

## EVALUACION DE LA SOBRESATURACION EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES. APLICACION AL $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (YESO).

PRIETO, M., VIEDMA, C., LOPEZ ACEVEDO, V., MARTIN VIVALDI, J.L., LOPEZ ANDRES, S.

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Univ. Complutense. Madrid.

La evaluación de la sobresaturación es un requisito esencial a la hora de describir e interpretar procesos de crecimiento cristalino. Es la base sobre la que toda comparación entre imperfecciones y hábitos de crecimiento debe sustentarse. Sin embargo, en el caso del crecimiento de cristales en geles, de tanto interés en la simulación de procesos de cristalización natural, las experiencias de crecimiento se describen atendiendo sólo a las concentraciones iniciales de los reactivos. Cualquier mención a la sobresaturación está ausente. Este hecho está en relación con deficiencias teóricas acerca de dos aspectos de la técnica: La cuantificación de la transferencia de masa y el establecimiento de "criterios de cristalización" que permitan predecir el momento y lugar de formación del primer precipitado.

En efecto, las aproximaciones teóricas al problema de la transferencia de masa en sistemas difusión-reacción, de carácter analítico, son sólo válidas para sistemas semiinfinitos y depósitos fuente inagotables, mientras que los sistemas reales son finitos. Sólo recientemente Henisch y García-Ruiz (1986) han realizado una aproximación, por métodos numéricos, más realista. Sin embargo en la bibliografía está ausente cualquier mención a experiencias de laboratorio destinadas a testificar la evolución de las concentraciones y a evaluar la sobresaturación.

En esta comunicación se presentan un conjunto de experiencias que han sido diseñadas específicamente para testificar la evolución (espacio y tiempo) de la sobresaturación en un sistema difusión-reacción real.

El sistema experimental consistió en dos reactivos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ ), que difunden a lo largo de una columna de gel, para encontrarse y generar  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Como medio difusivo se empleó gel de sílice obtenido por acidificación de una solución de silicato sódico con  $\text{HCl}$  1N. Las concentraciones totales de los reactivos a lo largo de la columna de gel, para diferentes tiempos de difusión, se determinaron mediante análisis químicos. Sobre la base de estos datos, el problema de la evaluación de la sobresaturación se abordó en toda su complejidad.

La expresión termodinámicamente correcta (Cardew et al. (1979)) para la sobresaturación, en el caso del yeso, viene dada por:

$$\sigma = \ln(a(\text{Ca}^{++}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / K_{sp})$$

donde  $a(\text{Ca}^{++})$  y  $a(\text{SO}_4^{2-})$  son las actividades de los iones libres y  $K_{ps}$  el producto de solubilidad termodinámico. La estimación de la sobresaturación requiere pues el conocimiento de las actividades de los iones libres. Partiendo de las concentraciones totales, la actividad de los iones libres puede conocerse a través de la determinación de los coeficientes de actividad mediante las ecuaciones de Debye-Hückel (Lundager, 1984), pero ello exige una caracterización precisa del sistema. En primer lugar, es necesario referir las concentraciones totales al volumen de "agua eficaz" existente en los intersticios del gel. En segundo lugar, es necesario tener en cuenta, además de los iones libres, las asociaciones iónicas (especialmente importante en nuestro caso es el complejo soluble  $\text{CaSO}_4$  (Amathieu, 1984)). Además, en el caso del gel de sílice, es preciso cuantificar la "descarga del gel" en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  a lo largo del tiempo, y la evolución del pH.

Conocida la evolución de la sobresaturación, las posiciones y hábitos de los primeros precipitados se interpretan en función de tal evolución.

#### Bibliografía:

- AMATHIEU, L. (1984). "Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plâtres pris". These. Faculte des Sciences et Techniques ST Jerome. Universite d'Aix Marseille. 183 p.
- CARDEW, P.T.; DAVEY, R.J. y GARSIDE, J. (1979). Journal of Crystal Growth, 46, 534-538.
- HENISCH, H.K. y GARCIA-RUIZ, J.M. (1986). Journal of Crystal Growth, 75, 195-202.
- HENISCH, H.K. (1986). Journal of Crystal Growth, 76, 279-289.
- LUNDAGER, H.E. (1985). Nephrologie, 5, 151-154.