cálcico y 75 ml de bicarbonato sódico, y así hasta completar el resto de las variaciones de tres elementos tomados de dos en dos, un total de 6 estudios diferentes. A esta temperatura, se ha investigado, la influencia de la variación de la fuerza iónica y, de una forma cualitativa, se ha estudiado también, la influencia del ion magnesio y, por último, se han realizado estudios en agua de mar y agua sintética a diferentes temperaturas.

Las muestras de agua de mar han sido recogidas en la costa de la zona norte de la Isla de Gran Canaria en mar abierto al alisio. De esta manera, se pretende garantizar la mínima contaminación metálica por el efecto de dilución que tienen las corrientes en esa zona.

La nomenclatura que se ha seguido con los estudios es la siguiente, se han denominado los experimentos por orden alfabético, empezando por la letra A, en adelante. De forma que, a modo de ejemplo, un ensayo efectuado en cuarto lugar a una temperatura dada se designa con la letra "D". Cuando el estudio se efectúa sobre agua de mar, se le reconoce por las siglas MN, si fuera sintética por MS, los estudios realizados en presencia de magnesio, se significan por las siglas "Mg", y, por último, los que se les ha variado la concentración de las disoluciones de cloruro de calcio y bicarbonato sódico, y que por tanto, van a originar cambios apreciables en la fuerza iónica se les ha denominado "Kps".

La Tabla 4.1, recopila los estudios que se han realizado, presentando todas las posibles variantes con todos sus nombres y la cantidad de estudios realizados, se puede observar también, que estas cantidades se presentan a modo de cociente, para identificar los estudios que fueron válidos, que figuran en el numerador, frente al total de ellos que se realizaron, que aparece en el denominador de dicho cociente.

Los valores de las fuerzas iónicas, corresponden con los promedios de las fuerzas iónicas

de todos los estudios realizados en unas mismas condiciones de volúmenes y temperatura, a tiempo cero, esto es, a partir del instante de la desestabilización. Como es lógico, estos valores medios calculados, tienen una determinada dispersión que se presenta como error típico que se presentará junto con las curvas de la evolución temporal del pH con el tiempo. Esta dispersión es debida, como es lógico a las situaciones diferentes de cada estudio, aunque éstos, aparentemente, sean ejecutados bajo las mismas condiciones experimentales. Cabe reseñar que en estas fuerzas iónicas se incluyen todas las especies iónicas presentes, tanto las medidas experimentalmente, como las calculadas a partir del programa que tiene en cuenta los equilibrios de especies carbonatadas y que fue diseñado por P. K. Weyl en 1985 como macros de Symphony® e implementado por Mesa para su ejecución en las modernas Hojas de Cálculo, como Lotus® o Excel®, además se ha realizado un programa en BASIC para resolver el problema en las disoluciones preparadas.

En dicho programa, la hoja de cálculo queda organizada según se puede apreciar en la Tabla 4.2. Al ejecutar el programa, debes decidir si se trata de un sistema de baja salinidad o de alta. Esto produce un primer filtro de selección a la hora de establecer cálculos, si la salinidad es alta, caso de los estudios en agua de mar o sintética, se opta por la opción de Mehrbach para las constantes de disociación aparentes del ácido carbónico, esta decisión se toma siempre que la salinidad supera las 19 partes por mil. En caso de que las disoluciones sean preparadas, donde las salinidades están muy por debajo de dicho valor la opción es la que corresponde a la fórmula de Lyman. Una vez decidido el caso en cuestión, se opta por elegir en la matriz de parámetros cuál va a ser la pareja de datos de entrada, en nuestro caso, dicha pareja incluye los valores de pH tomados a diferentes tiempos y la alcalinidad, que basta con dar el valor inicial medido mediante una simple valoración ácido-base. Introduciendo esta pareja de valores, el programa calcula la concentración de carbonato libre, la de bicarbonato, la de ácido carbónico, la cantidad total de CO₂, la alcalinidad en cada instante siguiente, calculada a partir de la suma de las concentraciones de las especies carbonato, la aportación de la especie H₂BO₃⁻ y los hidróxilos; también son parámetros obtenidos a partir del programa la presión parcial de CO₂ y los porcentajes de todas las especies carbonatadas con respecto al total de CO₂ calculado.

Lo interesante de la ejecución y presentación de resultados en la forma de una hoja de cálculo es que permite fácilmente su implementación cuando sea necesaria, por simple adición de nuevas fórmulas en las celdas que utilizan los cálculos previamente obtenidos. Para ello, el

programa, pone a disposición del usuario a partir de la celda AK en adelante todo el espacio vacío que se considere oportuno para incorporar nuevos cálculos.

Tabla 4.1. Clasificación de los estudios efectuados en este Trabajo de Tesis Doctoral.

T(°C)	CaCl ₂ ^f	NaHCO ₃ ^g	N ^a	I ^b	Mg ^c	N ^a	MN ^d	N ^a	MS ^e	N ^a
20	50	50	5/5	8.68						
	75	75	4/4	8.73						
	100	100	5/5	8.75						
	-	-		-			50	5/6	50	5/5
	-	-		-			75	5/9	75	4/4
22.5	50	50	8/8	8.80			100	4/4	100	4/4
	75	75	8/8	8.90						
	100	100	8/8	8.80						
25	-	-		-	50	7/9	50	6/6	50	4/5
	-	-		-	75	6/7	75	5/7	75	6/11
	-	-		-	100	7/8	100	5/5	100	6/9
	50	50	5/5	9.20						
	75	75	5/5	8.89						
	100	100	6/6	8.90						
	50	75	5/5	8.80						
	50	100	6/6	8.30						
	75	50	6/6	10.0						
	75	100	6/6	8.18						
	100	50	6/6	10.8						
	100	75	6/6	9.90						
	50	50	5/5	25.7						
75	75	5/5	25.6							
100	100	5/5	25.6							
27.5	-	-		-			50	8/8		
	50	50	8/9	9.1						
	75	75	8/9	9.2						
30	100	100	8/9	9.3						
	-	-		-			50	4/4	50	5/7
	-	-		-			75	4/4	75	5/5
	-	-		-			100	5/5	100	4/4
	50	50	0/4*	-						
75	75	4/6	11.5							
100	100	4/6	8.80							
Totales			128/147			20/24		51/58		43/54

Global: 242/283

^a Número de ensayos, expresados Válidos/Totales; ^b Fuerzas Iónicas medias expresadas en mM; ^c Volúmenes de Mg, en forma de cloruro de magnesio; ^d Agua de Mar natural, volúmenes ensayados; ^e Agua de Mar sintética, volúmenes ensayados; ^f Volumen de cloruro de calcio; ^g Volumen de bicarbonato sódico; * No se pudo realizar ningún experimento válido porque la sobresaturación, daba lugar desde la primera gota a la aparición de turbidez visible en el reactor.

En efecto, de esta forma, se ha incorporado al programa, para el caso de las disoluciones preparadas, el supuesto de la precipitación de carbonato cálcico, en forma preferentemente de vaterita¹, sobre todo durante las etapas de nucleación que desembocan en la formación de una partícula de tamaño detectable. Es por esto, que en el cálculo se ha utilizado, como constante del

¹ Kralj, D; Brečević y Nielsen, A.E; *J. Cristal Growth*, **104**, 793 (1990).

producto de solubilidad del carbonato cálcico, los valores encontrados, para esta forma del carbonato cálcico, por Plummer y Busenberg². En resumidas cuentas, el programa no presenta variación original en los casos del agua de mar natural y sintética, y en el caso de los estudios con presencia de magnesio.

No obstante, en los estudios con disoluciones preparadas, el programa fue profundamente modificado para que tuviera en cuenta no sólo la formación del precipitado de carbonato cálcico, sino a partir de las condiciones de pH en el punto de inestabilidad, considerar los equilibrios que con más probabilidad se van a producir en tales condiciones. De esta forma fue posible calcular la concentración de calcio libre y, por ende, la sobresaturación relativa en cada instante de tiempo. Centraremos nuestra atención en el procedimiento empleado en estos casos.

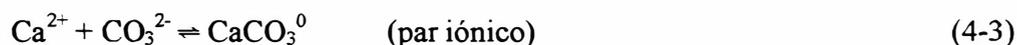
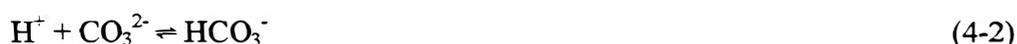
Uno de los aspectos de más difícil dilucidación en estos estudios se refiere a la imposibilidad de poder relacionar los efectos de las velocidades de agitación sobre los mecanismos³. De esta forma, en un experimento con una disolución sobresaturada, donde la difusión es lenta, se podría concluir que dicha etapa es determinante en el mecanismo de precipitación. En tales casos, un aumento en la velocidad de agitación, incrementa los procesos de precipitación o de redisolución del precipitado. Por otro lado, una agitación vigorosa puede acelerar la difusión y puede hacer que la etapa que determina el proceso sea el control en la superficie del núcleo. Desgraciadamente, esta dificultad para cuantificar el término de la velocidad de agitación, es patente dado que la efectividad además depende de los tamaños y formas de los agitadores y del tanque de reacción, así como de la posición del agitador en éste. En nuestro trabajo, mantenemos la agitación de forma vigorosa, hasta que se alcanza el punto de sobresaturación máxima, esto es, el valor más alto del pH a partir del cual esta medida empieza a decaer en el tiempo. En estas circunstancias, podemos considerar de acuerdo con Pytkowicz³, que la etapa que gobierna el proceso de la nucleación, va a estar controlada fundamentalmente por la acumulación de partículas en torno al núcleo inicial, esto es, por procesos en la superficie de la partícula.

² Plummer, L. N. y Busenberg, E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1011 (1982).

³ Pytkowicz, R.M; *Equilibria, Nonequilibria and Natural Waters*, Vol II, A Wiley & Sons Ed., New York (1983).

a) **Caso de las disoluciones preparadas con sobresaturación calculable.**

Tal y como se ha comentado anteriormente, las disoluciones una vez preparadas, se pasaron a través de filtros de 45 μm , fueron desgasificadas utilizando burbujeo de N_2 de alta pureza durante 30-45 minutos y colocadas en el tanque de reacción sellado, para evitar la incorporación de CO_2 durante la experiencia. En estas condiciones, y en función de los valores de pH que se alcanzan a lo largo del experimento, entre 8 y 10, podemos considerar que los equilibrios que aparecen implicados, de acuerdo con D. Kralj et al.⁴, son:



A partir de estos equilibrios, se establecen los balances de materia y carga correspondientes y se incluyen en un programa en BASIC, comenzando entonces el proceso de evaluación de las incógnitas, intentando expresar las mismas en función exclusivamente de la concentración de iones hidrógeno, que es la variable experimental controlada en cada instante de tiempo. En resumidas cuentas, dicho proceso se basa en el conocimiento experimental del valor del pH en cada instante, y a partir de dicho valor establecer, las relaciones entre las concentraciones de todas las especies presentes. Obviamente, constituyen datos de entrada conocidos, las condiciones iniciales del problema, esto es, las concentraciones iniciales del ion calcio, del bicarbonato, del cloruro, del sodio y del anión carbonato. Estas concentraciones iniciales se relacionan con las que hay en cada instante a través de los correspondientes balances de materia, así podemos establecer los siguientes:

Para el calcio:

$$C^0_{(\text{calcio})} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_{3(\text{vaterita})}] \quad (4-7)$$

⁴ Kralj, D; Brežević y Nielsen, A.E; op. cit. ver referencia en pie de página 1.

Para el carbonato: $C_{(carbonato)}^0 = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CaCO_3^0] + [NaCO_3^-] + [CaCO_{3(vaterita)}]$ (4-8)

Para el bicarbonato:

$$C_{(bicarbonato)}^0 = [HCO_3^-] + [CaHCO_3^+] \quad (4-9)$$

Para el sodio:

$$C_{Na}^0 = [Na^+] + [NaCO_3^-] \quad (4-10)$$

Considerando el balance de cargas, nos queda:

$$[H^+] + [Na^+] + [CaHCO_3^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + [NaCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (4-11)$$

En las ecuaciones (4-7) y (4-8), lo que figura como concentración de vaterita, o precipitado de carbonato cálcico, no debe ser entendido como concentración, sino más bien como moles de carbonato cálcico que se producen en el proceso de precipitación. Reagrupando las ecuaciones y eliminando de ellas los moles de vaterita, nos queda una ecuación más o menos compleja en términos de la concentración de protones y, por ejemplo, la concentración de carbonatos. Este reagrupamiento se consigue sustituyendo algunas concentraciones-incógnita en función de la concentración de iones hidrógeno y la concentración de la especie carbonato. Aplicando, para ello, en cada caso, la relación adecuada de las constantes de equilibrio con las concentraciones. Tal y como hemos mencionado, dichas constantes de equilibrio, han sido tomadas de los trabajos de Plummer y Busenberg². La Tabla 4.3, recoge la nomenclatura y los valores de dichas constantes en función de la temperatura. Las ecuaciones (4-12) a (4-15) nos muestran los diferentes términos del polinomio de 3^{er} grado de la ecuación final. Como puede verse, en función de la concentración de la especie CO_3^{2-} y la concentración de protones. El esquema operativo del cálculo diseñado en el programa BASIC se basa en la resolución de dicha ecuación, para ello se programó un algoritmo que, entre otras cosas, obtiene la solución de la ecuación cúbica mediante un proceso iterativo tipo Newton-Raphson. La convergencia se alcanzó rápidamente con un error relativo inferior al 0.01%.

Tabla 4.2. Organización de la Hoja de cálculo que contiene la Macro de cálculo de las concentraciones de las especies carbonatadas, en función del pH, la temperatura, la salinidad, la clorinidad y la alcalinidad.

Rango de celdas	Contenido celdas
A1-H20	Título de la Hoja de Cálculo
I1-AK20	Macros y mensajes
A21-I40	Matriz de parámetros a seleccionar
A141-AJ140	Fórmulas para calcular
A141-AP144	Cabeceras
A145-AP260	Datos de entrada y datos de salida
AR1-AR260	Texto

Tabla 4.3. Constantes de equilibrio usadas, expresadas como $\log K$, en la escala molar, a las diferentes temperaturas de trabajo.

Equilibrio	20°C	22.5°C	25°C	27.5°C	30°C	Nomenclatura
Autoionización del agua	-14.173	-14.085 ^a	-13.998	-13.915 ^a	-13.833	K_w
2 Constante disociación carbónico	-10.377	-10.352 ^b	-10.329	-10.308 ^b	-10.288	K_2
Par iónico Ca-Carbonato	3.187	3.205 ^c	3.225	3.247 ^c	3.271	K_{CC}^{pi}
Par iónico Ca-Bicarbonato	1.068	1.087 ^d	1.106	1.122 ^d	1.136	K_{BC}^{pi}
Par iónico Na-Carbonato	1.27 ^e	1.27 ^e	1.27	1.27 ^e	1.27 ^e	K_{CS}^{pi}
Producto solubilidad vaterita	-7.873	-7.893	-7.913	-7.934	-7.956	K_{ps}

^a Interpolados de $\log K_w = -14.959 + 0.0428 \cdot T - 0.000176 \cdot T^2$

^b Interpolados de $\log K_2 = -10.621 + 0.0144 \cdot T - 0.0001098 \cdot T^2$

^c Interpolados de $\log K_{CC}^{pi} = 3.115 + 0.000191 \cdot T - 6.182 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$

^d Interpolados de $\log K_{BC}^{pi} = 0.822 + 0.0204 \cdot T - 0.00180 \cdot T^{1.5}$

^e Estimados

^f Interpolados de $\log K_{ps} = -7.743 - 0.0053 \cdot T - 6 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$

Coefficientes del polinomio:

$$(-1) \cdot (K_2 \cdot K_{CS}^{pi} \cdot (1 + [H^+])) \cdot [CO_3^{2-}]^3 \quad (4-12)$$

$$[K_2^2 K_{CS}^{pi} (C_{Ca}^0 - C_{CO_3^{2-}}^0 + C_{Na}^0) + (K_2 - K_{BC}^{pi} K_{CS}^{pi} K_{ps}) \cdot [H^+] + K_2^2] \cdot [CO_3^{2-}]^2 \quad (4-13)$$

$$[(C_{Ca}^0 - C_{CO_3^{2-}}^0) K_2^2 - K_{ps} K_{CS}^{pi} - K_{BC}^{pi} K_{ps} [H^+]] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (4-14)$$

$$(-1) \cdot (K_2^2 K_{ps}) \quad (4-15)$$

De la resolución de la ecuación expresada en las ecuaciones (4-12) a (4-15), expresada en implícitas, se obtiene la concentración de carbonato para ese valor de pH. A partir de ahí, y

mediante la expresión de la constante del producto de solubilidad de la vaterita, se obtiene la concentración de iones calcio. Se calcula la concentración de sodio libre y el resto de las concentraciones de especies presentes iónicas o pares iónicos, con lo cual quedaría resuelto el problema en primera instancia. A partir de aquí se calculan las fuerzas iónicas en cada instante de tiempo. Estas fuerzas iónicas van a ser fundamentales para la corrección que hay que hacer a continuación.

Ahora bien, las constantes de equilibrio expresadas en la Tabla 4.2, son termodinámicas, y en la escala molar, por lo que se deben evaluar los coeficientes de actividad en dicha escala con objeto de corregir las concentraciones y expresarlas en términos de actividades. Para tal fin, se ha elegido el modelo de Pitzer^{5,6}, donde la expresión del coeficiente de actividad iónico individual, con la fuerza iónica en términos de concentración molar viene dada por:

$$\ln y_i = -z_i^2 \cdot A_\phi \left[\frac{\sqrt{I_c}}{1 + 1.2 \cdot \sqrt{I_c}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 \cdot \sqrt{I_c}) \right] \quad (4-16)$$

donde I_c es la fuerza iónica en términos de concentración molar:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (4-17)$$

donde c_i es la concentración en moles/l de la especie iónica i y z_i representa su carga eléctrica. A_ϕ , es la constante de Debye-Hückel para los coeficientes osmóticos, cuyo valor viene dado por:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left[\frac{2\pi N_A d_0}{1000} \right]^{1/2} \left[\frac{e^2}{DkT} \right]^{3/2} \quad (4-18)$$

donde N_A es el número de Avogadro, d_0 es la densidad del disolvente, e es la unidad de carga eléctrica, D la constante dieléctrica del medio considerada como un continuo, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura en la escala Kelvin. Para la evaluación de A_ϕ en las diferentes temperaturas de trabajo, hemos utilizado la expresión de Pitzer, válida entre 273 y 373 K, que viene dada por:

$$A_\phi = 0.13422 \cdot (4.1725332 - 0.1481291T^{0.5} + 1.518850510^{-5} \cdot T^2 - 1.801631710^{-8} \cdot T^3 + 9.381614410^{-10} \cdot T^{3.5}) \quad (4-19)$$

⁵ Pitzer, K.S.; *En Activity Coefficients in Electrolyte Solutions.*, CRC Press, Boca Ratón pp 295-306 (1991).

⁶ González-Díaz, O.M.; *Parámetros Termod. y Trans. NaCl Medios Agua-Etanol, a 25°C.* Tes. Doc. ULL (1989).

En este proceso, sólo consideraremos como coeficientes de actividad, los de las especies iónicas, por lo que los pares iónicos neutros como el caso, CaCO_3^0 , los consideraremos equivalentes a la unidad. El proceso de corrección consiste también en un proceso iterativo, a partir de las concentraciones calculadas iniciales, como ya se mencionó, se calcula, por así decirlo, la primera fuerza iónica, luego a partir de ella los coeficientes de actividad de las especies iónicas, y a partir de las correspondientes ecuaciones con las constantes termodinámicas de equilibrio, la actividad de ion hidrógeno y las relaciones adecuadas del balance de materia, es posible volver a evaluar la concentración de carbonato, a partir de la cual se evalúan las demás pudiendo obtenerse de nuevo un nuevo valor para la fuerza iónica que se compara con el anterior y si la diferencia en valor absoluto es menor que 10^{-4} , el proceso se para y se toman los últimos valores como buenos, si no es así, se revisan de nuevo los coeficientes de actividad y vuelta a empezar. Para efectuar de una manera rápida este proceso, se diseña la iteración centrándonos en la obtención de la concentración de bicarbonato y la de carbonato, a partir de ellas, se evalúan todas las demás y la nueva fuerza iónica. El proceso se puede esquematizar de acuerdo con:

- a) Se evalúa la nueva concentración de bicarbonato a partir de la agrupación de las ecuaciones derivadas del balance de materia para el bicarbonato, la ecuación de la constante de la formación del par iónico bicarbonato-calcio y la relación de la concentración de calcio a partir de la constante del producto de solubilidad para la vaterita. Toda esta agrupación nos conduce a la expresión de la concentración de bicarbonato libre:

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{(\text{bicarbonato})}^0 - K_{BC}^{pi} \cdot K_{ps} \cdot \frac{a_{H^+}}{y_{\text{CaHCO}_3^+} \cdot K_2} \quad (4-20)$$

- b) Con esta concentración se calcula la nueva concentración para el carbonato, mediante:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot y_{\text{HCO}_3^-}}{a_{H^+} \cdot y_{\text{CO}_3^{2-}}} \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad (4-21)$$

- c) Con estos dos nuevos valores de las concentraciones de carbonato y bicarbonato y utilizando la relación del producto de solubilidad, se evalúa la concentración de

calcio, y así todas las demás.

- d) Con los nuevos valores de todas las concentraciones de las especies iónicas presentes, se evalúa la nueva fuerza iónica y se compara con la anterior, si la diferencia en valor absoluto es menor a 10^{-4} , entonces se almacenan para ser utilizados los últimos valores registrados. En caso contrario, se recalculan los nuevos valores de los coeficientes de actividad para esta nueva fuerza iónica y se repite el proceso desde el apartado a).

Una vez efectuada la corrección por los coeficientes de actividad, se pueden evaluar las sobresaturaciones absolutas en cada instante de tiempo, mediante:

$$S = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_{ps}} \quad (4-22)$$

Como puede observarse, en este trabajo de Tesis Doctoral, de los valores calculados para las actividades que se han obtenido sólo se utilizarán, en esta memoria, los correspondientes al calcio y al carbonato, debido a que son fundamentales para poder evaluar las sobresaturaciones, y comparar éstas con los tiempos de inducción experimentales y, de esta forma, poder extraer conclusiones de tipo cinético del proceso de nucleación y del crecimiento cristalino hasta tamaño de partícula detectable.

Más adelante se presentarán mediante múltiples gráficas la evolución de la sobresaturación en función del tiempo, y más que la sobresaturación, lo que se conoce como sobresaturación relativa, que se define como:

$$S^r = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} - K_{ps}}{K_{ps}} = S - 1 \quad (4-23)$$

Tal y como se define la sobresaturación relativa se entiende que se incitará a la precipitación siempre y cuando la sobresaturación relativa, S^r , sea mayor que cero, esto es cuando la sobresaturación absoluta sea mayor que la unidad. Para valores de la sobresaturación relativa menores a la unidad, se sobreentiende que ya la precipitación ha debido producirse.

En cualquiera de los casos estudiados, se verifica que la sobresaturación es máxima al principio del experimento y que ésta va disminuyendo a medida que aquel transcurre. Esta evolución de la sobresaturación está relacionada con la disminución que experimenta el valor del

pH de la disolución, disminución que condiciona la búsqueda del equilibrio por parte del sistema y, por ende, el estudio cinético que se incluye en esta Tesis Doctoral. En resumen, los valores más altos de pH se corresponden con la situación inicial de elevada sobresaturación, mientras que los valores más bajos de pH se relacionan con la situación final de estabilidad, una vez cumplida la precipitación del carbonato cálcico.

b) **Agua de Mar y Agua Sintética de Lyman: Programa de Weyl.** Las fórmulas que han sido programadas de acuerdo con el programa Symphony de P.K. Weyl han sido descritas convenientemente en el capítulo **Introducción** de esta Memoria de Tesis Doctoral.

4.2. Clasificación a diferentes temperaturas.

A continuación presentaremos todas las evoluciones de la medida experimental del pH con el tiempo para los diferentes estudios a sus diferentes temperaturas. En este apartado, se hará una división lógica en función de cada temperatura estudiada. Con el fin de que se pueda visualizar mejor los resultados, pensamos que lo mejor sería presentar los mismos como curvas experimentales pH vs t obtenidas la mayoría por medio del equipo automatizado confeccionado en este Departamento.

4.2.1. Curvas pH-tiempo.

i) Estudios a 20°C.

i.1. Estudios con disoluciones preparadas.

En la Figura 4.1.a, se muestra la evolución con el tiempo, del pH medido, para los diferentes experimentos realizados, a 20°C; en este caso, se muestran los correspondientes a la precipitación del carbonato cálcico a partir de una disolución formada por 50 ml de CaCl₂ bihidrato de concentración 0.005 M y 50 ml de NaHCO₃ 0.005 M. La concentración de la disolución de Na₂CO₃ fue de 0.00583 M.

Como se puede observarse, se presenta el valor de la fuerza iónica media calculada a partir del programa mejorado para las disoluciones preparadas, tal y como se ha visto

anteriormente. También se destaca el valor medio del volumen adicionado de carbonato sódico, hasta el punto de máximo valor de pH, que coincide con el inicio de la situación de inestabilidad provocada por la máxima sobresaturación a esa temperatura.

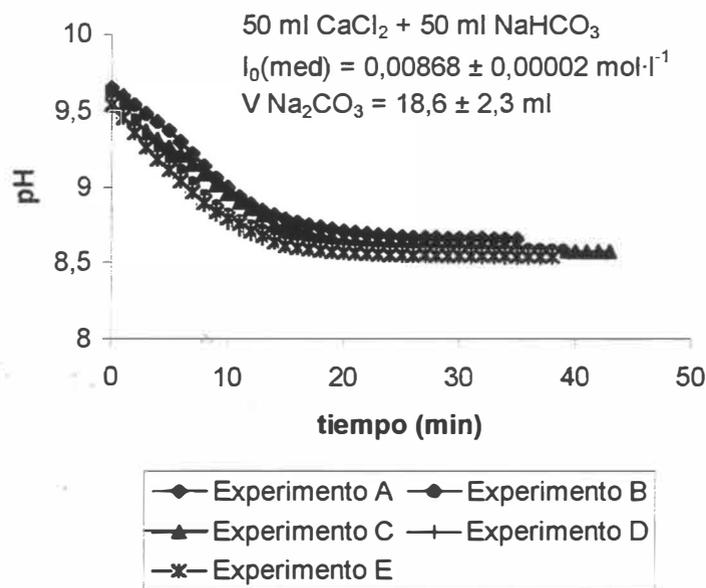


Figura 4.1.a. pH frente al tiempo en minutos, para los experimentos a 20°C y a volúmenes: 50 ml de $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) y 50 ml NaHCO_3 (0.005 M).

Análogamente, en las Figuras 4.1.b y 4.1.c, se muestran la evolución temporal de la medida del pH para los experimentos realizados a volúmenes de 75 y 100 ml de reactivos (cloruro cálcico bivalente y bicarbonato sódico), respectivamente. Como puede observarse, los valores medios para las fuerzas iónicas son bastante similares entre si, lo cual está de acuerdo con el diseño experimental establecido “a priori”, es decir, variar los volúmenes de las disoluciones sin que la variación de la fuerza iónica fuera apreciable. Este diseño, tiene por objeto ver como los volúmenes de las disoluciones afectan a los tiempos experimentales de aparición de la turbidez, los denominados tiempos de inducción. En las Figuras 4.1.b y 4.1.c, se aprecia como a medida que aumenta el volumen de reactivo, el volumen de carbonato sódico adicionado suele ser mayor, aunque esta regla parece lógica, el volumen gastado de carbonato sódico, hasta alcanzar el punto de máxima sobresaturación, depende la mayoría de las veces de otros factores microambientales. Esto es, condiciones de posible nucleación heterogénea que cambian de un experimento a otro, aunque aparentemente se encuentren en las mismas

condiciones, o bien cambien en una variable que aparentemente debe ser proporcionalmente directa al volumen adicionado de carbonato sódico. La Figura 4.1.d, nos presenta la evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH para los distintos volúmenes empleados a la temperatura de 20°C. En esta gráfica, se puede apreciar como la desviación típica alcanza un valor máximo sobre los 10 minutos, y luego esta desviación se hace menos importante a tiempos mayores. Además, se aprecia como los valores de la desviación típica son mayores para los estudios con volumen de reactivo más bajo.

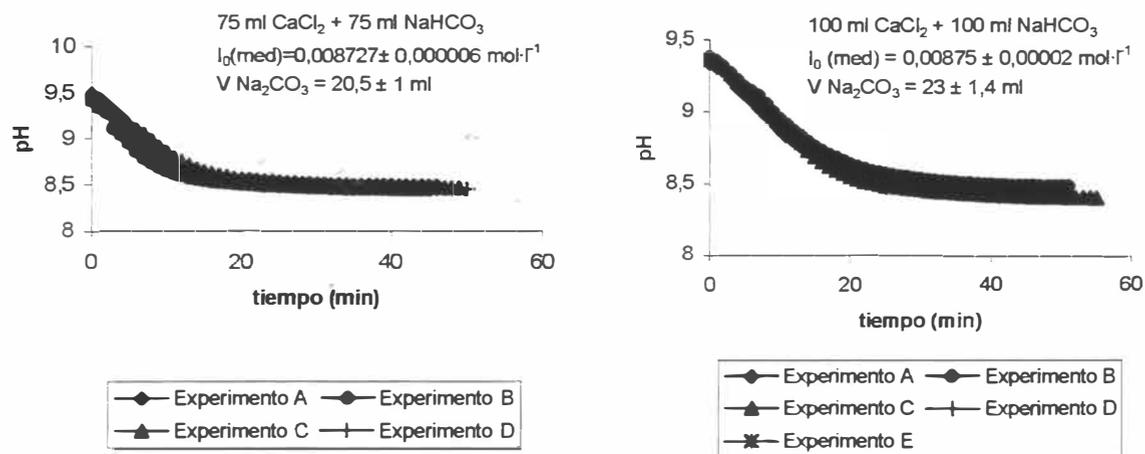


Figura 4.1.b. pH frente al tiempo en minutos, para los experimentos a 20°C y a volúmenes: 75 ml de $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) y 75 ml NaHCO_3 (0.005 M).

Figura 4.1.c. pH frente al tiempo en minutos, para los experimentos a 20°C y a volúmenes: 100 ml de $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) y 100 ml NaHCO_3 (0.005 M).

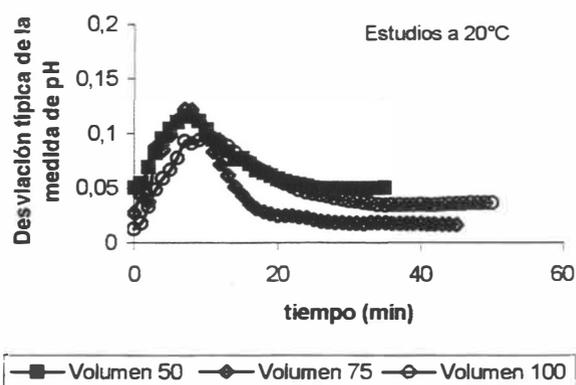


Figura 4.1.d. Evolución de la desviación típica, estudios a 20°C.

En la Figura 4.1.e, mostramos la gráfica de la evolución temporal de la sobresaturación

relativa, $S-1$, en el eje de ordenadas de la izquierda; y, en el de la derecha, se muestra la velocidad en unidades nM/min . Los símbolos de color negro se corresponden a las sobresaturaciones relativas y los símbolos huecos a las velocidades. El código es el siguiente: idénticas formas geométricas para los símbolos de color negro y los huecos se refieren al mismo experimento. Las velocidades han sido calculadas numéricamente a partir de las gráficas de la actividad de iones hidrógeno frente al tiempo, las cuales pueden ser obtenidas fácilmente a partir de las curvas de pH vs t .

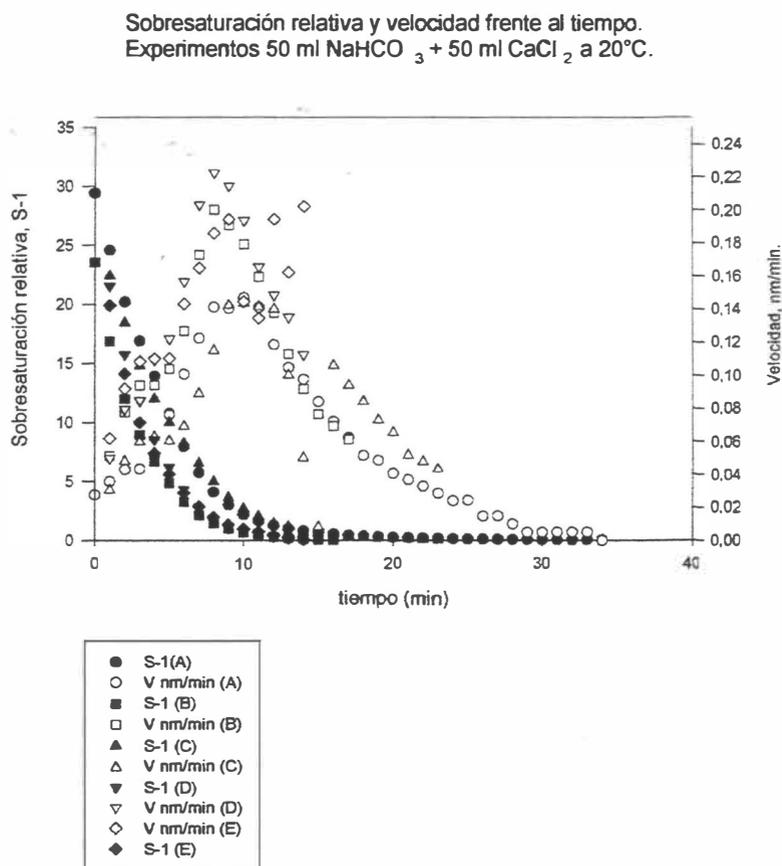


Figura 4.1.e. Sobresaturaciones relativas y velocidades frente al tiempo en los experimentos con 50 ml , a 20°C .

De acuerdo con dicha Figura 4.1.e, puede apreciarse con cierta claridad que cuando los valores de las sobresaturaciones son altos, los correspondientes a la velocidad son crecientes, hasta que se llega a un punto máximo en la velocidad, a partir de ahí las velocidades decaen al igual que las sobresaturaciones que tienden a cero suavemente. De acuerdo con los trabajos de

Kralj⁴ et al, los valores de sobresaturaciones absolutas comprendidos entre 1 y 3 (relativas entre 0 y 2), pasado el tiempo de inducción (en su diseño experimental jamás superó los 10 minutos), los cambios que se producen en el tanque de reacción se deben exclusivamente a la etapa de crecimiento cristalino. Estos autores, debido, creemos, al diseño experimental que hicieron, sólo miden esta etapa en el proceso de precipitación. No obstante, según el diseño que Weyl nos propuso en el año 1985, pueden, al menos, tenerse en cuenta varias etapas, como mínimo dos, una de ellas hasta alcanzar el máximo o un entorno de éste, que creemos se correspondería con la etapa de nucleación, y, pasado este máximo, las sucesivas etapas de crecimiento del cristal, una de las cuales debe ser la que se corresponde con el crecimiento hasta partícula sólida detectable que es la que condiciona la medida del tiempo de inducción y, posteriormente, las sucesivas incorporaciones de iones a la partícula del cristal en crecimiento. Weyl sabía que a partir de un experimento en el que sólo se introducen en el tanque de reacción cloruro cálcico y carbonato sódico, sin la presencia del bicarbonato sódico, sólo se medirían los parámetros cinéticos correspondientes a las etapas de crecimiento, que es lo que obtienen, como así reconocen, los autores Kralj y colaboradores. Al introducir el bicarbonato sódico, se mantiene cierto grado de estabilidad dado que cada adición de carbonato sódico, antes de alcanzar el máximo de pH, produce un consumo de protones y un aumento de la concentración de bicarbonato, hasta que llega un momento en el que el pH es tan alto, que el bicarbonato empieza a transformarse en carbonato liberándose protones y comenzando el descenso en el valor del pH. Kralj y colaboradores detectan la turbidez en la disolución justo en el mismo instante en el que el pH comienza a descender, ellos parten de una situación de valor extremo de pH ajustado a 10. No obstante, en nuestro trabajo experimental, el pH desciende y nosotros detectamos la turbidez transcurrido un tiempo desde el comienzo del descenso, para nosotros estos son los tiempos de inducción. Como veremos más adelante, por aplicación de la Estadística, estos tiempos se distribuyen de acuerdo a una log-Normal, por lo que es posible desdoblarlos en un factor constante que se relaciona con el tiempo de crecimiento hasta tamaño detectable, y otro que se relaciona con el de formación del núcleo inicial. Nosotros pensamos que este diseño experimental, que hemos denominado diseño de Weyl, se ajusta a lo obtenido experimentalmente en cuanto al comportamiento de la velocidad, que se refleja en la Figura 4.1.e. También se podría argumentar que los tiempos de inducción obtenidos van a estar en el rango en el que la velocidad pasa de ser creciente a ser decreciente, en este caso, tendríamos tiempos de inducción

comprendidos entre algo menos de 10 hasta aproximadamente 20 minutos.

En la Figura 4.1.f, se muestra la misma gráfica para los experimentos realizados con 75 ml de bicarbonato sódico y 75 ml de cloruro de cálcico.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 75 ml NaHCO₃ + 75 ml CaCl₂ a 20°C.

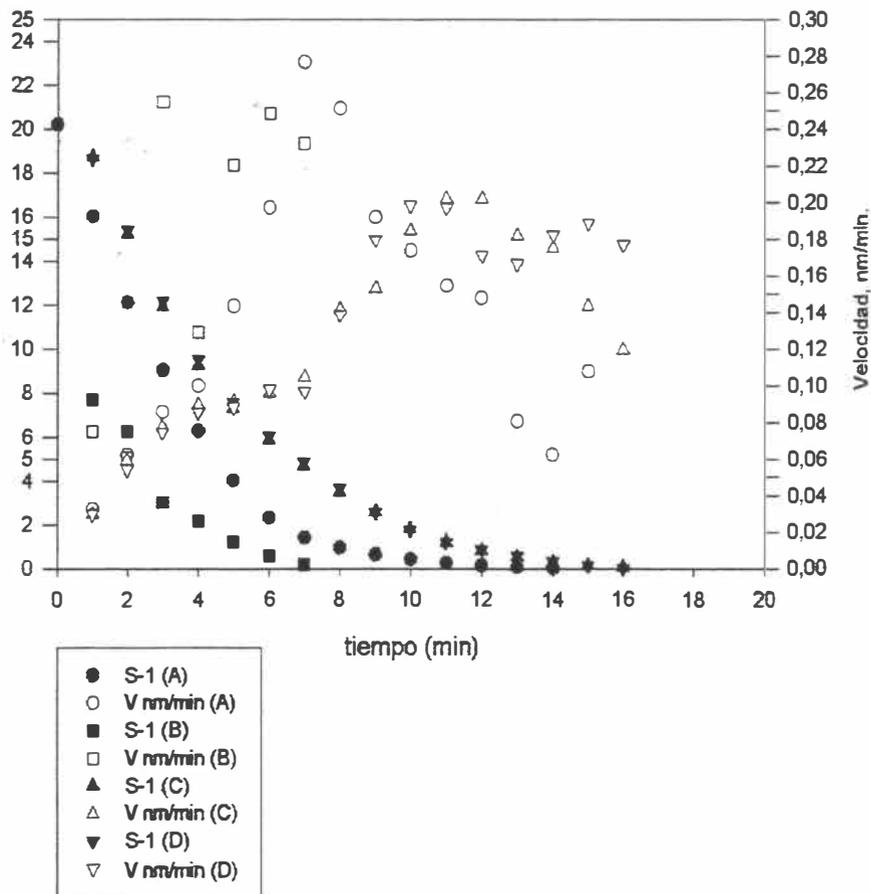


Figura 4.1.f. Evolución temporal de la sobresaturación relativa, S-1, y la velocidad para los experimentos realizados sobre 75 ml de NaHCO₃ y 75 ml de CaCl₂.

En dicha gráfica podemos apreciar que los valores del tiempo correspondientes al

máximo de los valores de velocidad, son algo menores que los que se verifican en el caso anterior con volumen de 50 ml. Aunque, en este caso, se puede apreciar como existe una fuerte dispersión en los datos de velocidad y hay experimentos que aunque las sobresaturaciones sean pequeñas, se obtienen valores de velocidad a tiempos altos. Ya veremos en las tablas de tiempos experimentales de aparición de la turbidez, como aparecen valores de tiempo de inducción en el entorno de 20 minutos.

La Figura 4.1.g, nos muestra el caso para los experimentos realizados con 100 ml de los reactivos bicarbonato sódico y cloruro cálcico.

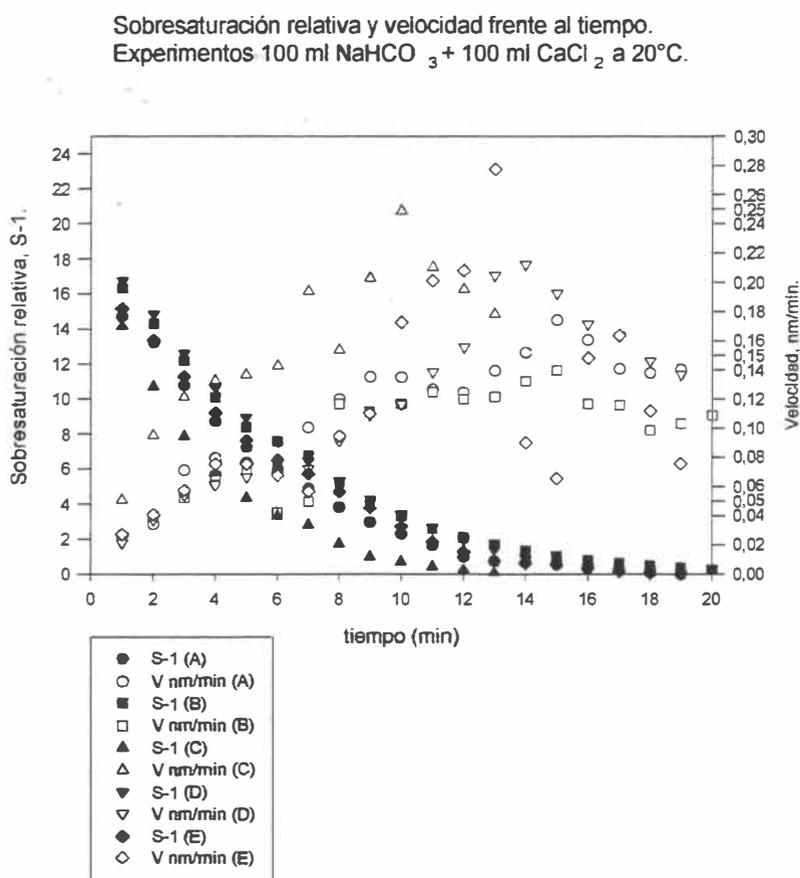


Figura 4.1.g. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y la velocidad para los experimentos con 100 ml, a 20°C.

En dicha Figura, se puede apreciar el mismo comportamiento de los casos anteriores, también aquí existe cierta dispersión de los datos, y hay experimentos que tienen los máximos de velocidad por debajo de los 10 minutos.

i.2. Agua de Mar.

Se han realizado estudios con agua de mar natural a diferentes volúmenes, 50, 75 y 100 ml de muestras de agua de mar. En las Figuras 4.2.a, b y c, se muestran la evolución temporal del pH para los diferentes volúmenes empleados, respectivamente. Se presentan también los valores medios de los volúmenes de carbonato sódico adicionados. En este caso, no se dan los valores de la fuerza iónica por la imposibilidad material de calcular la concentración de todas las especies iónicas presentes en el medio. Recuérdese que el programa de Weyl sólo puede calcular las concentraciones de las especies carbonato. Al igual que en el caso anterior la Figura 4.2.d, nos muestra la evolución temporal de la desviación típica del pH para los diferentes volúmenes de agua de mar natural estudiados.

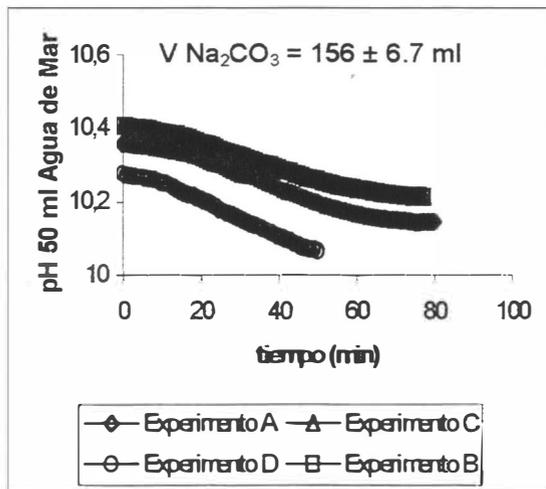


Figura 4.2.a. pH vs t, experimentos a 20°C, 50 ml de agua de mar.

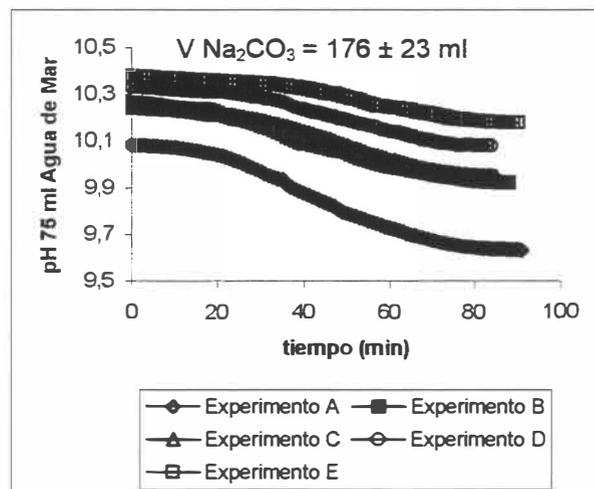


Figura 4.2.b. pH vs t, experimentos a 20°C, 75 ml de agua de mar.

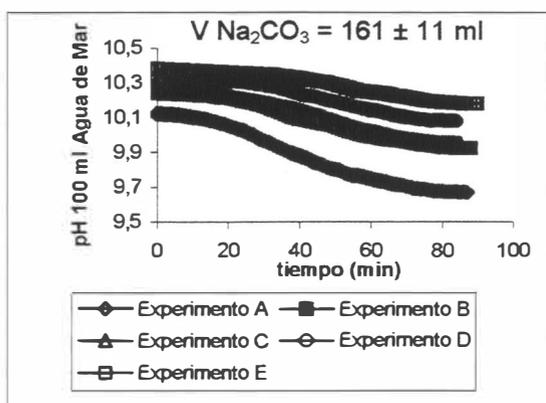


Figura 4.2.c. pH vs t, experimentos a 20°C, 100 ml de agua de mar.

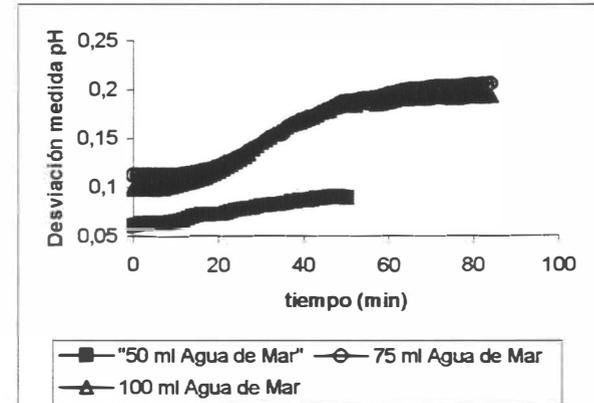


Figura 4.2.d. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH, 20°C.

Los estudios de agua de mar presentan una serie de peculiaridades diferenciales con relación a los estudios de las disoluciones preparadas, a saber:

- a) Se consume más volumen de carbonato sódico para conseguir la máxima sobresaturación. Concretamente, para un volumen de 50 ml de agua de mar el consumo es 8.4 veces superior a su homólogo en la disolución preparada, 8.6 veces para la de 75 ml y 7 veces para la de 100 ml.
- b) Los valores del pH iniciales, es decir, el valor máximo del pH es un valor igual o superior a 10.1, mientras que el de los estudios de las disoluciones preparadas nunca supera, con claridad, el valor de 9.5. Esto es, el pH del máximo en agua de mar está como mínimo 0.6 unidades por encima que el de las disoluciones preparadas.
- c) Las desviaciones típicas tienen un comportamiento temporal diferente. En estos casos, la desviación típica alcanza el máximo a valores de tiempo altos. Esto es, la desviación típica se hace más grande a medida que el experimento llega a su fin, a medida que las sobresaturaciones se hacen más pequeñas y se va produciendo la precipitación del carbonato cálcico.

Estas diferencias observadas, se pueden considerar razonables. El hecho de que se tenga que gastar mucho más volumen de carbonato sódico para conseguir la sobresaturación, es indicativo de la presencia de otros iones, sobre todo el Mg, y que según los experimentos realizados por muchos autores⁷, la presencia de éste, inhibe la formación del carbonato cálcico. Esto se pone de manifiesto, además por el hecho consecuente de que el pH en el punto de máxima sobresaturación es también un pH muy elevado, por encima de 10. Estos hechos están relacionados a que la formación o mejor la inclusión del ion magnesio en el núcleo iniciador de la precipitación hace que dicho núcleo sea más soluble, por lo que la formación de núcleos hasta tamaño crítico se hace más complicada.

Más adelante, en esta Memoria, se incluye, también, el estudio que se ha realizado en presencia de diferentes volúmenes de una disolución de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a 25°C, donde se demuestra palmariamente el aumento en los tiempos de inducción experimentales, debido a la

⁷ Pytkowicz, R.M.; En *Equilibria, Nonequilibria, and Natural Waters*, J. Wiley ed. pp 100-128 (1983).

inhibición de la formación del precipitado, según las condiciones, por la competencia del ion magnesio a formar parte de la estructura cristalina del carbonato. Además, se observa que una vez que se forma la calcita magnesiana, o el carbonato cálcico con magnesio ocluido, éste será tanto más estable a la disolución cuanto mayor contenido de magnesio tenga. En efecto, Chave⁸ et al., en el año 1962, demuestran que la solubilidad disminuye en el siguiente orden: calcita con gran cantidad de Magnesio < Aragonito < Calcita con menos cantidad de Magnesio < Calcita pura. Esta observación fue también ratificada por Leitmeier⁹, otros autores también llegan a la misma conclusión, tales son los casos de los trabajos de Taft y Harbaugh¹⁰, Kitano¹¹ et al., Pytkowicz¹², todos ellos al igual que otros autores descubren que es la forma aragonito, menos soluble que la calcita con menos magnesio o la calcita pura, la que suele precipitar de una manera espontánea a partir de agua de mar natural. Esto es una indicación que el mineral que se forma lo hace a partir del control cinético, dado que la calcita es más estable termodinámicamente hablando que el aragonito. Es interesante observar que aunque, a medida que la concentración de magnesio aumenta, se favorece la formación de aragonito, también disminuye su velocidad de formación¹². Este retardo es mucho mayor para las calcitas. Lo que se cree que sucede es que el incipiente núcleo de calcita que contiene grandes cantidades de magnesio, al colisionar con iones magnesio se produce un aumento de su solubilidad a valores que están por encima de la solubilidad del aragonito en presencia de magnesio.

Bischoff¹³ examinó el problema de introducir aragonito en disoluciones que contenían pequeñas concentraciones de magnesio y entonces observó la transición a calcita. La transición del aragonito hacia calcitas con bajas cantidades de Mg, parece que sucede a relaciones de concentración tal que: $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] < 4$. Bischoff parece que llega a la siguiente conclusión: *El Magnesio favorece la precipitación del aragonito o inhibe la precipitación (nucleación y/o crecimiento cristalino) de la calcita*. Bischoff y Fyfe¹⁴ realizaron experimentos de tiempos de retraso en la formación de calcita a partir de disoluciones en equilibrio con exceso de aragonito. Las disoluciones ensayadas fueron saturadas con CO₂ atmosférico. Los resultados obtenidos demostraron que el magnesio se introduce en el núcleo de calcita e inhibe su crecimiento.

⁸ Chave, K.E.; Deffeyes, K.S.; Weyl, P.K.; Garrels, R.M. y Thompson, M.E., *Science* **137**, 33 (1962).

⁹ Leitmeier, H., *Neves. Jahrb. Mineral.*, **1**, 49 (1910).

¹⁰ Taft, W. y Harbaugh, J.W., *Stanford Univ. Publ. Geol. Sci.*, **8**, (1964).

¹¹ Kitano, Y.; Park, K y Hood, D.W., *J. Geophys. Res.*, **67**, 4873 (1962).

¹² Pytkowicz, R.M., *J. Geol.*, **73**, 196 (1965).

¹³ Bischoff, J.L., *J. Geophys. Res.*, **73**, 3315 (1968).

Cuando la cantidad de magnesio eliminado de la disolución e incorporado a los núcleos es suficiente, la inhibición para la posterior cristalización de la calcita se detiene. Bischoff concluyó que los iones magnesio más hidratados sobre la superficie del núcleo inhibe el posterior crecimiento hasta que el ion se deshidrata. La etapa determinante de velocidad es este proceso de deshidratación, y cuando dicha etapa sucede o concluye, el ion magnesio se incorpora a la superficie del cristalito. Posteriormente, las siguientes etapas de crecimiento pueden ocurrir.

No obstante, para Pytkowicz⁷, la acción del magnesio se limita a producir un aumento de la solubilidad de las calcitas magnesianas. Los núcleos o cristales de éstas son más solubles que las calcitas puras. Por lo tanto, el intento de alcanzar un tamaño crítico por parte de los núcleos es improbable debido a su preferente redisolución. Luego de eliminarse el suficiente contenido de magnesio de la disolución, puede producirse la nucleación normal. En cualquiera de los casos, la presencia de magnesio parece inhibir la nucleación de la calcita. En aquellos casos, en los que el cociente de concentraciones $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ es más pequeño que 4, la formación de aragonito está impedida, o en otras palabras, si éste se forma, sufre rápidamente una transición hacia calcita con bajo contenido en magnesio.

El tiempo de inducción para la transformación de aragonito en calcita en experimentos a molalidad de $MgCl_2$ constante se vio que disminuía en presencia de NaCl y el mismo efecto sucedía en presencia de KCl y $NaNO_3$ (Kitano¹⁵). Así, por ejemplo, bajo las condiciones experimentales de $[MgCl_2] = 0.000226$ m y $[CaCl_2] = 0.001$ m, el tiempo de nucleación varía desde 50 horas en ausencia de NaCl a 3 horas con una concentración de NaCl de 0.3 M.

Berner¹⁶ propuso que a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, se produce una mayor conversión de aragonito a calcita. Todas las medidas de Bischoff, y las de Bischoff y Fyfe, fueron realizadas a bajas relaciones de $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ y la calcita resulta ser la forma cristalina más estable en esas condiciones.

Möller y Rajagopalan¹⁷ encontraron que el aragonito precipitaba espontáneamente a partir de disoluciones de carbonato cálcico a los cuales se les ha añadido $MgCl_2$, si $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ es mayor que 4, mientras que se produce calcita cristalizada a valores más bajos

¹⁴ Bischoff, J.L. y Fyfe, W. S., *Am. J. Sci.*, **266**, 65 (1968).

¹⁵ Kitano, Y., En *Recent Researches in the Field of Hydrosphere, Atmosphere, and Nuclear Geochemistry*, Manuzen eds. Tokyo p. 305 (1964).

¹⁶ Berner, R.A., En *Principles of Chemical Sedimentology*, McGraw-Hill, New York (1971).

¹⁷ Möller, P. y Rajagopalan, G., *Zeitsch. Physic. Chemi. Neue Folge*, **94**, 297 (1975).

para esta ratio. Encontraron también que la estructura de dolomita está favorecida en la superficie de la calcita cuando $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] \cong 1$ en la disolución. Según Pytkowicz⁷ este resultado, que es compatible con el de Bischoff, posiblemente indica que los altamente solubles núcleos de la calcita con magnesio se disuelven tan rápidos que la probabilidad de formar un núcleo estable de tamaño crítico es bastante baja. Sólo en algunos casos, $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ es cercana a 5 en el agua de mar, con lo que se produce aragonito hasta su precipitación. En otros casos, aunque se forma el núcleo de calcita magnesiana, éste acaba redisolviéndose, y acaba, cuando se elimina la cantidad de magnesio suficiente, precipitando la forma cristalina de calcita.

Por otra parte, si se estudia el comportamiento de las transiciones polimórficas de los cristales de carbonato en función de la temperatura, se deduce que, en ausencia de magnesio, el aragonito se forma bajo condiciones térmicas que superan los 25°C, Kitano¹¹ et al. Así, si Möller y Rajagopalan¹⁷ habían realizado sus experimentos a 30°C, es probable que obtuvieran entre un 40 a 50 % de aragonito. No obstante, Kitano et al.¹¹ encontraron y obtuvieron esencialmente aragonito a todas las temperaturas adicionando cantidades suficientes de magnesio (26% de magnesio), por lo que la formación de aragonito en presencia de magnesio parece estar bien confirmada.

Por otra parte, Kitano y colaboradores, examinaron algunos de los factores que controlan las variedades polimórficas del carbonato cálcico, calcitas magnesianas, aragonito y vaterita; las cuales cristalizan a partir de una disolución, los sólidos obtenidos a partir del precipitado fueron lavados, secados y sometidos a la difracción de rayos X. Los resultados en presencia de magnesio, se pueden resumir como siguen:

- a) Un aumento de la concentración de $MgCl_2$ favorece la formación de aragonito sobre la calcita.
- b) Las altas temperaturas favorecen la formación de aragonito.
- c) Cuando 3 g o más de $MgCl_2$ (0.0319 M) fueron añadidos a un 1 de una disolución que contenía 1.34 g de $Ca(HCO_3)_2$ (0.00827 M) entonces el precipitado estaba constituido en un 100% por aragonito en el rango de 0-80°C, en este caso la relación $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ era de 3.86, bastante cercana al valor de corte de 4 que marca la transición, para valores superiores a 4, la transición de calcita a aragonito.

En resumidas cuentas, los tiempos de inducción más elevados para los estudios de agua de mar, deben estar, por tanto, relacionados con la presencia del magnesio que inhibe la nucleación más rápida de la calcita, en los estudios donde el magnesio no estaba presente, por formación de núcleos más solubles de calcita-Mg por lo que el aragonito, aunque más soluble que las calcitas con bajo contenido en magnesio, puede formarse. En cualquier caso, la situación no está del todo clara en cuanto a la otra variedad polimórfica, la vaterita, que según Kitano¹¹ y colaboradores, sólo aparece en ausencia de magnesio en el intervalo de temperaturas entre 40 y 60°C, dado que los trabajos de Kralj¹⁸ et al, más recientes (1994) demuestran, mediante la microscopía electrónica, que los cristales obtenidos en los experimentos de nucleación, Kralj¹ et al (1990), y que fueron utilizados para los estudios de la cinética de disolución eran de vaterita. Las temperaturas a las cuales estos autores han obtenido esta variedad polimórfica no parecen estar en acuerdo con las establecidas en el estudio de Kitano¹¹ et al en 1962. Ambos estudios tienen en común que han sido realizados sobre disoluciones preparadas. No obstante, los cristales obtenidos por Kitano et al procedían de una mezcla de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, mientras que los de Kralj et al se obtenían a partir de la mezcla de 100 ml de una disolución 0.005 M de CaCl_2 con otros 100 ml de una disolución 0.005 M de Na_2CO_3 que permanecía en continua agitación. Las disoluciones fueron ajustadas a pH 10.0 antes de la mezcla, mediante disoluciones de NaOH o HCl 0.5 M. Tanto las disoluciones de partida como la mezcla que da lugar a la reacción se mantuvieron termostatazadas a la temperatura del ensayo. A la vista de tales circunstancias, da la impresión de que la morfología de los cristales depende del diseño experimental.

Nuestros estudios sobre disoluciones preparadas se parecen más a los diseños de Kralj et al, pero más adelante, veremos que existen ciertos matices diferenciales interesantes a destacar. Esto, junto con las pruebas de microscopía óptica realizadas sobre los cristales formados para los diferentes estudios, nos permitirá, si cabe al menos, intentar dilucidar qué o cuáles son las variedades polimórficas obtenidas en este Trabajo de Tesis Doctoral y cuáles son los posibles mecanismos de transición. Lo que si podemos destacar, tal y como ya hemos mencionado, es que en los estudios de las disoluciones preparadas, sobre todo en las etapas iniciales hay predominio de las formas esferulíticas del tipo de vaterita, aunque hay pequeños matices diferenciadores que pueden ser importantes y que se deben hacer entre el diseño experimental de Kralj que favorece la formación de vaterita al nuestro.

¹⁸ Kralj, D; Brečević y Nielsen, A.E, *Journal of Crystal Growth*, **143**, 269 (1994).

En cuanto a la variación temporal de la desviación típica, siendo ésta más acusada al final de la experiencia, creemos que sea debido a que en el medio marino, la existencia de tampones naturales, disoluciones reguladoras de pH, hacen que al principio cuando las sobresaturaciones son altas, los valores de pH descienden muy lentamente, provocando una menor dispersión entre los experimentos, hacia el final del experimento, la muestra de agua puede recuperar su pH inicial o no, generalmente no lo hace, por lo que la dispersión en esta zona es mayor. En otras palabras, las muestras de agua natural, cuando en ellas se han verificado las precipitaciones, tienen un pH final muy variado, algunos experimentos culminan en un valor de pH por encima de 9.5 y otros quedan simplemente unas décimas por debajo del pH inicial, es decir, si el pH inicial era 10.3, al final queda en un valor de 10 ó 10.1. Vemos que en cualquiera de los casos, el agua de mar queda “irrecuperada” en cuanto a su pH natural que suele estar comprendido entre 8.0 y 8.5.

Es interesante destacar que en los medios naturales, junto con la posible precipitación de la calcita, aragonito o vaterita, se puede dar, de hecho se da con muchísima frecuencia, la precipitación de dolomita, es decir, carbonatos de magnesio, los cuales se cree que están favorecidos por una elevada presencia de bicarbonatos en el medio ambiente, junto con un pH en el rango del que tiene el agua de mar y también con una elevada salinidad.

i.3. Estudios sobre Agua de Mar Sintética: Agua de Lyman.

Las Figuras 4.3.a hasta 4.3.d, nos muestran los resultados de la medida del pH a diferentes volúmenes de muestra de agua de mar sintética, con respecto al tiempo, durante la evolución hacia el equilibrio desde el máximo de sobresaturación alcanzado en dichas muestras, que han sido preparadas a partir de la fórmula de Lyman, vista anteriormente; así como, la evolución temporal de la desviación típica obtenida en la medida de esta magnitud.

En ellas podemos apreciar, un comportamiento bastante similar al de los estudios realizados en agua de mar natural. El pH del máximo alcanza valores, en todos los casos, superiores a 10, y, desde este punto de inestabilidad, desciende con lentitud, hasta valores que quedan muy por encima del valor del pH que tienen este tipo de aguas sintéticas que suele estar cercano a 8.5, como el del agua de mar natural. Esto parece indicar que la influencia de la materia orgánica, que siempre acompaña a las aguas naturales, sobre el comportamiento del pH en estos estudios de cinética de precipitación no es importante; o bien que las muestras de aguas

naturales ensayadas tenían bajo contenido en materia orgánica. Esto deja una puerta abierta en el futuro, en el sentido de poder estudiar el efecto que sobre la nucleación tendría los compuestos orgánicos que presenta el agua de mar, sobre todo los ácidos húmicos y fúlvicos; y ciertos polímeros naturales.

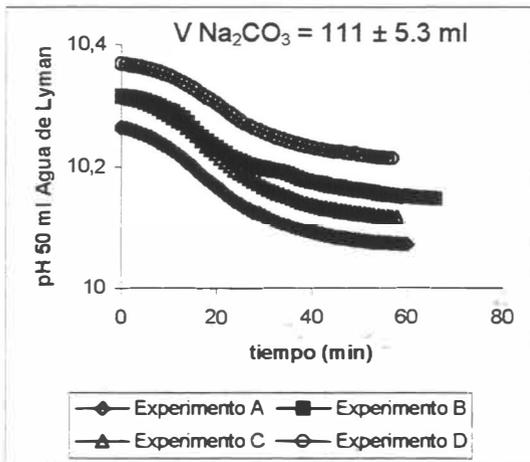


Figura 4.3.a. Evolución temporal del pH para los experimentos con 50 ml de Agua de Lyman.

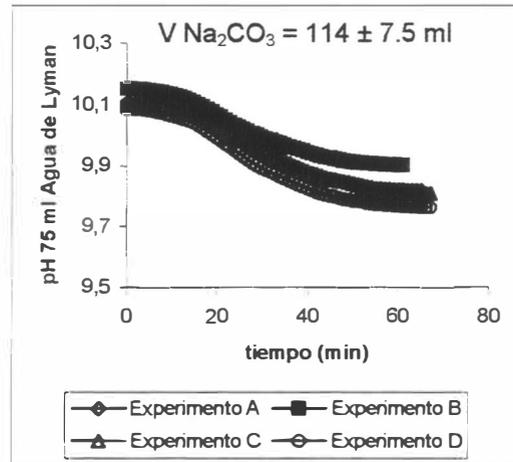


Figura 4.3.b. Evolución temporal del pH para los experimentos con 75 ml de Agua de Lyman.

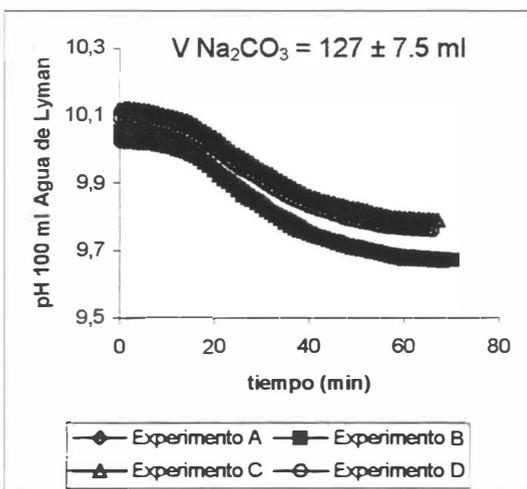


Figura 4.3.c. Evolución temporal del pH para los experimentos con 100 ml de Agua de Lyman.

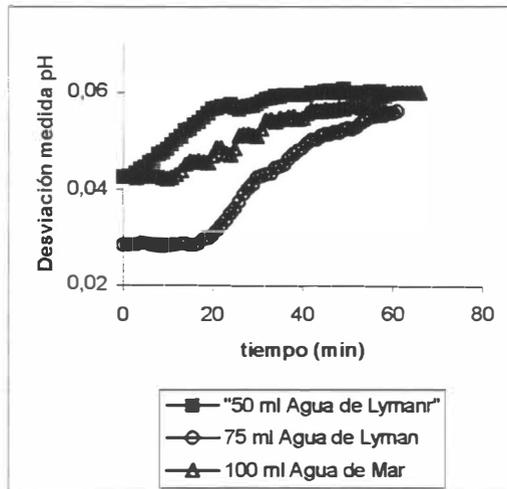


Figura 4.3.d. Evolución temporal de la desviación típica del pH para los experimentos con Agua de Lyman.

La única diferencia entre los estudios de agua de mar y los de agua sintética estriba en la magnitud media de las desviaciones típicas, ésta es de un orden de magnitud inferior en los estudios de agua sintética. No obstante, como puede apreciarse en la Figura 4.3.d, el comportamiento temporal es bastante similar, dado que como en el caso de los estudios de agua

de mar, la desviación típica tiende a aumentar con el tiempo. Otra cuestión diferencial importante es que en los estudios de agua de mar se adiciona mucho más volumen de carbonato sódico para alcanzar el máximo de sobresaturación. Esto podría estar relacionado con la existencia de sustancias en el agua de mar que provocan inhibición de la nucleación. Aquí, podríamos destacar que, aunque el comportamiento del pH es similar, en cuanto al valor del máximo y del mínimo, la adición de más volumen de carbonato sódico en los estudios de agua de mar, si podría estar relacionada con la presencia de esta materia orgánica que actuaría como inhibidores, o por lo menos, hacen que la sobresaturación máxima se alcance más tardíamente que lo que lo hace en los estudios efectuados con agua sintética.

ii) Estudios a 22.5°C.

ii.1. Estudios con disoluciones preparadas.

Las Figuras 4.4.a a 4.4.d, nos muestran, respectivamente, los comportamientos temporales del pH, para las disoluciones de NaHCO_3 y CaCl_2 con volúmenes de 50, 75 y 100 ml; y la evolución temporal de la desviación típica de la medida para los diferentes estudios.

Como puede verse en las Figuras 4.4.a hasta 4.4.c, los volúmenes adicionados de carbonato sódico aumentan a medida que aumenta el volumen en el tanque de reacción. Cabe destacar, además, que la evolución temporal de la desviación típica se asemeja a la de los estudios con disoluciones preparadas, tan sólo para el caso de un volumen de 50 ml de bicarbonato sódico y 50 ml de cloruro cálcico, esto es, la desviación alcanza un máximo a un tiempo cercano a los 20 minutos y, posteriormente, decae a tiempos más largos. Los estudios de 75 y 100 ml se asemejan, en su comportamiento, a los obtenidos para el agua de mar y sintética. En general, las desviaciones a esta temperatura resultaron ser mayores que las de los estudios a 20°C. A esta temperatura no se realizaron ensayos con agua de mar ni con agua sintética.

En la Figura 4.4.e, se muestran las diferentes gráficas correspondientes a la evolución temporal de la sobresaturación relativa y la velocidad, para los diferentes experimentos realizados con 50 ml de bicarbonato sódico y 50 ml de cloruro cálcico a esta temperatura. Puede apreciarse que a igualdad de volumen, un aumento de temperatura tiende a acortar los tiempos a los que aparece el máximo valor de velocidad.

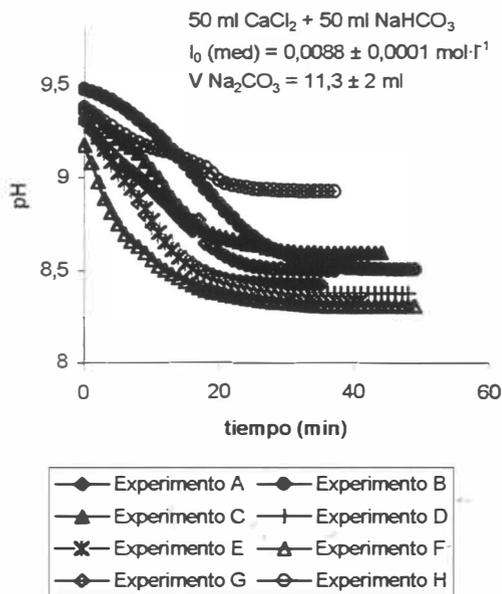


Figura 4.4.a. Evolución temporal del pH en los experimentos con 50 ml.

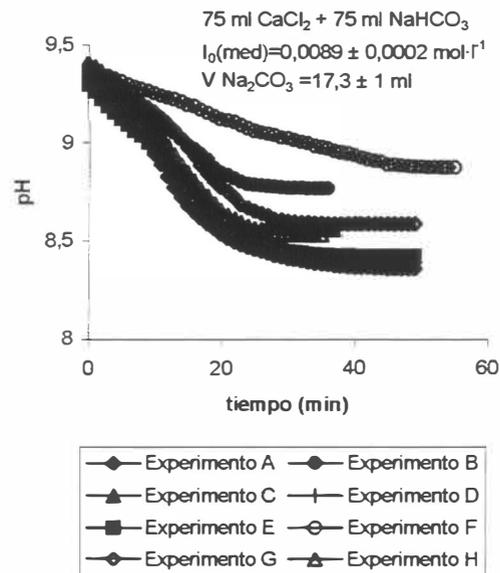


Figura 4.4.b. Evolución temporal del pH en los experimentos con 75 ml.

Esto podría estar relacionado con la disminución en los tiempos de inducción experimentales observada a medida que aumentamos la temperatura, este es otro de los argumentos que nos hace pensar que el tiempo al cual se alcanza este máximo, debería estar relacionado, de alguna manera con los tiempos de inducción experimentales de cada ensayo.

De igual manera sucede con los experimentos realizados a 75 ml y a 100 ml de bicarbonato sódico y cloruro cálcico, representados, respectivamente, en las Figuras 4.4.f y 4.4.g. En ellas, podemos apreciar el mismo comportamiento. Tal es el caso, de los experimentos a 75 ml, donde una parte importante de los experimentos tienen los máximos de los valores de velocidad en el entorno de los 20 minutos, y otra que oscila entre los 9 y los 14 minutos. En efecto, si se observan los tiempos de inducción medidos experimentalmente, se puede apreciar, que los valores van desde 9 hasta algo más de 20 minutos. Algo similar sucede en los experimentos con 100 ml, aunque los tiempos de inducción experimentales, en este caso, bajan desde los 6 hasta los 18 minutos. En efecto, aquí se puede apreciar máximos de velocidad por debajo de los 10 minutos, tal es el caso del experimento G.

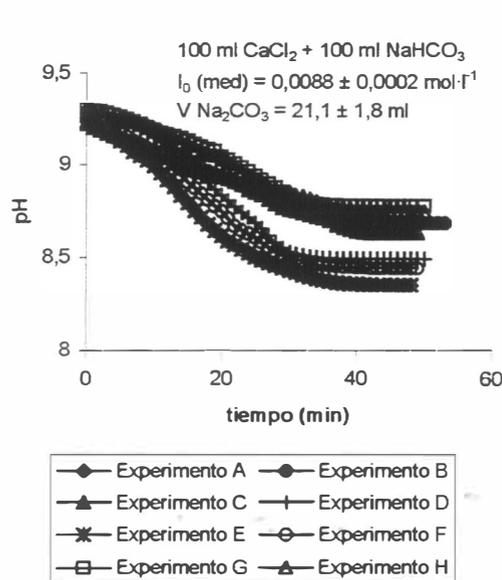


Figura 4.4.c. Evolución temporal del pH en los experimentos con 100 ml.

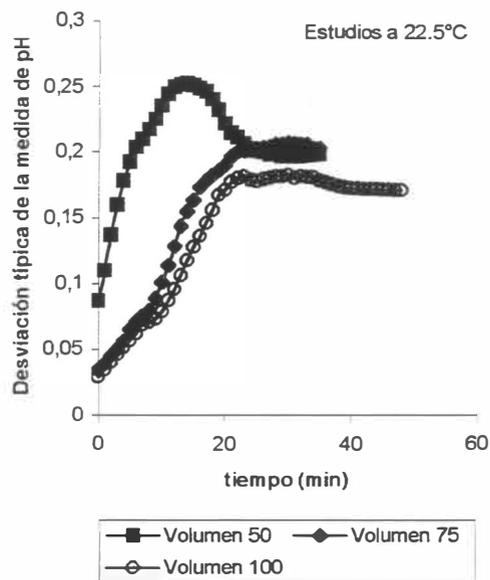


Figura 4.4.d. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH.

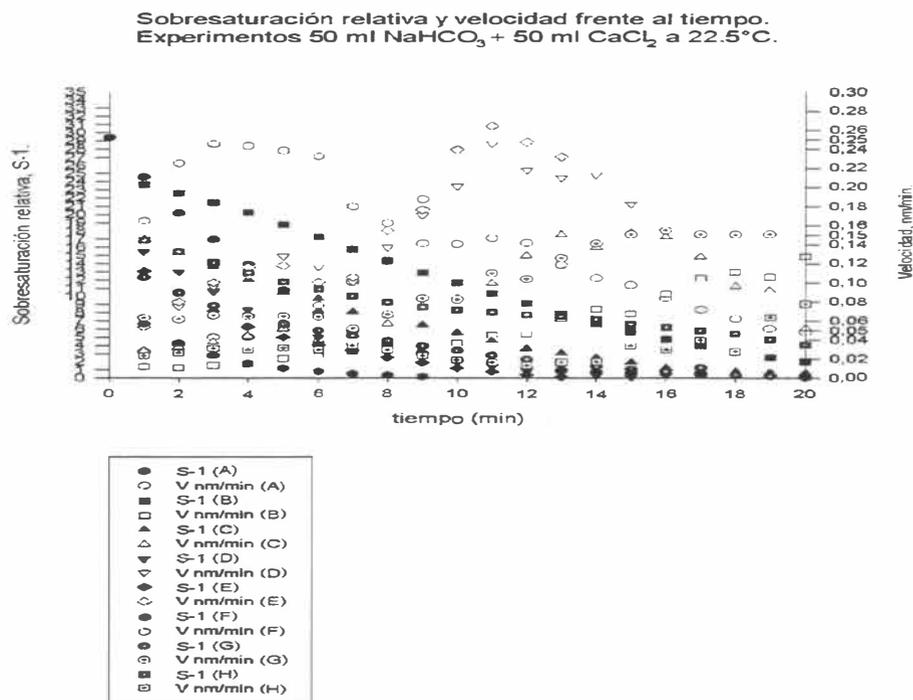


Figura 4.4.e. Evolución temporal de las sobresaturaciones relativas y la velocidad para los experimentos con 50 ml a $22,5^\circ\text{C}$.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 75 ml NaHCO_3 + 75 ml CaCl_2 a 22.5°C.

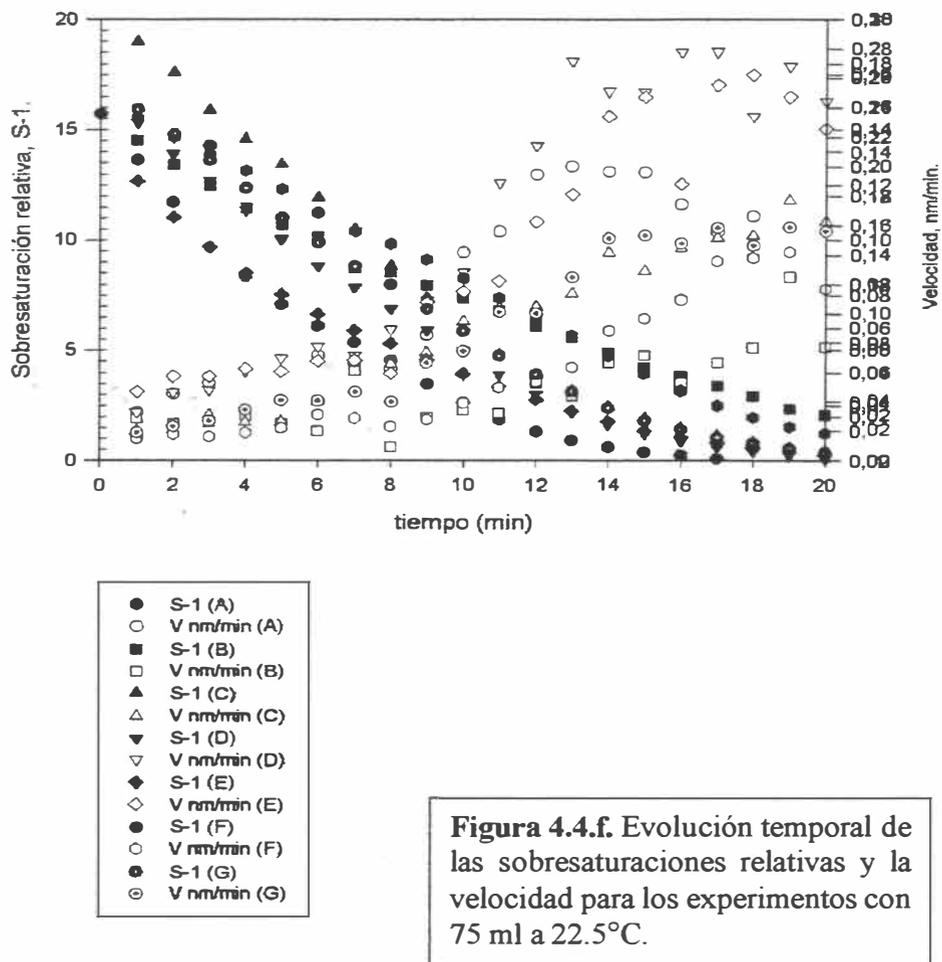
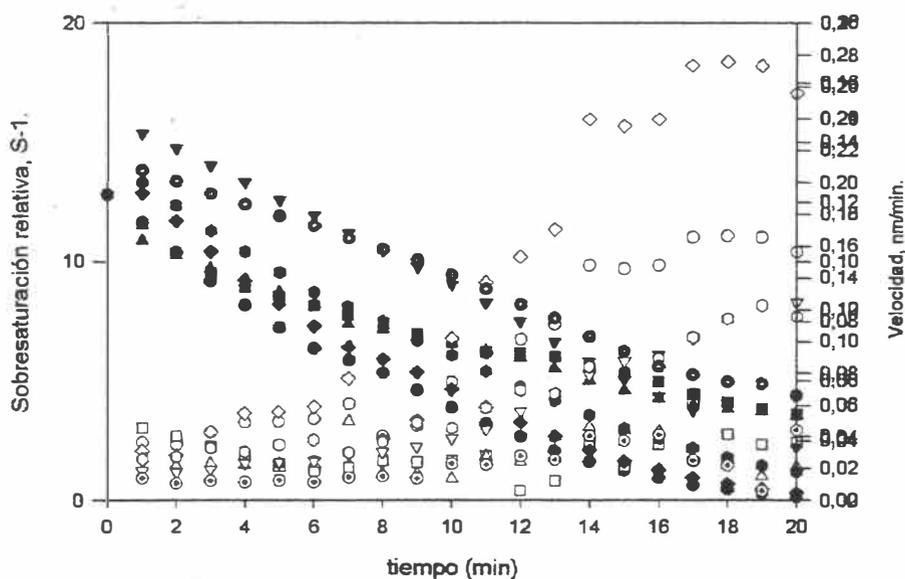


Figura 4.4.f. Evolución temporal de las sobresaturaciones relativas y la velocidad para los experimentos con 75 ml a 22.5°C.

Este tipo de comportamientos observados en los datos experimentales de velocidad contrastados frente a los de sobresaturación relativa, que han sido calculados a partir de los datos experimentales, nos permite aventurar la posibilidad de que en este tipo de diseño experimental, propuesto por Weyl, el fenómeno de la nucleación está sujeto a fluctuaciones experimentales condicionadas generalmente por el microambiente del tanque de reacción. Estas pequeñas fluctuaciones, no controladas, y aparentemente inexistentes, dado que se dan en experimentos repetidos en idénticas condiciones, son las que condicionan los tiempos experimentales. Tal y

como Weyl¹⁹ sospechaba, idénticos experimentos dan lugar a una distribución estadística de tiempos de nucleación, lo que es indicativo de la existencia de distintos “habitats” o entornos para la nucleación, generalmente heterogénea, aunque se intenten reproducir las mismas condiciones experimentales. Esto hace, como ya hemos venido mencionando, que se establezca un rango de velocidades experimentales o un rango de sobresaturaciones, tanto más grande cuanto mayor sea la variabilidad de los tiempos de inducción obtenidos experimentalmente, y la dispersión en los valores del pH.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 100 ml NaHCO_3 + 100 ml CaCl_2 a 22.5°C.



- S-1 (A)
- V nm/min (A)
- S-1 (B)
- V nm/min (B)
- ▲ S-1 (C)
- △ V nm/min (C)
- ▼ S-1 (D)
- ▽ V nm/min (D)
- ◆ S-1 (E)
- ◇ V nm/min (E)
- S-1 (F)
- V nm/min (F)
- S-1 (G)
- V nm/min (G)

Figura 4.4.g. Evolución temporal de las sobresaturaciones relativas y la velocidad para los experimentos con 100 ml a 22.5°C.

¹⁹ Weyl, P.K.; Comunicación privada (1985).

iii) Estudios a 25°C.

Los estudios realizados a esta temperatura constituyen los más numerosos de esta Tesis Doctoral, a 25°C se han estudiado, además de los tres característicos a 50, 75 y 100 ml, todo el resto de posibles combinaciones entre estos volúmenes de bicarbonato sódico y cloruro cálcico. Además, se ha estudiado la influencia del ion coprecipitante magnesio y la influencia de la variación de la concentración de los reactivos bicarbonato sódico y cloruro cálcico, ensayándose las concentraciones 0.01531 M para el CaCl_2 , 0.01002 M para el NaHCO_3 y 0.01590 M para el Na_2CO_3 . En estos estudios, se produce una variación importante en la fuerza iónica, por lo que se puede estudiar la influencia de dicha variación. A esta temperatura se ha estudiado la formación de precipitados en agua de mar y de Lyman.

iii.1. Estudios con disoluciones preparadas.

En las Figuras 4.5.a a 4.5.d, se muestran, al igual que los casos anteriores, las gráficas de evolución temporal del pH y de la desviación típica del mismo, para los experimentos realizados para 50, 75 y 100 ml. Entendiéndose estos volúmenes como las adiciones equivalentes de bicarbonato sódico 0.005 M y cloruro cálcico bihidratado 0.005 M, esto es en los estudios de 50 ml, se adicionan en el tanque de reacción 50 ml de cada sustancia, en los de 75 ml, se adicionan 75 ml de cada y en los de 100 ml, se adicionan 100 ml de cada.

En las Figuras 4.6.a y 4.6.b, se muestra dicha evolución para la mezcla de 50 ml de CaCl_2 + 75 ml de NaHCO_3 , y para la mezcla de 50 ml de CaCl_2 + 100 ml de NaHCO_3 , respectivamente. La Figura 4.6.c, presenta la evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH para estos estudios.

Como puede apreciarse en las Figuras 4.5, la evolución temporal del pH es muy homogénea entre los experimentos, por lo que las desviaciones típicas son pequeñas, y se asemejan en su comportamiento a los estudios realizados a 20°C, donde se alcanza un valor máximo y luego decae. No obstante, en los estudios mixtos de 50 ml y 75 ml, se encuentra una dispersión mucho mayor, y un comportamiento más similar, en lo que concierne a la desviación típica en el tiempo, a los estudios de agua de mar y sintética. Además, cabe destacarse, que las fuerzas iónicas promedios son muy parecidas a las de los estudios similares a 20 y 22.5°C. Aquí también se verifica que a medida que aumenta el volumen de reactivos, también aumenta el volumen gastado de carbonato sódico.

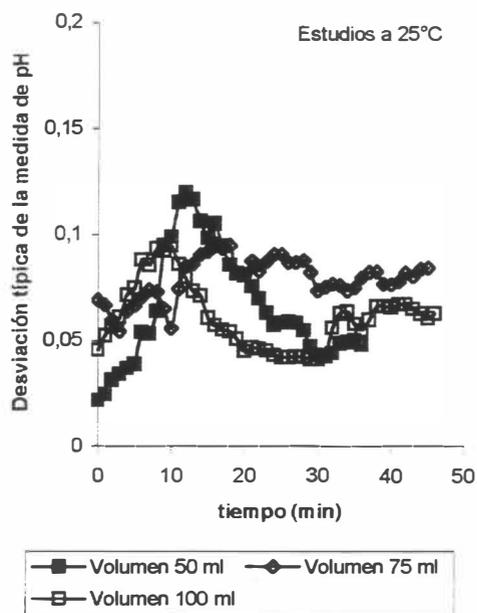
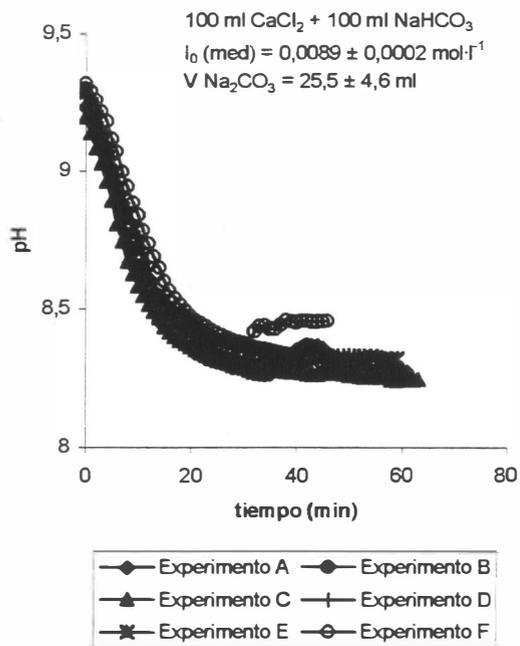
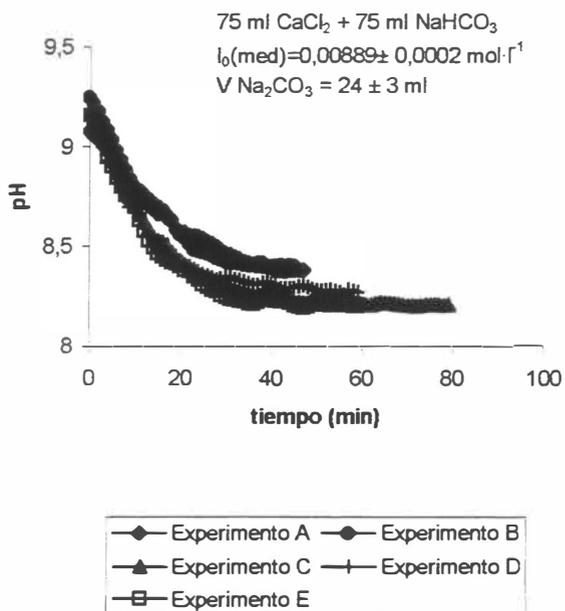
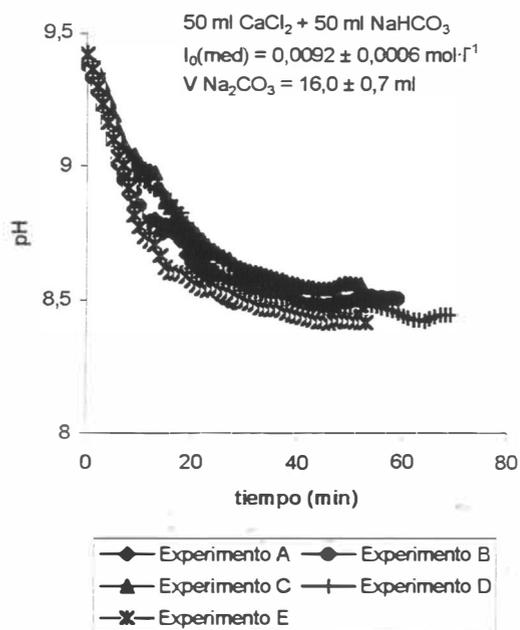


Figura 4.5.c. Curva pH vs t, experimentos con 100 ml.

Figura 4.5.d. Evolución temporal de la desviación típica del pH.

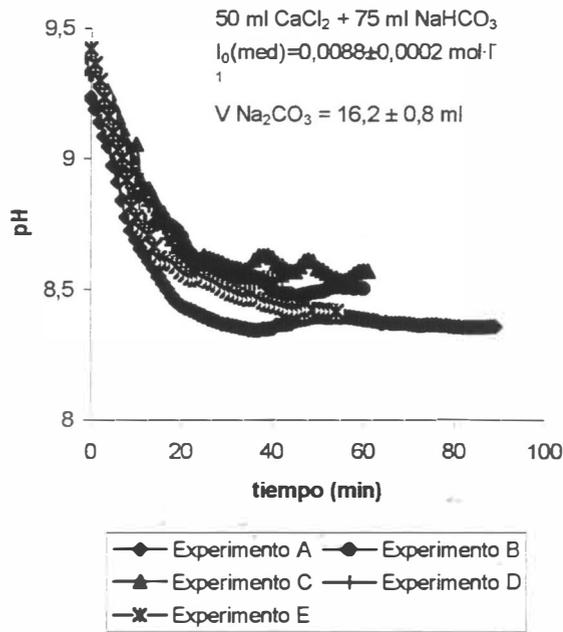


Figura 4.6.a. Curva pH vs t, experimentos con 50 ml CaCl₂ y 75 ml de NaHCO₃.

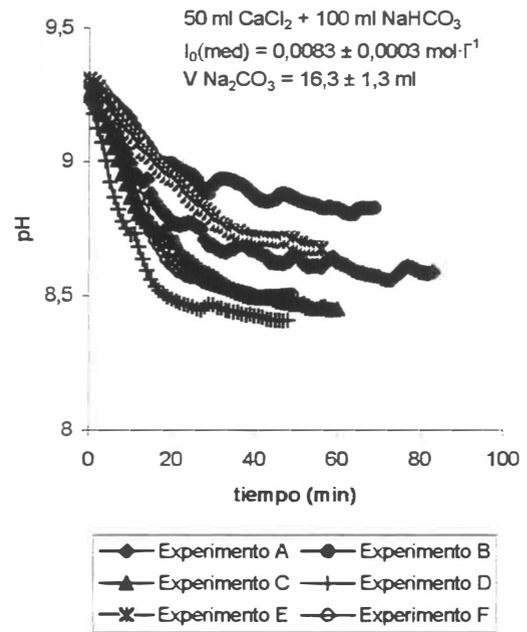


Figura 4.6.b. Curva pH vs t, experimentos con 50 ml CaCl₂ y 100 ml de NaHCO₃.

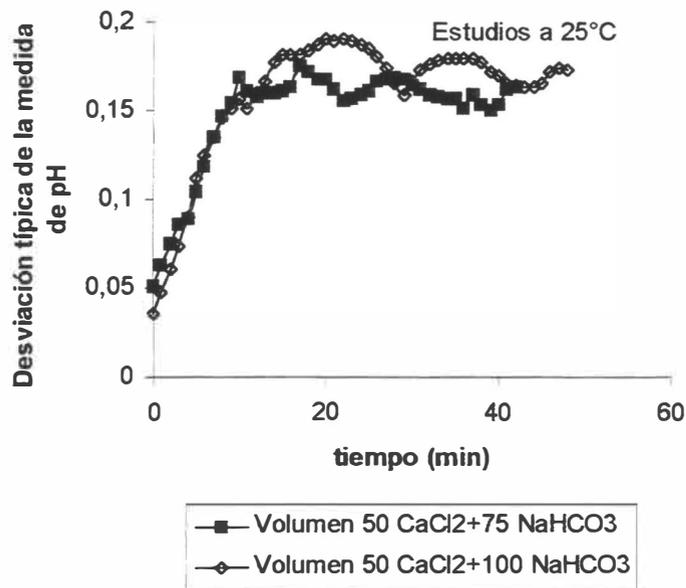


Figura 4.6.c. Curva pH vs t, experimentos con 50 ml CaCl₂ y 75 ml de NaHCO₃.

En las Figuras 4.6, que representan los estudios con volúmenes diferentes de 50 ml de CaCl_2 + 75 y 100 ml de NaHCO_3 , lo primero que se puede apreciar, claramente, es que el volumen gastado de carbonato sódico, permanece constante en promedio. Para entender este comportamiento, debemos de recapacitar que es lo que sucede a medida que añadimos carbonato sódico al tanque de reacción que contiene bicarbonato sódico y cloruro de calcio. Es obvio, que hay un hecho experimental que no debe ser cuestionado, mientras adicionamos carbonato sódico el valor del pH aumenta hasta un máximo, esto significa que los iones carbonato, en esta fase, están consumiendo los protones que provienen del bicarbonato y por eso apreciamos dicho aumento. Ahora bien, de acuerdo con estos resultados, con independencia de la cantidad de bicarbonato que exista al principio, el volumen gastado de carbonato sódico, en promedio, para ambos experimentos, resulta ser muy similar. Da la impresión, que hay otro factor que motiva que se alcance más rápido o más lentamente el máximo de pH, porque en teoría, si sólo fuese la producción de protones que provienen del bicarbonato, tendrían que ser los volúmenes gastados proporcionales a los volúmenes, cantidades iniciales de bicarbonato presentes. Este factor, podría ser, la rapidez con la que comience a descender el pH, que estaría íntimamente relacionada con la nucleación. Y ésta, dado que las cantidades de calcio son equivalentes en los mismos experimentos, debería estar sujeta a las condiciones microambientales que no pueden ser controladas, aunque los experimentos, aparentemente, se realizan en idénticas condiciones de reproducibilidad.

En las Figuras 4.7.a y 4.7.b, se muestran las evoluciones del pH para las mezclas de 75 ml de CaCl_2 con 50 ml de NaHCO_3 y con 100 ml de NaHCO_3 , respectivamente. Como siempre, la Figura 4.7.c, nos muestra la evolución temporal de la desviación típica del pH de estos estudios. En dichas Figuras, se ve que existe una variación para el volumen gastado de carbonato sódico, y que esta variación es inversamente proporcional, aproximadamente, al volumen de bicarbonato sódico, lo cual en principio, parecería un resultado sorprendente, si sólo consideramos la etapa de consumo de protones procedentes del bicarbonato y, consecuentemente, la producción de iones bicarbonato, como la que nos conduce al máximo en el valor del pH. Es obvio que esto debe ser así, pero la “posición temporal” de dicho máximo, además, va a depender de que se empiece a producir iones carbonato procedentes del bicarbonato y que están condicionados por el inicio de las etapas de nucleación. Y, en ellas, van a ser muy importantes, no sólo las condiciones de concentración, sino las condiciones submicroscópicas de la formación de los núcleos críticos.

Esto es, la existencia de mecanismos de nucleación de tipo heterogéneo que faciliten la formación de los mismos y que produzcan una mayor celeridad en la aparición de los precipitados.

Puede observarse también, como la desviación típica tiende a permanecer constante en el tiempo en el caso de 100 ml de bicarbonato sódico, el caso de 50 ml, sigue la conducta de alcanzar un máximo sobre los 20 minutos y luego decaer a tiempos largos.

Las Figuras 4.8, nos presentan la evolución del pH frente al tiempo para los experimentos efectuados con las mezclas que contienen 100 ml de CaCl_2 y 50 y 75 ml de bicarbonato sódico. Observándose en ellas, un comportamiento similar al de los experimentos anteriores con volúmenes diferentes, Figuras 4.6 y 4.7. Aquí también puede apreciarse, como en el caso de los experimentos con 50 ml de cloruro de calcio, la coincidencia en el volumen gastado de carbonato sódico, con independencia del volumen de bicarbonato, lo que nos hace pensar en que en ambos ensayos las condiciones de precipitación han sido prácticamente idénticas, y que parece demostrar, una vez más, que la obtención del valor máximo del pH, no está condicionado, solamente, por los volúmenes iniciales de bicarbonato presente en el tanque de reacción.

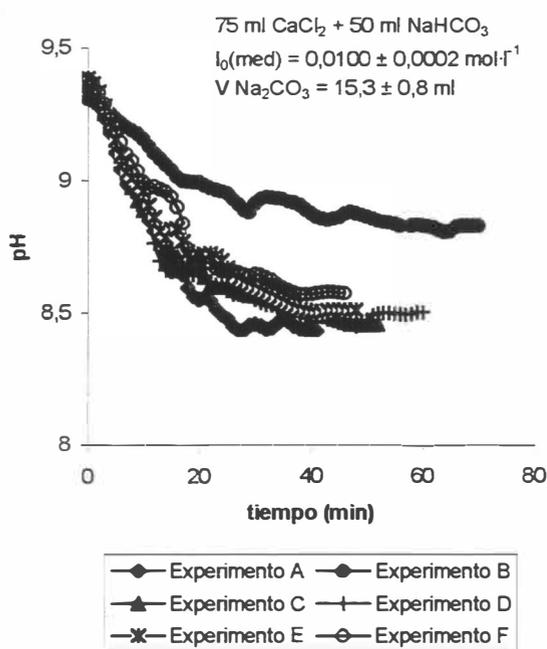


Figura 4.7.a. Curva pH vs t, para los estudios de 75 ml CaCl_2 y 50 ml NaHCO_3 .

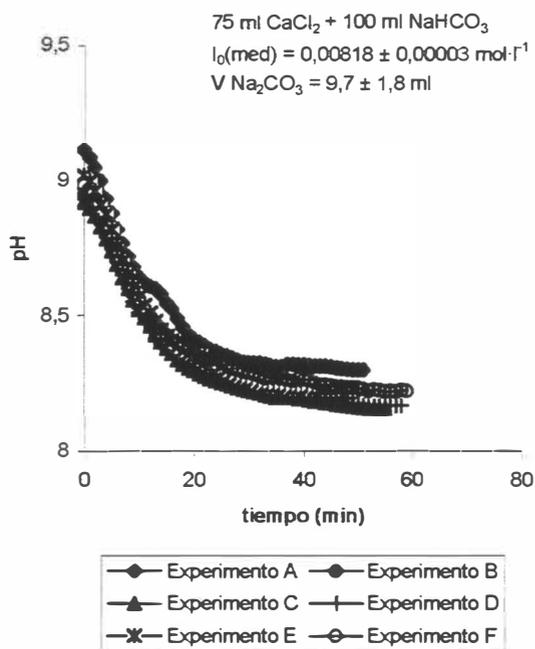


Figura 4.7.b. Curva pH vs t, para los estudios de 75 ml CaCl_2 y 100 ml NaHCO_3 .

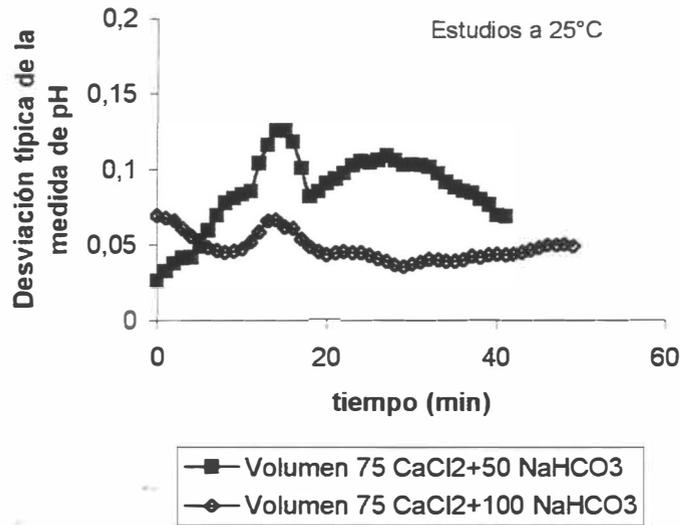


Figura 4.7.c. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH.

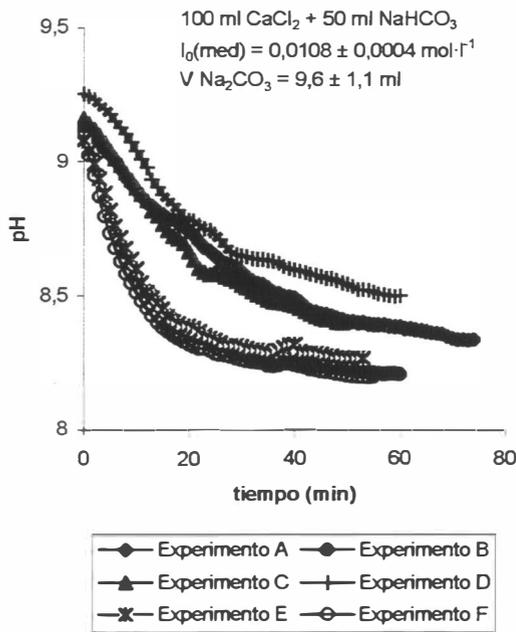


Figura 4.8.a. Evolución temporal del pH para los experimentos con 100 ml de cloruro de calcio y 50 ml de bicarbonato sódico.

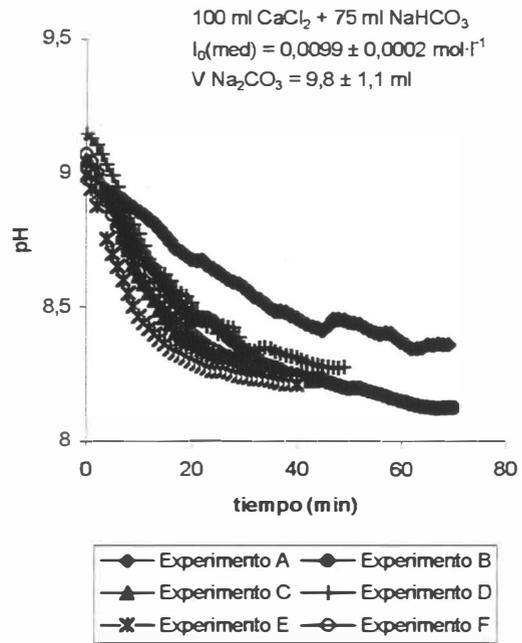


Figura 4.8.b. Evolución temporal del pH para los experimentos con 100 ml de cloruro de calcio y 75 ml de bicarbonato sódico.

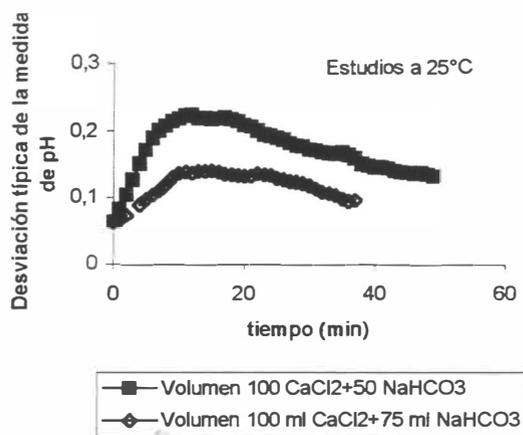


Figura 4.8.c. Evolución temporal de la desviación típica para estos estudios.

Las Figuras 4.9, nos presentan la evolución temporal del pH, para aquellos experimentos realizados con valores de concentración diferentes para el cloruro cálcico, bicarbonato sódico y carbonato sódico. Recuérdese que se trata de estudios de disoluciones preparadas y que los valores de concentración utilizados en estos casos son: $[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0.01531 \text{ M}$, en vez del valor 0.005 M , concentración aumentada en un factor de 3; $[\text{NaHCO}_3] = 0.01002 \text{ M}$, en vez del valor 0.005 M , concentración aumentada en un factor de 2 y, finalmente, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.015896 \text{ M}$, en vez de 0.00583 M , concentración aumentada en un factor de 2.7.

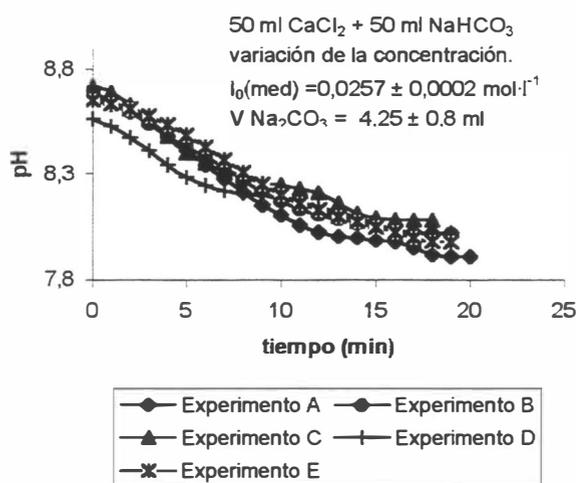


Figura 4.9.a. Evolución temporal de la medida del pH en los experimentos realizados variando la I, 50 ml.

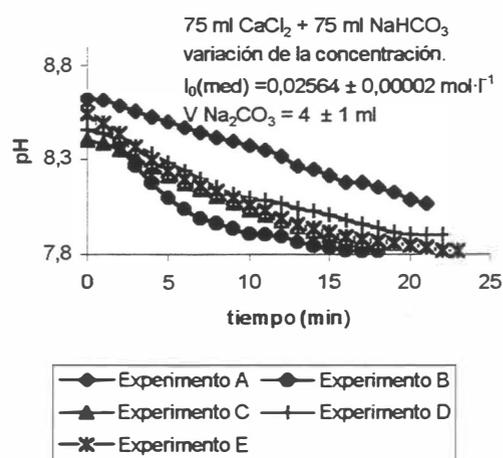
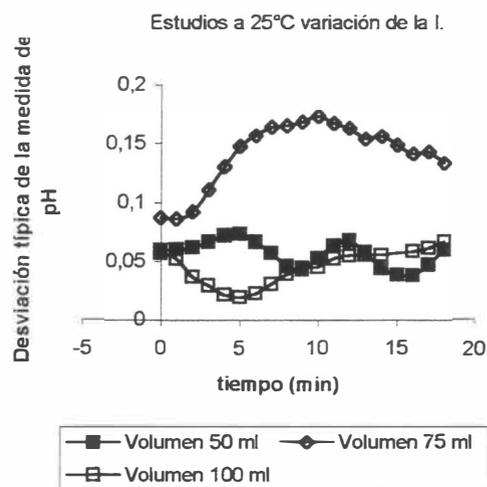
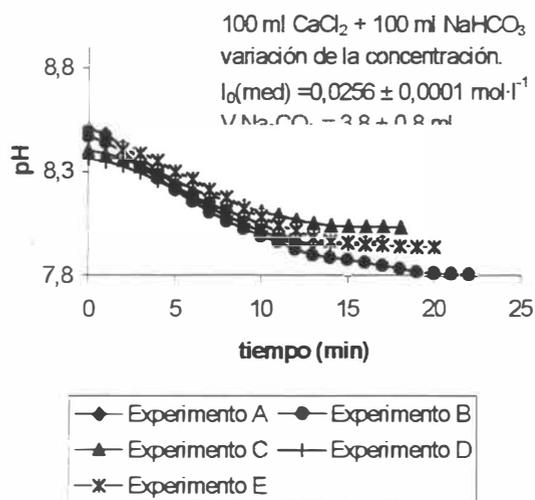


Figura 4.9.b. Evolución temporal de la medida del pH en los experimentos realizados variando la I, 75 ml.



De acuerdo con lo observado en estas Figuras 4.9, podemos destacar como peculiares las siguientes consideraciones:

- Los valores de pH a partir del cual comienza a provocarse la inestabilidad, son inferiores en más o menos 1 unidad a sus homólogos experimentos realizados a fuerzas iónicas promedio más bajas.
- En los estudios con volúmenes de 50 y 100 ml las desviaciones típicas permanecen prácticamente constantes a lo largo del tiempo. Esto no sucede en el estudio de 75 ml, donde se produce una dispersión mayor que evoluciona hacia un máximo en el entorno de los 10 minutos.
- Las fuerzas iónicas promedios de estos experimentos son entre 2,5 y 3,0 veces superior a la de las disoluciones con fuerzas iónicas en el entorno de 9 mM.
- Los volúmenes adicionados de carbonato sódico, para alcanzar el máximo valor de pH, son muy inferiores a los de los correspondientes estudios a la misma temperatura y a los mismos volúmenes, en un factor que es 3,8 para el estudio con 50 ml, 6 para el estudio con 75 ml y casi 7 para el estudio con 100 ml.
- Los volúmenes adicionados de carbonato sódico no parecen estar influenciados por la cantidad de bicarbonato inicial que exista en el tanque de reacción.

A la vista de tales resultados, se podría deducir que el aumento de la concentración de los reactivos, lo que ha provocado es una mayor celeridad en todo el proceso de precipitación, desde las etapas iniciales de nucleación hasta la aparición de la turbidez en el tanque. En consecuencia, también se ha producido, como es lógico, una mayor celeridad en alcanzar el punto máximo, y creemos que debido a la mayor presencia de iones calcio, esto se ha producido a valores de pH más bajos que los casos con concentraciones más diluidas.

En cuanto a la evolución de la sobresaturación y la velocidad, para estos estudios a 25°C, se ha decidido variar el esquema de presentación, a diferencia de las temperaturas anteriores. Pensamos que es mejor así, básicamente, por la multitud de experimentos realizados a esta temperatura, y para que el lector no pierda el hilo en lo que se refiere a la presentación de dichos resultados. Para tal fin, hemos hecho la siguiente clasificación a la hora de presentar los resultados de las sobresaturaciones y las velocidades: 1) Estudios con disoluciones preparadas con volúmenes idénticos, 2) Estudios con disoluciones preparadas con volúmenes diferentes y 3) Estudios con disoluciones preparadas aumentando la concentración de los reactivos - estudios con variación de la concentración.

1) *Estudios con disoluciones preparadas con volúmenes idénticos.*

La Figura 4.10.a nos muestra la sobresaturación y la velocidad frente al tiempo, para los experimentos realizados con 50 ml de reactivos. El comportamiento observado de ambas magnitudes es similar al obtenido anteriormente a otras temperaturas. Se ve que la sobresaturación disminuye con el tiempo, al principio marcadamente, y, posteriormente, la disminución se hace más suave, esto es, se produce un cambio de pendiente. Este cambio de pendiente, está asociado, no en todos los casos, pero sí en la mayoría, con la consecución del máximo valor en la velocidad. Tal y como se ha venido comentando anteriormente, esto podría ser indicativo de un mecanismo en varias etapas, al menos dos, una primera de ellas, que corresponde a los valores más altos de la sobresaturación que se puede considerar la etapa de nucleación, es decir, la formación de los núcleos iniciales que van adquiriendo la dimensión de núcleos críticos. La etapa siguiente, se corresponde con la zona en la que la sobresaturación relativa tiene valores comprendidos entre 0 y 2 (Kralj et al, op. citada, ref. pié de página 1), y que estos autores consideran etapa de crecimiento cristalino. De acuerdo con la gráfica se ve que las sobresaturaciones no presentan un rango de variación muy acusado, probablemente, debido a que

en estos estudios, la dispersión en los valores de pH, también es pequeña.

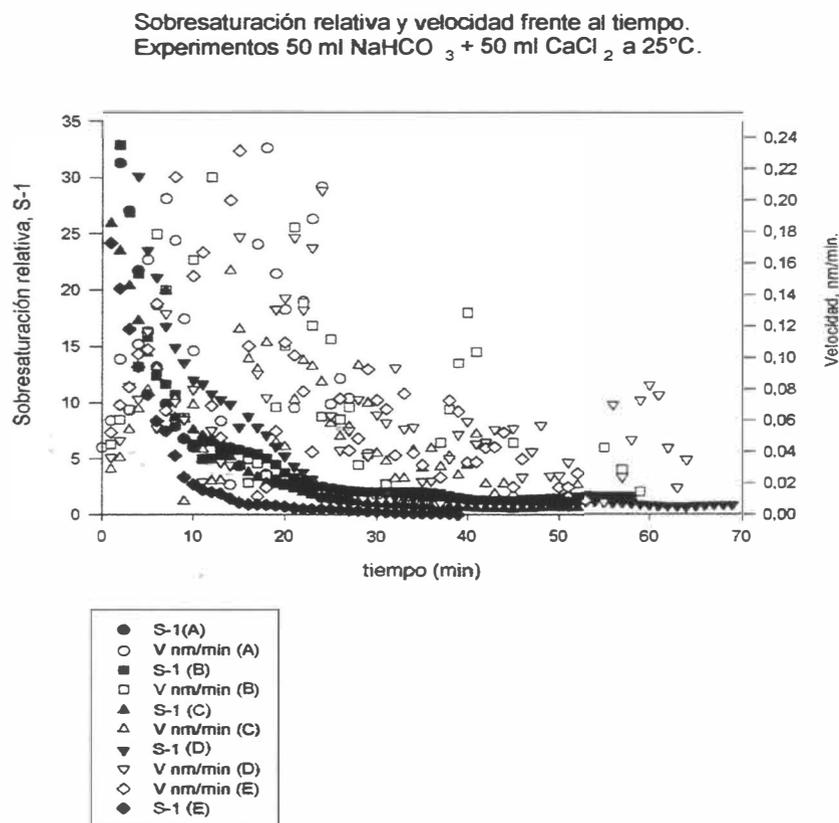


Figura 4.9.a. Evolución temporal de la sobresaturación relativa, S-1 y de la velocidad en nM/min, para los experimentos realizados con 50 ml de cloruro de calcio y 50 ml de bicarbonato de sodio a 25°C.

La Figura 4.9.b y 4.9.c, nos muestran las mismas evoluciones temporales para los experimentos realizados con 75 ml de CaCl_2 + 75 ml de NaHCO_3 y 100 ml de CaCl_2 + 100 ml de NaHCO_3 , respectivamente. Como puede apreciarse en dichas Figuras, el comportamiento es análogo al de los experimentos con 50 ml, quizás se observa una mayor dispersión en los valores de la velocidad, que alcanza su mayor auge para el caso de los experimentos con 75 ml. En cualquier caso, se podría apreciar que buena parte de los máximos en la velocidad se obtienen entre los 6 y los 20 minutos. Rango que coincide en gran medida con el de los tiempos de inducción experimentales. Por lo que, como en los casos anteriores, se podría inferir que el tiempo de inducción experimental podría estar relacionado con el tiempo al que se alcanza el máximo en la velocidad obtenida a partir del perfil experimental de la actividad de ion

hidrógeno, que se obtiene en el pH-metro.

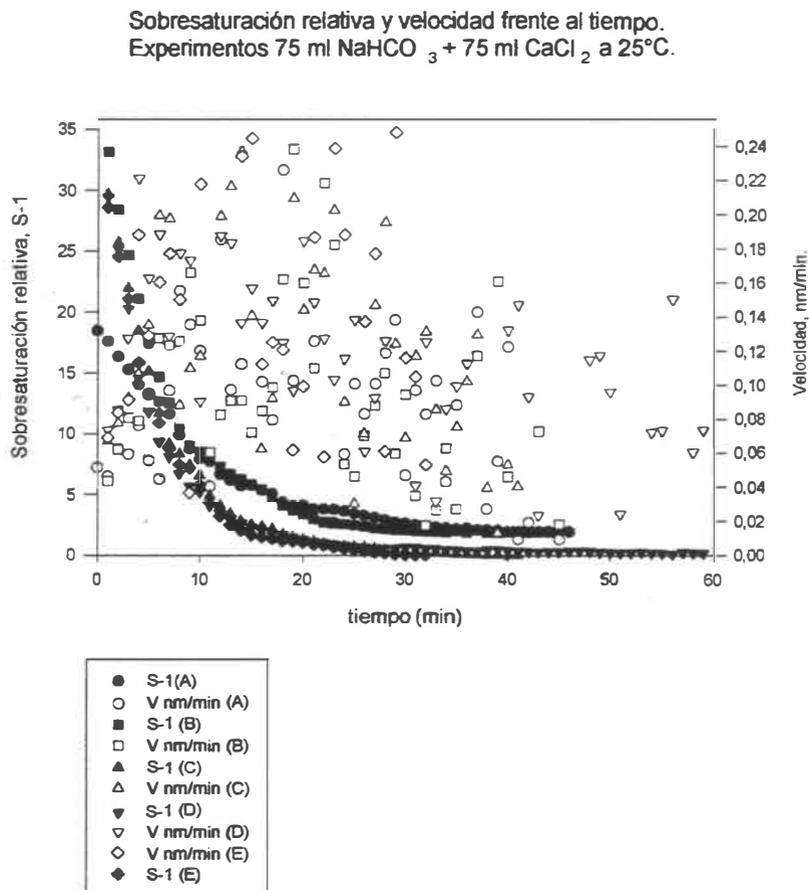


Figura 4.9.b. Evolución temporal de la sobresaturación relativa, S-1 y de la velocidad en nM/min, para los experimentos realizados con 75 ml de cloruro de calcio y 75 ml de bicarbonato de sodio a 25°C.

Este amplio abanico de tiempos de inducción, son una prueba palpable de que a pesar de intentar reproducir las mismas condiciones en los experimentos, estos tiempos están sujetos a una distribución estadística, es decir, a una cierta aleatoriedad que debe ser función de las micro condiciones que afectan a la formación del primer núcleo. Esta observación es la que centra básicamente el objetivo de esta Tesis Doctoral: tratar de encontrar la forma de esta distribución de tiempos e intentar explicar las contribuciones que de ella se extraigan. Todo este desarrollo

constituyó la idea original de P. K. Weyl, y según esta idea poder separar y evaluar la cinética de nucleación de la de crecimiento cristalino.

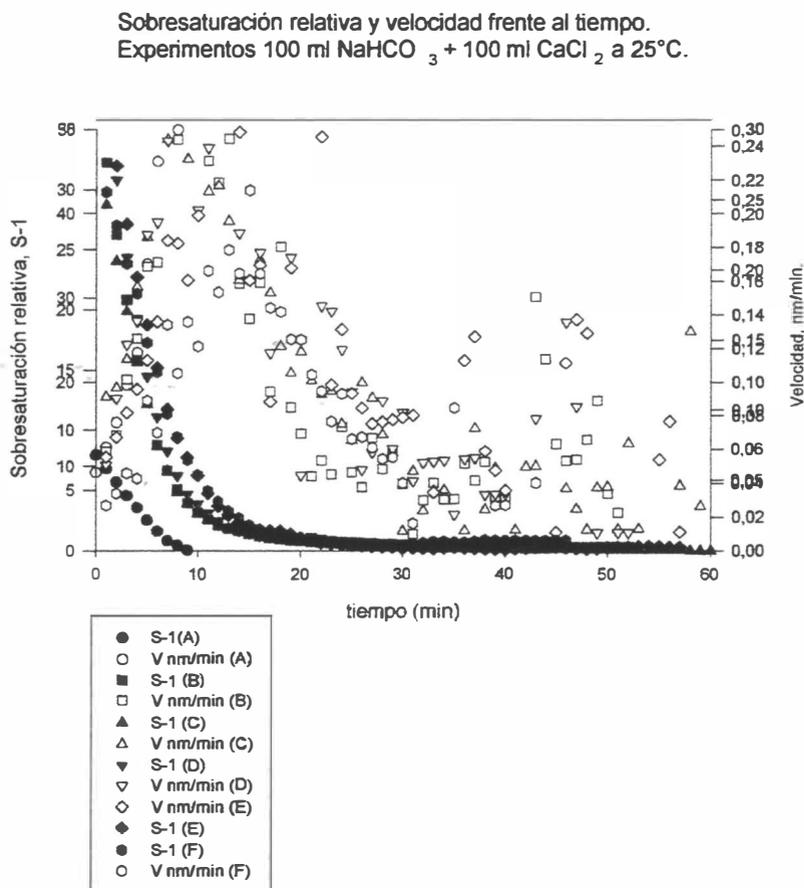


Figura 4.9.c. Evolución temporal de la sobresaturación relativa, S-1 y de la velocidad en nM/min, para los experimentos realizados con 100 ml de cloruro de calcio y 100 ml de bicarbonato de sodio a 25°C.

2) Estudios con disoluciones preparadas con volúmenes diferentes.

En este apartado, intentamos estudiar la influencia que pudiera tener el contenido en volumen e bicarbonato, dado que ahora fijamos, primero, el volumen de la sustancia que aporta iones calcio y variamos, para ese volumen, el contenido en bicarbonato sódico. Las Figuras

4.10.a y 4.10.b, nos muestran la evolución temporal de la sobresaturación y la velocidad, para los estudios con 50 ml de CaCl_2 + 75 ml de NaHCO_3 , y los de 50 ml de CaCl_2 + 100 ml de NaHCO_3 , respectivamente.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 50 ml CaCl_2 + 75 ml NaHCO_3 a 25°C.

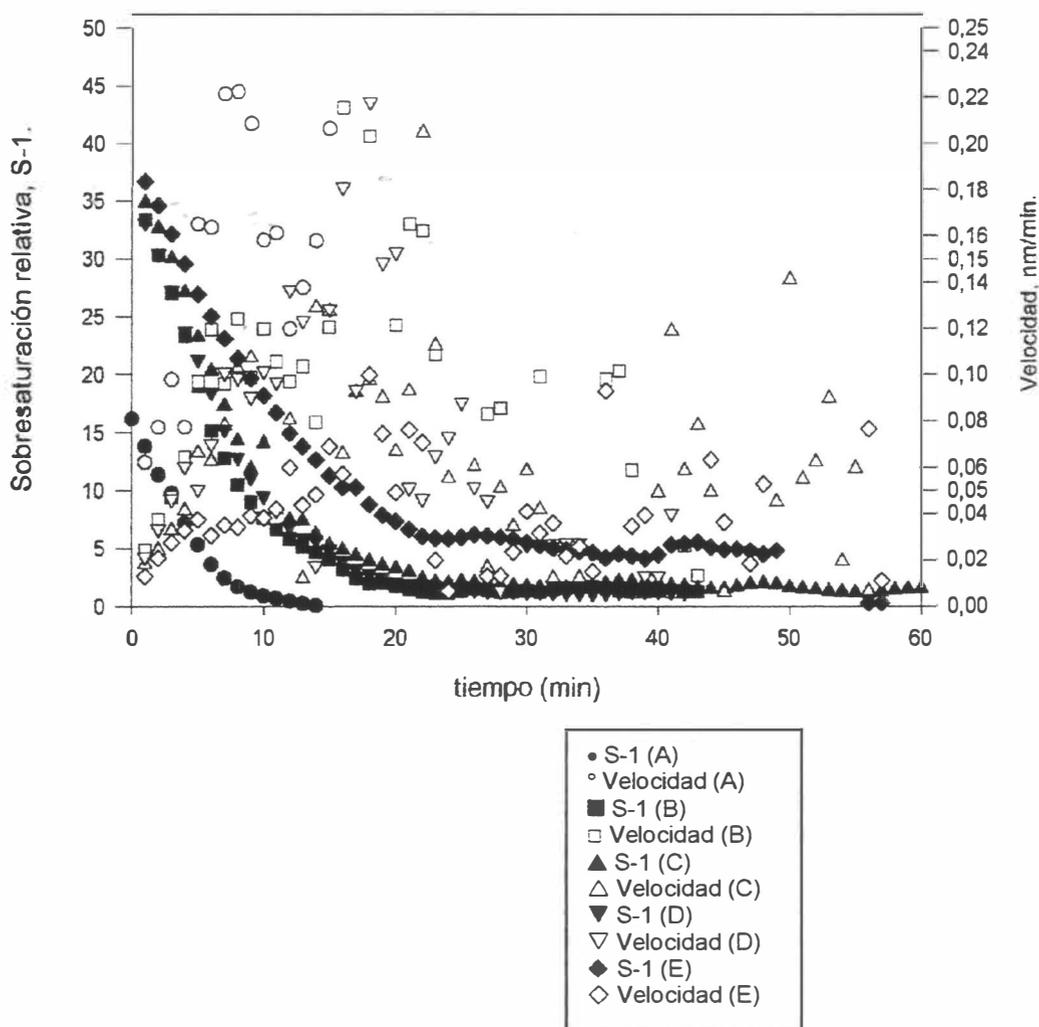


Figura 4.10.a. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad para los 5 experimentos efectuados con 50 ml de CaCl_2 0.005M y 75 ml de NaHCO_3 0.005M.

Tal y como se puede apreciar en la Figura 4.10.a, exceptuando la gráfica de la sobresaturación del experimento E, todas las demás sobresaturaciones tienden a cero, la del experimento E queda con un valor residual entorno a 4, posiblemente esto se deba a errores en la

medida del pH durante este experimento. Aparentemente, no parece lógico si se ha producido la precipitación, aparición de turbidez, crecimiento cristalino y sedimentación del precipitado, que queden valores tan altos en la sobresaturación relativa a tiempos elevados.

Nosotros elegiremos para posteriores tratamientos cinéticos, como experimentos válidos a aquellos que alcancen, en las sobresaturaciones relativas, valores inferiores a 1 ó negativos, debe quedar claro que los negativos serán excluidos antes de procesarlos para la obtención de parámetros cinéticos, de la misma manera, que han sido excluidos en las gráficas que hasta ahora se han presentado.

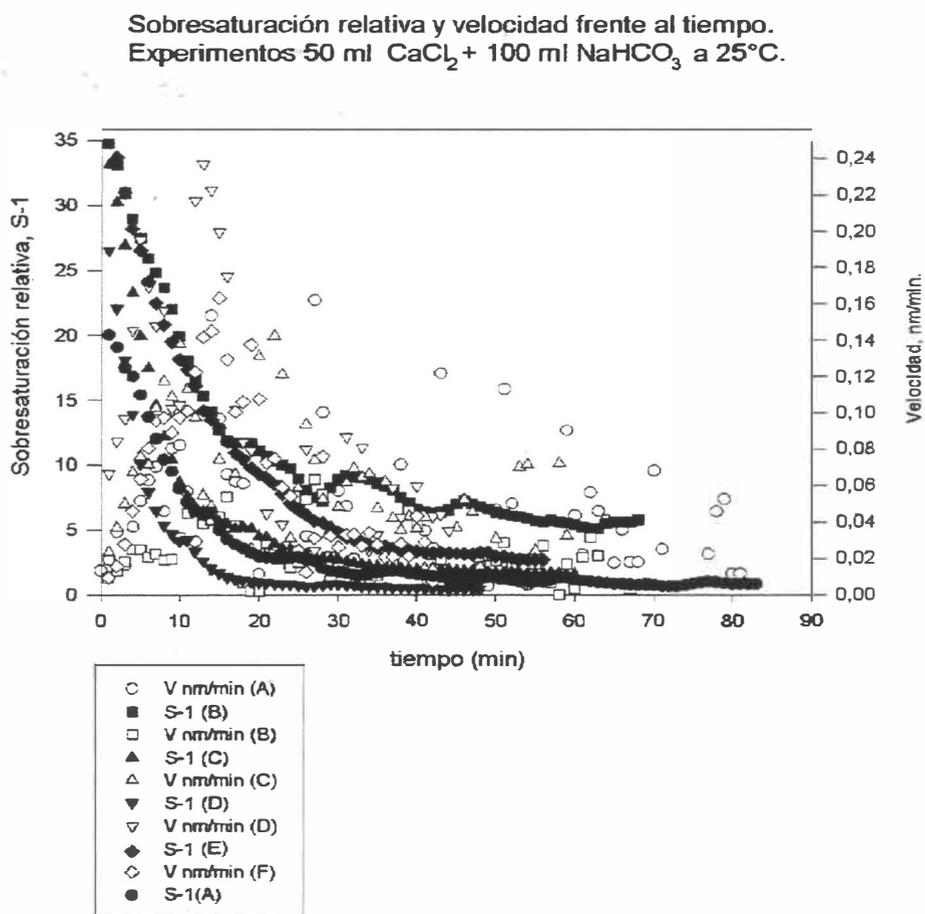


Figura 4.10.b. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados para 50 ml de CaCl_2 0.005M y 100 ml de NaHCO_3 0.005M.

Al igual que en el caso anterior, aquí se puede apreciar que tan solo un experimento se

aleja mucho del valor 0 para la sobresaturación a tiempos largos, experimento B. Por otra parte, los valores del máximo de velocidad, al igual que en la Figura 4.10.a, están entorno a los 20 primeros minutos.

Finalmente, las Figuras 4.11.a y 4.11.b, y las 4.12.a y 4.12.b; nos muestran, respectivamente, estas variables frente al tiempo, para los experimentos realizados con 75 ml de CaCl_2 y con 100 ml de CaCl_2 , como en el caso anterior, dos experimentos por volumen de cloruro de calcio, uno con 50 ml de NaHCO_3 y 100 ml de NaHCO_3 ; y, el otro, con 50 ml de NaHCO_3 y con 75 ml de NaHCO_3 .

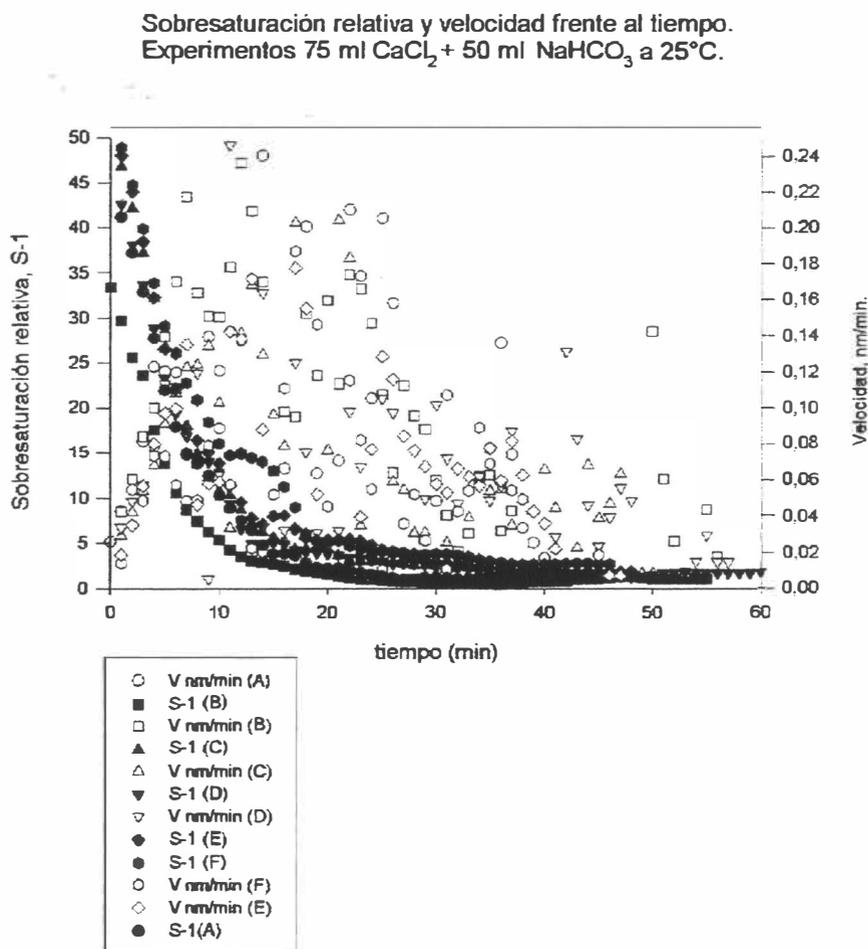


Figura 4.11.a. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados para 75 ml de CaCl_2 0.005M y 50 ml de NaHCO_3 0.005M.

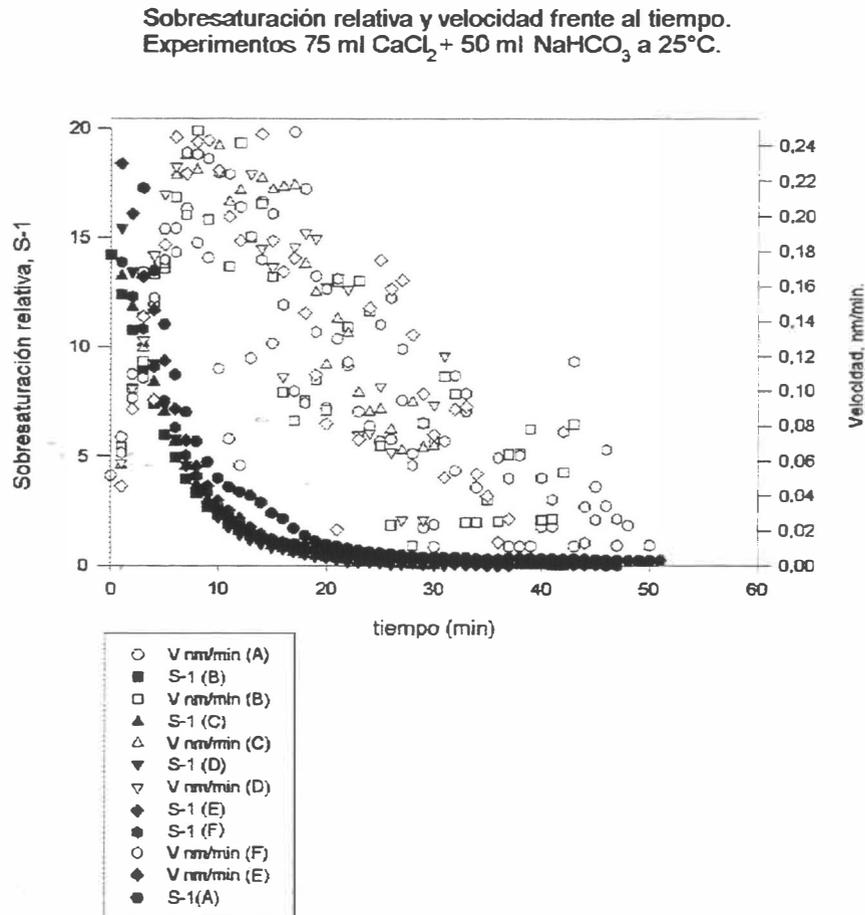


Figura 4.11.b. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados para 75 ml de CaCl_2 0.005M y 100 ml de NaHCO_3 0.005M.

En la Figura 4.11.b, se puede apreciar como en este caso, los experimentos presentan una dispersión muy baja, y los valores de las sobresaturaciones son en todos los casos, a tiempos altos, inferiores a la unidad.

En las Figuras 4.12.a y 4.12.b, tal y como dijimos anteriormente, se han representado, respectivamente, las evoluciones en el tiempo de las sobresaturaciones y las velocidades para los experimentos realizados con volumen de 100 ml de CaCl_2 y 50 y 75 ml de NaHCO_3 . En ellas se puede apreciar claramente, un comportamiento que no hace más que ratificar el de todos los hasta ahora estudiados.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 100 ml CaCl_2 + 50 ml NaHCO_3 a 25°C.

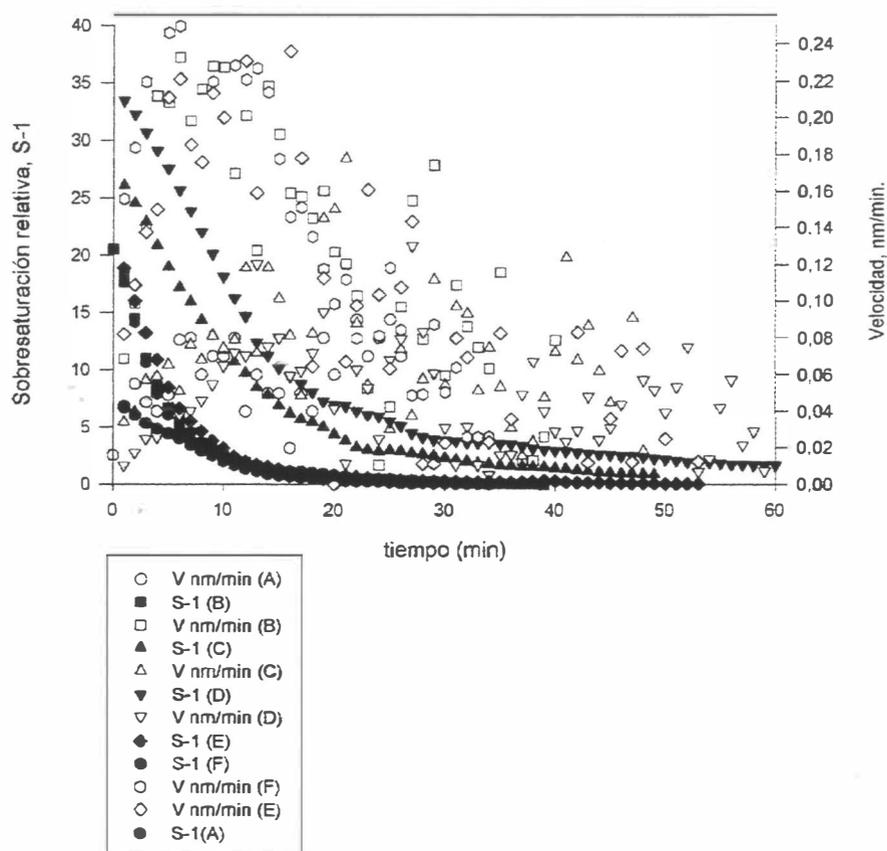


Figura 4.12.a. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados para 100 ml de CaCl_2 0.005M y 50 ml de NaHCO_3 0.005M.

En esta Figura 4.12.a, se puede comprobar que todas los valores de las sobresaturaciones de los diferentes experimentos ensayados, se acercan al valor de cero, y, además, se observa también como existen experimentos que parten de sobresaturaciones relativas iniciales de algo más de 35 y 25, dos experimentos con sobresaturaciones relativas iniciales cercanas a 20 y, por último, un experimento con un valor de sobresaturación inicial de algo más de 6. Estos valores dispares en las sobresaturaciones relativas iniciales se deben a la dispersión que hay, en estos experimentos, en los valores medidos del pH, sobre todo en el valor inicial del pH, o lo que es lo

mismo el valor máximo de pH, a partir del cual empieza éste a decaer con el tiempo. Esto condiciona los diferentes valores de sobresaturación. Se puede decir que, en este caso, constatada la excepción del experimento A, que para un valor de pH inicial de 9.129, extrañamente se obtiene una sobresaturación relativa inicial que tan solo supera el valor de 6, la tendencia general es que la sobresaturación relativa inicial se haga más importante a medida que el valor inicial del pH sea más alto.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 100 ml CaCl_2 + 75 ml NaHCO_3 a 25°C .

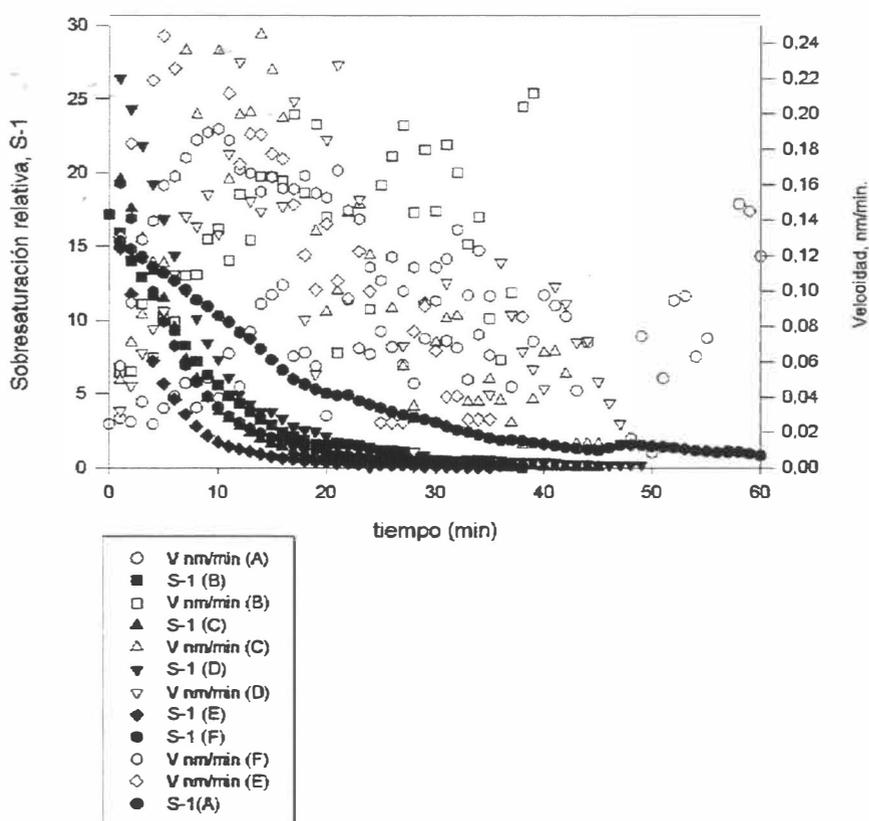


Figura 4.12.b. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados para 100 ml de CaCl_2 0.005M y 75 ml de NaHCO_3 0.005M.

Al igual que en el caso anterior, en la Figura 4.12.a, podemos apreciar la existencia de valores iniciales de sobresaturación relativa diferentes, así vemos que existe una variación entre valores de 15 o ligeramente superiores, que corresponden con valores de pH inicial bajo, 8.976-

8.990, hasta valores de sobresaturación relativa inicial que superan los 25 para un pH inicial de 9.144. O sea, de nuevo apreciamos que existe una cierta proporcionalidad directa entre un valor más alto de pH en el punto de desequilibrio, con el máximo de sobresaturación. Esto es lógico porque un valor inicial de pH alto implica una mayor adición de carbonato sódico, y esto está lógicamente aparejado, a un mayor valor de concentración de iones carbonato en el instante inicial y, en consecuencia, un mayor valor del producto iónico en el medio o lo que es lo mismo un mayor valor para la sobresaturación relativa. Una mayor adición de carbonato sódico también debería estar relacionada con una mayor dificultad para formar núcleos iniciales, y que se mantenga durante más tiempo la situación de inestabilidad sin que se produzca la aparición de la turbidez. Esto puede apreciarse en que el experimento de mayor sobresaturación relativa inicial alcanza el máximo de velocidad a mayor tiempo, recuérdese que hemos observado empíricamente que la situación temporal del máximo parece que está relacionada, en la mayoría de los casos, con la aparición de la turbidez y, por lo tanto, con los tiempos de inducción experimentales.

3) *Estudios con disoluciones preparadas con variación de la concentración.*

A continuación, presentaremos las gráficas correspondientes a los estudios en los que se ha variado la concentración de los reactivos. Recordemos los nuevos valores de las concentraciones: $[\text{CaCl}_2]$ pasa a ser ahora 0.01531 M, $[\text{NaHCO}_3]$ pasa a ser ahora 0.01002 M y la $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ pasa a ser ahora de 0.01590 M. se han diseñado experiencias, tal y como se ha hecho en los casos de igualdad de volúmenes, con volumen de 50 ml (50 ml de CaCl_2 + 50 ml de NaHCO_3), con volumen de 75 ml (75 ml de CaCl_2 + 75 ml de NaHCO_3) y, con volumen de 100 ml (100 ml de CaCl_2 + 100 ml de NaHCO_3).

Estos estudios han sido denominados con la siguiente nomenclatura:

- **50 Kps** equivale a 50 ml CaCl_2 + 50 ml NaHCO_3 . Véase Figura 4.13.a.
- **75 Kps** equivale a 75 ml CaCl_2 + 75 ml NaHCO_3 . Véase Figura 4.13.b.
- **100 Kps** equivale a 100 ml CaCl_2 + 100 ml NaHCO_3 . Véase Figura 4.13.c.

Aquí se van a producir situaciones en las que las sobresaturaciones son similares, si acaso a volúmenes altos, se aprecia una tendencia hacia valores por debajo de 10. Otra de las

observaciones interesantes es que los valores máximos de la velocidad están en el entorno de los 10 minutos, por lo que es de esperar que los tiempos de inducción sean pequeños. En efecto, como ya se verá en el apartado anterior los tiempos de inducción experimentales no superaron nunca los 7 minutos en todos estos experimentos.

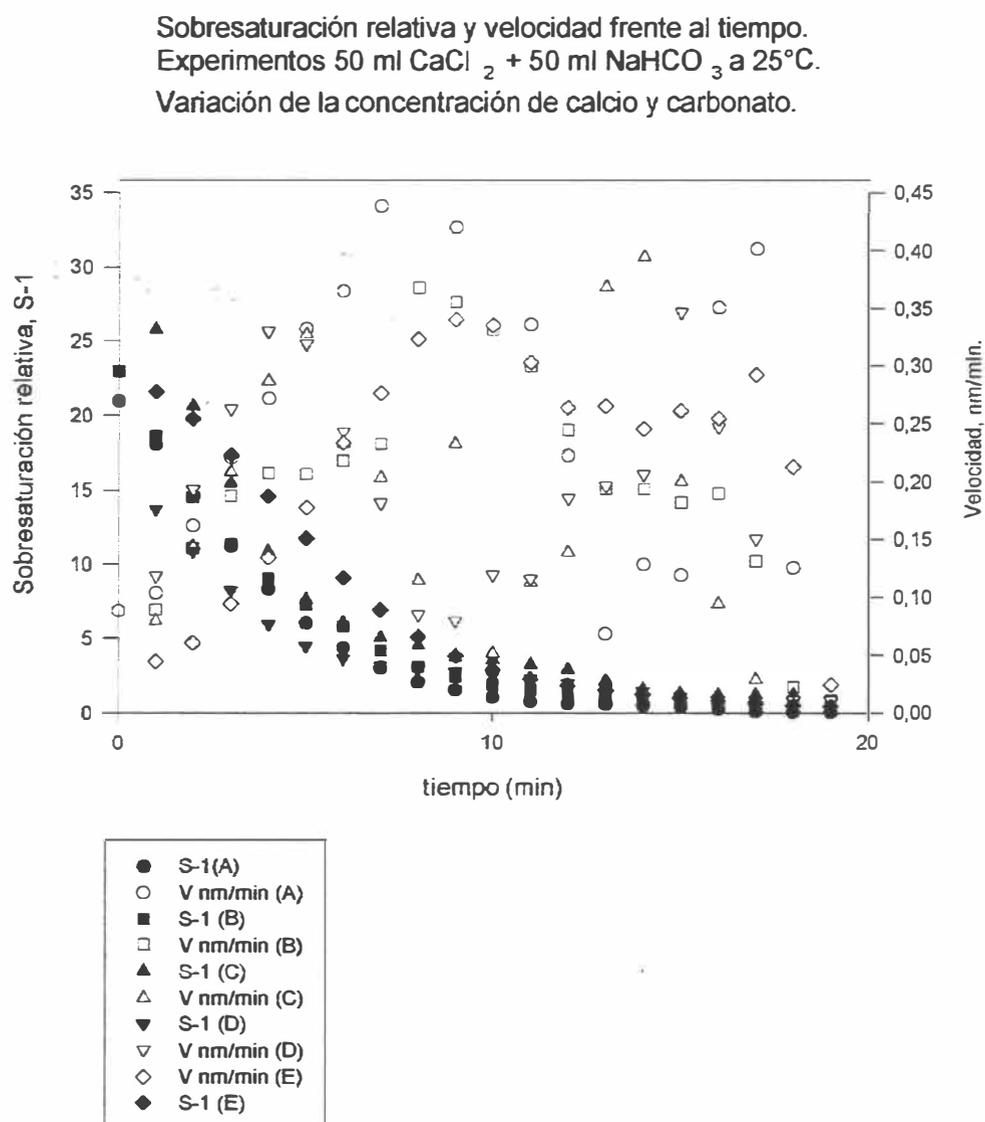


Figura 4.13.a. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados con 50 ml de CaCl_2 0.01531M y 50 ml de NaHCO_3 0.01002M. Estudios con variación de la fuerza iónica, concentración de carbonato sódico de 0.01590M.

De la misma manera, las Figuras 4.13.b y 4.13.c, nos muestran el comportamiento de las evoluciones temporales de las sobresaturaciones relativas y las velocidades para los experimentos con 75 y con 100 ml, respectivamente. En ellas, se pueden apreciar comportamientos similares al encontrado en los experimentos con 50 ml. Es de destacar, los valores bajos de las sobresaturaciones relativas iniciales para los experimentos con 100 ml.

**Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 75 ml CaCl_2 + 75 ml NaHCO_3 a 25°C .
Variación de la concentración de calcio y carbonato.**

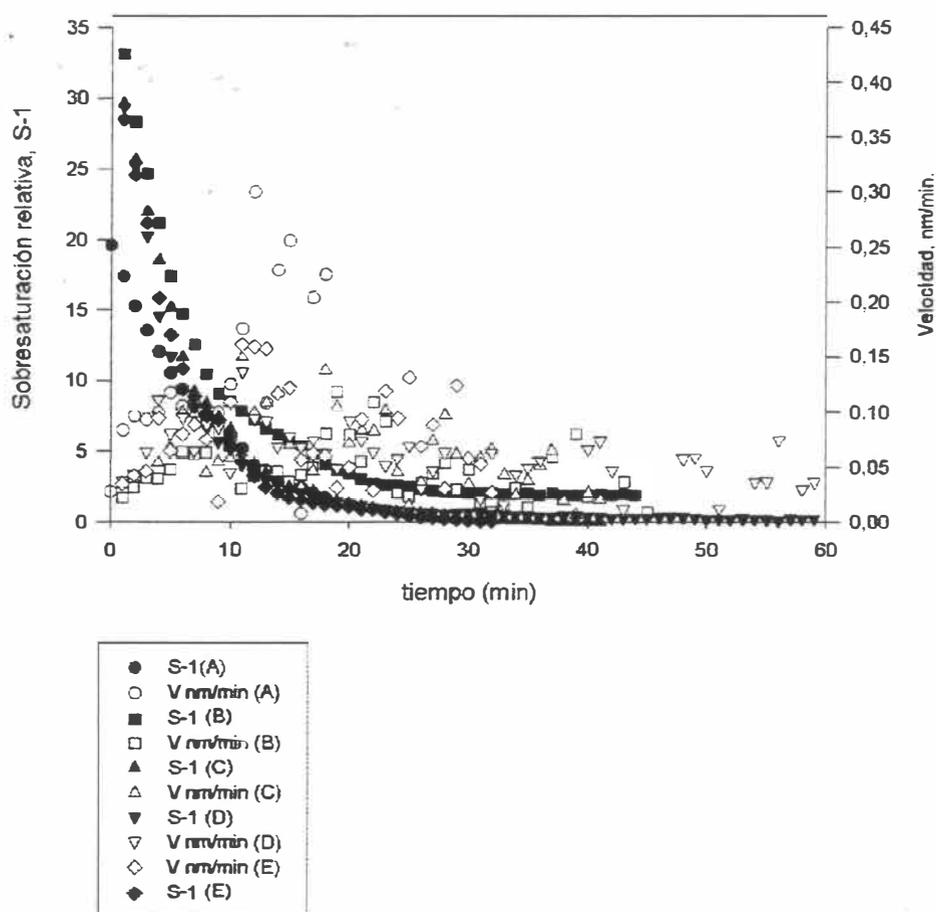


Figura 4.13.b. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados con 75 ml de CaCl_2 0.01531M y 75 ml de NaHCO_3 0.01002M. Estudios con variación de la fuerza iónica, concentración de carbonato sódico de 0.01590M.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
 Experimentos 100 ml CaCl_2 + 100 ml NaHCO_3 a 25°C.
 Variación de la concentración de calcio y carbonato.

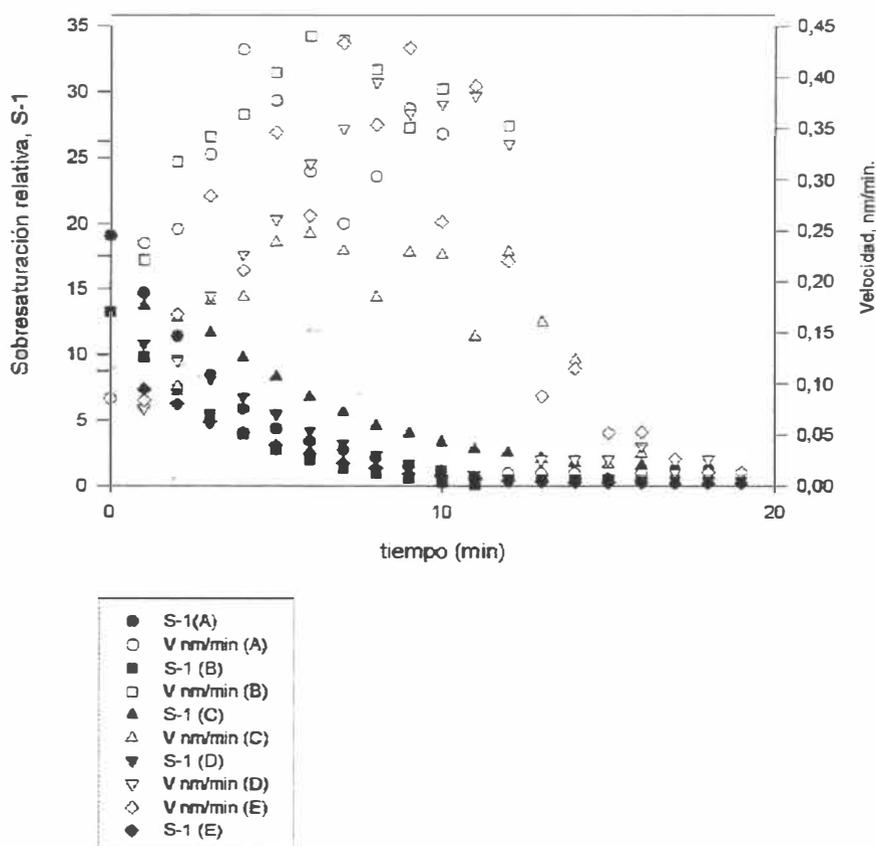


Figura 4.13.c. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de la velocidad en los experimentos realizados con 100 ml de CaCl_2 0.01531M y 100 ml de NaHCO_3 0.01002M. Estudios con variación de la fuerza iónica, concentración de carbonato sódico de 0.01590M.

En resumen, podemos destacar que en estos experimentos donde se ha verificado un aumento de la fuerza iónica, los valores de las sobresaturaciones relativas iniciales disminuyen con el aumento del volumen de los reactivos, y además se aprecia un desplazamiento de los máximos de la velocidad hacia tiempos más bajos. Como ya veremos más adelante, durante la presentación de los tiempos experimentales, dichos tiempos de inducción se rebajan tanto que en ningún caso han superado los 10 minutos.

A continuación estudiaremos a esta temperatura, la influencia de la presencia del ion coprecipitante magnesio en las disoluciones preparadas. A tal efecto se han diseñado los experimentos con 50 ml, 75 ml y 100 ml de una disolución de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.005 M. De manera que, los experimentos, por ejemplo, con 50 ml significan: 50 ml de CaCl_2 + 50 ml de NaHCO_3 + 50 ml de MgCl_2 . En estos experimentos, por cuestión de tiempo, no se ha podido diseñar un programa que incluya la presencia de este ion, por lo que no ha sido posible calcular las diferentes sobresaturaciones que se pueden dar cuando se incluya este ion. En este sentido, será una nueva aportación a estos estudios, plantearse en el futuro, la implementación de este programa para incluir la presencia de este ion y realizar experimentos con presencia de magnesio a las otras temperaturas que aquí se han ensayado. Para ello, se pueden utilizar los criterios que, brillantemente, expone Pytkowicz en el capítulo 4 titulado “*Kinetics and Cristal Forms of Carbonate in Solution*” de su libro “*Equilibria, Nonequilibria and Natural Waters*”. Por lo que, en esta Tesis Doctoral, y de momento, se debe considerar estos experimentos como simplemente cualitativos.

En las Figuras 4.14.a, 4.14.b y 4.14.c, se muestra la evolución temporal de los valores de pH de todos estos experimentos que, respectivamente, han sido realizados con 50, 75 y 100 ml de una disolución de cloruro de magnesio hexahidratado cuya concentración ha sido 0.005 M.

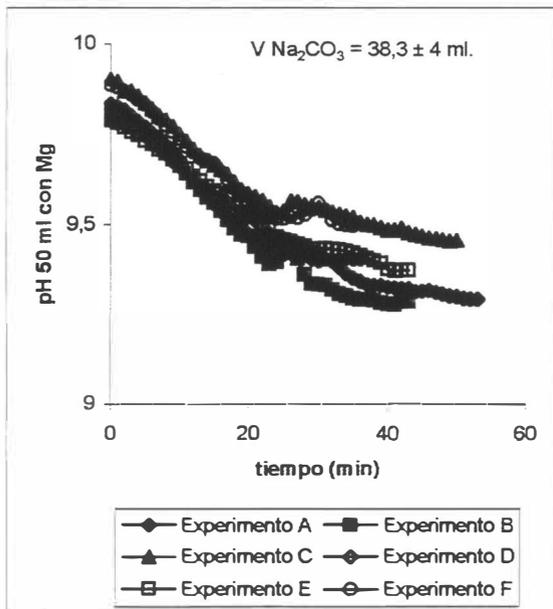


Figura 4.14.a. Evolución temporal del pH en los experimentos con 50 ml de MgCl_2 0.005M

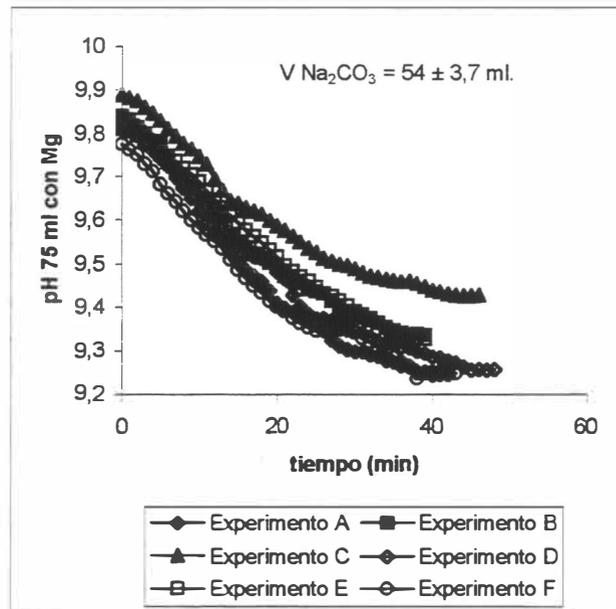


Figura 4.14.b. Evolución temporal del pH en los experimentos con 75 ml de MgCl_2 0.005M

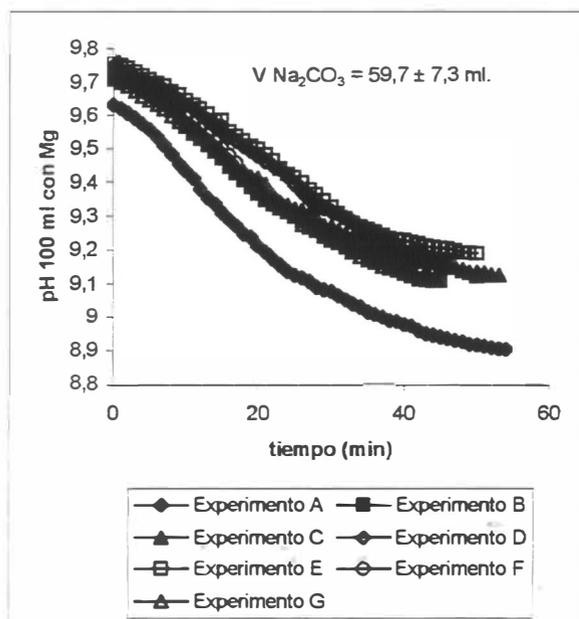


Figura 4.14.c. Evolución temporal del pH en los experimentos con 100 ml de MgCl_2 0.005M.

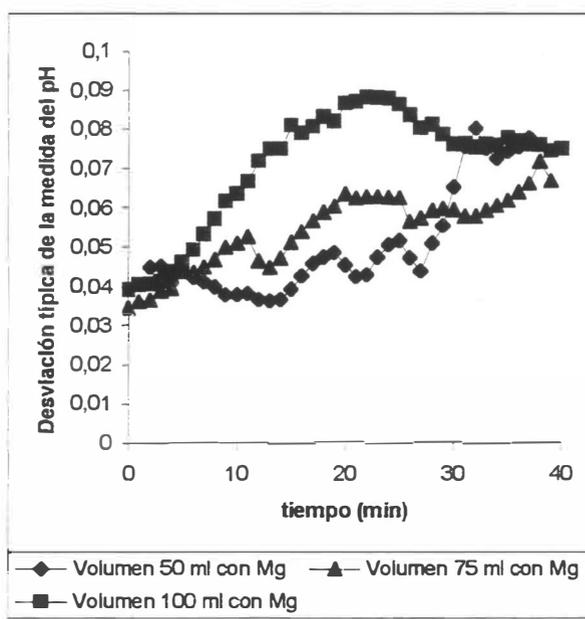


Figura 4.14.d. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH en estos experimentos con magnesio.

En estas Figuras, se puede apreciar que la magnitud de las desviaciones en la medida del pH no alcanza valores grandes, y que el volumen adicionado de carbonato sódico es muy elevado, comparado con las disoluciones a la misma temperatura sin magnesio, que estaban entorno a 20 ml. Esto puede ser indicativo del comportamiento de la precipitación del carbonato cálcico en presencia de magnesio. Como ya hemos visto, el magnesio actúa como un inhibidor del proceso de nucleación y crecimiento de la calcita, y favorece la formación de cristales tipo aragonito. Este fenómeno parece que ya se pone de manifiesto, en el proceso que lleva hasta la inestabilidad, esto es, hasta la consecución del máximo en el valor del pH. En efecto, como se puede observar, el volumen gastado de carbonato sódico, que es el reactivo, llamemos desestabilizador del sistema, es ahora superior a 2 veces el consumido en los estudios a igual temperatura sin magnesio.

Posteriormente, como ya veremos más adelante, una vez alcanzado el punto de máxima inestabilidad, y el sistema como siempre retorna al equilibrio disminuyendo el valor del pH con el tiempo, se ve que la turbidez aparece a tiempos más altos que los conseguidos en los experimentos sin magnesio. Esto es, los tiempos de inducción experimentales son, ahora, indiscutiblemente mucho más altos.

Por último, los estudios realizados a esta temperatura, culminan con los efectuados sobre muestras de agua de mar y agua sintética o de Lyman. Para ordenar los comportamientos con el tiempo del pH en estos sistemas, vamos a clasificar naturalmente dichos estudios en: a) Estudios con agua de mar y b) Estudios con agua sintética (agua de Lyman).

a) *Estudios con agua de mar.*

En las Figuras 4.15, se muestran los experimentos realizados con diferentes volúmenes de muestra de agua de mar. Se han estudiado los casos con 50, 75 y 100 ml de agua de mar, como único componente del tanque de reacción donde se va a provocar la precipitación. Las Figuras revelan que el comportamiento del pH con el tiempo es similar al de los estudios con 20°C. Aquí, también, se pone de manifiesto el hecho de que el pH inicial o pH máximo es alto, cercano a 10 y que el pH de la estabilidad, que se alcanza hacia el final del experimento, siempre queda por encima, aproximadamente 1 unidad, del que tiene el agua de mar de forma natural. En cualquier caso, se observa que el valor máximo no es tan grande como el que se obtiene a 20°C, nunca supera el valor de 10 y el valor de estabilidad final es, en este caso, inferior al obtenido en los experimentos en agua de mar a 20°C. Da la impresión que el aumento de temperatura provoca que la sobresaturación se alcance antes.

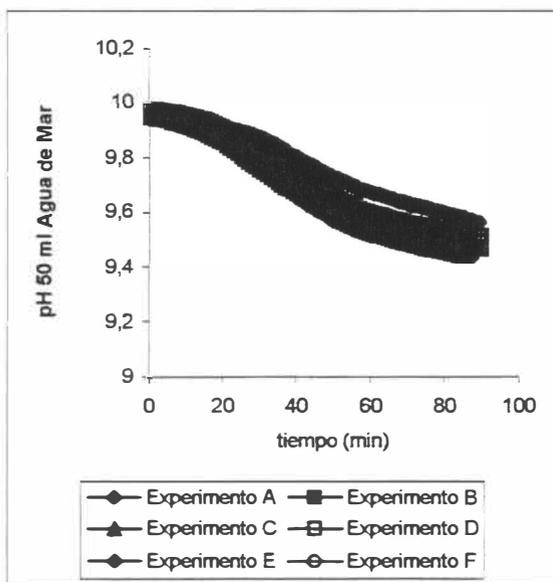


Figura 4.15.a. Evolución del pH en los experimentos con 50 ml de agua de mar.

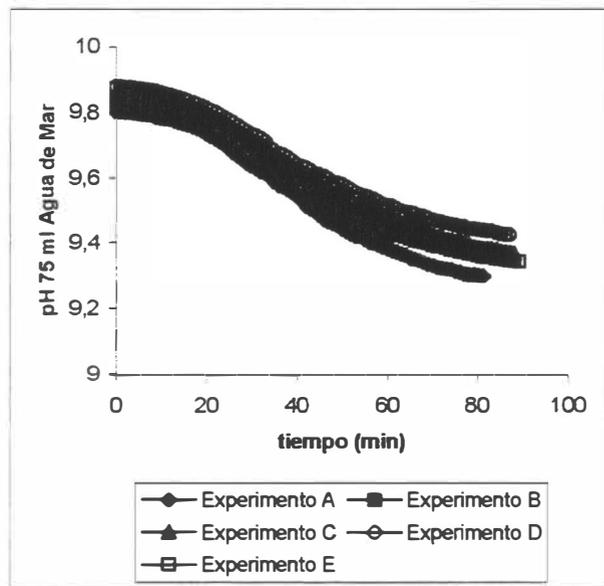


Figura 4.15.b. Evolución del pH en los experimentos con 75 ml de agua de mar.

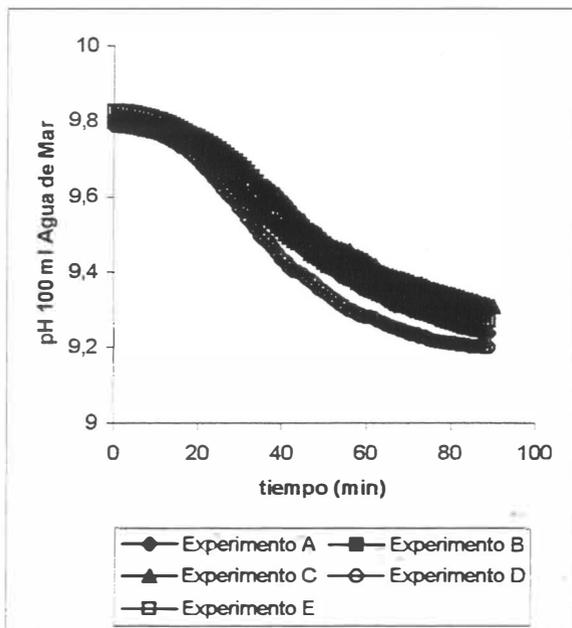


Figura 4.15.c. Evolución del pH en los experimentos con 100 ml de agua de mar.

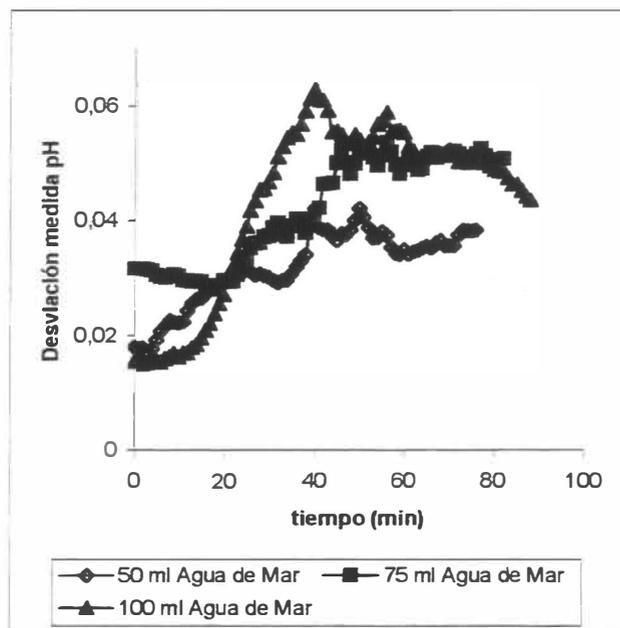


Figura 4.15.d. Evolución de la desviación típica de la medida del pH para estos experimentos.

b) Estudios con agua sintética o Agua de Lyman.

En las Figuras 4.16, se muestran las gráficas obtenidas para los experimentos realizados con agua sintética. Tal y como se indicó en el capítulo Material y Método, el procedimiento de elaboración de estas muestras ha sido realizado de acuerdo con la fórmula de Lyman. De ahí que denominemos estos experimentos como estudios con Agua de Lyman. Al igual que los casos anteriores, se han ensayado los tres volúmenes característicos: 50, 75 y 100 ml.

Puede observarse, en todos los casos, que el comportamiento del pH con el tiempo es muy similar al observado en los estudios con agua de mar, esto es, desviaciones pequeñas (obsérvese que se ha representado en color el caso del volumen 50 ml, para que se distinguiese con cierta claridad, los cuatro experimentos realizados) y valores del pH inicial cercanos a 10 y del pH de estabilidad por encima del valor natural que tienen estos sistemas. La mayor dispersión ha sido encontrada en los experimentos con volumen de muestra superiores. Y el valor más bajo en el pH inicial fue el que se obtuvo para el experimento con volumen mayor.

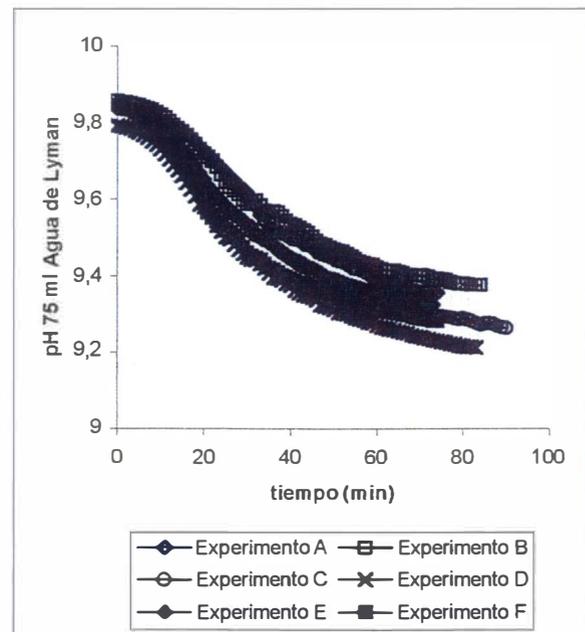
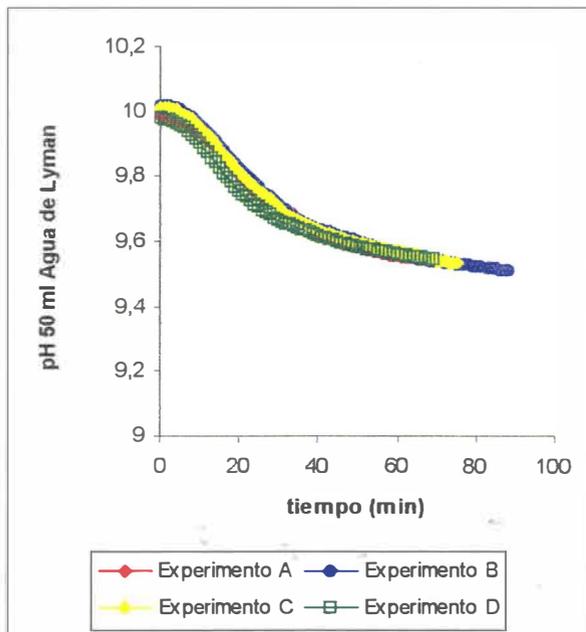


Figura 4.16.a. pH vs t, Agua de Lyman, 50 ml. **Figura 4.16.b.** pH vs t, Agua de Lyman, 75 ml.

En este tipo de muestras, también parece verificarse que al aumentar la temperatura, las sobresaturaciones se alcanzan antes. Esto es, los valores de pH inicial que se han obtenido para los experimentos homólogos a 20°C, resultaron ser mayores a los que aquí se obtuvieron, lo que parece indicar el efecto que tiene el aumento de la temperatura a la hora de favorecer la precipitación del carbonato cálcico, lo que parece estar conforme con el carácter exotérmico de la disolución de esta sal.

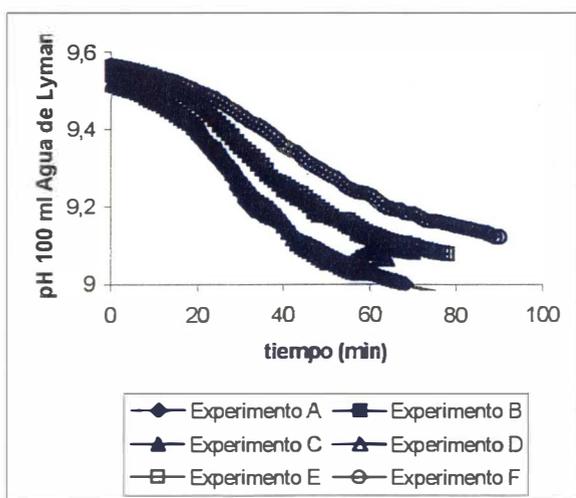


Figura 4.16.c. pH vs t, Agua de Lyman, 100 ml.

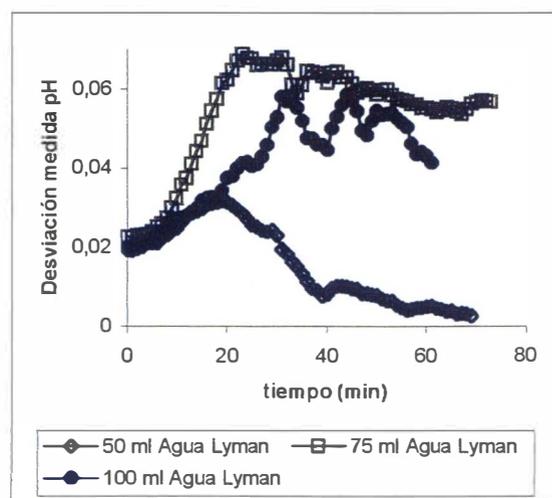


Figura 4.16.d. Evolución temporal de la desviación típica del pH en estos experimentos.

iv) Estudios a 27.5°C.

A esta temperatura, se han realizado los siguientes experimentos: a) Disoluciones preparadas, 50, 75 y 100 ml de CaCl₂ + NaHCO₃ con volúmenes iguales y b) Una sola serie de 8 experiencias con 50 ml de una muestra de agua de mar.

a) Disoluciones preparadas.

Las Figuras 4.17, nos muestran las curvas pH vs t, para los experimentos realizados con 50, 75 y 100 ml de los reactivos CaCl₂ y NaHCO₃, y, además, como en otros casos, la evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH.

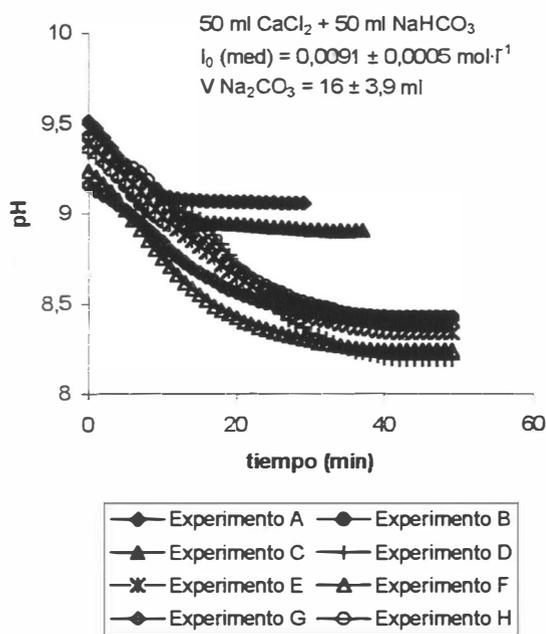


Figura 4.17.a. pH vs t, experimentos con 50 ml CaCl₂ + 50 ml NaHCO₃ a 27,5°C.

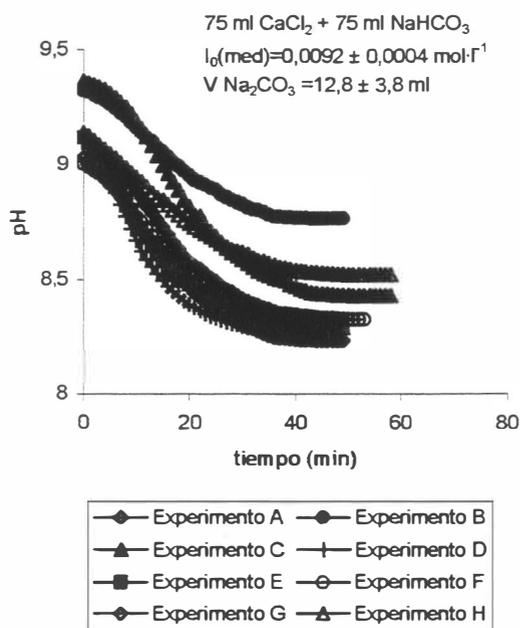
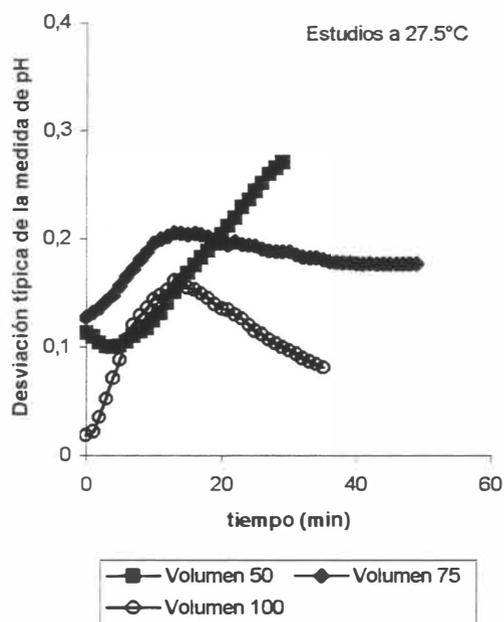
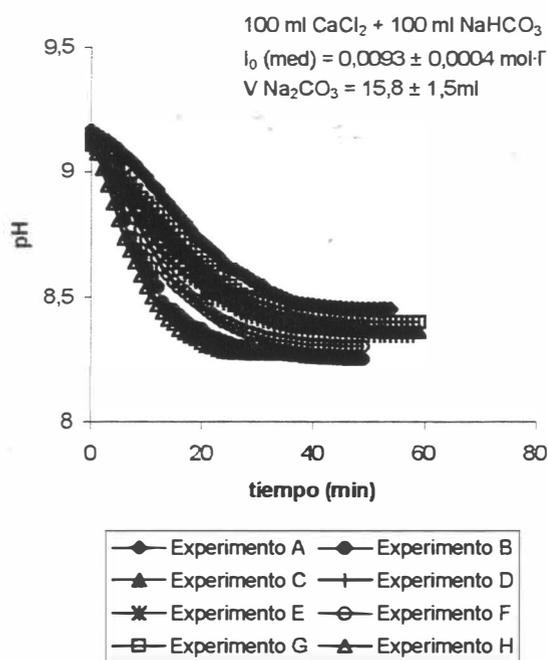


Figura 4.17.b. pH vs t, experimentos con 75 ml CaCl₂ + 75 ml NaHCO₃ a 27,5°C.

De acuerdo con estas gráficas, se puede apreciar como los volúmenes adicionados de carbonato sódico son menores que sus homólogos a otras temperaturas, se vuelve a apreciar como el aumento de temperatura lleva aparejado una mayor tendencia a producir núcleos antes, lo que daría lugar a que se alcance el máximo valor del pH mucho antes, y, en consecuencia, las sobresaturaciones máximas relativas iniciales, también, se van a comportar de forma similar.

Para ilustrarlo un poco baste comentar que el volumen gastado de carbonato sódico vale en promedio casi 19 ml para los experimentos con 50 ml a 20°C y a esta temperatura el volumen es de 16 ml para los experimentos al mismo volumen. Para el caso de volúmenes mayores, como son los experimentos realizados con 100 ml, se tiene que a 20°C el volumen gastado es 23 ml, mientras que a esta temperatura es tan sólo de 15.8°C, da la impresión que el efecto se hace más importante a medida que aumentamos la temperatura y en los volúmenes mayores. En cuanto a la desviación típica, estos estudios presentan valores relativamente grandes en este parámetro estadístico.



Para concluir con la exposición de resultados en el apartado de disoluciones preparadas, presentaremos las curvas obtenidas para las evoluciones de las sobresaturaciones relativas a esta temperatura.

Dichas gráficas se recogen para todos los experimentos en las Figuras 4.17.e, 4.17.f y 4.17.g, para cada uno de los volúmenes de reactivos ensayados, 50, 75 y 100 ml, respectivamente.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 50 ml NaHCO_3 + 50 ml CaCl_2 a 27.5°C .

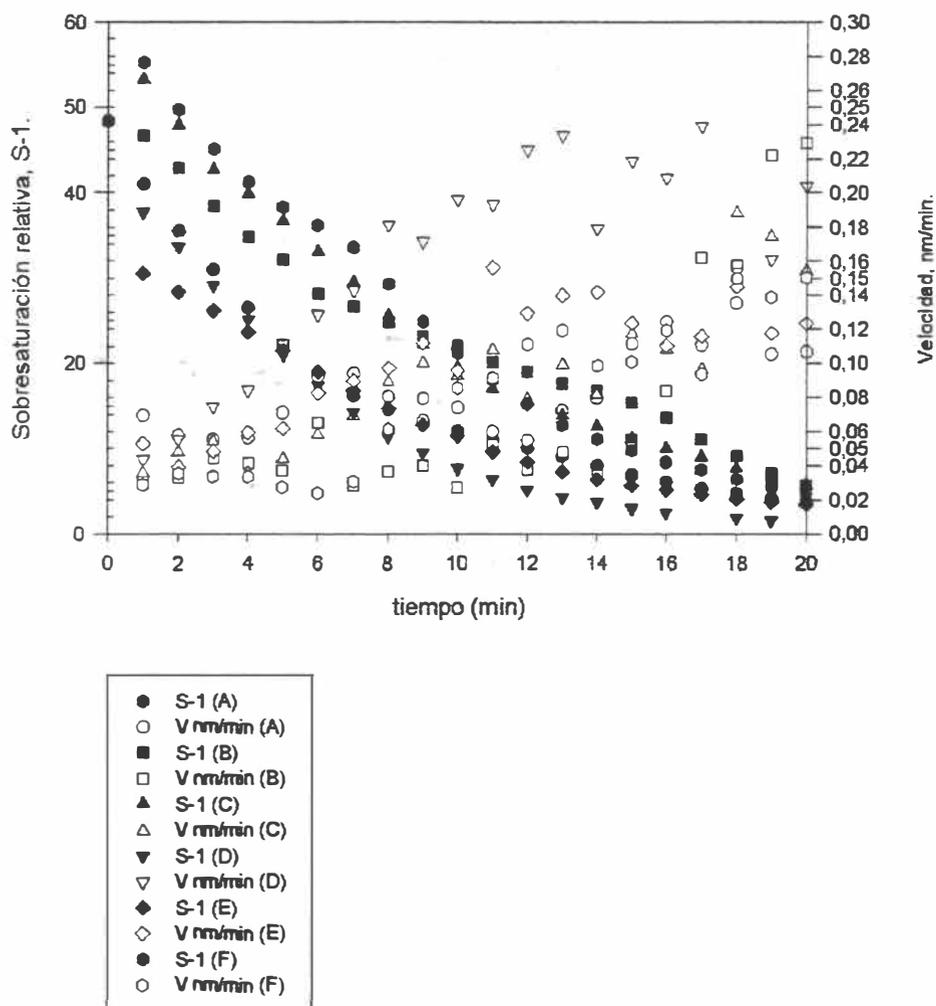


Figura 4.17.e. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de las velocidades experimentales para todos los experimentos con 50 ml de CaCl_2 y 50 ml de NaHCO_3 a 27.5°C .

Como puede apreciarse, los máximos para las velocidades se alcanzan a tiempos bajos, lo cual se viene repitiendo a medida que aumentamos la temperatura de los ensayos. Para los experimentos con 75 y 100 ml, las curvas a esta temperatura son similares como queda reflejado

en las Figuras 4.17.f y 4.17.g, respectivamente.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 75 ml NaHCO₃ + 75 ml CaCl₂ a 27.5°C.

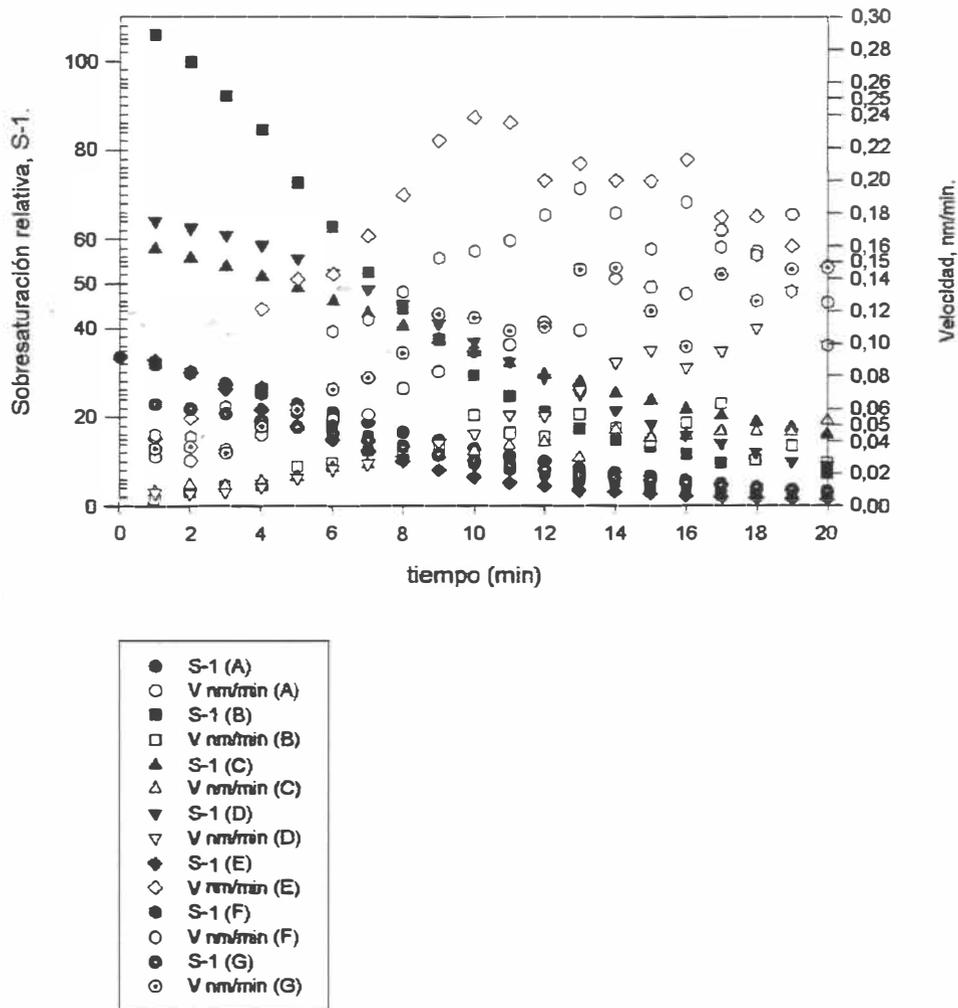


Figura 4.17.f. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de las velocidades experimentales para todos los experimentos con 75 ml de CaCl₂ y 75 ml de NaHCO₃ a 27.5°C.

Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 100 ml NaHCO_3 + 100 ml CaCl_2 a 27.5°C.

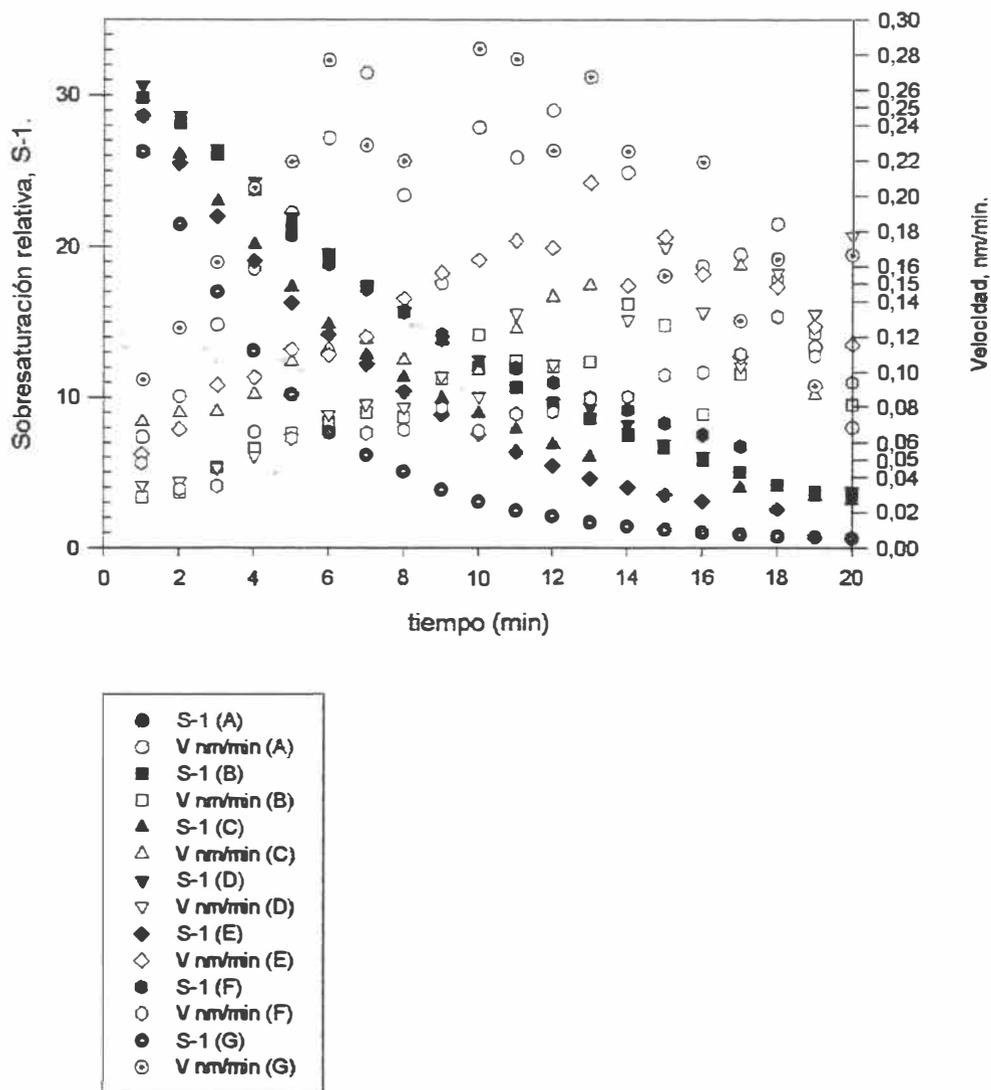


Figura 4.17.g. Evolución temporal de la sobresaturación relativa y de las velocidades experimentales para todos los experimentos con 100 ml de CaCl_2 y 100 ml de NaHCO_3 a 27.5°C.

b) *Muestras de agua de mar.*

A esta temperatura, por razones de tiempo, solo se ha podido determinar una única serie de experimentos efectuados con 50 ml de agua de mar, el número de ensayos realizados ha sido de 8, y los resultados de la evolución temporal del pH, así como de su desviación típica se muestran, respectivamente, en las Figuras 4.18.a y 4.18.b, en ellas se puede apreciar como aquí se rompe el comportamiento observado en los casos anteriores, esto es, a medida que se aumenta la temperatura, disminuye el valor del pH inicial. Esto no debe ser tomado como un contraejemplo, sino más bien a las fluctuaciones que se han producido en la mayor parte de los experimentos a esta temperatura. En efecto, este último hecho se pone de manifiesto en la Figura 4.18.b, donde la magnitud de la desviación típica es bastante importante. Veremos, más adelante, en los estudios efectuados a 30°C, como se vuelve a reproducir lo observado anteriormente para el resto de las temperaturas, por lo que en lo que se refiere al agua de mar a la temperatura de 27.5°C, este comportamiento anómalo es producto de errores experimentales, que se traducen en grandes dispersiones, más que un hecho anómalo que requiera de otro tipo de justificación.

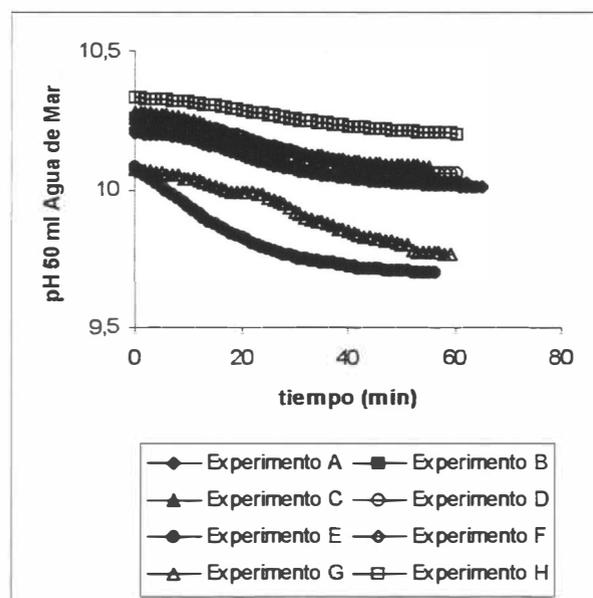


Figura 4.18.a. pH vs t, para el único experimento que se ha podido realizar con agua de mar a 27.5°C.

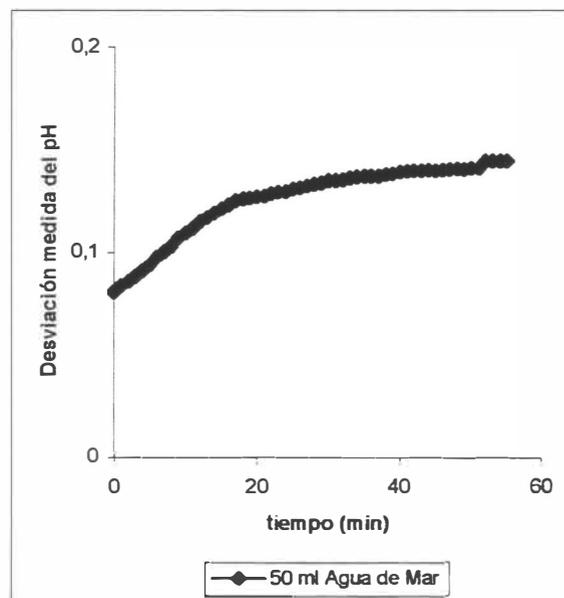


Figura 4.18.b. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH, obsérvese que los valores alcanzan hacia el final la magnitud de 2 décimas.

v) Estudios a 30°C.

a) Disoluciones Preparadas.

A continuación, presentamos los resultados correspondientes a la evolución temporal del pH y de la desviación típica de su medida, para la temperatura más alta ensayada en esta Tesis Doctoral. Estos comportamientos se reflejan en las Figuras 4.19.a, 4.19.b y 4.19.c. Cabe destacar, que fue imposible realizar una medida del tiempo en los estudios con 50 ml, a esta temperatura, quizás achacable a algún tipo de impurezas o contaminación presente en dichas disoluciones, dado que la turbidez aparecía casi instantáneamente, y no se pudieron tomar medidas fiables del tiempo de inducción. Por esta razón, sólo se hallan recogidos en esta memoria de Tesis Doctoral los estudios realizados con 75 y con 100 ml.

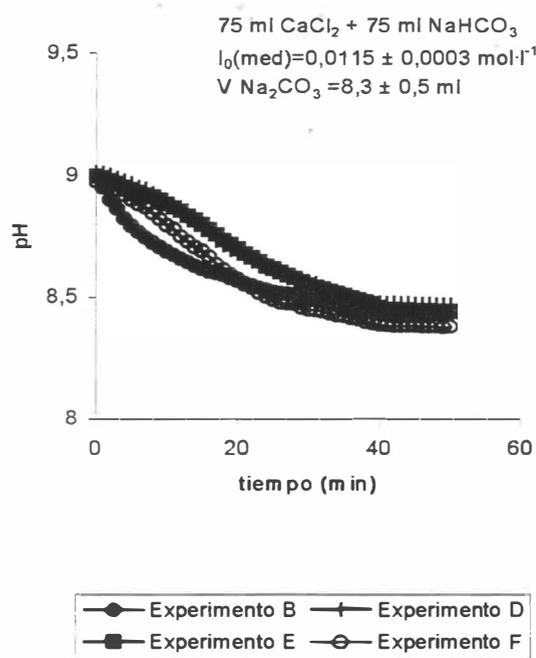


Figura 4.19.a. Curva pH vs t, para los experimentos con 75 ml de CaCl₂ (0.005M) y 75 ml de NaHCO₃ (0.005M). 30°C.

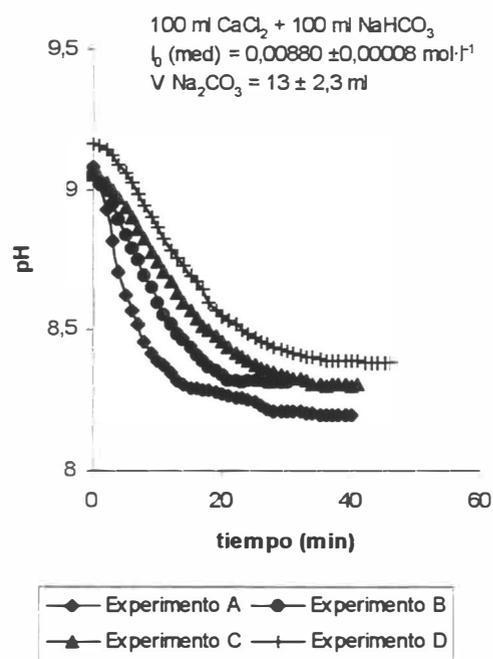


Figura 4.19.b. Curva pH vs t, para los experimentos con 100 ml de CaCl₂ (0.005M) y 100 ml de NaHCO₃ (0.005M). 30°C.

En la Figura 4.19.c, se muestra la evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH, como puede verse la magnitud de la desviación típica es bastante más pequeña en los experimentos realizados con 75 ml que sus homólogos con 100 ml. Además, se debe reseñar dos cuestiones interesantes, los volúmenes adicionados de carbonato sódico son bajos, lo que quiere decir que las sobresaturaciones iniciales en el punto de inestabilidad deben alcanzarse muy

pronto, y que los valores del pH al principio están muy cercanos a 9, en ambos casos, hecho que también ratifica que el punto de inestabilidad a esta temperatura se alcanza mucho antes. A partir de dicho punto, la evolución es realmente rápida en líneas generales, dado que los tiempos de inducción obtenidos, como ya veremos, son bajos. En otras palabras, en estos experimentos, la aparición de la turbidez en el reactor se produce a los pocos minutos de iniciado el descenso del pH.

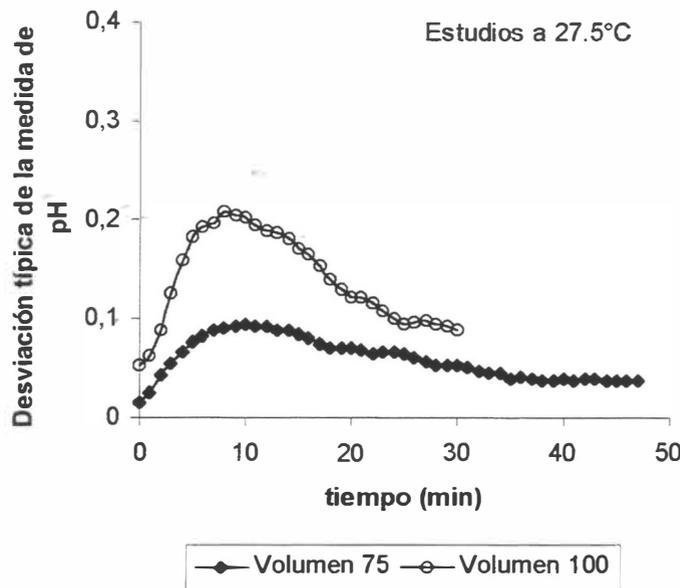


Figura 4.19.c. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH, para los experimentos realizados a 30°C.

A continuación, para finalizar con la presentación de los resultados obtenidos con las disoluciones preparadas, vamos a exponer las gráficas de las sobresaturaciones relativas y la velocidad experimental, y sus evoluciones con el tiempo de precipitación. Las Figuras 4.19.d y 4.19.e, nos presentan, respectivamente, dichos parámetros para los estudios con 75 y 100 ml. En ellas, se puede destacar como relevante, que los valores de las sobresaturaciones relativas, son significativamente los más bajos alcanzados en todas las temperaturas ensayadas, lo que ratifica los indicios presentados en las Figuras de la evolución del pH frente al tiempo, y que han sido comentados anteriormente, esto es: a) El volumen bajo de carbonato sódico adicionado y b) El valor de pH inicial que no es extremadamente alto. En el apartado siguiente se hará una

discusión pormenorizada sobre la otra variable experimental medida, el tiempo, y sobre todo presentaremos el diseño experimental propuesto por Weyl y realizado en esta Tesis Doctoral.

**Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 75 ml NaHCO_3 + 75 ml CaCl_2 a 30°C .**

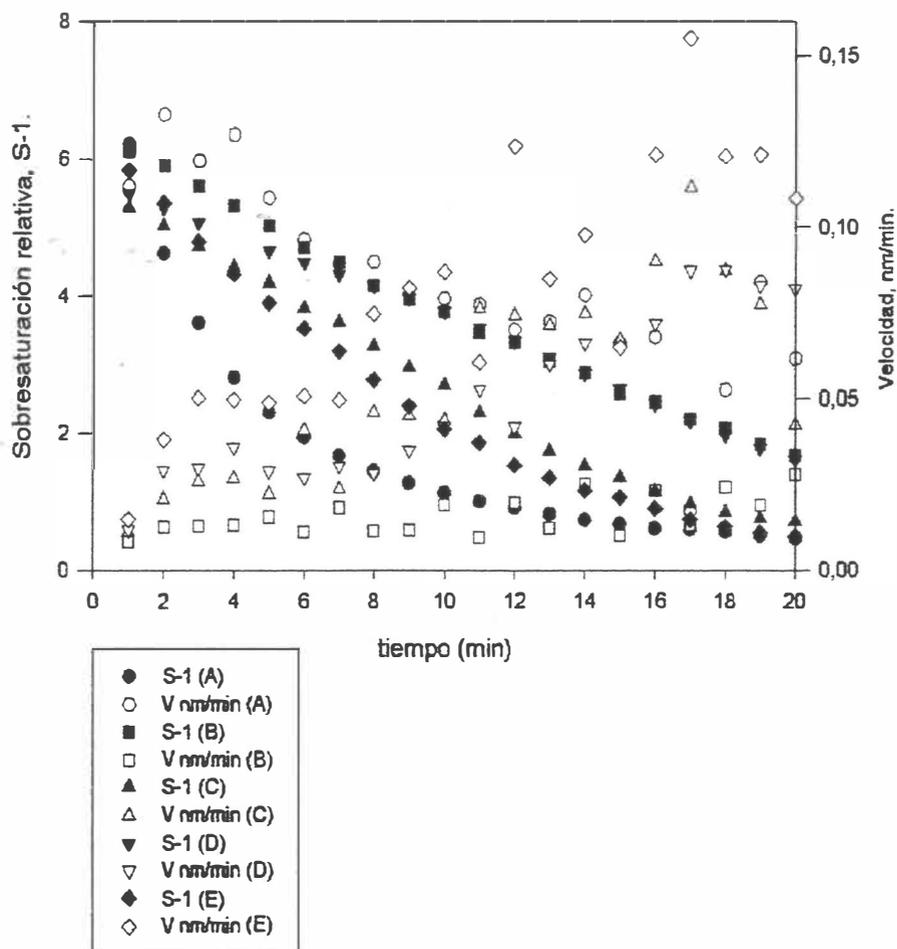


Figura 4.19.d. Evolución temporal de la velocidad experimental y de las sobresaturaciones relativas calculadas para los experimentos realizados con volúmenes de 75 ml a 30°C .

Tal y como se ha adelantado anteriormente, la sobresaturación relativa inicial no llega ni siquiera al valor de 10 y, ésta decae con rapidez en el tiempo, llegándose a valores negativos rápidamente que denotan la precipitación completa del carbonato cálcico. En efecto, para ambos

volúmenes 75 y 100 ml, el comportamiento es similar y la aparición de los precipitados es bastante rápida, con lo que el rango de tiempos de inducción experimentales es bajo. Hay que destacar, como se puede apreciar en la Figura 4.19.e, que el caso de 100 ml, presenta unos valores iniciales de sobresaturación relativa ligeramente más altos que los de 75 ml. Esto daría lugar a una ligera disminución en los tiempos de formación de los núcleos en estos experimentos. En efecto, como ya se verá, esto es lo que en realidad se produce y que además está de acuerdo con la hipótesis inicial de Weyl para este trabajo, “de que los tiempos de formación de los núcleos que están relacionados con la sobresaturación deben ser inversamente proporcionales a los volúmenes de reacción, siempre y cuando el tiempo inicial de la nucleación sea apreciable”. En otras palabras, los tiempos más altos deben corresponder con los volúmenes más bajos.

**Sobresaturación relativa y velocidad frente al tiempo.
Experimentos 100 ml NaHCO_3 + 100 ml CaCl_2 a 30°C .**

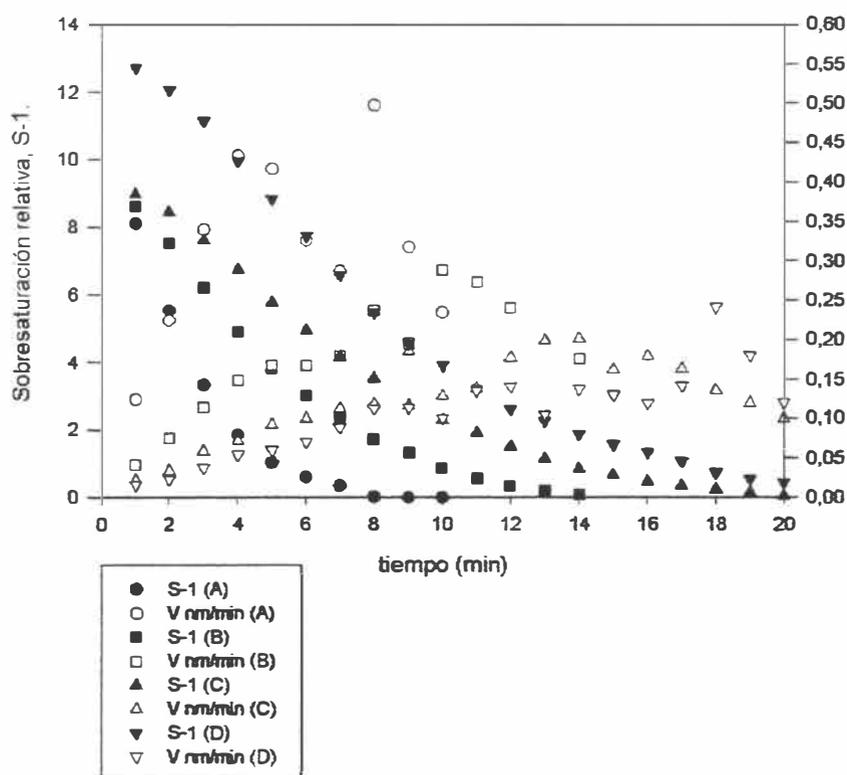


Figura 4.19.e. Evolución temporal de la velocidad experimental y de las sobresaturaciones relativas calculadas para los experimentos realizados con volúmenes de 75 ml a 30°C .

Para finalizar no está de más hacer una pequeña reflexión en cuanto a los estudios con 50 ml, a esta temperatura, en total se realizaron 6 experiencias con la misma disolución, sometida a filtración previa a través de un filtro de 0.45 micras. En ninguna de ellas, se pudo determinar el tiempo experimental de inducción, porque el precipitado aparecía rápidamente. Esto debe ser achacado, como mencionamos anteriormente a algún tipo de error experimental (en la medida del pH, presencia de impurezas, etc.), dado que tanto en lo que hemos venido observando hasta ahora, como en los tiempos experimentales para el resto de experimentos, se verifica la hipótesis de Weyl que a volúmenes altos, le corresponden tiempos bajos. Esto último hasta cierto punto es lógico, ya que a mayor volumen de disolución favorecemos la formación de núcleos, porque aumentamos la presencia de las “partículas iónicas” que, partiendo desde el par iónico, conducen al “clúster crítico” o núcleo inicial, y desde éste se empieza el crecimiento cristalino hasta tamaño detectable. En consecuencia, creemos que estos estudios deben ser realizados de nuevo, empleando para ello nuevas disoluciones y verificar mediante una exhaustiva filtración, esta conjetura.

b) *Agua de Mar.*

A esta temperatura se han realizado las series completas de experimentos con los tres volúmenes diferentes (50, 75 y 100 ml) de las muestras de agua de mar. Las Figuras 4.20, nos presentan la evolución temporal del pH medido y de la desviación típica en la medida de éste, para los tres volúmenes ensayados.

En dichas Figuras se puede apreciar idéntico comportamiento a los casos del agua de mar a otras temperaturas, más bajas. Esto es, valores iniciales del pH por encima de 10, y valores del pH en la zona de estabilidad o del equilibrio final, una vez verificada la precipitación, que están muy por encima del pH natural antes de haber provocado la inestabilidad.

También se debe destacar, que estos experimentos, mantienen un comportamiento en cuanto a la desviación típica en el tiempo, muy constante, y con valores relativamente bajos. Tan sólo un experimento en los ensayos con 50 ml, parece desviarse del comportamiento promedio. Debemos recordar que aunque las condiciones experimentales sean idénticas en términos de variables controlables, la nucleación o la precipitación es un fenómeno complejo porque se pueden dar pequeñas condiciones microambientales que no son en absoluto controlables y que pueden dar lugar a fluctuaciones en los tiempos de inducción, en los valores de las

sobresaturaciones iniciales, o en las constantes específicas de velocidad de las etapas determinantes del mecanismo involucrado que pueden originar variaciones en la precipitación desde el punto de vista macroscópico.

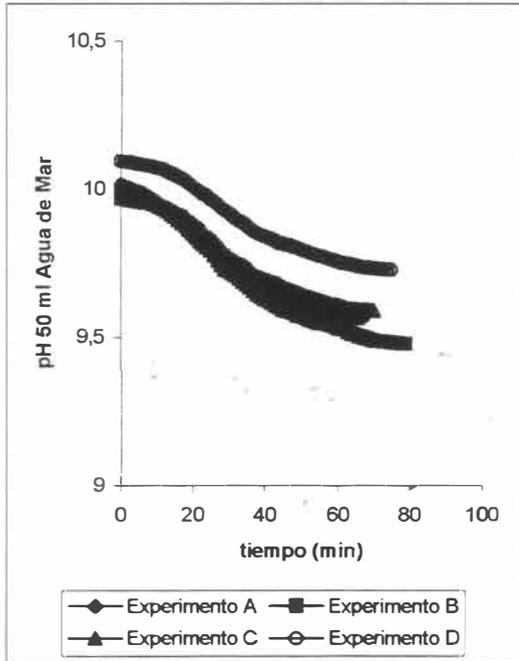


Figura 4.20.a. Curva pH vs t, ensayos con 50 ml de agua de mar a 30°C.

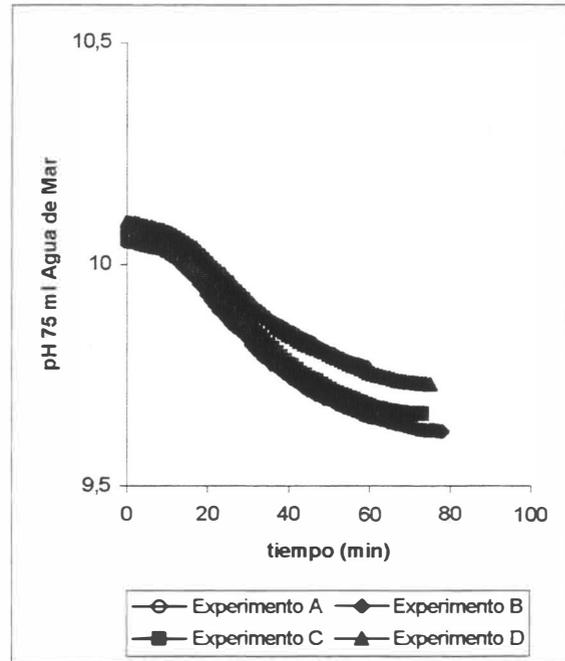


Figura 4.20.b. Curva pH vs t, ensayos con 75 ml de agua de mar a 30°C.

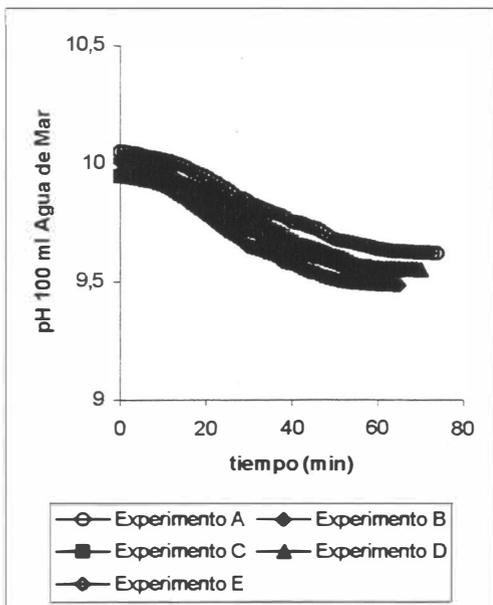


Figura 4.20.c. Curva pH vs t, ensayos con 100 ml de agua de mar a 30°C.

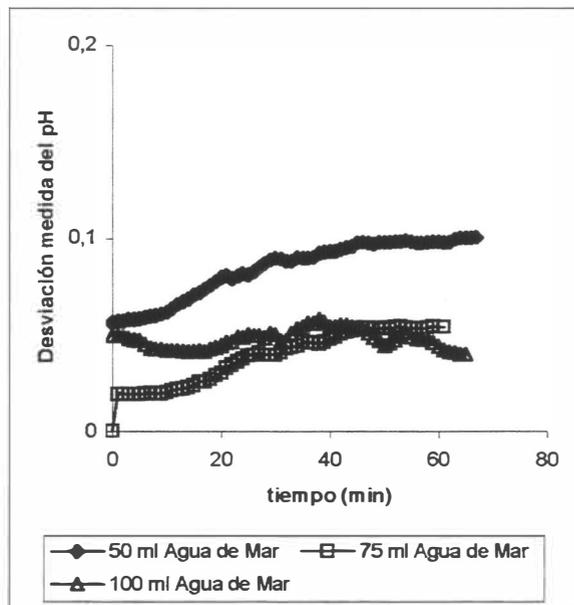


Figura 4.20.d. Evolución temporal de la desviación típica en estos experimentos.

c) *Agua Sintética o de Lyman.*

De la misma forma, que a otras temperaturas, se han realizado las series de experiencias con los tres volúmenes, 50, 75 y 100 ml, de muestras preparadas de agua a partir de la fórmula de Lyman. Las Figuras 4.21, nos presentan las gráficas de la evolución temporal del pH y la de su desviación típica, para los tres volúmenes mencionados.

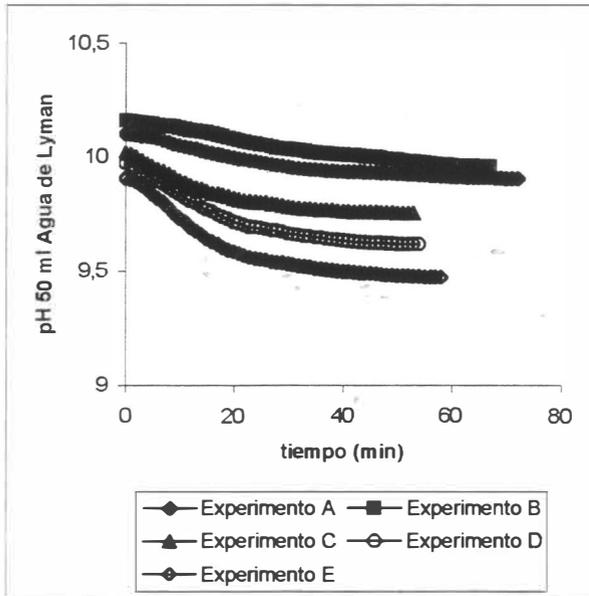


Figura 4.21.a. Curva pH vs t, experimentos con 50 ml de Agua de Lyman a 30°C.

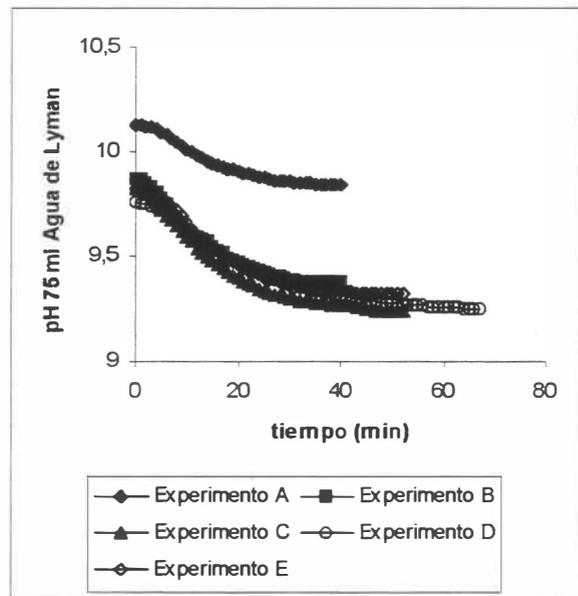


Figura 4.21.b. Curva pH vs t, experimentos con 75 ml de Agua de Lyman a 30°C.

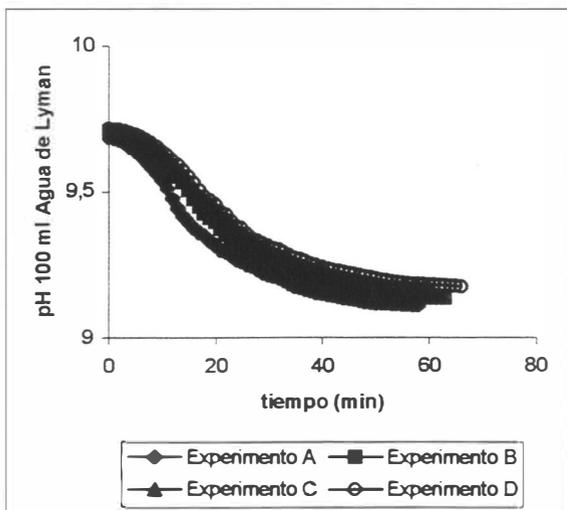


Figura 4.21.c. Curva pH vs t, experimentos con 100 ml de Agua de Lyman a 30°C.

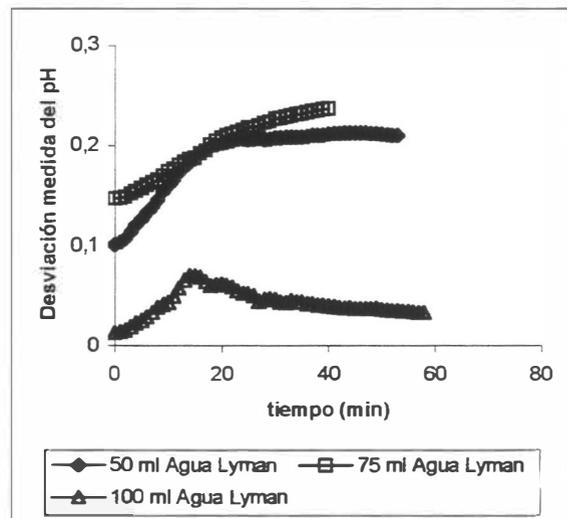


Figura 4.21.d. Evolución temporal de la desviación típica de la medida del pH para estos experimentos.

De acuerdo con dichas gráficas, se puede apreciar, como en casos anteriores, que el pH de la estabilidad tiende a alcanzar valores más bajos que los del agua de mar, aunque siguen siendo altos comparados con el pH natural de estas preparaciones. Estas diferencias entre el agua de mar y el agua sintética, parece que sean debidas a la materia orgánica que puede estar jugando un papel regulador en el pH y puede afectar también la presencia de la misma las condiciones en las que se produce la precipitación. No obstante, como es lógico, en el agua de Lyman, esta materia orgánica no se halla presente. Recuérdese que mayoritariamente van a ser polímeros, proteínas, sustancias contaminantes, y sobre todo, los húmicos y fúlvicos las sustancias que van a componer principalmente este tipo de sustancias. Puede quedar abierta la puerta, en el futuro, para atacar el problema de la influencia de esta materia orgánica en los procesos de precipitación naturales.

Las desviaciones encontradas en la medida del pH, nos muestran que los experimentos realizados con 100 ml de estas disoluciones salinas, son las más bajas. Y además el comportamiento con el tiempo es parecido al de algunas disoluciones preparadas ya visto, esto es, alcanzar un valor máximo a tiempos bajos y tendencia a disminuir a tiempos altos.

4.2.2. Distribución de tiempos de inducción: Método estadístico de Weyl-Mesa²⁰ de separación de contribuciones.

Como ya hemos venido comentando anteriormente, a lo largo de la exposición de este capítulo, el diseño experimental no se parece en nada a otros estudios realizados sobre cinéticas de precipitación y, más concretamente, referido al proceso de precipitación del carbonato cálcico (véase los trabajos de Kralj et al., 1990 y 1994 publicados en *J. Cristal. Growth*, op. citada en esta Tesis), en los cuales el descenso del pH iba acompañado en todos los experimentos con la aparición de la turbidez. No obstante, en los experimentos realizados por nosotros, se iba llevando al sistema, formado por un volumen de CaCl_2 y un volumen de NaHCO_3 , hasta una situación de inestabilidad que se originaba por la adición de una disolución de Na_2CO_3 . Se ha intentado que todas las disoluciones preparadas tengan una relación de las concentraciones

²⁰ Aunque el diseño experimental se debe a Weyl, el doctorando Antonio Mesa fue el primero en aplicarlo e implementarlo, de ahí que en honor a él y como pequeño homenaje póstumo, hemos decidido denominar a este procedimiento estadístico de distribución de tiempos de inducción experimentales, de esta manera.

iniciales, $[\text{HCO}_3^-]_0/[\text{CO}_3^{2-}]_0$ comprendida entre 0.5 y 3 con el fin de que la respuesta del pH al precipitado de carbonato cálcico fuera sensible.

Como ya sabemos las disoluciones preparadas que van a dar lugar a disoluciones sobresaturadas se prepararon mezclando dos disoluciones de aproximadamente la misma fuerza iónica, una de ellas aporta los cationes bivalentes, generalmente, en forma de cloruros solubles y bicarbonato sódico. La relación volumétrica de las disoluciones se pretende que no exceda de 10, con el fin de:

- a) No diluir en exceso los iones calcio si el volumen de la disolución de bicarbonato es el excedente. En este caso, los tiempos de inducción experimentales podrían ser excesivamente grandes.
- b) No aumentar la concentración de iones calcio en exceso, si el volumen de cloruro de calcio es el excedente. En este caso, los tiempos de inducción experimentales podrían ser enormemente pequeños.

Se trata pues de acercarnos al complejo problema de la formación de precipitados desde una óptica empírica tal que, si la estrategia experimental es correcta, pueda evaluarse, de algún modo, las cinéticas de nucleación, además de las que corresponden con las etapas de crecimiento cristalino. Por lo que intentaremos aprender todo lo posible acerca de los mecanismos de precipitación a partir de las características macroscópicas, observables, de las disoluciones sobresaturadas generadas y, de su “fuga” en el tiempo hacia una situación final de equilibrio.

Tal y como Pytkowicz²¹ ha demostrado que se pueden determinar los tiempos de inducción antes de la aparición de los precipitados, o bien visualmente o bien controlando el pH de la disolución, y que ambos procedimientos dan resultados comparables. Además, si se controla la velocidad con la que cambia el valor del pH después de la aparición del precipitado, se pueden evaluar velocidades netas de crecimiento cristalino. Esto último es lo que evalúan Kralj et al. en sus trabajos con carbonato cálcico.

Nosotros hemos hecho medidas repetidas, bajo las mismas condiciones, de los tiempos experimentales de aparición de un precipitado visible (turbidez blanquecina en el reactor), esta medida no coincide con el instante en el que el valor del pH comienza a descender, esto es cuando ya se ha alcanzado el punto de máxima inestabilidad, sino que aparece un cierto tiempo

²¹ Pytkowicz, R.M.; *J. Geol.*, **24**, 196 (1965).

después, que puede ser más largo o más corto dependiendo de las condiciones de sobresaturación inicial, del volumen, o de la presencia de material particulado que de lugar a mecanismos heterogéneos de nucleación. Por lo tanto, nuestros estudios resultan ser diferentes en este importante aspecto experimental, que los realizados por Kralj et al.

Debe destacarse, también, que, en cualquier caso, se observa que, aunque las condiciones sean idénticas, no existe una reproducibilidad en los valores experimentales de los tiempos de inducción, debido a las microcondiciones que afectan al proceso y que no pueden controlarse. De ahí que podemos decir que un experimento de nucleación ha sido repetido n veces y se han obtenido T_1, T_2, \dots, T_n tiempos de inducción. Si suponemos que el tiempo de inducción observado en cualquier experimento es la suma de un tiempo constante que corresponde con el de crecimiento del núcleo hasta tamaño detectable, y de uno variable que es el asociado a la formación del núcleo inicial, podremos concluir que la variabilidad en los tiempos de inducción, aunque los experimentos sean idénticos, va a venir marcada por la incontrolable formación del núcleo inicial o clúster crítico. La expresión en la que podemos separar los tiempos que contribuyen al valor del tiempo de inducción experimental, viene dada por:

$$T_i = (t_v^n)_i + (t_c^c)_i \quad (4-24)$$

donde $(t_v^n)_i$ es la contribución temporal variable debida a la formación del núcleo inicial para el experimento de nucleación i -ésimo, y $(t_c^c)_i$ es la aportación constante debida al crecimiento del “núcleo” hasta tamaño detectable, para ese mismo experimento. Con el fin de estimar estas dos contribuciones al tiempo experimental de inducción, debemos suponer en principio que la probabilidad de formación de un núcleo en la unidad de tiempo, es independiente del tiempo. Esto es lo mismo que asumir que dicha probabilidad depende de forma lineal con el tiempo y al ser referida a la unidad temporal, la probabilidad obtenida con respecto a dicha variable es independiente de ella. En otras palabras, se puede definir la probabilidad de formación inicial, independiente del tiempo, como:

$$p = \frac{(t_v^n)_i}{T_i} \dots \dots \dots (t_v^n)_i = p \cdot T_i \quad (4-25)$$

En dicha expresión, aunque aparezca el subíndice i , realmente nos estamos refiriendo a valores medios de los diferentes experimentos. En efecto, para obtener estos dos parámetros: la probabilidad de formación de un núcleo en la unidad de tiempo y el tiempo de crecimiento constante hasta tamaño detectable, debemos ordenar los valores de tiempos experimentales obtenidos en orden creciente. A continuación, se representa el logaritmo natural de la fracción de observaciones que tienen un tiempo de inducción mayor que uno dado, en el eje de ordenadas, frente a los diferentes tiempos de inducción obtenidos, situados en el eje de abscisas. La intercepción con el eje X, esto es, el valor de tiempo cuando el logaritmo de la fracción vale cero, esto es la fracción unidad (suceso seguro de precipitación), coincide con el tiempo de crecimiento hasta tamaño detectable, mientras que la pendiente de la tendencia debe darnos la probabilidad de nucleación inicial. Veámoslo con un ejemplo, supongamos que los tiempos de nucleación de 10 experimentos son, ordenados de forma creciente: 2.1, 2.7, 2.8, 3.0, 3.8, 3.9, 4.4, 5.7, 6.7 y 7.5 minutos; para estos tiempos, las fracciones que se suceden serían, para el primer tiempo, $9/10$, es decir, en este conjunto de experiencias hay un 90% de ellas que superan el valor de 2.1 minutos, un 80% que superan 2.7 minutos, un 70% superan los 2.8 minutos, y así, hasta llegar, a tan sólo un 10% que superan los 6.7 minutos, obviamente el último experimento siempre queda fuera de la representación de esta tendencia. La representación gráfica corresponde a suponer una distribución continua de probabilidad del tipo exponencial, donde en el exponente negativo, tendríamos el producto entre la probabilidad inicial de formación de un núcleo en la unidad de tiempo y el tiempo de inducción experimental. El coeficiente preexponencial de esta distribución va a jugar un papel decisivo en el cálculo del tiempo de crecimiento cristalino, o contribución constante al tiempo de inducción, que estaría relacionado con el crecimiento del cristal hasta tamaño detectable.

La Figura 4.22, nos muestra la tendencia de este ejemplo que presentamos aquí, a manera de ilustración, el lector debe inferir que este mismo procedimiento estadístico ha sido realizado a la totalidad de experimentos realizados en este trabajo de Tesis Doctoral. Tal y como puede apreciarse, en este ejemplo, la tendencia lineal es bastante buena, lo cual viene establecido por el valor de 0.9915 en el coeficiente de correlación. Se puede apreciar que la contribución constante al valor del tiempo de inducción, o lo que es lo mismo, el tiempo de crecimiento del cristal hasta tamaño detectable es cercano a 2 minutos, es decir, es el valor del tiempo cuando el logaritmo de la fracción de experimentos es cero, o lo que es lo mismo, el número de experimentos con un

tiempo mayor a uno dado es coincidente con el total, esta situación equivaldría a decir, que ya la nucleación sea producido y que lo que existe a partir de ese instante es todo crecimiento del cristal. Expresado matemáticamente mediante el cociente:

$$\left(t_c^c\right)_i = \tau_{rec} = \frac{a}{p} \quad (4-26)$$

donde a , representa la ordenada en el origen de la tendencia lineal en 4.22, y p la probabilidad inicial de formación del núcleo o la pendiente de la Figura 4.22, hemos denominado este parámetro temporal constante como τ_{rec} , para simplificar la nomenclatura, en general, los parámetros temporales medios los hemos denominado con el símbolo griego τ . Para este ejemplo, el tiempo de crecimiento está entorno a 2 minutos, más concretamente, 2.05 minutos. Análogamente, se puede definir el tiempo medio de inducción para una serie de experimentos, τ_i como:

$$\tau_i = \frac{\tau_{rec}}{1-p} \quad (4-27)$$

cuyo valor numérico en este ejemplo, sería de 3.9 minutos. De la misma manera, el tiempo medio inicial de formación de un núcleo, sería el producto de la probabilidad obtenida por el tiempo medio de inducción, cuyo valor sería, en este caso de 1.85 minutos. La expresión del cálculo de dicho promedio temporal sería:

$$\tau_{nuc} = \tau_i \cdot p \quad (4-28)$$

En resumen, con este sencillo procedimiento y si la relación es lineal, pueden separarse las contribuciones sencillamente y, además, definir tiempos medios de inducción, de crecimiento y de nucleación.

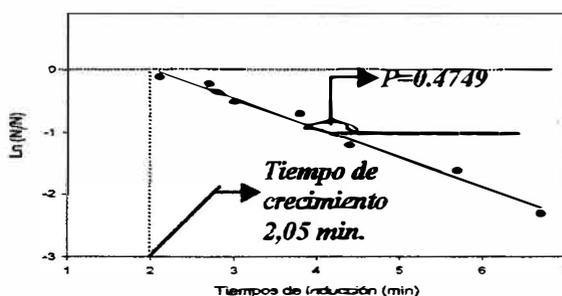


Figura 4.22. Tendencia lineal logarítmica de la distribución de los experimentos en función de los tiempos de inducción.

Con todos estos tiempos determinados, es posible establecer los intervalos de tiempo, a partir de los cuales, se van a producir las diferentes etapas que concurren en el proceso global de la precipitación del carbonato cálcico.

Esta serie de experimentos se repiten a diferentes concentraciones y en presencia de magnesio.

Finalmente, es interesante destacar que si el tiempo de nucleación determinado es apreciable, entonces se puede concluir que la formación del precipitado se inicia con un núcleo iniciador. Este núcleo inicial se reproduce a un gran número de centros de nucleación que entonces se unen y crecen hasta un tamaño detectable. Si esta es la situación, que en efecto se produce en casi todos los casos, excepción hecha del estudio efectuado con 50 ml de CaCl_2 + 50 ml de NaHCO_3 a 30°C , cabe concluir también que el tiempo invertido en la formación del núcleo inicial va a ser, indefectiblemente, inversamente proporcional al volumen de disolución. Esto es claramente lógico, si se piensa que a mayor volumen de disolución, que contiene las partículas iónicas que van a dar lugar a los núcleos, implica mayor número de estas partículas y, por lo tanto, mayor probabilidad para que se formen núcleos, o lo que es lo mismo, menor inversión de tiempo para su formación.

En la Tabla 4.4, se recogen en orden creciente, los tiempos experimentales de todos los experimentos realizados a las diferentes temperaturas y volúmenes iguales, para las disoluciones preparadas, con $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NaHCO_3 . En todos estos experimentos, las concentraciones de las dos disoluciones formadas por estos dos reactivos, se mantuvieron en 0.005 M, mientras que la de carbonato sódico fue de 0.00583 M. La Tabla 4.5, nos muestran los tiempos experimentales para los estudios realizados con volúmenes diferentes de reactivos y a 25°C . La Tabla 4.6, incluye los tiempos de inducción a 25°C , para las disoluciones preparadas que incluyen además una concentración 0.005 M de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y, finalmente, la Tabla 4.7 presenta los tiempos de inducción para las disoluciones preparadas en las que las concentraciones de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NaHCO_3 , se variaron, respectivamente, a 0.01531 M y 0.01002 M; la disolución de Na_2CO_3 se varió también a 0.01590 M. En todas estas Tablas, figuran además de los tiempos de inducción, la nomenclatura de los experimentos, las fracciones de experimentos que tienen un tiempo experimental de inducción mayor al dado, las temperaturas de trabajo de los mismos y los volúmenes de los dos reactivos. Además, se tendrá que incluir el volumen de la disolución que

contiene magnesio, en los estudios en donde se estudió la influencia sobre los tiempos de inducción experimentales, que pudiera tener la presencia de este ion coprecipitante.

Tabla 4.4. Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados con volúmenes iguales de reactivos a diferentes temperaturas.

Experimento	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)			
B	9.53	4/5	-0.2231	20	50	50			
E	11.65	3/5	-0.5108						
C	14.63	2/5	-0.9163						
D	18.95	1/5	-1.609						
A	19.15								
B	10.08	3/4	-0.2877		75	75			
A	11.59	2/4	-0.6931						
D	16.31	1/4	-1.386						
C	20.37								
B	7.90	4/5	-0.2231		100	100			
C	9.10	3/5	-0.5108						
D	11.21	2/5	-0.9163						
A	15.12	1/5	-1.609						
E	18.15								
C	12.35	6/7	-0.1542	22.5	50	50			
H	13.97	5/7	-0.3365						
A	15.19	4/7	-0.5596						
G	17.07	3/7	-0.8473						
E	19.76	2/7	-1.253						
B	24.34	1/7	-1.946						
F	27.8								
D	No válido								
G	9.47	7/8	-0.1335		75	75			
E	10.41	6/8	-0.2877						
F	11.34	5/8	-0.4700						
A	12.62	4/8	-0.6931						
D	14.67	3/8	-0.9808						
B	16.9	2/8	-1.386						
C	20.25	1/8	-2.079						
H	22.83								
H	6.04	7/8	-0.1335					100	100
A	6.78	6/8	-0.2877						
D	7.75	5/8	-0.4700						
E	8.72	4/8	-0.6931						
F	10.21	3/8	-0.9808						
G	12.04	2/8	-1.386						
C	15.36	1/8	-2.079						
B	17.46								

Tabla 4.4. (continuación). Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados con volúmenes iguales de reactivos a diferentes temperaturas.

Experimento	T_i (min)	Fración N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)
A	8.84	4/5	-0.2231	25	50	50
D	10.15	3/5	-0.5108			
C	12.99	2/5	-0.9163			
E	17.06	1/5	-1.609			
B	20.05					
E	6.12	5/6	-0.1823	75	75	
D	7.16	4/6	-0.4055			
B	8.34	3/6	-0.6931			
A	10.82	2/6	-1.099			
F	14.39	1/6	-1.792			
C	18.21					
A	4.09	6/7	-0.1542	100	100	
D	5.38	5/7	-0.3365			
C	6.07	4/7	-0.5596			
B	7.30	3/7	-0.8473			
E	9.06	2/7	-1.253			
F	12.25	1/7	-1.946			
G	14.85					
A	5.64	7/8	-0.1335	27.5	50	50
B	6.49	6/8	-0.2877			
G	7.05	5/8	-0.4700			
F	8.51	4/8	-0.6931			
I	10.31	3/8	-0.9808			
C	12.04	2/8	-1.386			
E	16.46	1/8	-2.079			
D	18.25					
H	No válido					
H	4.15	8/9	-0.1178	75	75	
G	5.01	7/9	-0.2513			
I	5.65	6/9	-0.4055			
D	6.44	5/9	-0.5878			
A	7.91	4/9	-0.8109			
C	8.93	3/9	-1.099			
B	10.91	2/9	-1.504			
E	14.30	1/9	-2.197			
F	17.51					
H	3.11	7/8	-0.1335	100	100	
F	4.01	6/8	-0.2877			
E	4.52	5/8	-0.4700			
D	5.72	4/8	-0.6931			
B	6.58	3/8	-0.9808			
G	8.32	2/8	-1.386			
C	11.25	1/8	-2.079			
A	14.67					

Tabla 4.4. (continuación). Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados con volúmenes iguales de reactivos a diferentes temperaturas.

Experimento	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)
A	No válido	--	--	30	50	50
B	No válido					
C	No válido					
D	No válido					
E	No válido					
F	No válido					
F	3.53	4/5	-0.2231		75	75
B	4.95	3/5	-0.5108			
C	6.19	2/5	-0.9163			
E	9.68	1/5	-1.609			
D	10.45					
B	2.92	3/4	-0.2877	100	100	
A	5.06	2/4	-0.6931			
C	7.28	1/4	-1.386			
D	8.16					

Tabla 4.5. Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados con volúmenes diferentes de reactivos a 25°C.

Experimento	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)
D	8.41	4/5	-0.2231	25	50	75
C	10.63	3/5	-0.5108			
A	12.57	2/5	-0.9163			
B	17.18	1/5	-1.609			
E	21.4					
A	8.5	5/6	-0.1823		50	100
C	9.33	4/6	-0.4055			
D	11.24	3/6	-0.6931			
F	13.91	2/6	-1.099			
B	18.17	1/6	-1.792			
E	20.38					
E	6.08	5/6	-0.1823		75	50
C	7.02	4/6	-0.4055			
B	8.13	3/6	-0.6931			
D	10.84	2/6	-1.099			
A	14.06	1/6	-1.792			
F	18.21					
G	6.09	6/7	-0.1542		75	100
F	6.81	5/7	-0.3365			
E	8.37	4/7	-0.5596			
C	9.42	3/7	-0.8473			
D	11.7	2/7	-1.253			
B	15.24	1/7	-1.946			
A	19.88					

Tabla 4.5. (continuación). Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados con volúmenes diferentes de reactivos a 25°C.

Experimento	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)
C	4.09	6/7	-0.1542	25	100	50
E	4.70	5/7	-0.3365			
B	5.80	4/7	-0.5596			
G	6.95	3/7	-0.8473			
D	8.96	2/7	-1.253			
A	12.04	1/7	-1.946			
F	15.10					
E	4.53	5/6	-0.1823	100	75	
F	5.31	4/6	-0.4055			
C	6.80	3/6	-0.6931			
D	8.54	2/6	-1.099			
A	11.71	1/6	-1.792			
B	14.49					

Tabla 4.6. Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados en presencia de magnesio, se han empleado tres volúmenes diferentes: 50, 75 y 100 ml de una disolución de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.005 M, además de volúmenes equivalentes a éstos de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NaHCO_3 .

Experimento	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)
F	18.60	6/7	-0.1542	25	50	50	50
C	21.05	5/7	-0.3365				
D	22.30	4/7	-0.5596				
E	24.86	3/7	-0.8473				
B	28.57	2/7	-1.253				
G	34.86	1/7	-1.946				
A	36.90						
C	17.59	6/7	-0.1542	75	75	75	
G	19.92	5/7	-0.3365				
B	21.43	4/7	-0.5596				
A	24.51	3/7	-0.8473				
D	28.15	2/7	-1.253				
E	34.57	1/7	-1.946				
F	36.58						
F	17.57	6/7	-0.1542	100	100	100	
C	19.68	5/7	-0.3365				
G	20.92	4/7	-0.5596				
E	23.74	3/7	-0.8473				
D	26.83	2/7	-1.253				
B	34.57	1/7	-1.946				
A	35.42						

Tabla 4.7. Tiempos de inducción experimentales para los experimentos realizados con variación de la concentración de las disoluciones, se han empleado tres volúmenes diferentes: 50, 75 y 100 ml de una disolución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01531 M, NaHCO_3 , 0.01002 M y Na_2CO_3 , 0.01590 M.

Experimento	T_i (min)	Fración N_i/N	$\ln N_i/N$	T °C	V $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	V NaHCO_3 (ml)
B	1.37	4/5	-0.2231	25	50	50
C	2.16	3/5	-0.5108			
D	3.25	2/5	-0.9163			
E	4.73	1/5	-1.609			
A	5.20					
B	0.84	4/5	-0.2231		75	75
A	1.51	3/5	-0.5108			
C	2.18	2/5	-0.9163			
E	3.42	1/5	-1.609			
D	4.86					
A	0.66	4/5	-0.2231		100	100
E	1.15	3/5	-0.5108			
B	1.85	2/5	-0.9163			
C	3.13	1/5	-1.609			
D	4.91					

A la vista de los resultados temporales presentados, se puede apreciar que, en líneas generales, los tiempos de inducción disminuyen a medida que aumenta el volumen de la disolución de iones calcio, lo que en principio parece estar de acuerdo con la hipótesis de Weyl de que la formación del precipitado parece estar iniciada por crecimiento hasta tamaño detectable de "partículas iónicas unidas" en un gran número de centros de nucleación. Dado que a mayor cantidad de partículas iónicas, iones calcio, se verifica una disminución general de los tiempos de inducción.

Por otra parte, se ve que la variación en el volumen de la disolución de bicarbonato sódico, no afecta en demasía a los valores de los tiempos de inducción, cuando se realizan los estudios dejando constante el volumen de la disolución de iones calcio.

Otra observación de interés es que en las disoluciones, en las que hay presencia de magnesio, se produce un aumento del tiempo de inducción que oscila entre 2, para el volumen de 50 ml, y 4 veces, para el volumen de 100 ml, el que le corresponde a la misma temperatura (25°C) sin magnesio. Esto demuestra el fuerte efecto inhibitorio que tiene la presencia de este ion en la formación del precipitado de carbonato cálcico. Esta inhibición, como ya hemos mencionado, se debe, principalmente, a un cambio morfológico en los cristales de carbonato cálcico que ahora incluyen en sus redes al ion coprecipitante.

Finalmente, cabe destacarse en cuanto a los tiempos de inducción, el efecto fuertemente acelerador que tiene el aumento de la concentración de las disoluciones, en donde puede

apreciarse que el tiempo de inducción disminuye un promedio de 6 a 7 veces, cuando se compara con las disoluciones cuya concentración era 3 veces más pequeña.

Para finalizar con la presentación de los valores experimentales de los tiempos de inducción, presentamos a continuación en las Tabla 4.8 y 4.9, respectivamente, los que corresponden a los experimentos realizados con volúmenes de muestras de agua de mar y de agua sintética o de Lyman, para las diferentes temperaturas ensayadas.

Tabla 4.8. Tiempos de inducción para los experimentos realizados con diferentes volúmenes de muestras de agua de mar, a las distintas temperaturas ensayadas.

Experimentos	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T°C	V Agua Mar (ml)
D	43.17	3/4	-0.2877	20	50
A	48.25	2/4	-0.6931		
B	57.18	1/4	-1.386		
C	61.17				
D	37.11	4/5	-0.2231		75
B	39.01	3/5	-0.5108		
C	45.03	2/5	-0.9163		
A	52.05	1/5	-1.609		
E	59.15				
A	34.03	3/4	-0.2877		100
B	39.25	2/4	-0.6931		
D	46.39	1/4	-1.386		
C	51.40				
B	24.21	5/6	-0.1823	25	50
D	26.08	4/6	-0.4055		
C	30.26	3/6	-0.6931		
E	33.17	2/6	-1.099		
F	40.06	1/6	-1.792		
A	48.19				
B	20.85	4/5	-0.2231	75	
A	22.96	3/5	-0.5108		
C	27.02	2/5	-0.9163		
D	34.15	1/5	-1.609		
E	40.07				
A	18.89	4/5	-0.2231	100	
B	22.14	3/5	-0.5108		
E	26.13	2/5	-0.9163		
D	32.18	1/5	-1.609		
C	39.05				

Tabla 4.8. (continuación). Tiempos de inducción para los experimentos realizados con diferentes volúmenes de muestras de agua de mar, a las distintas temperaturas ensayadas.

Experimentos	T_i (min)	Fración N_i/N	$\ln N_i/N$	T°C	V Agua Mar (ml)
E	14.60	7/8	-0.1335	27.5	50
H	16.35	6/8	-0.2877		
C	17.15	5/8	-0.4700		
B	19.11	4/8	-0.6931		
D	22.03	3/8	-0.9808		
A	25.58	2/8	-1.386		
F	31.66	1/8	-2.079		
G	36.14				
A	12.28	3/4	-0.2877	30	50
C	15.16	2/4	-0.6931		
D	21.08	1/4	-1.386		
B	25.94				
C	10.63	3/4	-0.2877		75
A	14.17	2/4	-0.6931		
B	19.39	1/4	-1.386		
D	24.41				
C	9.38	4/5	-0.2231		100
B	11.23	3/5	-0.5108		
A	14.60	2/5	-0.9163		
D	20.12	1/5	-1.609		
E	26.37				

Tabla 4.9. Tiempos de inducción para los experimentos realizados con diferentes volúmenes de agua de Lyman o sintética, a las distintas temperaturas ensayadas.

Experimentos	T_i (min)	Fración N_i/N	$\ln N_i/N$	T°C	V Agua Lyman (ml)
B	18.80	3/4	-0.2877	20	50
C	21.39	2/4	-0.6931		
A	27.19	1/4	-1.386		
D	29.96				
A	14.51	3/4	-0.2877		75
B	16.95	2/4	-0.6931		
D	22.75	1/4	-1.386		
C	26.31				
D	12.98	3/4	-0.2877		100
A	15.17	2/4	-0.6931		
B	21.09	1/4	-1.386		
C	26.09				
A	13.37	3/4	-0.2877	25	50
D	15.81	2/4	-0.6931		
C	21.07	1/4	-1.386		
B	26.09				

Tabla 4.9. (continuación). Tiempos de inducción para los experimentos realizados con diferentes volúmenes de agua de Lyman o sintética, a las distintas temperaturas ensayadas.

Experimentos	T_i (min)	Fracción N_i/N	$\ln N_i/N$	T°C	V Agua Lyman (ml)
A	9.61	5/6	-0.1823	25	75
B	10.76	4/6	-0.4055		
C	12.75	3/6	-0.6931		
D	15.56	2/6	-1.099		
F	20.76	1/6	-1.792		
E	24.52				
A	7.54	5/6	-0.1823		100
E	9.04	4/6	-0.4055		
B	10.98	3/6	-0.6931		
C	14.21	2/6	-1.099		
D	18.57	1/6	-1.792		
F	21.01				
A	6.71	4/5	-0.2231	30	50
E	9.00	3/5	-0.5108		
C	10.70	2/5	-0.9163		
D	14.70	1/5	-1.609		
B	18.75				
C	6.12	4/5	-0.2231		75
B	6.88	3/5	-0.5108		
A	9.58	2/5	-0.9163		
E	13.44	1/5	-1.609		
D	17.03				
B	5.56	3/4	-0.2877		100
C	7.48	2/4	-0.6931		
A	11.47	1/4	-1.386		
D	15.91				

De la observación de la Tabla 4.8, se puede deducir que los tiempos de inducción obtenidos en los experimentos con agua de mar presentan los valores más altos de todos los realizados en este trabajo de Tesis Doctoral, lo cual podría achacarse al alto contenido de magnesio que suele presentar este tipo de muestras. Ahora bien, si comparamos estos valores temporales con los de la Tabla 4.9, vemos que los obtenidos con agua sintética son menores en aproximadamente un factor de 2 a los de agua de mar. A la vista de estos hechos el aumento temporal en los experimentos de agua de mar, no sólo debe achacarse a la presencia de magnesio, ya que el agua de Lyman se formula intentando igualar este contenido, sino a la participación de otras sustancias presentes en el agua de mar y que no lo están en el agua de mar sintética. Esta observación nos va a permitir dilucidar en el futuro, diseñando nuevos experimentos, el grado de implicación o participación de la materia orgánica del agua de mar en

los procesos de precipitación del carbonato cálcico natural. En otras palabras, nosotros pensamos que existe una inhibición adicional a la precipitación del carbonato cálcico en las muestras de agua de mar que va a depender en gran medida del material húmico u orgánico que estas muestras contienen. Para ello, se diseñarán experimentos que permitan medir el contenido en materia orgánica de estas muestras y, posteriormente intentar proceder a su eliminación con el fin de ver si los tiempos de inducción tienden a equipararse a los obtenidos con las muestras de agua sintética.

4.3. Tablas de parámetros temporales: Dependencia con los volúmenes de adición.

A partir de los datos de los tiempos de inducción y aplicando el procedimiento estadístico antes mencionado, es posible obtener gráficas del tipo representado en la Figura 4.22, para todos los experimentos realizados. Estas gráficas lineales han sido obtenidas y, en todos los casos, las correlaciones han estado cerca del valor de 0.999, lo que nos permite garantizar la distribución estadística de tipo log-Normal para los tiempos de inducción experimentales. Y, posteriormente, obtener a partir de la pendiente y de la intercepción con el eje de abscisas, respectivamente, la probabilidad de formación del núcleo inicial y el tiempo de crecimiento hasta partícula detectable. Para comprender mejor el comportamiento de estos tiempos, se debería destacar que cuanto más pequeña sea la probabilidad de formación del núcleo inicial, más pequeño es el valor de la pendiente y, en consecuencia, los valores de los tiempos de inducción van a tener un mayor recorrido estadístico o una mayor dispersión en sus valores. Por el contrario, si la probabilidad es alta, los valores de los tiempos de inducción se mueven en franjas estrechas y su dispersión es bastante menos acusada. En líneas generales, como ya veremos los valores de probabilidad obtenidos nunca superaron el 25% a las concentraciones más bajas. Sólo alcanzaron y superaron el 50% para los estudios realizados en disoluciones preparadas a las que la concentración se les había aumentado en 3 veces.

La presentación de estas tendencias lineales se hará gráficamente, agrupándose los estudios por temperatura ensayada, y por variedad de la muestra estudiada. Así, en el caso de la temperatura de 20°C, se tiene una Figura para las disoluciones preparadas y otras dos para los experimentos con agua de mar y sintética.

En la Figura 4.23, mostramos las representaciones gráficas de $\ln N_i/N$ vs t para los experimentos a 20°C y para el caso de las disoluciones preparadas, puede observarse la tendencia lineal en los tres casos: 50, 75 y 100 ml. Puede apreciarse como los valores de las pendientes aumentan, en valor absoluto, a medida que aumenta el volumen de las disoluciones de los reactivos, lo que está de acuerdo con lo observado en los tiempos de inducción experimentales.

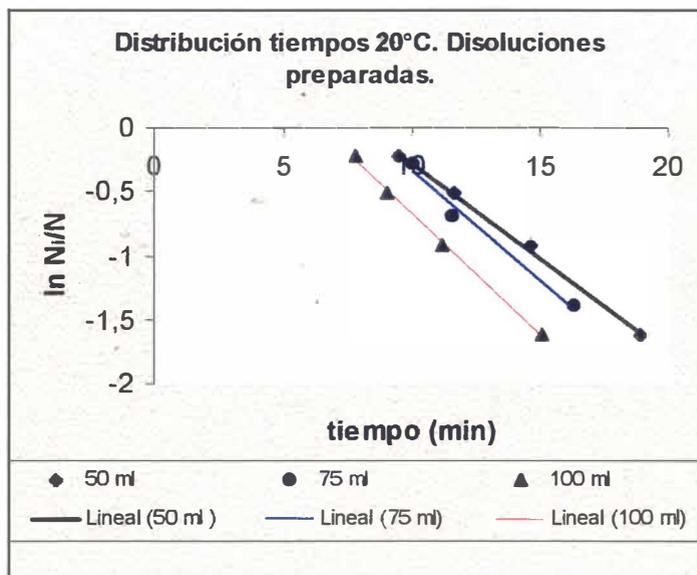


Figura 4.23. Representaciones gráficas $\ln N_i/N$ vs t , que muestran la tendencia lineal, lo que prueba que la distribución de tiempos es de tipo log-Normal.

La Figura 4.24, nos muestra las tendencias lineales para los estudios a 20°C realizados con los diferentes volúmenes de agua de mar, también se aprecia en ellos un comportamiento lineal para los tres volúmenes, el aumento de la probabilidad de formación inicial del núcleo con el aumento del volumen de muestra no es tan pronunciado como el de los casos de las disoluciones preparadas. Los valores de las pendientes en estos casos, son inferiores en un orden de magnitud en comparación con los valores obtenidos en el caso de las disoluciones preparadas. En otras palabras, la formación del núcleo inicial en el medio marino es más difícil y, por lo tanto, los valores de los tiempos de inducción son más altos y, por consiguiente, más dispersos. A esto hay que añadir, el factor térmico, en estos estudios a 20°C, el carbonato cálcico exhibe una mayor solubilidad por lo que provocar su precipitación es más costosa. Recuérdese que el carbonato cálcico es una sal que en el proceso de disolución libera calor al medio ambiente, por

lo que una disminución de la temperatura ambiental favorece la disolución de la sal, mientras que un aumento de la temperatura, en condiciones idénticas de sobresaturación inicial, provocaría la disminución de la solubilidad y, por consiguiente, pueden verificarse todas las etapas de la precipitación.

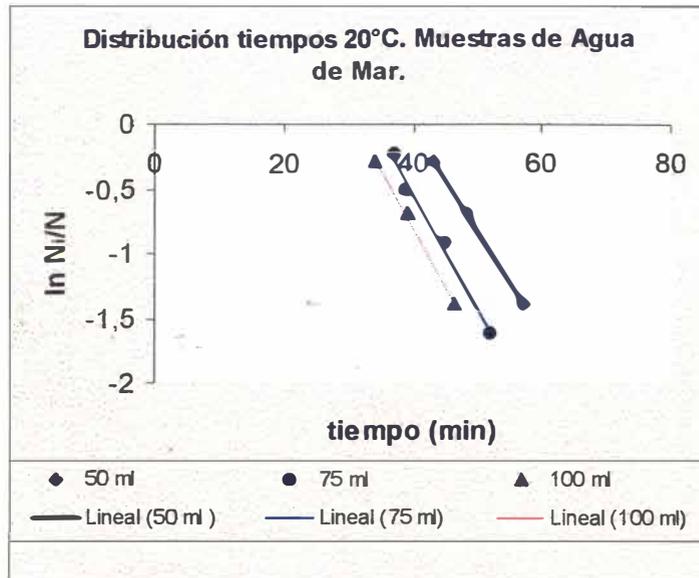


Figura 4.24. Representaciones gráficas $\ln N_i/N$ vs t , para los estudios en Agua de Mar a 20°C.

La Figura 4.25, representa lo mismo para los estudios a 20°C realizados con las muestras de diferentes volúmenes de agua de Lyman.

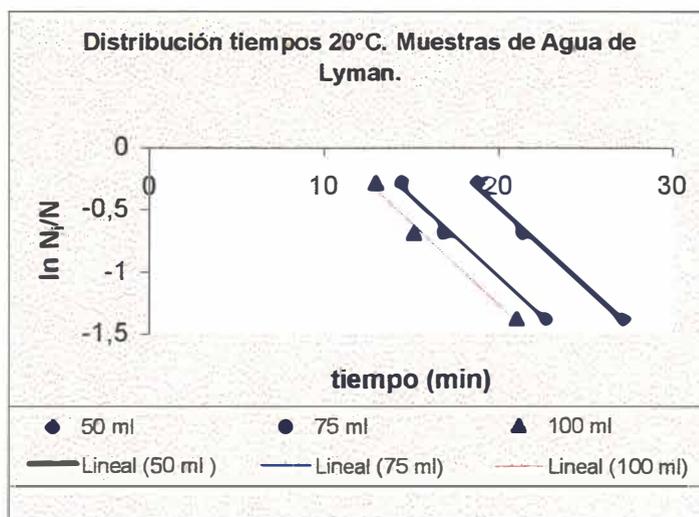


Figura 4.25. Tendencias $\ln N_i/N$ vs t , Agua de Lyman.

Lo que se ha discutido para el caso de los experimentos con agua de mar es válido aquí, con la salvedad, ya mencionada que aquí, los valores de las probabilidades, pendientes en valor absoluto, son mayores que para el caso de los estudios con agua de mar, aunque siguen siendo inferiores a las obtenidas en los estudios con disoluciones preparadas. Todas estas discusiones se concentrarán cuando se compendie y confeccione la “**Tabla de Parámetros Temporales**” con los valores medios de los tiempos de crecimiento hasta tamaño visible, los tiempos promedios de inducción y el tiempo medio de formación del núcleo inicial o clúster crítico.

Los estudios efectuados a 22.5°C, han correspondido solamente a las disoluciones preparadas, a esta temperatura no se han realizado los estudios con muestras de agua de mar o sintética. Las distribuciones estadísticas de los tiempos de inducción también responden a las mismas tendencias y comportamientos que los observados en sus homólogos a 20°C, tal y como puede apreciarse en la Figura 4.26.

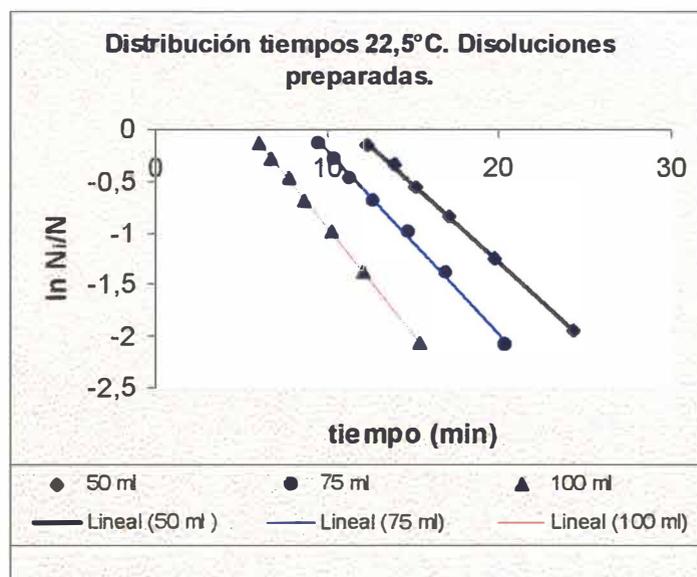


Figura 4.26. $\ln N_i/N$ vs t para los diferentes volúmenes de las disoluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 .

A esta temperatura, es apreciable al igual que en el caso de la temperatura anterior, como la pendiente aumenta en valor absoluto su valor a medida que se aumenta el volumen de adición de los reactivos. Esta dependencia será analizada con más detalle cuando se presenten los valores de los parámetros obtenidos a partir de estas dependencias lineales.

Los estudios realizados a la temperatura de 25°C han cubierto en esta Tesis Doctoral, por así decirlo, la mayor parte de los esfuerzos ya que en ellos se han probado diferentes alternativas

experimentales. En ese sentido, y a la hora de presentar todas las tendencias encontradas de una forma gráfica, se va a seguir el orden siguiente: a) Disoluciones preparadas con volúmenes idénticos, b) Disoluciones preparadas con diferentes volúmenes, c) Disoluciones preparadas con volúmenes idénticos y con presencia del mismo volumen de una disolución de cloruro de magnesio hexahidratado, d) Disoluciones preparadas con variación de la concentración, e) Muestras de Agua de Mar y f) Muestras de Agua de Lyman.

La Figura 4.27, nos presenta las tendencias lineales, entre el logaritmo natural de las fracciones de tiempo con un valor del mismo superior a uno dado frente a los tiempos de inducción experimentales, para las disoluciones preparadas con idénticos volúmenes a 25°C. Tal y como puede verse el comportamiento en todos los aspectos sigue el patrón mencionado anteriormente.

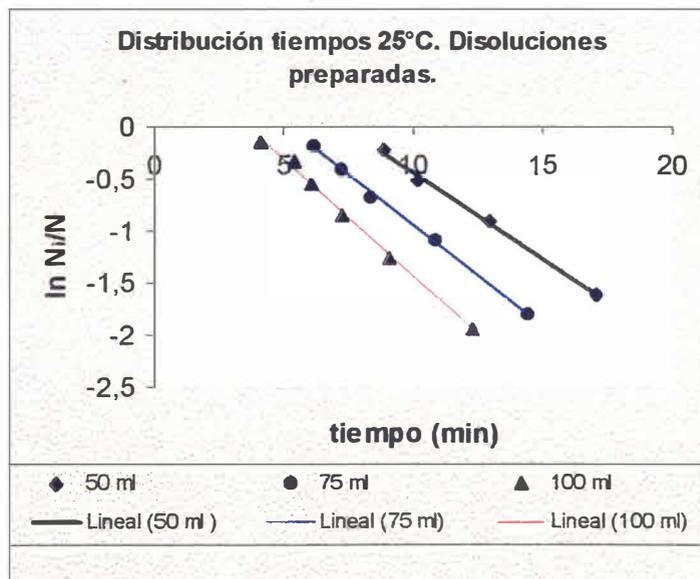


Figura 4.27. $\ln N_i/N$ vs t para los diferentes volúmenes de las disoluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 .

La Figura 4.28, nos presenta el caso b), es decir, el que corresponde con los seis experimentos que se generan al hacer todas las posibles variaciones de 3 elementos (volúmenes 50, 75 y 100 ml), tomados de dos en dos (CaCl_2 y NaHCO_3), estas seis posibilidades son las que corresponden a todos los experimentos realizados con volúmenes diferentes de reactivos. Tal y como puede apreciarse en la Figura, el comportamiento lineal se reproduce en todos los casos, y además puede observarse, que la variación en el volumen de NaHCO_3 no produce variaciones importantes en el valor obtenido de la pendiente, esto es, en el valor de la probabilidad inicial de

formación del núcleo, sino más bien es el volumen de CaCl_2 la que provoca los cambios en este parámetro.

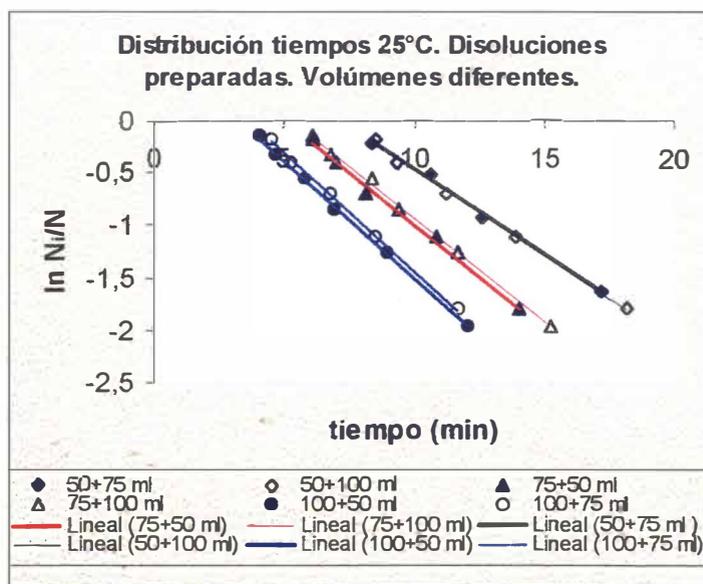


Figura 4.28. $\ln N_i/N$ vs t para los estudios realizados con diferentes volúmenes de las disoluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 .

En la Figura 4.29, se muestra los estudios realizados con mezclas de los tres volúmenes (50, 75 y 100 ml) en adiciones idénticas para las disoluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 , a las que además se les añade el mismo volumen de una disolución de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En otras palabras, los estudios con 50 ml con Mg, se refieren al siguiente sistema salino en disolución: 50 ml de $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.005M) + 50 ml de NaHCO_3 (0.005M) + 50 ml de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.005M); y, así, de forma análoga, se diseñan los experimentos denominados con “75 ml Mg” y los “100 ml Mg”. En estos, tal y como puede apreciarse en dicha Figura, lo primero que llama la atención es que los intervalos de tiempos (eje de abscisas) aumentan con relación a los ya vistos anteriormente, lo cual es lógico dado el efecto inhibitor en la formación de los cristales de carbonato cálcico que tiene el ion magnesio. En segundo lugar, el aumento del volumen de iones calcio, también lleva aparejado (por propio diseño del experimento) el aumento del magnesio, de ahí que no se pueda apreciar el efecto en términos cuantitativos, dado que la variación se produce en ambos iones al mismo tiempo, de un experimento a otro, y en la misma cuantía. De ahí que sea menester en el futuro, diseñar experimentos cinéticos de eliminación o de aislamiento para poder evaluar el efecto sobre la cinética (tiempos de inducción) de una manera cuantitativa y precisa. En la Figura

no se puede apreciar bien el comportamiento de los valores de la pendiente, pero debe ser el resultado de un compromiso entre el aumento de iones Ca^{2+} que favorecen la precipitación y el de iones Mg^{2+} que favorecen la redisolución. Puede verse en la Figura como las tres tendencias lineales, prácticamente están superpuestas en la misma región, con casi el mismo valor de pendiente e intercepción.

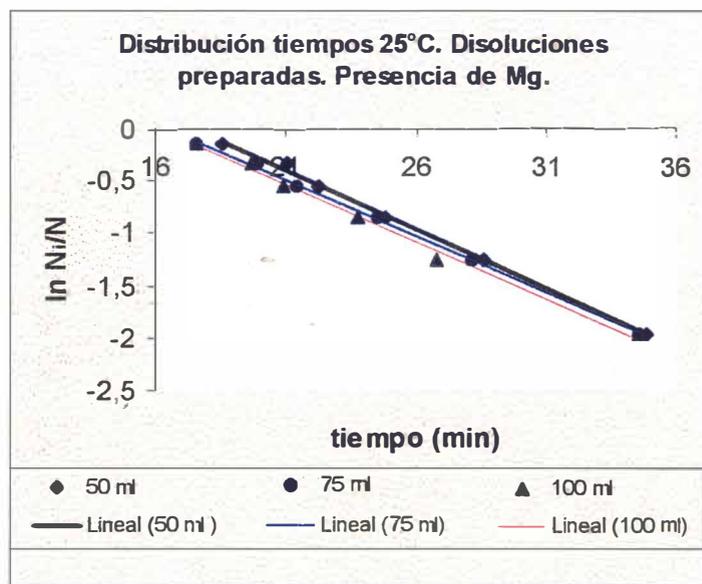


Figura 4.29. $\ln N_i/N$ vs t para los estudios realizados con idénticos volúmenes de CaCl_2 , NaHCO_3 , y MgCl_2 .

Los estudios realizados con diferente concentración, d), se muestran en la Figura 4.30. En

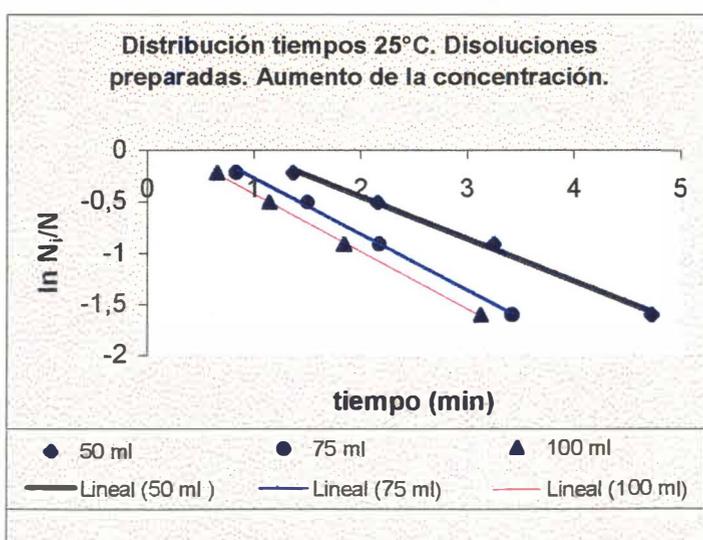


Figura 4.30. $\ln N_i/N$ vs t para los estudios realizados con idénticos volúmenes, variando la concentración.

ella puede apreciarse, dos hechos: el primero, que los intervalos de tiempos se acortan, es decir, las turbideces se aprecian antes y, segundo, que vuelve de nuevo a cumplirse el patrón de que a mayor volumen también se hace mayor el valor de la pendiente en valor absoluto.

La Figura 4.31, nos presenta las tendencias o distribuciones estadísticas de los tiempos experimentales de inducción para los estudios realizados sobre muestras de agua de mar a 25°C. Puede apreciarse, como el intervalo de los tiempos de inducción puede llegar en determinados experimentos a ser tan largo como 1 hora, y el aumento de volumen de la disolución que contiene calcio, apenas produce ninguna alteración sobre los valores de la pendiente, lo único que produce, en todo caso, es una disminución en el tiempo medio de crecimiento del cristal hasta tamaño visible, véase como las rectas pueden considerarse paralelas, pero la intercepción con el eje de abcisas se produce a tiempos más bajos, a medida que aumentamos el volumen de muestra.

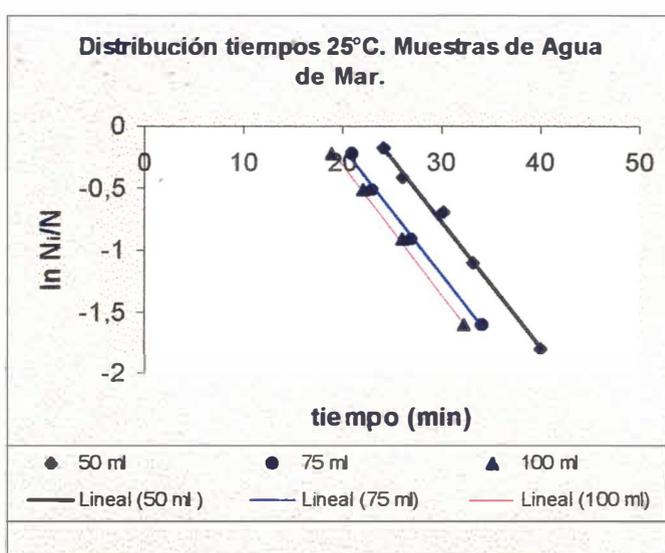


Figura 4.31. $\ln N_i/N$ vs t , para los experimentos realizados con muestras de agua de mar.

Esta disminución de los tiempos de crecimiento, sin mostrar un aumento ostensible en la probabilidad de nucleación inicial, puede ser debido al aumento de las especies iónicas, en estos medios marinos, y/o al aumento del material orgánico (húmicos y fúlvicos) al incrementar el volumen de muestra. Todas estas aportaciones pueden mostrarse eficaces centros de nucleación, esto es, no necesariamente se debe producir el crecimiento del cristal, hasta tamaño visible, partiendo de la formación de pares iónicos iniciadores de las especies iónicas implicadas, sino que estos pueden aglomerarse a pares iónicos diferentes o al material orgánico o de otro tipo que existe en el medio marino. De cualquier manera, si se analizan los valores de las pendientes con precisión en la milésima puede apreciarse que con el aumento del volumen se produce un

aumento en la probabilidad, pero creemos que la cuantía de este aumento no es suficiente como para justificar la disminución de 4 ó 5 minutos en los tiempos medios de crecimiento para esta temperatura, al aumentar el volumen.

La Figura 4.32, nos presenta los resultados de las tendencias para los experimentos realizados con volúmenes de muestras de agua sintética o de Lyman. Vemos en esta Figura un comportamiento bastante similar al caso de las muestras de agua de mar, lo que condicionaría la discusión establecida anteriormente, ya que en estos casos no existe la materia orgánica que existía en los casos anteriores. No obstante, se debe destacar que la probabilidad aquí es, por un lado, más alta que en el caso del agua de mar, ¿posible efecto de inhibición de la materia orgánica en el agua de mar?, y por otro, la probabilidad aumenta de la misma forma, más o menos, con el aumento que el caso anterior, pero quizás, al igual que en el caso anterior, no lo hace de forma suficiente como para justificar una disminución en los tiempos de crecimiento de 4 minutos en los estudios a temperatura baja. La razón para este comportamiento se debe encontrar, tal y como señala Pytkowicz (Equilibria, Nonequilibria and Natural Waters, Vol. II, 1983) más en toda la suma de posibles efectos salinos que den como resultado puntos y centros de nucleación iónica-heterogénea.

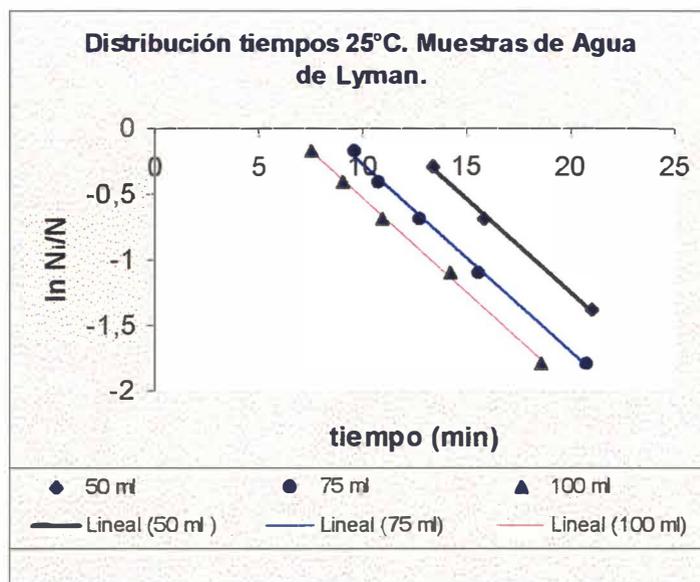


Figura 4.32. $\ln N_i/N$ vs t , para los experimentos realizados con diferentes volúmenes de Agua de Lyman.

De cualquier forma, todo este comportamiento, no hace más que plantear preguntas que obliga en el futuro a diseñar nuevos experimentos. Debe quedar claro, que en el medio marino se pueden dar ambos efectos, llamemos crecimiento sobre material orgánico o crecimiento sobre pares iónicos, pero da la impresión que, hablando en términos de cristales iónicos, y a falta de comprobaciones posteriores, es la presencia de multitud de iones la que hace que al aumentar el volumen de la muestra, se produzca una disminución en los tiempos de crecimiento, sin que apreciablemente aumente la probabilidad de formar el núcleo inicial de carbonato cálcico. Es decir, se produzca el crecimiento del carbonato cálcico sobre núcleos iniciadores que tienen otra naturaleza iónica.

La Figura 4.33, nos muestra las representaciones gráficas de las distribuciones estadísticas de los tiempos de inducción, para el caso de los experimentos realizados con disoluciones preparadas y volúmenes idénticos a la temperatura de 27.5°C.

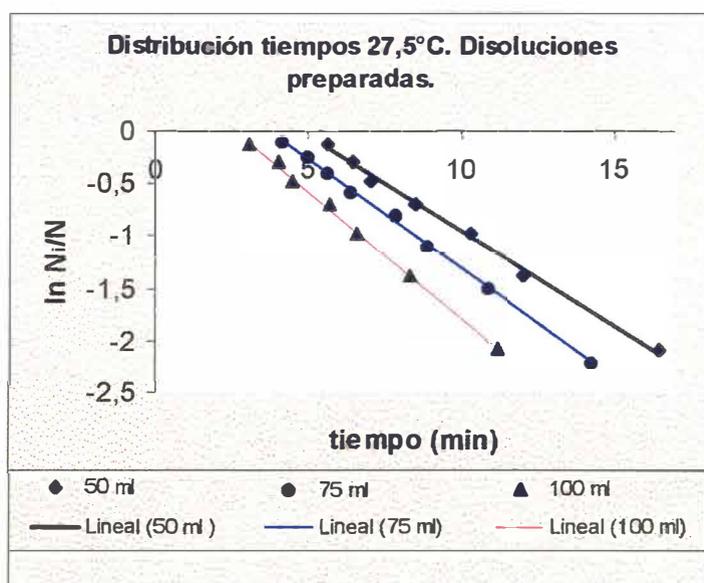


Figura 4.33. $\ln N_i/N$ vs t para volúmenes idénticos de las disoluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 .

Se aprecia de nuevo el comportamiento visto hasta ahora en todos los casos anteriores de disoluciones preparadas, el valor absoluto de la pendiente aumenta con el aumento del volumen de disolución. Se puede ver, también, que a medida que aumenta la temperatura del experimento, las pendientes aumentan en valor absoluto y además los valores medios de los tiempos de crecimiento se acortan. Esto está de acuerdo con la naturaleza “termodinámica” de esta sal cuya disolución es exotérmica, por lo que un “calentamiento” del medio provoca que las

sobresaturaciones máximas se alcancen más deprisa y, en consecuencia, se produzcan también más rápidamente las etapas de la precipitación.

La Figura 4.34, nos presenta el único estudio realizado sobre agua de mar a esta temperatura, el de 50 ml.

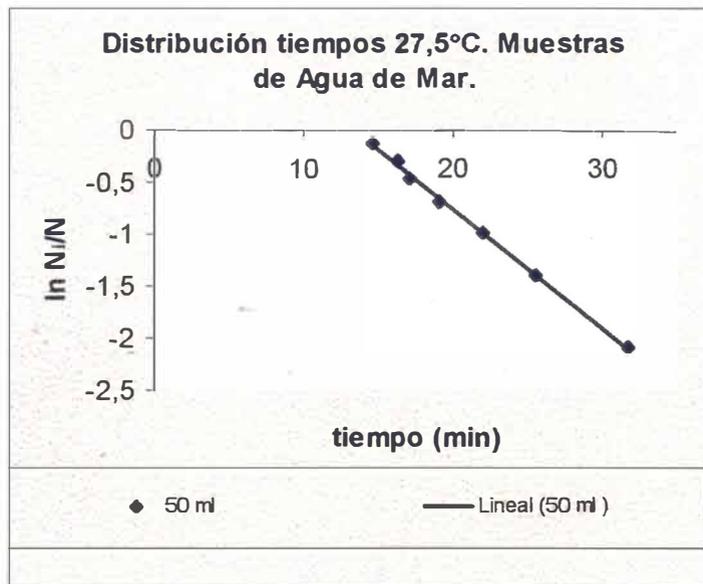


Figura 4.34. Experimento realizado sobre 50 ml de una muestra de Agua de Mar a 27,5°C.

Finalmente, presentamos los resultados obtenidos, en este apartado, para los experimentos realizados a una temperatura de 30°C. La Figura 4.35, recoge las tendencias de las distribuciones estadísticas de los tiempos experimentales de inducción para el caso de las disoluciones preparadas. Puede apreciarse en ellas, la ausencia de los experimentos realizados con 50 ml de disolución dado que fue imposible, por las razones anteriormente mencionadas y achacables a errores experimentales, medir un valor de tiempo de inducción, dado que el precipitado “aparecía inmediatamente”.

Para los dos volúmenes ensayados, el comportamiento se asemeja al de las disoluciones preparadas a otras temperaturas, con la lógica observación de la reducción del intervalo de tiempo de inducción por aumento de la temperatura.

La Figura 4.36 y 4.37, nos muestran, respectivamente, estas tendencias lineales en la distribución de los tiempos para los experimentos realizados a 30°C en muestras de agua de mar y sintética. El comportamiento observado en ellas es similar al de sus homólogos a otras

temperaturas más bajas. Con la salvedad, también lógica de la aparición de cristales a tiempos más bajos.

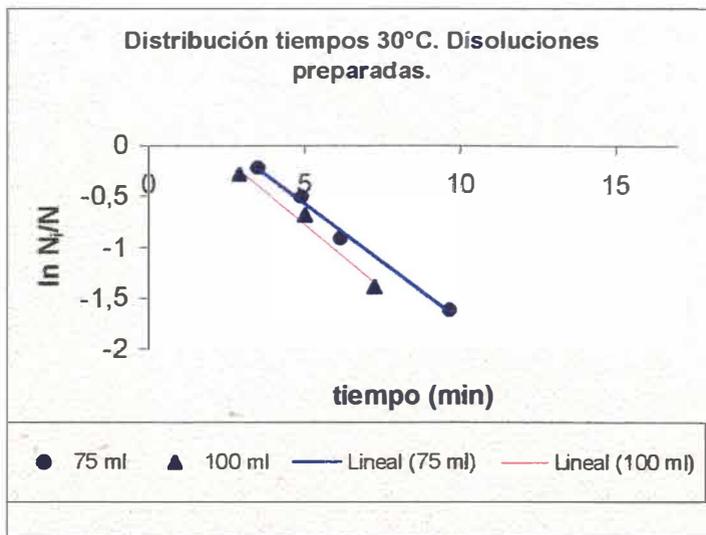


Figura 4.35. $\ln N_i/N$ vs t para volúmenes idénticos de las disoluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 .

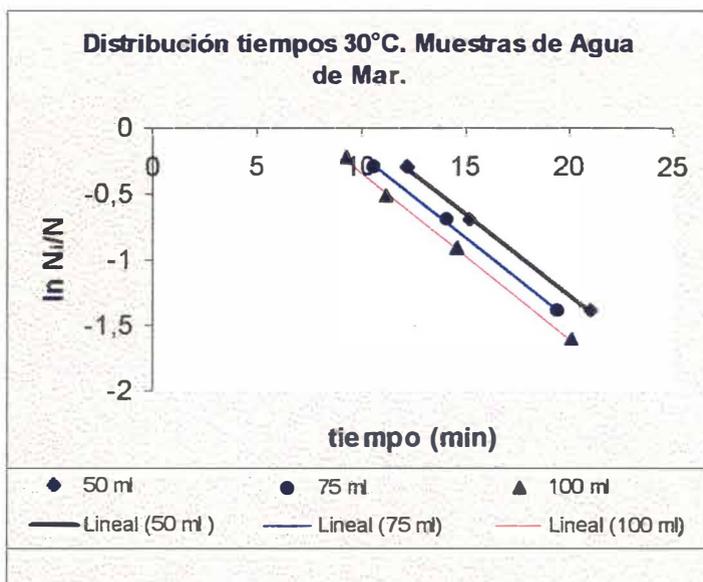


Figura 4.36. Experimentos realizados con muestras de Agua de Mar a 30°C.

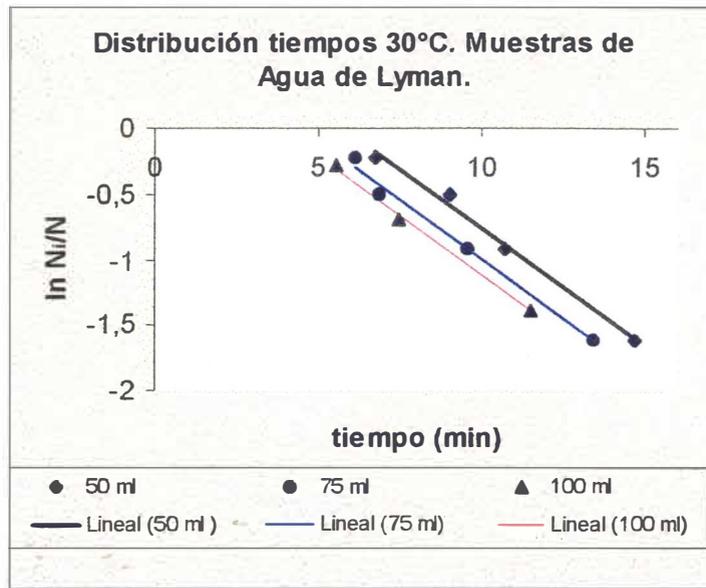


Figura 4.37. Experimentos realizados con muestras de Agua de Lyman a 30°C.

A la vista de todos estos resultados, podemos decir que la distribución estadística de los tiempos experimentales de inducción sigue una ecuación del tipo:

$$\frac{N_i}{N} = A \cdot e^{-p \cdot T_i} \quad (4-29)$$

donde T_i es el tiempo de inducción experimental del ensayo i -ésimo, p es la probabilidad de formación inicial del núcleo, A es un factor pre-exponencial que va a estar relacionado con el valor del tiempo de crecimiento hasta tamaño detectable y N_i/N es la fracción de experimentos con un tiempo mayor a uno dado, ordenada la serie de experimentos de forma creciente a los tiempos obtenidos.

Aplicando las ecuaciones (4-24) a (4-28), a partir de los resultados de todas las regresiones lineales obtenidas para las Figuras mostradas (4.23 a 4.37), es posible construir la Tabla 4.10, que resume todos los parámetros temporales obtenidos a partir de la separación de los tiempos de inducción como suma de dos términos: uno constante, el tiempo medio de crecimiento cristalino hasta tamaño visible, τ_{crec} , y uno dependiente del tiempo que es el relacionado con la formación del núcleo inicial o clúster crítico. Esta separación, como ya vimos, nos permite obtener, si la relación lineal de la distribución estadística log-Normal se cumple,

otros parámetros de interés como el tiempo medio de inducción, τ_i , o el tiempo medio de formación del núcleo inicial, τ_{nuc} .

Tabla 4.10. Parámetros temporales, en minutos, obtenidos a partir del método de separación de contribuciones de Weyl-Mesa. Disoluciones preparadas con o sin Mg y a diferentes temperaturas y concentraciones.

T °C	<i>p</i>	τ_i	τ_{rec}	τ_{nuc}	<i>r corr.</i>	V CaCl ₂ (ml)	V NaHCO ₃ (ml)	V MgCl ₂ (ml)
20	0.147±0.005	9.56	8.15	1.41	0.999	50 (0.005 M)	50 (0.005 M)	----
22.5	0.152±0.002	13.6	11.51	2.06	0.999			
25	0.165±0.006	8.77	7.32	1.45	0.998			
27.5	0.180±0.005	5.75	4.71	1.03	0.998			
30	----	----	----	----	----			
20	0.169±0.022	9.63	8.00	1.63	0.990	75 (0.005 M)	75 (0.005 M)	----
22.5	0.177±0.005	10.7	8.80	1.89	0.998			
25	0.192±0.006	6.21	5.02	1.19	0.999			
27.5	0.207±0.003	4.67	3.70	0.97	0.998			
30	0.228±0.011	3.25	2.51	0.74	0.996			
20	0.189±0.007	8.06	6.53	1.53	0.998	100 (0.005 M)	100 (0.005 M)	----
22.5	0.209±0.001	6.88	5.44	1.44	0.999			
25	0.225±0.006	4.63	3.59	1.04	0.998			
27.5	0.243±0.005	3.53	2.67	0.86	0.999			
30	0.252±0.035	2.62	1.96	0.66	0.990			
25	0.112±0.003	19.7	17.5	2.21	0.999	50 (0.005 M)	50 (0.005 M)	50 (0.005 M)
	0.107±0.002	18.4	16.4	1.96	0.999	75 (0.005 M)	75 (0.005 M)	75 (0.005 M)
	0.107±0.004	17.9	16.0	1.92	0.999	100 (0.005 M)	100 (0.005 M)	100 (0.005 M)
25	0.161±0.008	8.49	7.13	1.37	0.998	50 (0.005 M)	75 (0.005 M)	----
	0.162±0.005	8.45	7.08	1.37	0.999	50 (0.005 M)	100 (0.005 M)	----
25	0.196±0.009	6.17	4.96	1.21	0.997	75 (0.005 M)	50 (0.005 M)	----
	0.195±0.009	6.50	5.24	1.27	0.997	75 (0.005 M)	100 (0.005 M)	----
25	0.224±0.007	4.23	3.28	0.95	0.998	100 (0.005 M)	50 (0.005 M)	----
	0.222±0.004	4.64	3.61	1.03	0.999	100 (0.005 M)	75 (0.005 M)	----
25	0.412±0.019	1.53	0.87	0.63	0.998	50 (0.01531 M)	50 (0.01002 M)	----
	0.545±0.021	1.09	0.49	0.59	0.998	75 (0.01531 M)	75 (0.01002 M)	----
	0.560±0.008	0.55	0.24	0.31	0.999	100 (0.01531 M)	100 (0.01002 M)	----

A la vista de estos resultados, se puede deducir que los valores absolutos de las pendientes de las rectas, lo que hemos venido definiendo como la probabilidad inicial de formación de un núcleo crítico en la unidad de tiempo, aumenta a medida que aumentamos la temperatura. En otras palabras, la formación de los núcleos críticos se ve más favorecida a temperaturas más altas, este aumento es aproximadamente de 0.007 unidades/°C, en los estudios con 75 y 100 ml. También en términos generales, se aprecia un aumento de la probabilidad con el aumento del volumen, siendo éste bastante constante a las diferentes temperaturas ensayadas,

con un valor promedio de 0.0011 ± 0.0002 unidades/ml. Este hecho prueba que la precipitación depende de la presencia de centros activos iónicos que actúan como iniciadores de la nucleación a gran escala y que la unión de todos estos centros es lo que origina la formación de un “agregado” de partículas que alcanza un tamaño macroscópicamente observable.

Con la excepción hecha para los experimentos realizados a 20°C y a los volúmenes más bajos (50 y 75 ml), los tiempos medios de inducción, crecimiento y formación del núcleo inicial, van siendo menores a medida que aumenta la temperatura, y a medida que aumenta el volumen. Este hecho vuelve a ratificar el comportamiento del proceso de precipitación, basado en simples eventos “independientes” de formación de núcleos que empiezan a crecer y agregarse. A mayor cantidad de iones en la disolución mayor probabilidad para formar estos agregados y, en consecuencia, en menor tiempo transcurre la precipitación y sus etapas previas.

En los estudios con presencia de ion coprecipitante, los tiempos medios de inducción, crecimiento y formación de núcleos aumentan enormemente lo que prueba el hecho de que el ion Mg actúa como inhibidor de la precipitación, tal y como discutimos anteriormente en este capítulo. Por otra parte, un aumento en la cantidad de Mg, lleva aparejado en estos experimentos un aumento también de los iones calcio, por lo que al aumentar la concentración de los dos a la vez, no se produce un aumento o disminución plausible o apreciable de los valores de la probabilidad, quedando esta investigación pendiente de nuevos diseños experimentales.

Para los estudios a diferentes volúmenes realizados a 25°C , se ve claramente como la cantidad de iones bicarbonato o sodio no afectan en modo alguno los valores de las probabilidades obtenidos para volumen de CaCl_2 constante. Sin embargo, cuando se modifica este volumen, se produce la correspondiente modificación en el valor de la probabilidad siguiendo el mismo esquema que para las disoluciones preparadas con idénticos volúmenes.

El aumento, en tres veces, de la concentración de la disolución de calcio provoca un aumento ostensible en la probabilidad inicial de formación de núcleos, siendo éste de 2.5 para el caso del volumen de 50 ml, 2.8 para 75 ml y 2.5 para 100 ml. En otras palabras, da la impresión de que la probabilidad aumenta en el mismo factor que lo hace la concentración de iones calcio. En cualquier caso, este hecho debe ser reflejado con otros valores de concentración para estas disoluciones. Aunque, casi podríamos asegurar que esto va a ser así. En este sentido, podría equipararse esta probabilidad a una velocidad de formación del núcleo inicial, siendo éste

parámetro un posible indicador para monitorizar etapas de nucleación que hasta ahora tendían a confundirse con etapas de crecimiento cristalino.

4.4 Evolución de los tiempos de inducción para los estudios con agua de mar y sintética.

La Tabla 4.11, recoge los parámetros temporales obtenidos para los experimentos realizados a diferentes temperaturas sobre muestras de agua de mar y de agua de mar preparada o sintética de acuerdo con la fórmula de Lyman.

Tabla 4.11. Parámetros temporales, en minutos, obtenidos a partir del método de separación de contribuciones de Weyl-Mesa. Muestras de agua de mar y sintética a diferentes temperaturas.

T °C	p	τ_i	τ_{crec}	τ_{nuc}	$r_{corr.}$	V agua de mar (ml)	V Agua de Lyman (ml)	
20	0.0783±0.0006	42.8	39.5	3.35	0.9999	50		
25	0.101±0.005	25.0	22.5	2.53	0.997			
27.5	0.114±0.002	15.1	13.4	1.72	0.999			
30	0.124±0.006	11.2	9.79	1.38	0.999			
20	0.0888±0.006	37.4	34.1	3.32	0.995	75		
25	0.102±0.004	20.4	18.3	2.09	0.998			
30	0.126±0.005	9.69	8.47	1.22	0.997			
20	0.0894±0.005	34.1	31.06	3.05	0.998	100		
25	0.104±0.004	19.1	17.1	2.00	0.998			
30	0.127±0.003	8.52	7.44	1.09	0.999			
20	0.129±0.009	18.8	16.3	2.42	0.998			50
25	0.141±0.008	13.0	11.2	1.83	0.994			
30	0.178±0.011	6.92	5.92	1.23	0.996			
20	0.131±0.011	13.9	12.0	1.81	0.997		75	
25	0.143±0.004	9.37	8.03	1.33	0.994			
30	0.181±0.013	5.49	4.50	0.99	0.995			
20	0.132±0.014	12.0	10.4	1.58	0.994		100	
25	0.144±0.003	7.33	6.28	1.06	0.999			
30	0.184±0.009	4.75	3.88	0.88	0.999			

A la vista de los resultados de la Tabla 4.11, para el agua de mar, se puede apreciar que la probabilidad aumenta ligeramente con el aumento de volumen de muestra, a razón de 0.0001 ± 0.00009 unidad/ml. Por su parte, los tiempos de crecimiento decrecen con el aumento de

volumen a razón de 0.11 ± 0.06 min/ml, y los tiempos de nucleación tan sólo lo hacen a razón de 0.008 ± 0.003 min/ml. En otras palabras, la disminución de los tiempos de crecimiento es más acusada que la de los tiempos de nucleación, para el aumento tan exiguo que se verifica en el valor de la probabilidad.

Para el caso de la serie de experimentos realizados con agua sintética, se llega a conclusiones similares, pero con valores de la probabilidad genéricamente más altos. Este incremento se puede decir que permanece constante con la temperatura y el volumen y su valor medio es 0.047 ± 0.007 unidades. Se aprecia también un aumento ligero en la probabilidad del orden de 0.00008 ± 0.00003 unidades/ml, el tiempo medio de crecimiento disminuye a razón de 0.09 ± 0.04 min/ml y el tiempo de nucleación lo hace a razón de 0.013 ± 0.005 min/ml.

Estos hechos ya fueron discutidos anteriormente a la luz de la presencia de un sistema salino que puede condicionar la formación y crecimiento de los cristales de carbonato cálcico.

4.5. Metodología para la obtención de parámetros cinéticos y su significado a partir de las curvas experimentales a_{H^+} vs t .

Para intentar extraer información cinética del proceso, utilizaremos los perfiles de concentración experimentales, esto es, las curvas $a_{H^+} - t$. A partir de dichas curvas, mediante derivación numérica, es posible obtener para todos los experimentos las curvas de velocidad-tiempo. Con estas curvas y las sobresaturaciones relativas se puede deducir o al menos intuir cuántos mecanismos hay implicados en el proceso de precipitación. Utilizaremos para ello un método similar al utilizado por Kralj et al, cuya referencia ha sido citada varias veces a lo largo de este trabajo de Tesis Doctoral, véase referencia en pie de página número 1 ó 4 del capítulo de **Resultados y Discusión**. Por otra parte, debe destacarse que los experimentos a los que se les va aplicar esta metodología son los relativos a las disoluciones preparadas, esto es, aquellas disoluciones sobre las que pueden determinarse la sobresaturación, quedan por tanto aquí descartados los estudios realizados en presencia de Mg, los de agua de mar y los de agua de Lyman. En cualquier caso, debemos ser conscientes que, en este trabajo, se ha realizado cada experimento, que responde a las condiciones anteriores, al menos en cuatro ocasiones. Por lo que se utilizará el perfil promedio de actividad como representante del grupo, a la hora de evaluar con él, la curva de velocidad vs a la de la sobresaturación relativa.

Dichas curvas de velocidad se obtienen por derivación numérica a partir de los perfiles promedios de la actividad. La forma que tienen las curvas de los valores de velocidad frente a las sobresaturaciones relativas, en la mayoría de los casos, es similar, pudiéndose distinguir al menos tres fases bien diferenciadas que pudieran estar asociadas a diferentes etapas en el mecanismo de la precipitación del carbonato cálcico. Una primera etapa que coincide con los valores de sobresaturación más bajos, que viene a ser la última etapa en el tiempo, y que muchos autores asocian a la etapa de crecimiento cristalino, tal y como citan Kralj²² et al: “*Después del período de inducción los cambios en el sistema son debidos al crecimiento del cristal en la fase sólida*”. Estos autores asocian este proceso al intervalo de sobresaturación absoluta comprendido entre 3 y 1, o lo que es lo mismo, intervalo de sobresaturaciones relativas entre 2 y 0. Como ya veremos esta va a ser la única etapa cuya constante específica de velocidad se puede determinar con ciertas garantías.

Para valores intermedios de la sobresaturación relativa nos encontramos con la segunda fase de la curva: una meseta de valores de velocidad, es decir, aquí se consiguen los valores más altos de la velocidad, y en un gran número de situaciones estos máximos vienen a corresponder, en una franja temporal, con los valores obtenidos experimentalmente para los tiempos de inducción. En estas circunstancias estaríamos ante la etapa de crecimiento hasta tamaño de partícula detectable.

En la zona de valores mayores de la sobresaturación relativa, nos encontramos con una fase diferente, la velocidad tiende a comportarse de un modo lineal negativo con el aumento de la sobresaturación relativa, esto es, las velocidades experimentales tienden a disminuir a medida que crece la sobresaturación relativa. Téngase en cuenta que el proceso natural es a la inversa, esto es, las sobresaturaciones relativas disminuyen a medida que la velocidad crece. Esta vendría a ser la etapa de nucleación hasta tamaño de núcleo crítico, o clúster crítico, esta etapa no puede evaluarse, en muchas ocasiones, por la escasez de puntos que hay en esa zona.

A continuación, se presentarán las curvas de velocidad vs a las sobresaturaciones relativas, donde se pueden apreciar las tres zonas bien diferenciadas que han sido discutidas anteriormente, debe reseñarse que cada curva está sacada a partir del promedio “válido” de todos los experimentos realizados en las mismas condiciones. Se entiende por promedio válido el que ha sido obtenido a partir de los experimentos que cumplen la condición de que la sobresaturación

²² D. Kralj; L. Brečević y E. Nielsen, *J. Crystal Growth*, **104**, 793 (1990).

relativa hacia el final del experimento tiende a cero. La Figura 4.38.a nos muestra el comportamiento de la velocidad promedio experimental con la sobresaturación relativa para los estudios a 20°C con 50 ml de CaCl_2 y 50 ml de NaHCO_3 . En esta ocasión el promedio ha sido realizado con todos los experimentos ensayados, un total de 5. Las Figuras 4.38.b y 4.38.c, nos muestran las mismas curvas para los experimentos realizados con 75 y con 100 ml, respectivamente.

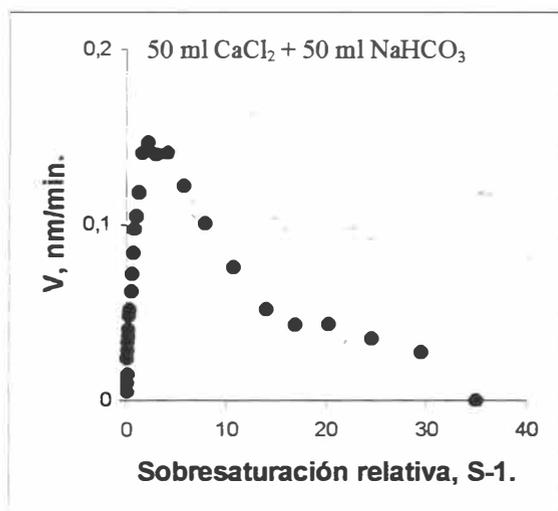


Figura 4.38.a. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 50 ml, 20°C.

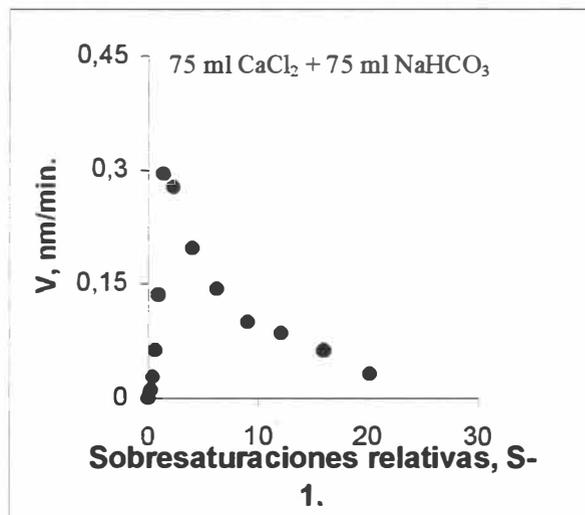


Figura 4.38.b. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 75 ml, 20°C.

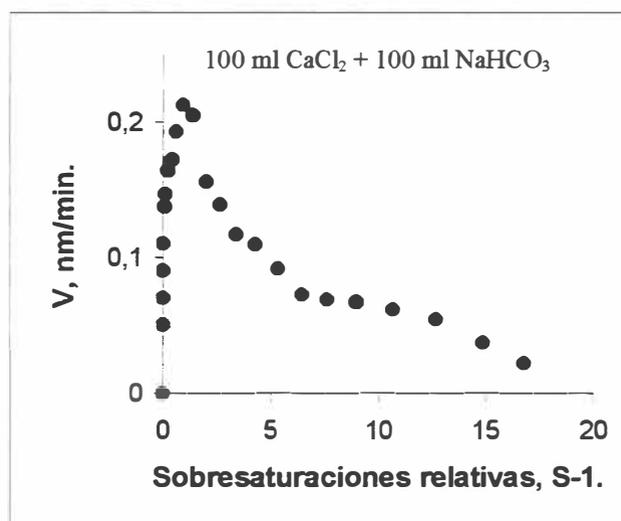


Figura 4.38.c. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 100 ml, 20°C.

Como puede verse, las tres Figuras nos muestran idéntico comportamiento, el cual responde a lo que se había discutido con anterioridad, es decir, una variación de la velocidad que nos muestra claramente tres fases bien diferenciadas en función de los valores de las sobresaturaciones que se van alcanzando a lo largo de los experimentos de precipitación. Finalmente, debe destacarse que para los experimentos con 75 y 100 ml, también, se han empleado a la hora de escoger la media de las velocidades, todos los experimentos, un total de 5, en ambos casos.

Las Figuras 4.39.a, 4.39.b y 4.39.c, nos muestran los casos correspondientes a la temperatura de 22.5°C. En ellas, al igual que en todos los casos que iremos viendo, las curvas presentan en el mismo comportamiento.

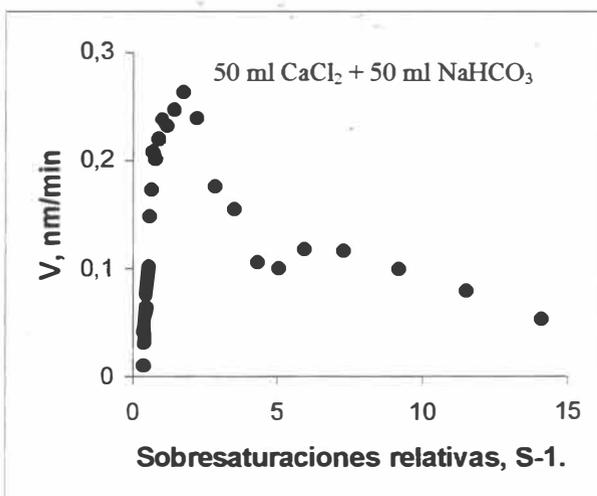


Figura 4.39.a. . Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 50 ml, 22.5°C.

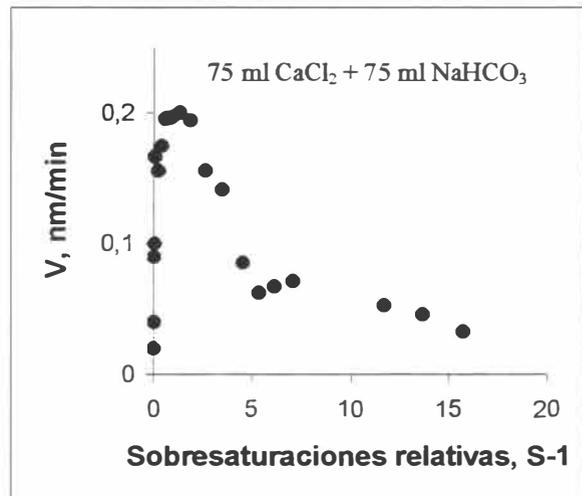
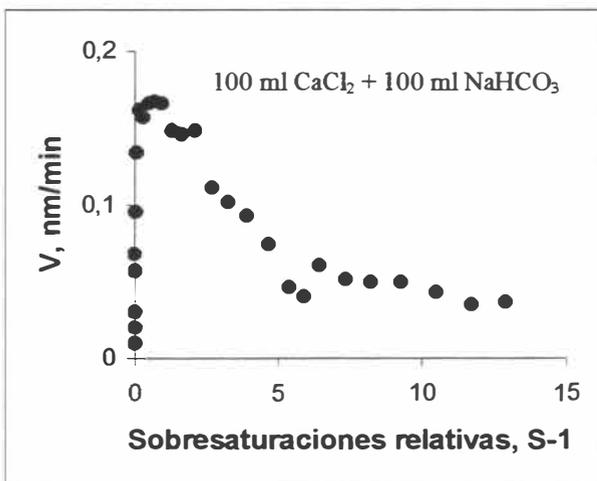


Figura 4.39.b. . Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 75 ml, 22.5°C.



No se incluyeron en la media, 2 de los 8 experimentos realizados con 50 ml, 1 de los 8 realizados con 75 ml y 1 de los 8 realizados con 100 ml. Recuérdese que no se incluyen en la media, tal y como mencionamos anteriormente, aquellos experimentos que por causas achacables a errores en las medidas de pH, presentaron valores de sobresaturación relativa superiores a la unidad hacia el final del experimento.

Figura 4.39.c. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 100 ml, 22.5°C.

Las Figuras 4.40, van a representar los casos correspondientes a la temperatura de 25°C, para diferenciar los experimentos entre sí, estableceremos la siguiente nomenclatura:

1. La letra “a” corresponde con los estudios con 50 ml, volúmenes idénticos.
2. La letra “b” corresponde con los estudios con 75 ml, volúmenes idénticos.
3. La letra “c” corresponde con los estudios con 100 ml, volúmenes idénticos.
4. La variación “ab” corresponde con los estudios con volúmenes diferentes 50 ml (CaCl₂) y 75 ml (NaHCO₃).
5. La variación “ac” corresponde con los estudios con volúmenes diferentes 50 ml (CaCl₂) y 100 ml (NaHCO₃).
6. La variación “ba” corresponde con los estudios con volúmenes diferentes 75 ml (CaCl₂) y 50 ml (NaHCO₃).
7. La variación “bc” corresponde con los estudios con volúmenes diferentes 75 ml (CaCl₂) y 100 ml (NaHCO₃).
8. La variación “ca” corresponde con los estudios con volúmenes diferentes 100 ml (CaCl₂) y 50 ml (NaHCO₃).
9. La variación “cb” corresponde con los estudios con volúmenes diferentes 100 ml (CaCl₂) y 75 ml (NaHCO₃).
10. Para los estudios con variación de la concentración emplearemos además la letra “s”, que viene a representar condiciones más saturadas. De esta manera, la combinación “as” sería la que correspondería al estudio con variación de la concentración, con volúmenes idénticos de reactivos cuyo valor es 50 ml. La combinación “bs” sería la de 75 ml y, por

último, la combinación “cs” sería la de estos estudios empleando 100 ml de disolución de reactivos.

En algunas ocasiones, pueden verse oscilaciones en los valores de la velocidad, debido justamente a oscilaciones en las medidas del pH entre idénticos experimentos.

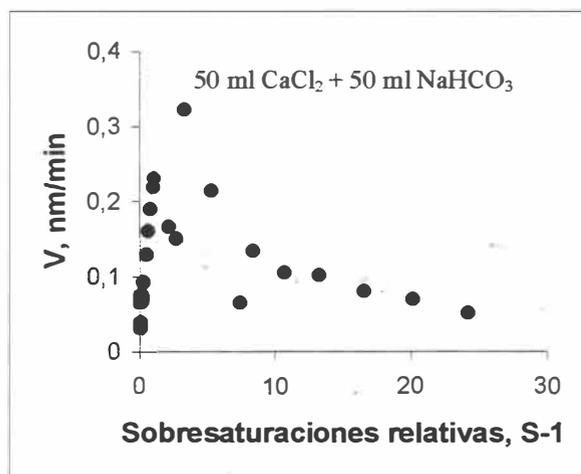


Figura 4.40.a. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 50 ml, 25°C.

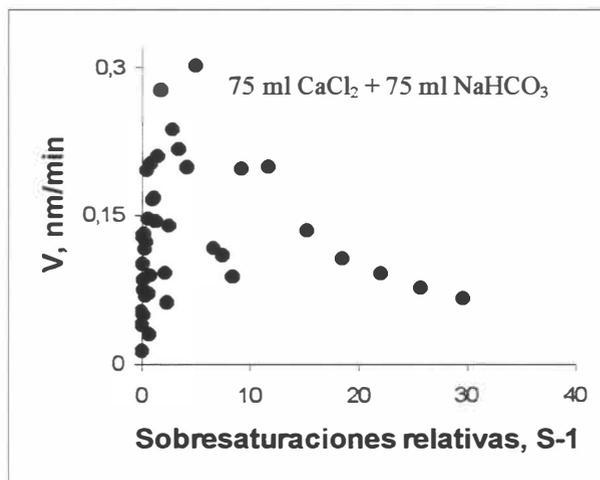


Figura 4.40.b. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 75 ml, 25°C.

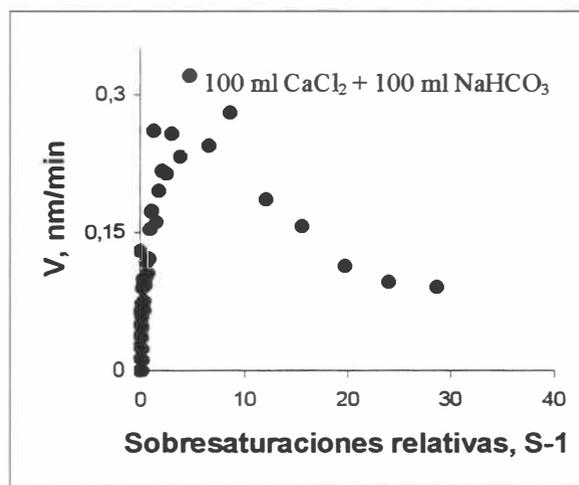


Figura 4.40.c. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 100 ml, 25°C.

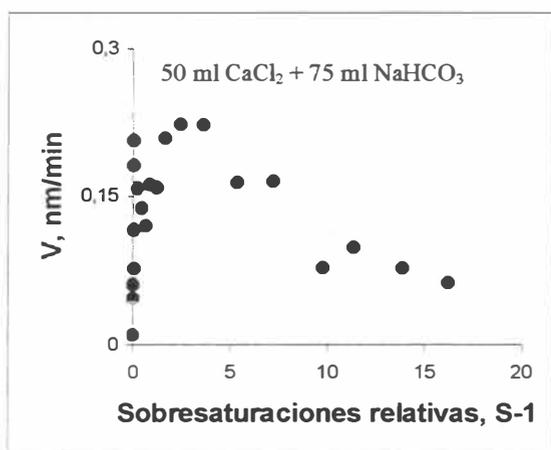


Figura 4.40.ab. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 50 ml +75 ml, 25°C.

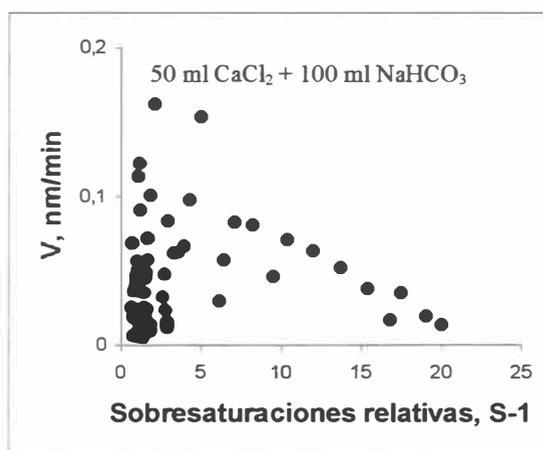


Figura 4.40.ac. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 50 ml + 100 ml, 25°C.

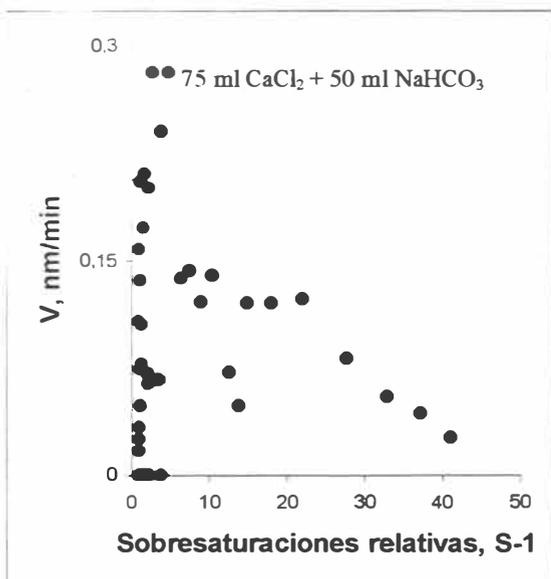


Figura 4.40.ba. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 75 ml +50 ml, 25°C.

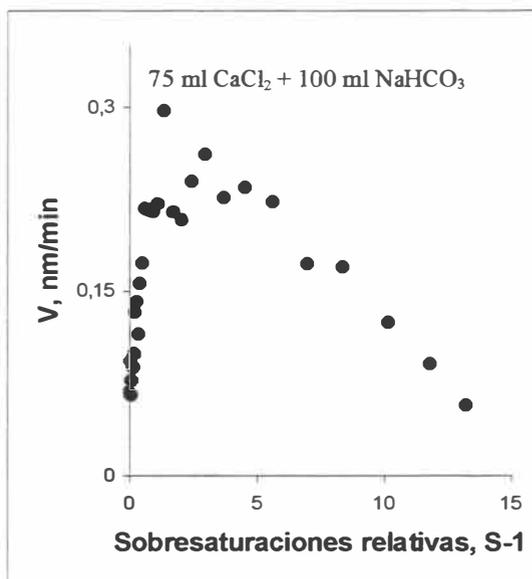


Figura 4.40.bc. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 75 ml +100 ml, 25°C.

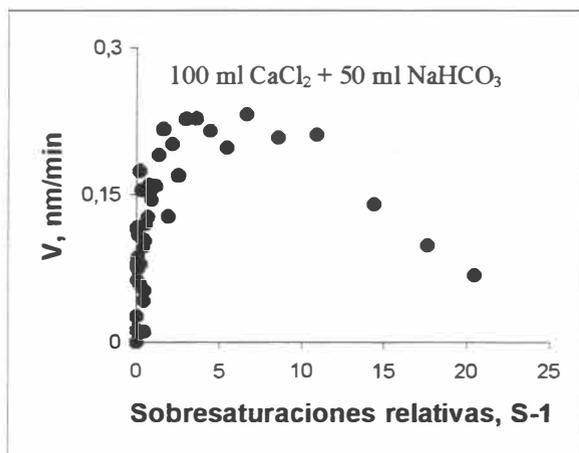


Figura 4.40.ca. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 100 ml +50 ml, 25°C.

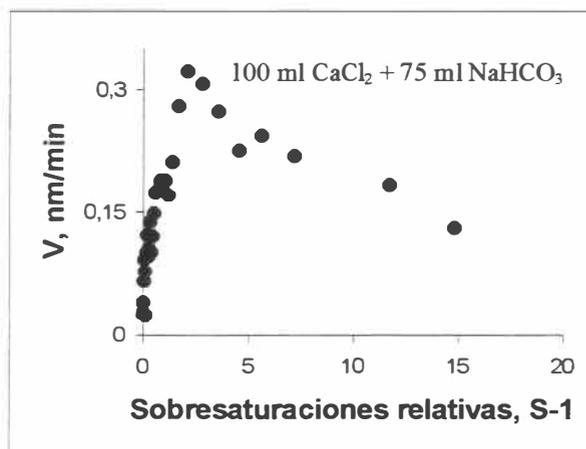


Figura 4.40.cb. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 100 ml +75 ml, 25°C.

En estos estudios a 25°C, tan sólo se eliminaron 5 experimentos que no se incluyeron en la media, 2 para los experimentos realizados con volúmenes idénticos de 50 ml (4 válidos), 2 con volúmenes idénticos de 75 ml (4 válidos) y 1 con volúmenes idénticos de 100 ml (5 válidos). En los experimentos efectuados con volúmenes diferentes se pudieron incluir todos los realizados, es decir, 6 por experiencia, un total de 36.

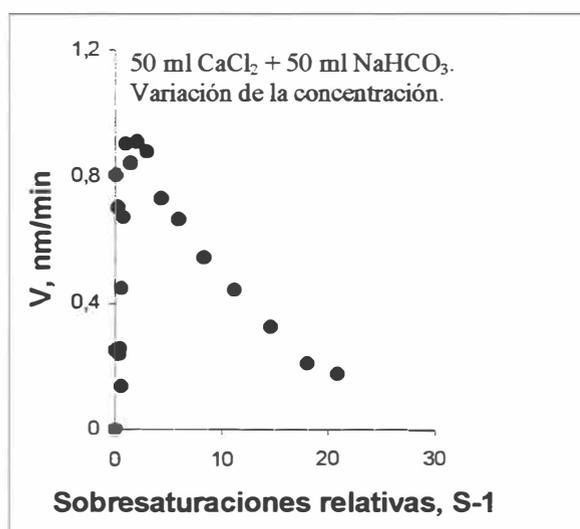


Figura 4.40.as. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 50 ml, variación de la concentración, 25°C.

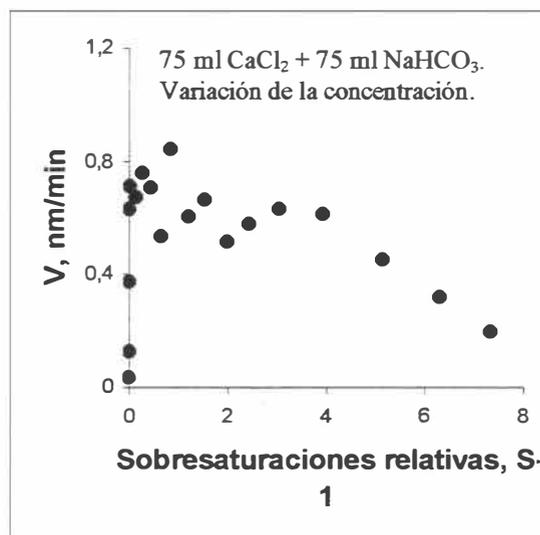


Figura 4.40.bs. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 75 ml, variación de la concentración, 25°C.

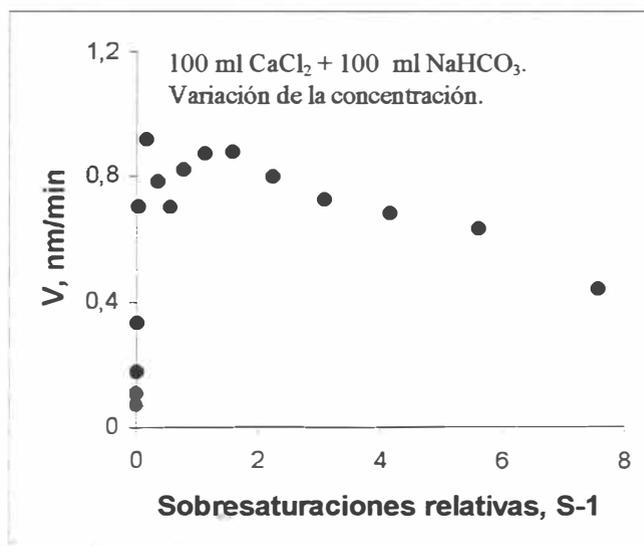


Figura 4.40.cs. Comportamiento de la velocidad frente a la sobresaturación relativa. Caso 100 ml, variación de la concentración, 25°C.

Las medias en los estudios realizados con variación de la concentración han incluido todos los experimentos realizados, esto es, un total de 5 experimentos para cada volumen ensayado.

Las Figuras 4.41.a, 4.41.b y 4.41.c, representan las curvas anteriores para el caso de los estudiados efectuados a 27.5°C. En estos estudios se han dejado fuera de la media un total de 8 experimentos, repartidos de la siguiente forma: 2 en el caso de 50 ml (6 válidos), 3 en el caso de 75 ml (6 válidos) y 3 en el caso de 100 ml (5 válidos).

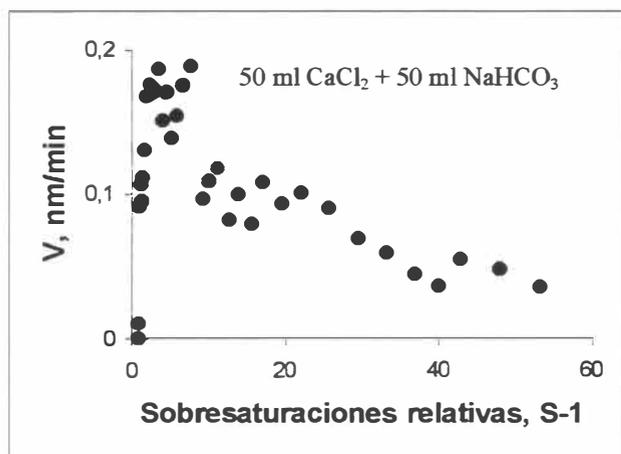


Figura 4.41.a. V vs S-1, 50 ml, 27.5°C.

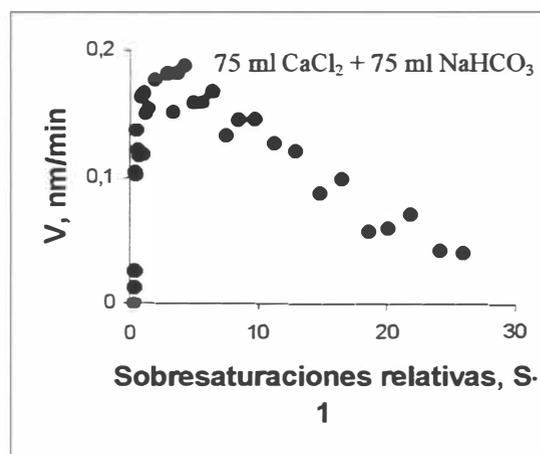


Figura 4.41.b. V vs S-1, 50 ml, 27.5°C.

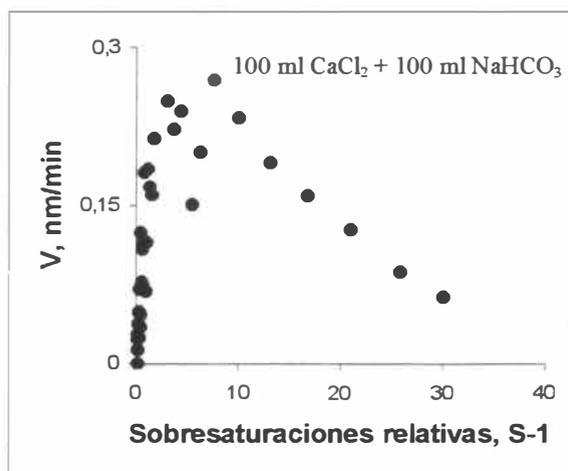


Figura 4.41.c. V vs S-1, 100 ml, 27.5°C.

Finalmente, en las Figuras 4.42.b y 4.42.c, se representan, respectivamente, las curvas V vs (S-1) para la temperatura de 30°C, en los casos de volúmenes idénticos de 75 y 100 ml. Obsérvese, que con objeto de seguir la nomenclatura no se ha utilizado la letra “a” porque los estudios con 50 ml a esta temperatura no han dado resultado debido, como ya se ha mencionado, a errores experimentales.

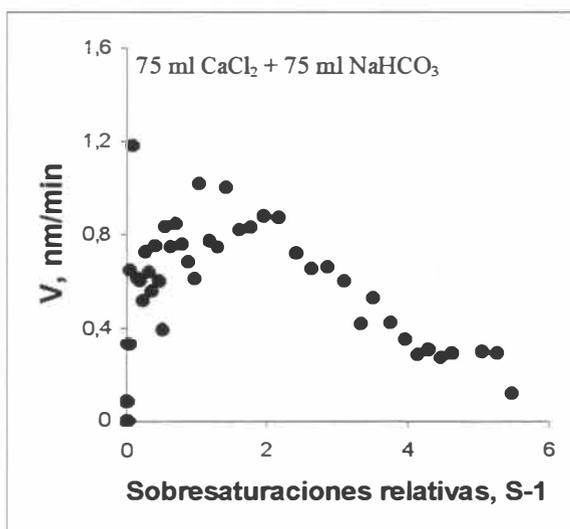


Figura 4.42.b. V vs S-1, 75 ml, 30°C.

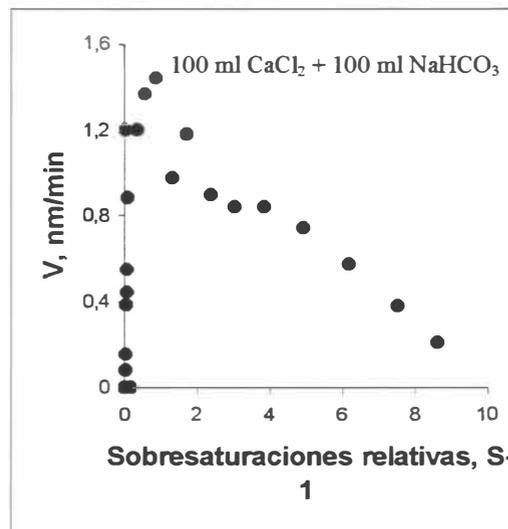


Figura 4.42.c. V vs S-1, 100 ml, 30°C.

A la vista de todo este comportamiento, y con objeto de obtener información cinética, se ha realizado, en la zona correspondiente al intervalo de valores de sobresaturación relativa comprendido entre 0 y 2, la representación gráfica del logaritmo decimal de la velocidad frente al logaritmo decimal de la sobresaturación relativa, si la cinética de crecimiento responde a un comportamiento clásico, esta representación debe ser lineal y de cuya pendiente se extrae la información del orden de la misma²³. Los resultados de los ajustes se resumen en la Tabla 4.12, en los mismos se ve como en todos los casos el comportamiento lineal es aceptable, dado que los valores de los coeficientes de correlación de los ajustes oscilan desde un 97.9%, en el peor de los casos, hasta un 99.8% en el mejor.

La información cinética relativa a la zona donde se cree se produce la etapa de nucleación, no puede ser obtenida con claridad aunque cualitativamente, a través de las gráficas V vs $(S-1)$, se intuye que existen las dos etapas que Weyl a su vez intuía: la nucleación propiamente dicha o formación del clúster crítico y la incorporación en fase líquida de partículas iónicas hasta que el cristal alcanza tamaño visible. Los valores obtenidos para estas zonas, se refieren a los parámetros temporales y de probabilidad que han sido obtenidos en el apartado anterior, gracias al método propuesto por Weyl e implementado por Mesa. En el apartado siguiente, haremos una similitud entre la probabilidad y la constante cinética de nucleación, con el fin de obtener un parámetro energético que pueda ser contrastado con los obtenidos por otros autores en la bibliografía consultada.

De acuerdo con Morse (ver pie de página 23, en esta misma página), la cinética de un proceso de crecimiento cristalino en la fase sólida para el carbonato cálcico, viene expresada en función de la sobresaturación relativa mediante:

$$V = k \cdot (S - 1)^n \quad (4-30)$$

siendo V la velocidad experimental, en nuestro caso, se mide numéricamente a partir de los perfiles de la actividad de iones hidrógeno, $(S-1)$ como ya sabemos la sobresaturación relativa en cada instante de tiempo, calculada mediante un algoritmo que evalúa los balances de materia que se dan en las disoluciones preparadas y n el orden de la cinética de crecimiento del carbonato cálcico en la fase sólida, en otras palabras, viene a indicarnos el número de partículas que se van incorporando durante el desarrollo del cristal.

²³ Morse, J.W; En *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, ed. R.J. Reeder; *Rev. Mineral.* 11, pp 227-264. Mineral Soc. Amer. (1983).

Si se toman logaritmos decimales o neperianos a la ecuación (4-30) es posible linealizarla, quedando:

$$\log V = \log k + n \cdot \log(S-1) \quad (4-31)$$

representando $\log V$ vs $\log(S-1)$ debe obtenerse una recta de cuya pendiente, n , se tendría el orden de la cinética y de la intercepción u ordenada en el origen se extraería la información concerniente al parámetro característico de la velocidad, la constante específica de velocidad. Se han realizado estas representaciones y, tal y como hemos mencionado, la linealidad se ha cumplido de buen grado en todos los casos, y el valor que se extrajo de la pendiente para ellos, está muy próximo a 2. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Kralj²⁴ et al, realizado sobre disoluciones preparadas. En este trabajo los autores, imponen la condición de cinética de orden 2 y obtienen representaciones lineales entre la raíz cuadrada de la velocidad y la sobresaturación relativa, lo que les confirma el orden de la cinética. En agua de mar, otros autores, también obtienen estos resultados, por ejemplo, Zhong y Mucci²⁵ con un orden de reacción de 2.22 ± 0.05 . En este mismo medio, Burton y Walter²⁶ obtienen un orden de 1.9 ± 0.1 ; y, Mucci²⁷, en solitario, obtiene un orden algo más cercano a 3, 2.83 ± 0.04 . Debe destacarse, que los valores para las sobresaturaciones relativas en el medio marino que se consideran en la etapa de crecimiento cristalino en la fase sólida, son superiores al de los estudios realizados en agua destilada, así los autores anteriormente citados, recogen en sus artículos valores de la sobresaturación relativa comprendidos entre 0 y 16.

Como ya hemos mencionado anteriormente, en nuestro caso, los valores de las pendientes se aproximan bastante a 2, con lo que nuestras observaciones estarían de acuerdo con los trabajos de Kralj et al. En efecto, tal y como puede apreciarse en la Tabla 4.12, los valores de las pendientes, en todos los experimentos, difieren muy poco del valor de 2. Además, en la mencionada Tabla se presentan también los valores obtenidos para los coeficientes de correlación, así como las estimaciones de los errores típicos sobre los parámetros del ajuste: un parámetro, la pendiente, es el orden cinético del proceso de crecimiento cristalino en la fase sólida y, el otro, la intercepción es el logaritmo decimal de la constante específica de velocidad. En este último caso, la Tabla recoge los valores de las constantes específicas obtenidos y su error

²⁴ Kralj, D; Brecevic, L y Nielsen, A.; *J. Cristal Growth*, **104**, 793 (1990).

²⁵ Zhong, S y Mucci, A.; *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **57**, 1409 (1993).

²⁶ Burton, E.A y Walter, L.M.; *Geology*, **15**, 111 (1987).

²⁷ Mucci, A., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **50**, 2255 (1986).

típico. Por último, destacar también que hemos incorporado en la Tabla, los valores de las constantes específicas, más cercanos a las temperaturas a las que nosotros hemos trabajado, obtenidos por Kralj con objeto de facilitar su comparación y discusión con los obtenidos por nosotros.

Tabla 4.12. Parámetros cinéticos y coeficiente de correlación obtenidos en este trabajo y obtenidos por Kralj et al a temperaturas similares.

V CaCl ₂ (ml)	V NaHCO ₃ (ml)	T°C	%r	n	k ^a nM/s	k nM/s
50 ^b	50 ^b	20	98.9	1.91±0.09	0.0025±0.0007	0.468 ^c
		22.5	99.2	2.05±0.15	0.0030±0.0006	0.468 ^c
		25	99.4	1.97±0.06	0.0041±0.0006	0.560 ^d
		27.5	99.2	1.88±0.11	0.0048±0.0002	--
		30	--	--	--	--
75 ^b	75 ^b	20	99.8	1.92±0.06	0.0025±0.0005	1.248 ^e
		22.5	98.8	1.90±0.15	0.0029±0.0008	
		25	99.8	2.01±0.04	0.0040±0.0003	
		27.5	99.8	2.02±0.04	0.0050±0.0001	
		30	99.3	2.10±0.08	0.0066±0.0005	
100 ^b	100 ^b	20	99.8	1.99±0.05	0.0024±0.0003	
		22.5	99.8	1.98±0.05	0.0029±0.0003	
		25	99.8	2.05±0.05	0.0038±0.0004	
		27.5	99.6	1.95±0.06	0.00470±0.00009	
		30	98.0	1.85±0.17	0.0063±0.0009	
50 ^b	75 ^b	25	99.8	1.89±0.06	0.0036±0.0003	0.560 ^d
	100 ^b		99.3	2.07±0.08	0.0038±0.0001	
75 ^b	50 ^b	25	97.9	2.03±0.15	0.0037±0.0002	0.560 ^d
	100 ^b		99.2	1.92±0.09	0.0036±0.0007	
100 ^b	50 ^b	25	99.8	2.02±0.04	0.0041±0.0003	0.560 ^d
	75 ^b		99.8	2.01±0.04	0.0041±0.0004	
50 ^f	50 ^f	25	99.6	2.03±0.07	0.0039±0.0004	0.564 ^g
75 ^f	75 ^f		99.8	1.90±0.05	0.0041±0.0003	
100 ^f	100 ^f		99.8	1.89±0.06	0.0041±0.0004	

^a Valores de k obtenidos en esta Tesis Doctoral.

^b Experimentos con fuerza iónica media entorno a 8 mM.

^c Valor de k obtenido por Kralj a una temperatura de 21.7°C y a una fuerza iónica de 15 mM.

^d Valor de k obtenido por Kralj a una temperatura de 25°C y a una fuerza iónica media de 15 mM.

^e Valor de k obtenido por Kralj a una temperatura de 33.8°C y a una fuerza iónica de 15 mM.

^f Experimentos con fuerza iónica media entorno a 25 mM.

^g Valor de k interpolado del trabajo de Kralj para una fuerza iónica media de 25 mM.

A la vista de los resultados obtenidos y presentados en la Tabla 4.12, se pueden deducir varios aspectos interesantes:

1. Los valores de las constantes específicas de velocidad tienden a aumentar ligeramente con la temperatura.
2. A diferencia del proceso de nucleación, la etapa de crecimiento en la fase sólida del cristal no parece depender del volumen de cloruro de calcio empleado.
3. El aumento de la fuerza iónica al triple no implica un aumento sustantivo en los valores de las específicas de velocidad, lo cual está de acuerdo con la observación realizada por Kralj et al que encuentran una relación (nosotros tenemos tan sólo dos valores de fuerza iónica por lo que no hemos podido comprobar dicha relación) a 25°C del tipo:

$$\log k = a + b \left[\frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})^{-cI}} \right] \quad (4-32)$$

$$a = -0.275$$

$$b = 0.228$$

$$c = 0.3$$

donde a , b y c , son parámetros ajustables, cuyos valores se presentan en la ecuación.

Al aplicar esta ecuación a las diferentes fuerza iónicas, a 25°C, ensayadas por estos autores encuentran que un aumento en 21 veces en el valor de la fuerza iónica, suponen tan sólo un aumento en la constante de velocidad de 0.0008 nM/s.

4. Los valores del orden cinético en todos los casos es prácticamente 2, lo que está de acuerdo con los trabajos citados.
5. Los valores de los coeficientes de correlación son aceptables.
6. Los valores de las constantes específicas de velocidad son considerablemente más pequeños que los obtenidos por Kralj et al. Las discrepancias son aproximadamente de 3 órdenes de magnitud.

La observación 6, nos obliga a que hagamos una reflexión sobre el diseño experimental de ambos trabajos. El trabajo de Kralj, se pone al sistema a un pH de 10, con lo que el sistema parte de una inestabilidad que es constante, por esa razón estos autores no pueden estimar tiempos de nucleación, los períodos de inducción para ellos son inaprovechables desde el punto

de vista cinético, en lo relativo a separar las contribuciones. Además, para garantizar que esto sea así, mantienen al tanque de reacción en continua agitación.

Para estos autores, después del período de inducción tan sólo hay crecimiento cristalino en la fase sólida del cristal, con lo que tampoco se pueden estimar tiempos de crecimiento en la fase líquida hasta tamaño de partícula visible. Al estar el sistema está en continua agitación, garantizan que la cinética está exclusivamente controlada por el crecimiento mononuclear y la difusión hasta la superficie sólida de la partícula que crece no resulta ser determinante. Nosotros, partimos de una situación en la que la disolución se halla en su ambiente de pH natural, añadiendo paulatinamente adiciones controladas de una disolución de carbonato sódico, el pH del sistema sube hasta que se hace inestable y es, en ese instante, en el que el pH del sistema empieza a descender y es seguido, monitorizado y observado, en su evolución hacia el equilibrio. Esta evolución pasa por una situación, medible en el tiempo, en la que aparece una turbidez en el seno de la misma, nosotros denominamos a ese instante tiempo de inducción, pero este no tiene nada que ver con el referido por los autores citados anteriormente. En el trabajo de Kralj, el instante de aparición de la turbidez coincide con el instante en el que el pH desciende, nosotros, por el contrario, medimos un tiempo desde que el pH desciende hasta que aparece la turbidez visible. Estos tiempos son los que nos permiten, posteriormente, y como ya ha sido descrito, separar las contribuciones debidas a la nucleación y al crecimiento del cristal en fase líquida, estas situaciones o etapas se dan, como también hemos visto, cuando los valores de las sobresaturaciones son elevados. Por otro lado, nosotros, tal y como dijimos antes, no sometemos el sistema a agitación, sólo agitamos inicialmente mientras vamos adicionando el carbonato sódico, una vez que se alcanza el punto de inestabilidad, detenemos la agitación. En tales circunstancias, es muy probable que en los valores de las constantes específicas de velocidad se estén incluyendo etapas de difusión que juntamente con las de la incorporación mononuclear de iones al cristal son las que van a controlar nuestro proceso cinético, por esta razón los valores obtenidos en esta Tesis para esa etapa son mucho más pequeños que los del trabajo ya mencionado. Bircumshaw y Riddiford²⁸ exponen en un excelente trabajo en la década de los años 50, que la velocidad angular de agitación, aumenta la constante cinética de los procesos de crecimiento según:

$$k \propto w^a \quad (4-33)$$

²⁸ L.L. Bircumshaw y A.C. Riddiford, *Quart. Rev. London*, 6, 157 (1952).

donde encuentran, experimentalmente, que a está en el rango de 0.56 a 1.0, esto supone que la ausencia de agitación, provoque disminuciones que podrían justificar el detrimento observado en las constantes de velocidad. En cualquier caso, el diseño experimental es crítico, dado que si se quiere obtener tiempos medibles para la etapa de nucleación, las condiciones de la reacción deben ser estáticas, por lo que pueden haber etapas de difusión que participan en el control cinético, aunque por otro lado, el hecho de encontrar órdenes cinéticos cercanos a 2, podría indicar que en los medios acuosos donde el valor de la constante dieléctrica es elevado, el crecimiento cristalino se efectúa por incorporación de pares iónicos que se forman en el espesor de la capa de difusión que rodea al cristal y cuyo espesor suele ser del orden de una milésima de centímetro. De cualquier forma, esto abre las puertas a nuevos experimentos que permitan revelar la importancia de la difusión. Debe recordarse que en otros medios acuosos, más concentrados y en condiciones estáticas, los órdenes de reacción para el crecimiento cristalino, en la fase sólida del cristal, suelen estar cercanos a la unidad, y esto ha sido tomado por muchos autores como revelador de un proceso de difusión del par iónico, que formándose en el seno de la disolución, difunde, como tal, hacia la capa de difusión del cristal que crece en el seno del líquido. En nuestro caso, detectamos un orden 2, porque hay tres etapas competitivas, una la difusión de iones monoatómicos con su esfera de solvatación hasta las cercanías de la capa de difusión, otra la formación del par iónico en la capa de difusión, que debido a los campos eléctricos locales intensos, convierten a esa región en un área con un valor de constante dieléctrica muchísimo más pequeño que el del seno de la disolución, condiciones que favorecen en dicha zona la formación de pares iónicos; y, por último, la incorporación del par iónico al cristal en crecimiento. Estas tres etapas son las que medimos como si fuera una sola y, por eso, las discrepancias observadas están claramente justificadas, de todas ellas, parece ser que la más lenta, es la que se refiere a la formación del par iónico, dado el valor cercano a 2 obtenido por nosotros.

Aunque la Tabla 4.12, creemos es de por sí explícita y clarificadora, para todos estos aspectos, es siempre muy eficaz tener además una visión gráfica del método, para garantizarle al lector dicha visión en las Figuras 4.43.a, 4.43.b y 4.43.c, se muestran todas las rectas que han sido recogidas en la Tabla 4.12. Las gráficas se agrupan por volumen estudiado, esto es, la Figura 4.43.a representa las tendencias lineales obtenidas para los estudios a las diferentes temperaturas para los experimentos con 50 ml, la 4.43.b representa lo mismo para los estudios

realizados con 75 ml y, por último, la 4.43.c, hace lo propio para los experimentos realizados con 100 ml.

Finalmente, las Figuras 4.44 y 4.45, nos muestran, respectivamente, todos los estudios realizados con volúmenes diferentes y a distinta fuerza iónica. Destacar, a modo de recordatorio, que estos últimos estudios han sido realizados exclusivamente a 25°C.

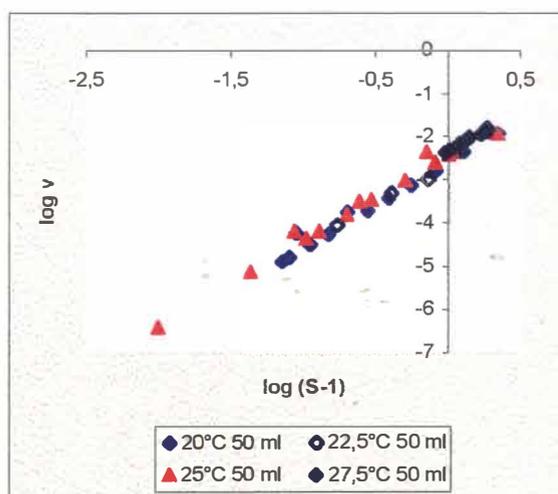


Figura 4.43.a. $\log v$ vs $\log (S-1)$, diferentes T^a , 50 ml.

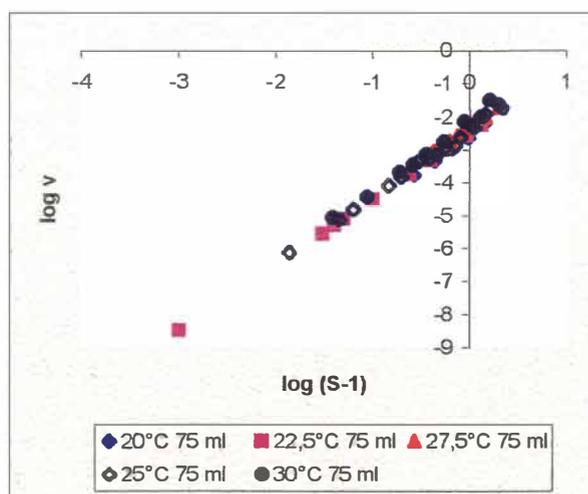


Figura 4.43.b. $\log v$ vs $\log (S-1)$, diferentes T^a , 75 ml.

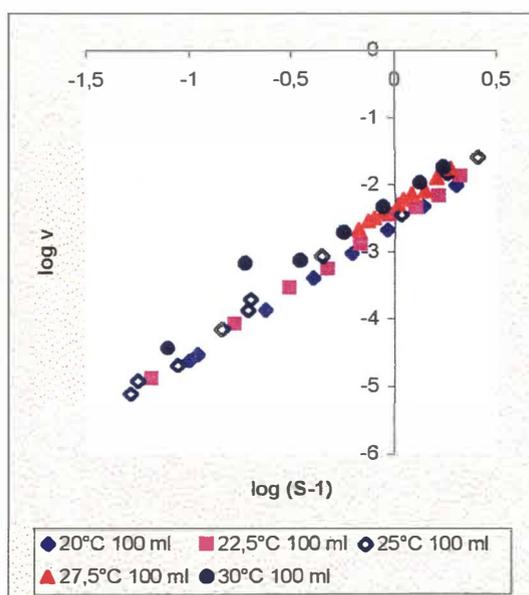


Figura 4.43.c. $\log v$ vs $\log (S-1)$, diferentes T^a , 100 ml.

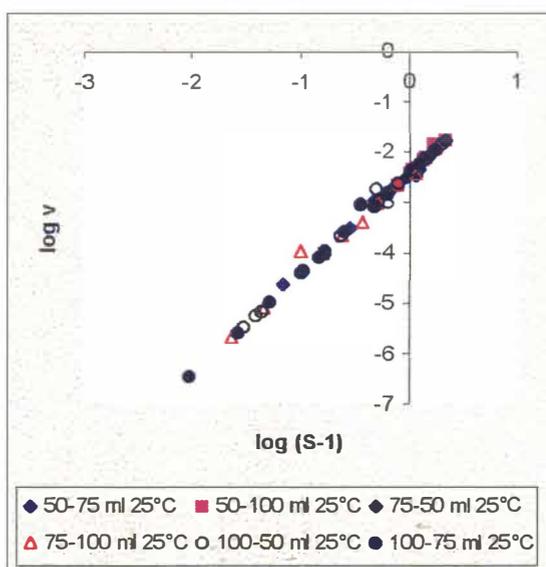


Figura 4.44. Tendencias lineales log v vs log (S-1) para los experimentos con volúmenes diferentes, a 25°C.

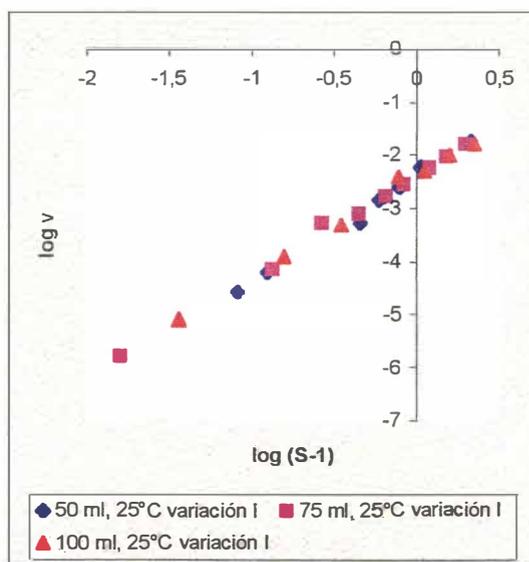


Figura 4.45. Tendencias lineales log v vs log (S-1) para los experimentos con variación de la I, a 25°C.

Debemos recordar que los valores de las constantes específicas de velocidad son, prácticamente, independientes de los volúmenes de adición de los reactivos, para esta etapa de crecimiento, en condiciones estáticas, esto es, no se somete al sistema a condiciones convectivas, agitación. No obstante, para la nucleación en estas condiciones de reposo, los volúmenes de adición de los reactivos si inflúan sobre el valor de la probabilidad inicial de formación del clúster o núcleo crítico. Para intentar justificar este hecho, tenemos que tener presente, que la etapa de nucleación se produce, podríamos decir, a partir de la formación de un par iónico, los cuales se van agrupando, generalmente entorno a un núcleo de crecimiento (procesos heterogéneos), y tanto los iones como el núcleo inicial se encuentran en el seno de la disolución, por lo que la probabilidad para que estos núcleos se formen y den lugar a la formación de un núcleo crítico va a estar en relación directa con la proporción de pares iónicos que se formen o lo que es lo mismo con el volumen de calcio, sobre todo, adicionado. Además, estas etapas iniciales, como apuntan entre otros autores Walton²⁹, suelen ser reversibles por lo que cualquier alteración puede conducir a una inhibición de la nucleación. Sin embargo, una vez que la partícula es visible, es decir, se forma la fase sólida, el proceso es totalmente irreversible y la llegada de partículas iónicas a la fase sólida que crece se produce por la difusión de aquellas hacia dicha superficie. Nosotros creemos, que esta independendencia con los volúmenes puede

²⁹ Walton, A.G.; En *The Formation and Properties of Precipitates*, pp 44-77, R.E.K. Pub. Co., NY (1979).

deberse a dos factores: primero que la etapa de crecimiento en la fase sólida es más dependiente de la fuerza iónica que de los volúmenes, y ésta permanece constante para la mayor parte de los experimentos, entorno a 8 mM; y, segundo, que los procesos de difusión desde el seno de la disolución hasta la superficie sólida se pueden hacer importantes en condiciones estáticas. De estos dos factores, el primero de ellos, parece ser importante, a la luz de las observaciones experimentales y por los resultados obtenidos por otros autores ya citados. La etapa de nucleación, por el contrario, debe ser una etapa en la que el paso determinante depende en mayor medida del número de partículas iónicas que puedan dar lugar al clúster crítico.

Finalmente, se debe destacar que los valores de las constantes de velocidad para esta cinética de crecimiento a valores de sobresaturación relativa baja, 0 y 2, cumplen la relación empírica de Arrhenius. En efecto, si se representan los logaritmos naturales de las constantes frente a la inversa de la temperatura en la escala Kelvin, se encuentran relaciones lineales, entre ellas. Como quiera que la variación en los valores de las constantes se da cuando cambia la fuerza iónica, y si ésta no cambia, prácticamente permanece constante para los diferentes experimentos, hemos decidido a la hora de evaluar la barrera energética o energía de activación del proceso y el factor de frecuencia, utilizar valores promedios de las constantes de velocidad para cada temperatura. La Tabla 4.13, nos muestra dichos valores promedios y las inversas de las temperaturas en la escala absoluta.

Tabla 4.13. Valores promedios de las constantes de velocidad de crecimiento en la fase sólida en función de la temperatura.

T (°C)	\bar{k} nM/s	1/T (K ⁻¹)	Ln \bar{k}
20	0.0025	0.00341	-5.9915
22.5	0.0029	0.00338	-5.8430
25	0.0039	0.00335	-5.5468
27.5	0.0048	0.00333	-5.3391
30	0.0065	0.00330	-5.0359

En la Figura 4.46, se muestra la representación gráfica y en el cuadro se dan los parámetros obtenidos para el ajuste, téngase en cuenta que la ecuación tipo Arrhenius, tiene como pendiente el cociente $-E_a/R$, donde E_a es la energía de activación del proceso y R es la constante universal de los gases, que la expresaremos en J·K⁻¹·mol⁻¹. La ordenada en el origen es el logaritmo natural de A , siendo éste parámetro el denominado factor de frecuencia o preexponencial de la ecuación de Arrhenius.

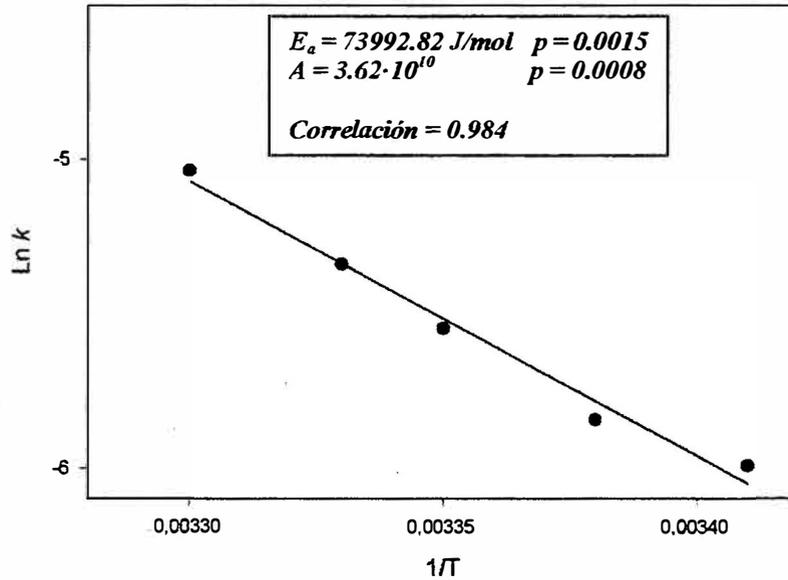


Figura 4.46. Obtención de los parámetros de Arrhenius, E_a , energía de activación y A factor de frecuencia o factor preexponencial.

Los únicos valores de la literatura que pueden ser usados como comparación, son los obtenidos por Kralj et al (1990). Para estos autores la energía de activación del proceso es de 57.1 kJ/mol, mientras que la obtenida por nosotros difiere en exceso en algo más de 15 kJ/mol. Esta diferencia en exceso puede quedar justificada por las condiciones estáticas de nuestros experimentos. Es de prever que si se diseñan nuevos experimentos en condiciones controladas de agitación, similares a las de los mencionados autores, estas diferencias tenderían a eliminarse. En cuanto al valor del factor preexponencial, el nuestro supera al de los mencionados autores en un factor de tan solo 6 unidades, por lo que pueden considerarse similares.

En cualquiera de los dos casos, y de acuerdo con los trabajos de Nielsen para diferentes sales³⁰, los valores tan exageradamente bajos en el factor de frecuencia deben ser achacados a efectos de solvatación, tal y como sucede en los procesos de precipitación del SrSO_4 y CaF_2 .

³⁰Nielsen, A.E.; *Acta Chem. Scand.*; **15**, 441 (1961).

4.6. Energías de activación del proceso de nucleación.

En el apartado anterior se ha venido comentando el hecho de la imposibilidad de evaluar las constantes específicas de velocidad de la etapa relativa a la nucleación, básicamente por dos cuestiones fundamentales: la primera, y más importante, porque los tiempos de nucleación estimados a partir de la distribución estadística o procedimiento Weyl-Mesa, son muy pequeños, lo que implica un proceso cinético rápido y, en segundo lugar, porque la zona de la curva $\log V$ vs $\log (S-I)$ que hemos intuido corresponde a dicha etapa no presenta una demarcación definida, pudiéndose, los puntos experimentales, mezclarse con los de la etapa siguiente que hemos denominado crecimiento de la partícula hasta tamaño detectable.

No obstante, a pesar de este impedimento, el hecho de que se hayan podido medir tiempos finitos de inducción desde el punto de inestabilidad, que la disminución en el valor del pH no se haya correspondido con la aparición del precipitado visible, y que estos hayan seguido el tipo de distribución estadística antes mencionado, nos ha permitido establecer el tiempo de inducción como la suma de dos contribuciones: el tiempo que se invierte en formarse el clúster crítico, que lo hemos puesto en función de la probabilidad de formación inicial de dicho clúster; y el tiempo constante de crecimiento de los clústeres o núcleos hasta que el ojo detecta la turbidez. Estas dos contribuciones temporales, se manifiestan en las curvas experimentales de la velocidad frente a la sobresaturación. Tal y como se ha visto, es posible distinguir en ellas tres zonas bien diferenciadas. Sin embargo, en estas curvas es más difícil separar que puntos corresponden a la etapa de nucleación y cuales a la etapa del crecimiento en fase líquida de los agregados. La tercera zona, si es susceptible de poder realizar sobre ellas el estudio cinético porque contiene más puntos y está claramente separada de cualquier otra posible interferencia.

En resumen, no se puede evaluar directamente los parámetros cinéticos, pero si es posible obtener las inversiones temporales de cada etapa. En este sentido, puede resultar útil intentar emplear los valores de la probabilidad inicial para formar núcleos como si se tratara de auténticas constantes de velocidad. Esto lo hacemos bajo el supuesto de que un valor de probabilidad de formar una especie, en este caso el núcleo crítico, debe estar relacionado directamente con la velocidad de formación del mismo. En este sentido, debe seguir leyes empíricas semejantes a las que siguen los valores de las constantes específicas de velocidad. Una de estas leyes empíricas elementales es sin duda alguna la ecuación linealizada de Arrhenius que relaciona el logaritmo

natural de la constante específica de velocidad con la inversa de la temperatura. Si la probabilidad estimada tiene alguna relación con la velocidad debe cumplir esta ley empírica, y al menos su pendiente que está asociada a la energía de activación debe darnos similar a las que figuran en la literatura científica para estos procesos.

En efecto, hemos tomado los valores de la probabilidad para las disoluciones preparadas en agua destilada (50, 75 y 100 ml), las de agua de Lyman (50, 75 y 100 ml) y las de agua de mar (50, 75 y 100 ml), a las diferentes temperaturas y los hemos graficado como si fuesen constantes de velocidad, esto es, hemos representado los logaritmos naturales de la probabilidad frente a las inversas de las temperaturas en grado Kelvin. Los resultados se reflejan en las Figuras 4.47, 4.48 y 4.49, respectivamente. Como puede apreciarse la tendencia lineal es bastante buena para el caso de las disoluciones preparadas, donde se han podido establecer en la mayoría de los casos hasta 5 puntos de temperatura. No obstante, en los experimentos con agua de Lyman, las correlaciones no superan el 96%, debido a que sólo se han podido medir tres valores de temperatura. En los experimentos de agua de mar, aunque también presentan el mismo inconveniente que el caso anterior, las correlaciones superan el 99% en todos los casos.

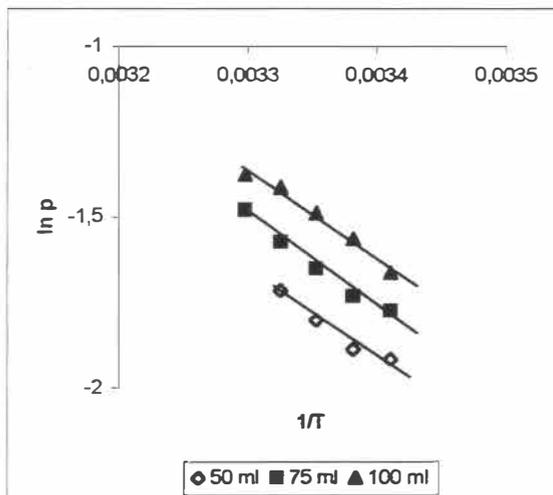


Figura 4.47. Representaciones tipo Arrhenius para las probabilidades de formación de núcleos. Disoluciones preparadas volúmenes idénticos.

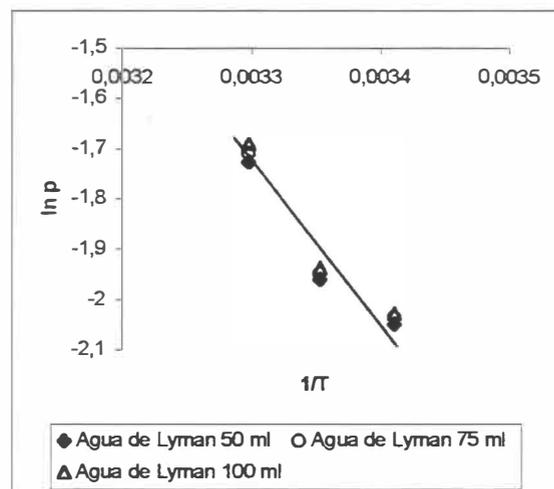


Figura 4.48. Representaciones tipo Arrhenius para las probabilidades de formación de núcleos. Muestras agua de Lyman.

Como puede verse en las Figuras 4.47 y 4.48, prácticamente las pendientes son similares. En el caso de las disoluciones preparadas los valores de las intercepciones son los que cambian, esto puede estar relacionado con el hecho de que estas intercepciones son función del factor de frecuencia, y éste debe ser diferente en función del volumen que haya, o lo que es lo mismo, del

número de partículas que contenga la disolución. En las muestras de agua de Lyman, la variación en el volumen puede estar compensada por los efectos salinos generados por la presencia de gran cantidad de iones.

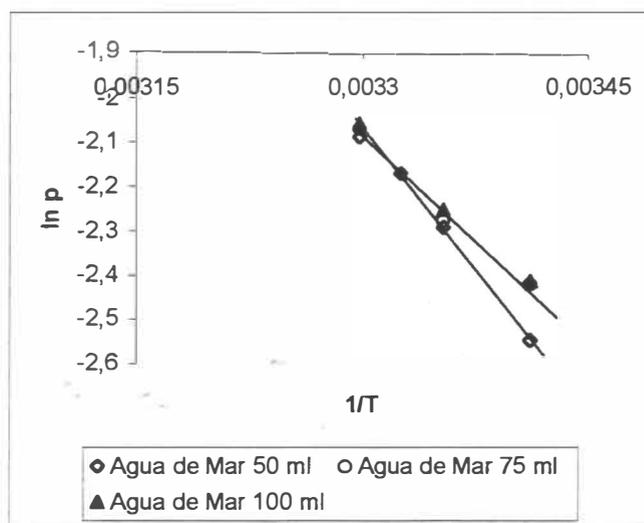


Figura 4.49. Representaciones tipo Arrhenius para las probabilidades de formación de núcleos. Muestras agua de Mar.

La Figura 4.49, sin embargo, nos muestra un cambio en la pendiente, esto es, un cambio en la energía de activación para el caso de la muestra con menor volumen, en relación a las otras. Dicho cambio consiste en un aumento de la energía de activación, es decir, a este volumen parece que la formación de núcleos presenta un mayor impedimento. No obstante, esta última observación no debe ser tomada de forma concluyente, dado que deberían abrir la puerta a nuevos experimentos que confirmen o rectifiquen.

El ajuste lineal aplicado a las gráficas de las Figuras anteriores, nos ha permitido estimar los valores de las energías de activación para la nucleación, los cuales se encuentran recogidos en la Tabla 4.14. Los valores obtenidos expresados en kcal/mol oscilan entre algo más de 5 kcal/mol para las disoluciones preparadas, sobre las 6 kcal/mol para las muestras de agua de Lyman y entre 6-8 kcal/mol para las muestras de agua de mar. Estos valores sólo han podido contrastarse con los obtenidos por Lichstein y Brescia³¹, 3 kcal/mol para el oxalato de magnesio y por Nielsen³², 5.0 ± 0.5 kcal/mol para el sulfato de bario, ambos experimentos realizados en

³¹ Lichstein, B. y Brescia, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1591 (1957).

³² A. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 784 (1959).

condiciones de nucleación heterogénea pura, ya que se empleaban “siembras” de cristales para provocar la nucleación. Para el carbonato cálcico no hemos encontrado datos a este respecto.

Tabla 4.14. Energías de activación para el proceso de nucleación usando las probabilidades de formación inicial del núcleo crítico.

V	$-E_a/R$	error	r%	E_a (kcal/mol)	Observaciones
50	2432.16	± 360.1	97.9	4.83	Disoluciones preparadas vols. idénticos
75	2660.44	±194.0	99.2	5.29	
100	2579.09	±204.2	99.1	5.12	
50	2833.93	±762.4	96.6	5.63	Muestras de agua de Lyman
75	2864.14	±806.7	96.3	5.69	
100	2970.68	±817.3	96.4	5.90	
50	4129.03	±213.9	99.7	8.20	Muestras de agua de Mar
75	3110.98	±360.2	99.3	6.18	
100	3148.81	±205.5	99.8	6.26	

Antes de pasar a ver algunos de los aspectos más relevantes de la forma de los cristales obtenidos, sería conveniente hacer una reflexión acerca del tipo de nucleación que puede tener lugar. De acuerdo con la formulación clásica para la nucleación homogénea bajo geometría cúbica, la energía invertida en la creación de la superficie de ese núcleo, o lo que es lo mismo, la tensión interfacial cristal-disolución, σ , está relacionada con los períodos de inducción y con la sobresaturación, a una temperatura (en la escala Kelvin) dada, de acuerdo con:

$$\sigma = \frac{kT \ln S_i}{(\beta')^{1/2} v^{2/3}} \left(\frac{-d \ln \tau_i}{d \ln S_i} \right)^{1/2} \quad (4-33)$$

donde S_i es la sobresaturación del experimento i a la temperatura T , τ_i es el tiempo de inducción medido de dicho experimento, v es el volumen iónico que en este caso vale³³ $10^{-28.4} \text{ m}^3$, β' es un factor de corrección adimensional para la superficie cuadrada del núcleo y su valor³¹, en este caso, es 4, k es la constante de Boltzmann ($1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura de los experimentos en la escala Kelvin.

A partir de la ecuación diferencial expresada en (4-33), es posible con los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral, calcular dicha tensión interfacial. El interés que tiene dicho cálculo estriba en evaluar el tipo de nucleación que tiene lugar. En efecto, si los valores extraídos a partir de los resultados experimentales le otorgan a σ valores semejantes a los de la

formulación clásica para el carbonato cálcico, entorno a $90 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ [^{34,35}], deduciremos que el proceso sigue etapas de nucleación preferentemente homogéneas. Si, por el contrario, los valores son más pequeños, quiere decir que la nucleación se está apoyando en algún tipo de superficie que le sirve de sustentación iniciadora, como si se tratara de un catalizador, lo que nos permitiría establecer que la etapa de nucleación transcurre de forma preferencial mediante un mecanismo heterogéneo.

Con el fin de hacer accesible al cálculo dicha evaluación, la ecuación (4-33) debe reagruparse como ecuación diferencial de variable separada e integrarse, quedando de la forma:

$$\ln \tau_i = -\frac{\beta' \cdot \sqrt[3]{v^4}}{k^2 T^2} \sigma^2 \frac{1}{\ln S_i} + C \quad (4-34)$$

donde los términos tienen el significado ya descrito y C es una constante producto de la integración indefinida efectuada.

La ecuación (4-34) está ahora a nuestra disposición para ser utilizada con nuestros datos, si se representa $\ln \tau_i$ frente a $\frac{1}{\ln S_i}$ debe obtenerse una línea recta de cuya pendiente (negativa) se puede despejar el valor cuadrático de la energía interfacial. Los resultados de estas regresiones se resumen en la Tabla 4.15.

Destacar que en la Tabla 4.15 se han recogido los valores correspondientes a las disoluciones preparadas con volúmenes idénticos, dado que son este tipo de ensayos los que se han diseñado para varias temperaturas. A la vista de los resultados presentados en la misma, se deduce que las tendencias lineales de la ecuación (4-34) se verifican en todos los casos con un porcentaje superior al 95%, lo que garantiza un ajuste aceptable entre las variables, por lo que se podría confirmar, en estos estudios, la validez de la ecuación. Los resultados estimados para la energía interfacial, mayoritariamente, están cercanos a $90 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ o superan este valor. Estos valores altos predominan en los estudios con temperatura más baja.

³³ D. Krajc et al., op. cit.; *J. Crystal Growth*, **104**, 793 (1990).

³⁴ A.E. Nielsen y O. Söhnel; *J. Crystal Growth*, **11**, 233 (1971).

³⁵ A.E. Nielsen, *J. Crystal Growth*, **67**, 289 (1984).

Tabla 4.15. Valores calculados de las energías interfaciales para los diferentes experimentos.

T (°C)	V (ml)	S_i	τ_i (seg)	$1/\ln S_i$	$\ln \tau_i$	σ (mJ·m ⁻²)	%r
20	50	21.692	572	0.325	6.3491	140.34	99.49
		22.322	699	0.322	6.5497		
		22.984	878	0.319	6.7776		
		24.160	1137	0.314	7.0361		
		23.917	1149	0.315	7.0466		
	75	17.521	605	0.349	6.4052	121.70	99.63
		18.365	695	0.345	6.5439		
		18.461	979	0.339	6.8865		
		19.969	1222	0.334	7.1082		
		14.628	474	0.373	6.1612		
	100	15.069	546	0.369	6.3026	131.97	97.96
		15.169	673	0.368	6.5117		
		16.060	907	0.360	6.8101		
		16.205	1089	0.359	6.9930		
		14.097	741	0.378	6.6080		
22.5	50	15.386	838	0.366	6.7310	65.32	93.54
		16.469	911	0.357	6.8145		
		16.794	1024	0.354	6.9315		
		17.235	1186	0.351	7.0783		
		21.345	1460	0.327	7.2865		
	75	14.476	568	0.374	6.3425	94.49	96.97
		14.514	625	0.374	6.4371		
		14.540	680	0.374	6.5227		
		15.441	757	0.365	6.6296		
		15.900	880	0.361	6.7801		
	100	16.427	1014	0.357	6.9217	81.33	96.65
		16.595	1215	0.356	7.1025		
		18.217	1370	0.345	7.2224		
		10.977	362	0.417	5.8927		
		12.240	407	0.399	6.0083		
25	50	13.041	465	0.400	6.1420	113.79	99.15
		13.185	523	0.388	6.2600		
		13.310	613	0.386	6.4177		
		14.064	722	0.378	6.5826		
		14.774	922	0.371	6.8261		
	75	15.502	1048	0.365	6.9543	113.45	98.93
		35.979	530	0.279	6.2729		
		37.261	609	0.276	6.4118		
		40.046	779	0.271	6.6580		
		45.458	1029	0.262	6.9363		
	100	46.128	1203	0.261	7.0926	87.28	97.32
		23.412	367	0.317	5.9054		
		25.420	430	0.309	6.0638		
		25.980	500	0.307	6.2146		
		27.278	649	0.302	6.4754		
100	29.661	863	0.295	6.7604	87.28	97.32	
	31.740	1092	0.289	6.9958			
	21.693	303	0.325	5.7137			
	24.659	364	0.312	5.8972			
	24.160	438	0.314	6.0822			
	28.666	543	0.298	6.2971			
	33.140	735	0.286	6.5999			
33.658	891	0.284	6.7923				

Tabla 4.15 (continuación). Valores calculados de las energías interfaciales para los diferentes experimentos.

T (°C)	V (ml)	S_i	τ_i (seg)	$1/\ln S_i$	$\ln \tau_i$	σ (mJ·m ⁻²)	%r
27.5	50	13.065	338	0.389	5.8230	49.42	95.66
		16.208	389	0.359	5.9636		
		18.938	423	0.340	6.0474		
		24.659	511	0.312	6.2364		
		39.552	611	0.272	6.4151		
		31.446	619	0.290	6.4281		
		39.948	722	0.271	6.5820		
	54.250	987	0.250	6.8947			
	57.905	1095	0.246	6.9985	62.03	97.96	
	75	15.697	249	0.363			5.5175
	21.371	300	0.327	5.7038			
	21.692	339	0.325	5.8260			
	23.917	386	0.315	5.9558			
	29.889	474	0.294	6.1612			
31.123	536	0.291	6.2841				
35.222	655	0.281	6.4846	147.88	98.18		
41.323	858	0.269	6.7546				
43.583	1051	0.265	6.9575				
100	26.896	241	0.304			5.4848	
27.148	271	0.303	5.6021				
28.748	343	0.298	5.8377				
29.058	395	0.297	5.9789				
30	75	31.185	499	0.291	6.2126	27.84	96.75
		31.590	675	0.290	6.5147		
		32.876	880	0.286	6.7799		
		5.575	212	0.582	5.3566		
		6.846	297	0.520	5.6637		
	10.129	371	0.432	5.9162	59.44	98.95	
	30.893	581	0.292	6.3648			
	464.04	627	0.163	6.4409			
	100	8.951	175	0.456			5.5000
	8.986	304	0.455	5.6000			
9.824	437	0.438	5.7000				
12.422	490	0.397	6.1944				

Los valores de las energías interfaciales, para estos estudios, ratifican en la mayor parte de los casos la existencia de una etapa de nucleación muy cercana a las condiciones de la nucleación homogénea. Tan sólo un caso a la temperatura de 22.5°C parece que ha seguido un mecanismo heterogéneo. Las etapas de nucleación heterogénea abundan en los ensayos efectuados a temperatura más alta. Por lo tanto, da la impresión que estos resultados se encuentran en consonancia con los obtenidos por Nielsen^{34,35} y Söhnen³⁴, en el intervalo de las temperaturas más bajas ensayadas y, con los de Kralj³³ et al., para los experimentos realizados a las dos temperaturas extremas estudiadas. Se han descrito, en la bibliografía, valores de energías

interfaciales altos para la precipitación del SrCO_3 ³⁶ y del PbCO_3 ³⁵, siendo éstos, respectivamente, $86 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, con sobresaturaciones medias del orden de 30, y 105 con sobresaturaciones medias de 106.

4.7. Aproximación cualitativa a la forma de los cristales obtenidos para el carbonato cálcico.

Para la dilucidación morfológica del tipo de cristales que se obtienen, se ha hecho uso, por un lado, de un microscopio óptico provisto de una cámara fotográfica, lo que ha permitido obtener fotos de los cristales; y, por otro, se ha estudiado el espectro de vibración de las muestras utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos con transformadas de Fourier.

En primer lugar, presentaremos las fotografías de los cristales y sobre ellas se irá discutiendo, cualitativamente, las formas de los mismos en función de las condiciones en las que se han obtenido.

Es bien sabido que existen tres formas geométricas para los cristales de carbonato cálcico: (a) Vaterita, formas redondeadas, esferulíticas; (b) Calcita, romboédrica; y (c) Aragonito, rómbico de color blanco o gris. Las tres constituyen las variedades polimórficas de la misma composición pertenecientes al CaCO_3 . Hasta el año 1990, se sabía de la enorme dificultad que entrañaba obtener en experimentos de precipitación cristales de vaterita pura a partir de rápida y homogénea mezcla de los iones reactivos^{37,38}, incluso algunos autores afirmaban con rotundidad que la vaterita sólo podía obtenerse en condiciones de sobresaturación sostenida³⁹. Lo más frecuente es que la vaterita aparezca junto con las otras dos formas polimórficas del carbonato cálcico, calcita y aragonito. En el año 1990, con el diseño experimental propuesto por Kralj³³ et al., es posible, mediante un esquema simple obtener vaterita pura, lo cual permite estudiar aisladamente el crecimiento cristalino de esta variedad polimórfica.

En nuestro trabajo de Tesis Doctoral, a la vista de las pruebas microscópicas se podría inferir que hay una coexistencia de las tres formas del carbonato cálcico, pero que es la forma de la vaterita la que suele aparecer en las fases iniciales de formación del precipitado, con lo que

³⁶ P.P. von Weimarn, *Chem. Rev.*, **2**, 217 (1925).

³⁷ O. Söhnel y J.W. Mullin, *J. Cristal Growth*, **60**, 239 (1982).

³⁸ A.G. Turnbull, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1593 (1973).

³⁹ A.G. Xyla y P.G. Koutsoukos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.*, **85**, 3165 (1989).

quedaría justificado el uso en los cálculos de la sobresaturación de los valores del producto de solubilidad para esta especie. El transcurso del tiempo, o bien, la presencia de magnesio (agua de Lyman, agua de mar y disoluciones preparadas con Mg) es la que hace que las variedades polimórficas iniciales apunten más hacia el aragonito, calcita o calcita-magnesiana..

- *Cristales obtenidos a partir de disoluciones preparadas sin magnesio.*

Las Figuras 4.50, nos presentan una serie de muestras de cristales todas ellas extraídas, del tanque de reacción a diferentes tiempos. Dicha extracción fue realizada mediante la incursión de una pipeta Pasteur previamente sometida a un proceso de limpieza con mezcla crómica y a lavados sucesivos con agua de conductividad. El pie de foto, describe las condiciones en las que se han realizado el experimento. Se ha elegido una muestra a diferente temperatura y volumen de adición con objeto de tener una visión amplia de la morfología e intentar relacionar la misma con las condiciones operativas. Las fotos que aquí se presentan son sólo una muestra representativa del conjunto de pruebas microscópicas realizadas. Todas ellas han sido aumentadas 500 veces.

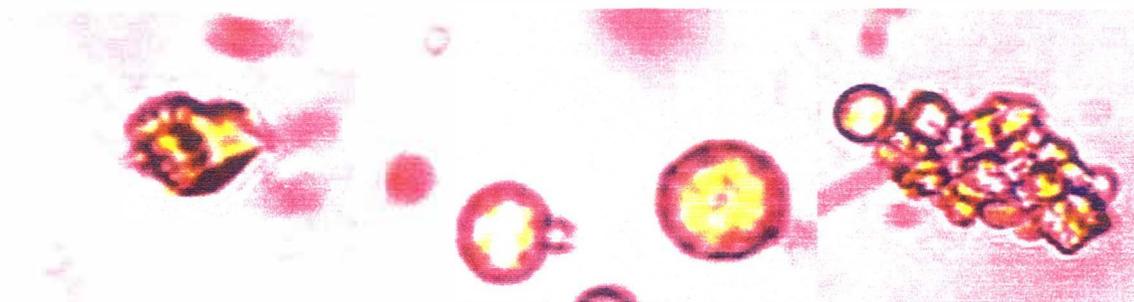


Figura 4.50.a. Partícula euasi-esférica, posiblemente vaterita instantes iniciales de la turbidez. Disolución 50 ml, 20°C.

Figura 4.50.b. Partículas esféricas de vaterita obtenidas en los instantes iniciales de la precipitación. Disolución 100 ml, 20°C.

Figura 4.50.c. Rácimo de partículas esferulíticas. Instantes iniciales en disolución de 75 ml a 25°C.

Según las mediciones hechas con el propio microscopio, las partículas esféricas, presentan por término medio un diámetro aproximado comprendido entre las 3 y las 7 micras. Esta observación está de acuerdo con las dimensiones que para la vaterita han obtenido Kralj⁴⁰ et al., los cuales obtienen medidas, usando microscopía electrónica, obviamente mucho más

⁴⁰ D. Kralj, L. Brecevic y A. Nielsen; *J. Cristal Growth*, **143**, 269 (1994).

exactas, por término medio, de 5 micras. Hemos observado, en cualquier caso, que el aumento de la sobresaturación o de la temperatura favorecen la formación de estas partículas de vaterita en los instantes iniciales. A temperaturas más bajas, las partículas se forman, pero, lógicamente, en menor cuantía.

Cuando se retiran muestras de las disoluciones transcurrido un tiempo desde el inicio de la turbidez, las observaciones al microscopio revelan la aparición de cristales romboédricos que se asignan a la calcita. En estas disoluciones sin magnesio no se observó la presencia de aragonito, cristales de tipo prismático-rómbico.

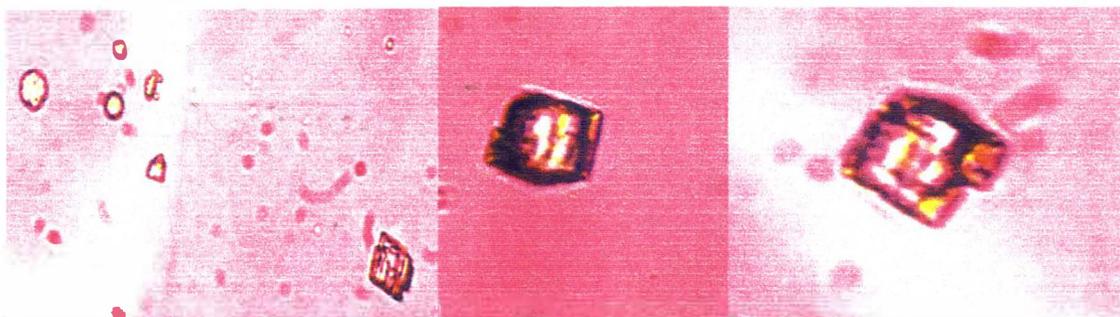


Figura 4.51.a. Muestra tomada 15 minutos después de la aparición de la turbidez. Disolución 50 ml, 20°C. Donde se puede apreciar un cristal de calcita (inferior derecha) y partículas esféricas de vaterita (superior izquierda).

Figura 4.51.b. Calcita descubierta en una extracción después de 30 minutos de aparecida la turbidez. Disolución 100 ml, 25°C.

Figura 4.51.c. 2 Romboedros de calcita superpuestos observados tras una extracción transcurrido aproximadamente 1 día después de la aparición de la turbidez. Disolución 100 ml, 25°C.

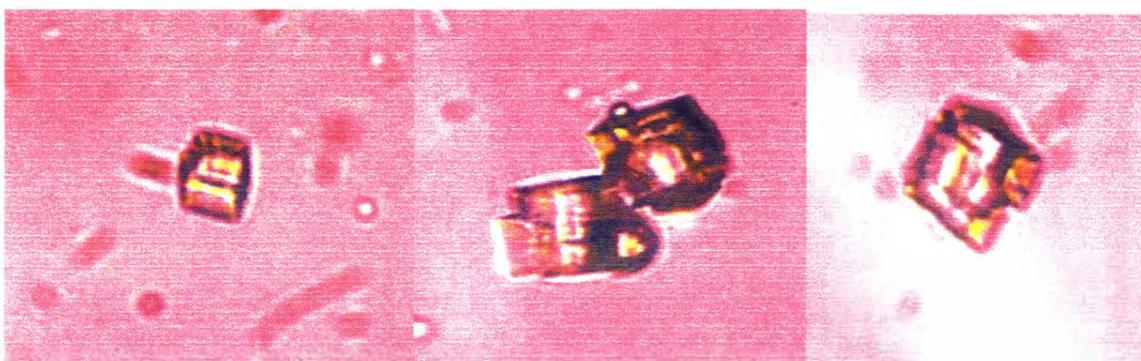


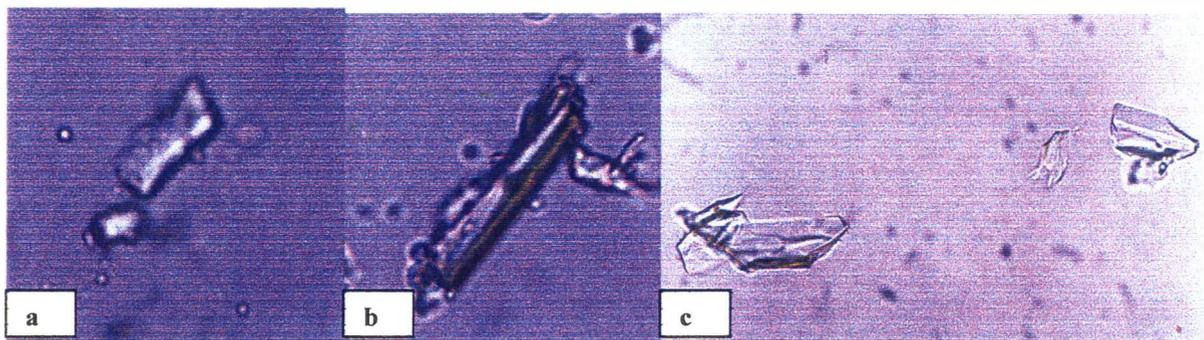
Figura 4.51.d. Calcita. Disolución 75 ml a 22.5°C. 1 hora después de la turbidez inicial.

Figura 4.51.e. Cristales de calcita. Disolución 100 ml a 30°C. 7 días después de la turbidez inicial.

Figura 4.51.f. Calcita. Disolución 75 ml a 27.5°C. 1 hora después de la turbidez.

- *Cristales obtenidos a partir de las disoluciones preparadas con Mg.*

Las Figuras 4.52, nos presentan una muestra representativa de los cristales que han sido obtenidos a partir de los estudios de precipitación realizados sobre las disoluciones preparadas con agua destilada con Mg. En todos los casos ensayados, a los diferentes volúmenes, y tiempos de extracción, no se han detectado partículas de vaterita. Los cristales de calcita o calcita magnesiana coexisten con las formas geométricas características del aragonito. Los estudios han sido realizados a 25°C , las pruebas microscópicas realizadas a partir de extracciones a tiempos superiores no revelan ninguna variación.



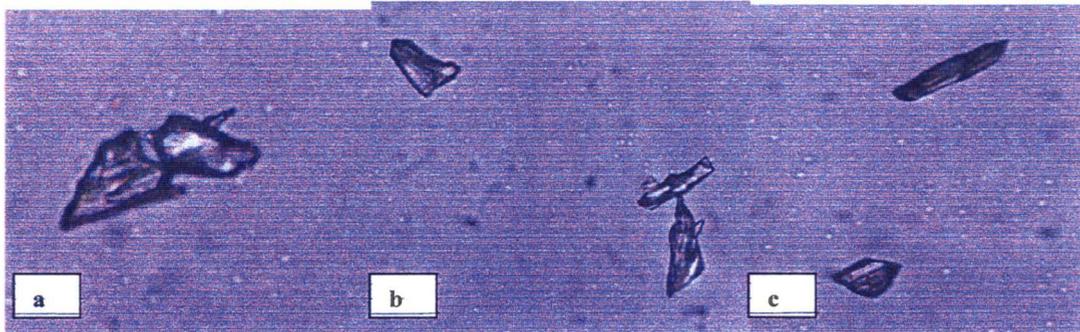
Figuras 4.52.a, b. y c. a) Aragonito y calcita o calcita-magnesiana, obtenidos a partir de una disolución preparada conteniendo Mg, V=100 ml, extracción realizada en los instantes iniciales de la turbidez; b) Prisma de aragonito, V=75 ml, instantes iniciales y c) Romboedros de calcita o calcita-magnesiana en una disolución con 50 ml. Todos los experimentos con Mg realizados a 25°C .

- *Cristales obtenidos a partir de las disoluciones de Agua de Mar Sintética.*

Las Figuras 4.53, nos muestran los cristales obtenidos mediante extracciones en los instantes iniciales de la precipitación, al igual que en el caso anterior no se han detectado, en esos instantes, ni en los posteriores, partículas esferulíticas de vaterita. De igual forma, las extracciones realizadas a tiempos posteriores a la precipitación inicial no revelan nada nuevo, por lo que, al igual que en el caso anterior, no destacaremos ninguna foto de los tales ensayos.

Lo único particularmente destacable es que parece que tienden a predominar más los cristales de aragonito en las condiciones experimentales de mayor temperatura, mientras que los de calcita o calcita-magnesiana presentan un mayor predominio en los experimentos de temperaturas más bajas. Estas observaciones también han sido detectadas por algunos autores, entre ellos citaremos los trabajos de Pytkowicz que asegura que, en los medios marinos, o en las

aguas sintéticas, el aragonito es la variedad polifórmica de carbonato cálcico es la forma inorgánica cinéticamente favorecida^{41,42,43}.



Figuras 4.53.a., b. y c. a) Agua de Lyman 50 ml, 20°C, cristales de calcita; b) Agua de Lyman 75 ml, 25°C, cristales de calcita y en el centro un cristal prismático de aragonito; c) Agua de Lyman 100 ml 30°C, cristal de aragonito y, en la parte inferior, romboedro de calcita.

En cualquier caso, de acuerdo con estos trabajos, la impresión es que el efecto del magnesio en las aguas sintéticas y de mar, es el retardar la nucleación tanto del aragonito como la de la calcita, y esto acaba provocando la incorporación en los cristales de este ion.

- *Cristales obtenidos a partir de las disoluciones de Agua de Mar.*

Finalmente, las Figuras 4.54, nos muestran los cristales obtenidos a partir de la precipitación producida sobre muestras de agua de mar. Los cristales no difieren en nada de los obtenidos en agua sintética. Esto es, no se aprecian partículas esferulíticas de vaterita en los instantes iniciales de la precipitación, se ven cristales prismáticos de aragonito y cristales de calcita-calcita magnesiána. Lo discutido en el caso anterior se puede aplicar aquí.

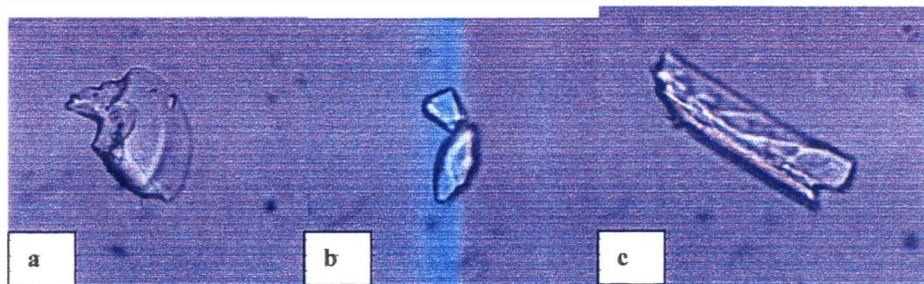


Figura 4.54.a., b. y c. a) Romboedro calcita, 100 ml, 20°C, b) Calcita, 50 ml, 25°C y c) Prisma Aragonito, 75 ml, 30°C.

⁴¹ Pytkowicz, R.M.; En *Equilibria, Nonequilibrium and Natural Waters*, John Wiley & Sons NY pp 154-160 (1983).

⁴² Pytkowicz, R.M.; *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 220 (1965).

⁴³ Pytkowicz, R.M.; *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 971 (1975).

- *Ensayos espectrofotométricos en fase sólida de los precipitados obtenidos.*

Se han preparado “pastillas” del carbonato cálcico en KBr, estas pastillas circulares nos han permitido obtener el espectro de vibración para estos precipitados, utilizando para ello, como ya se destacó en el capítulo de **Material y Método**, un espectrofotómetro de infrarrojos con transformadas de Fourier. Se han hecho múltiples ensayos, los cuales nos han revelado que el espectro de vibración que se obtiene es básicamente el de calcita. No se detectaron las frecuencias características de la vaterita⁴⁴ que aparecen a 1111 cm^{-1} y a 741 cm^{-1} . Las bandas de vibración obtenidas son las de la calcita que, son las de 1429 cm^{-1} y 870 cm^{-1} , las cuales también figuran en el espectro de vibración de la vaterita. Estos autores destacan que la presencia, sobre todo, de la banda a 1111 cm^{-1} se debe a un modo de tensión simétrica que aparece en la vaterita y no en la calcita debido a que aquella presenta una simetría más baja que la calcita. Esta banda aparece como un pequeño pico sobre la banda ancha de los modos de vibración del grupo carbonilo, C=O, del ion carbonato. Otros autores como Sato y Matsuda⁴⁵ aplicados a medios naturales y, los de Kralj⁴⁶ et al, realizados, como en nuestro trabajo en disoluciones preparadas en agua destilada. La Figura 4.55, nos muestra los espectros de vibración para la calcita y la vaterita, obtenidos por estos autores, el obtenido por nosotros se asemeja al de la calcita.

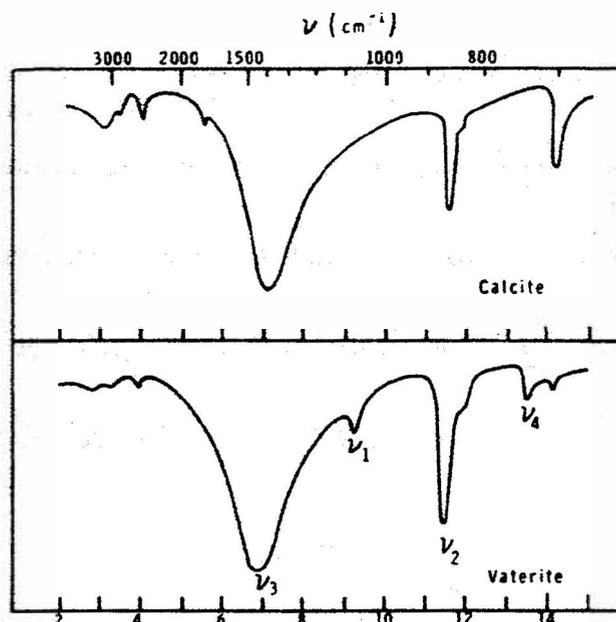


Figura 4.55. Espectros de vibración de la calcita y de la vaterita. Obsérvese la aparición de las bandas ν_1 y ν_4 que no aparecen en el que se asigna a la calcita.

⁴⁴ A. Schwartz, D. Eckart, J. O'Connell y K. Francis; *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1341 (1971).

⁴⁵ M. Sato y S. Matsuda, *Z. für Krist.*, **129**, 405 (1969).

⁴⁶ D. Kralj, L. Brecevic y A. Nielsen, *J. Cristal Growth*, **104**, 793 (1990); *J. Crystal. Growth*, **143**, 269 (1994).

La explicación de que no podamos detectar las bandas de vaterita creemos que se deba a la escasa concentración de las partículas de vaterita obtenidas al inicio de la turbidez, que dan como resultado la imposibilidad de crear pastillas con la poca cantidad de sólido. Para evitar esto, se probó haciendo ensayos de infrarrojo diferencial utilizando una célula de seleniuro de zinc y haciendo uso de la técnica FTIR-ATR. Estos ensayos demostraron que no existía ninguna diferencia entre el blanco de agua y la disolución con turbidez inicial. Para hacer las pastillas, no quedó más remedio que esperar a que el precipitado aumentara y, al hacer las mismas, en estas condiciones ya la vaterita es la variedad polimórfica que se encuentra en minoría.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En concordancia con todo lo expuesto y descrito, en esta Memoria de Tesis Doctoral, se podrían aportar, a modo de conclusiones más relevantes, los puntos siguientes:

1. La automatización diseñada en esta Universidad para el control y el seguimiento del pH en estos estudios de cinética de precipitación del carbonato cálcico en diferentes medios y diferentes temperaturas, ha sido muy eficaz.
2. Las medidas experimentales del pH para los experimentos que estudian la precipitación del carbonato cálcico en agua destilada, presentaron menores desviaciones típicas que las de los realizados en muestras de aguas sintéticas o de mar.
3. Los cálculos realizados sobre los balances de materia y de carga para estas disoluciones preparadas, condujeron a valores de sobresaturación relativa comparables a las de otros experimentos en estos medios que han sido efectuados por otros autores.
4. Existe una coincidencia temporal entre el cambio en el valor de la pendiente de la curva de sobresaturación con la posición del máximo de la curva de velocidad. Dicha coincidencia en el tiempo suele estar cercana al valor del tiempo de inducción obtenido.
5. Los valores de los tiempos de inducción observados varían, en mayor o menor grado, de un experimento a otro, aunque estén realizados en las mismas condiciones, lo que está de acuerdo con la hipótesis inicial de este trabajo propuesta por P. K. Weyl. Estas oscilaciones temporales se deben, probablemente, a los diferentes microambientes en los que se produce la nucleación.
6. La variabilidad temporal, se ajusta, de manera aceptable, a una distribución estadística de tipo exponencial, lo que ha permitido separar los valores del tiempo de inducción en dos contribuciones: la constante o crecimiento en el seno del líquido hasta tamaño visible; y, la variable que está relacionada con el tiempo de nucleación.
7. La contribución debida a la nucleación, a su vez, se puede poner en función de una “probabilidad de formación del núcleo inicial” cuya definición se supone independiente del tiempo, comprobándose después, gracias a los buenos valores de la bondad del ajuste que dicha probabilidad es, en efecto, independiente del tiempo.
8. El diseño experimental es decisivo a la hora de dilucidar qué tipo de cinética es la que

puede estudiar y cuál no. En nuestro caso, los tiempos de inducción o lo que es lo mismo la aparición macroscópica de turbidez en el reactor, no están asociadas al instante en el que el pH comienza a descender. Es en este tipo de diseños donde se puede aplicar la separación de las contribuciones temporales propuesta por Weyl. Cuando el diseño experimental es tal que, el descenso del pH o fuga del sistema hacia el equilibrio, coincide con la aparición de la turbidez, el tiempo de inducción no aporta mayor información adicional que la de un simple dato referido a una inercia, y lo que en estas condiciones se puede evaluar son las cinéticas de crecimiento cristalino en fase sólida. Si se agita el sistema, controlando las velocidades angulares, la difusión no es determinante y si no se agita, la difusión se incluiría como etapa en dicho crecimiento.

9. En las disoluciones preparadas conteniendo los iones que originan la precipitación del carbonato cálcico, los valores de la probabilidad de formación del núcleo inicial o clúster crítico, aumentan proporcionalmente con el aumento del volumen de las disoluciones de cloruro cálcico, lo cual está de acuerdo con la hipótesis de Weyl: “que la nucleación es una etapa independiente y constituye un evento simple de unión de iones, por lo que la probabilidad debería ser proporcional al volumen de disolución”.
10. Los valores de la probabilidad aumentan con la temperatura o lo que es lo mismo, los valores de los tiempos medios de inducción, crecimiento y de formación del núcleo crítico, salvo 2 excepciones, disminuyen con el aumento de la temperatura y con el volumen de la disolución que contenga calcio en el medio.
11. El Mg actúa como un claro inhibidor de la precipitación, lo que está de acuerdo con el aumento observado en los tiempos de inducción.
12. En el agua de mar, los valores de los tiempos de inducción son mucho más altos que los que se obtienen en agua sintética. Creemos que este efecto es debido no a la inhibición por la materia orgánica, sino más bien, la ausencia de ésta en los medios sintéticos provoca la formación de precipitados con más probabilidad por la profusión de pares iónicos iniciadores. Tal vez, en los medios marinos, la materia orgánica impide la formación de aquellos.
13. El valor del volumen de muestras de agua de mar o sintética, no provoca cambios apreciables en el valor de la probabilidad, lo que podría indicar que en estas muestras juega un papel muy importante y determinante, el efecto salino y el de inhibición de la

nucleación por parte del magnesio o la presencia de materia orgánica como los ácidos húmicos, fúlvicos, etc.

14. Existe un claro comportamiento tipo Arrhenius para la probabilidad con la inversa de la temperatura, por lo que esta observación nos ha permitido evaluar la energía de activación del proceso de nucleación y, en base a esto, concluir que estas probabilidades se podrían asemejar a las constantes de velocidad de la etapa de nucleación.
15. Los valores obtenidos para la energía de activación son comparables a los recogidos en la bibliografía, están entre las 3 kcal/mol para las disoluciones preparadas y 5 kcal/mol para las disoluciones de agua de mar o de Lyman. Los valores recogidos en la bibliografía, los pocos que hay, están entre 4 y 6 kcal/mol.
16. Las representaciones de la velocidad frente a las sobresaturaciones relativas presentan tres zonas bien diferenciadas que podrían asociarse a las tres etapas de la precipitación: a) Sobresaturaciones altas → Nucleación, b) Sobresaturaciones intermedias → Crecimiento en la fase líquida y c) Sobresaturaciones bajas → Crecimiento en fase sólida mononuclear sin difusión (agitación) o con difusión.
17. La etapa de nucleación no ha podido ser estudiada para la obtención de datos cinéticos, por los valores tan bajos en los tiempos de nucleación obtenidos, lo que nos proporciona un número muy bajo de datos experimentales en esta zona.
18. La etapa de crecimiento en la fase líquida presenta similares inconvenientes por la dificultad de establecer con garantías la frontera de separación entre esas dos etapas iniciales.
19. Se ha estudiado la etapa de crecimiento en fase sólida, encontrándose que la cinética en todos los casos responde a un orden 2 y los valores de las constantes específicas de velocidad obtenidos son 3 órdenes de magnitud más bajos que los encontrados en la única referencia encontrada en la bibliografía. Las discrepancias se deben a las condiciones estáticas en las que se han realizado nuestros experimentos lo que hace que la difusión juegue un papel importante.
20. Aunque la difusión juega un papel importante, el hecho de que el orden de la reacción esté más cercano a dos que a uno podría indicar que el par iónico no se forma en el seno de la disolución y difunde hasta la película que rodea al cristal que crece, sino que son los iones solvatados los que difunden y luego en el interior de la película, sobre el cristal, se

produce el crecimiento mononuclear. En cualquiera de los casos, las cinéticas que nosotros determinamos se refieren a la combinación de difusión con el crecimiento propiamente dicho.

21. Los valores estimados para la energía de activación son, en consecuencia, más altos y los factores de frecuencia no experimentan cambios apreciables con el de la bibliografía.
22. Los valores de la tensión interfacial de formación del cristal en la fase líquida, obtenidos suponiendo nucleación homogénea según la formulación clásica, demuestran que el proceso de la nucleación es complejo y variable, siendo frecuente que los valores se acerquen a los de la nucleación homogénea, $\sigma \geq 90 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, en las condiciones de menor temperatura, mientras que da la impresión de que se producen procesos catalíticos típicos de la nucleación heterogénea a temperaturas más altas, $\sigma < 90 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.
23. La forma de los cristales, desde un punto de vista cualitativo, es variable dependiendo del instante en el que se haga la observación microscópica, de la temperatura y de la naturaleza del medio.
24. En las disoluciones preparadas y sin magnesio, en los instantes iniciales de la turbidez, parece que hay preferencia por las formas esferulíticas características de la vaterita. A tiempos más altos, aparecen formas romboédricas de calcita que comparten habitat con algunas de vaterita. Si los tiempos son mayores, apenas se ven las formas de vaterita.
25. Cuando las disoluciones contienen magnesio, no se detectaron en ninguna de las observaciones partículas de vaterita tan sólo, de forma preferencial, se vieron formas prismáticas características del aragonito, aunque en menor cuantía también habían cristales de calcita ó calcita-magnesiiana.
26. En las disoluciones de agua de mar y sintética las consideraciones son similares a la situación anterior.
27. En cuanto a la temperatura, parece, esto habría que confirmarlo mejor, que en las disoluciones preparadas apenas hay influencia, pero en las muestras de agua de mar y sintética, sí. El efecto parece ser que es: a temperaturas bajas predominan las formas romboédricas de la calcita o calcita-magnesiiana y a temperaturas altas predominan las prismáticas del aragonito.
28. El estudio de los espectros de vibración en ATR no presentó diferencias con el blanco en los instantes iniciales, debido a la poca cantidad de partículas en suspensión. El ensayo en

sólido, realizado a tiempos altos, cuando la cantidad de precipitado era importante, reveló un espectro similar al de la calcita, no encontrándose la banda de vibración a 1111 cm^{-1} característica de la vaterita. En esos instantes, las partículas de vaterita, si existen, quedarían enmascaradas por las de calcita.