



Crecimiento de cristales por el método en gel

La cristalización en gel es un método que permite obtener cristales de sustancias muy diversas que presenten alguna de las siguientes características:

- a) tener baja solubilidad en agua
o bien
- b) ser solubles en agua pero insolubles en otros solventes
o bien
- c) presentar importantes cambios de la solubilidad con la temperatura o con el pH.

El método es sencillo y permite que cualquiera en un pequeño laboratorio “de colegio” pueda investigar sobre esta forma de crecimiento cristalino.

Cristales de sales tales como calcita, apatita, piritita, galena, anglesita, etc., se pueden obtener en el laboratorio y de un modo nada complicado empleando un medio que haga que una solución acuosa difunda lentamente en otra, de modo de controlar la precipitación. Es la **cristalización en gel**.

Y... ¿qué es un gel?

Un gel es un sistema en el que hay una fase sólida entrecruzada en forma de una red, que sostiene a otra fase líquida (Una visión familiar de esto podrías ser una esponja embebida en agua) Un gel tiene propiedades interesantes: a pesar de que la mayor parte es líquido, si se deja en estado estacionario se comporta como un sólido, pero si se le *molesta* agitándolo o aplastándolo, se vuelve líquido. Esto se llama *tixotropía*.

La técnica de la cristalización en gel nace en 1896, cuando Liesegang observa que la precipitación lenta de sales poco solubles en gelatina forma patrones periódicos: los famosos anillos de Liesegang. Pero fue en 1917, cuando un químico llamado Holmes obtiene cristales relativamente grandes de sustancias poco solubles (como tartratos) en un gel.

¿Cómo funciona?

El mecanismo por el que podemos hacer crecer los cristales por el método en gel es por reacción y control de la difusión: el sólido cristalino se forma por reacción entre dos reactivos, pero a una velocidad lo suficientemente lenta para que puedan crecer cristales. Este método se usa preferentemente para compuestos difíciles de crecer por otras técnicas, compuestos insolubles, aquellos cuya solubilidad varía mucho con la T, solubles en agua pero insolubles en otros solventes.

El gel es soporte inerte donde tiene lugar la reacción, controla la difusión, suprime corrientes de convección, se minimizan los efectos de sedimentación, evita saltos en la sobresaturación,

controla la nucleación, el crecimiento y la calidad del cristal. Se buscan condiciones que se aproximen a ausencia de gravedad.

Por ejemplo, si mezclamos dos disoluciones, una de carbonato sódico y otra de cloruro cálcico, se obtendrá (casi instantáneamente) un líquido lechoso formado por una suspensión de un polvo muy fino (microcristales) de carbonato cálcico. Pero si en lugar de mezclarlas, hacemos que difundan lentamente en un gel, éste frena la difusión y frena la velocidad a la que los átomos de calcio y los iones de carbonato se incorporan en la superficie del sólido. Además, disminuye la *nucleación*, es decir, la formación de pequeñas partículas invisibles a partir de las cuales se desarrollan los granos del precipitado. El resultado es que en lugar de una masa formada por polvo fino, obtenemos cristales, en menor cantidad pero de mucho mayor tamaño.

Tipos de geles

Los geles se pueden formar en agua o en otro solvente por adición de silicatos, oleatos, gelatina, alcohol polivinílico o agar. El gel se elige teniendo en cuenta el solvente, el pH, compatibilidad con las propiedades oxidantes o reductoras, con la facilidad de formar precipitados no deseados, complejos, etc.

El **silicato de sodio** también conocido como **vidrio soluble**, es una sustancia inorgánica, de fórmula Na_2SiO_3 que se encuentra en soluciones acuosas y también en forma sólida en muchos compuestos, entre ellos el cemento, impermeabilizadores, refractores, y procesos textiles. El silicato de sodio es estable en soluciones neutras y alcalinas. Cuando las soluciones de concentraciones relativamente alta se acidifican, los aniones de silicato soluble se polimerizan hasta formar un "gel".



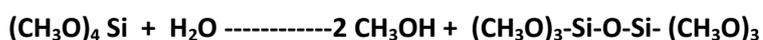
La gelatina es parte del gran grupo de los hidrocoloides. Se producen de sustancias proteínicas vegetales o animales o azúcares múltiples. Tienen la capacidad de hincharse y ligar el agua. Los hidrocoloides se utilizan para espesar, gelificar y estabilizar los alimentos. Son filamentos de colágeno que en agua tibia se separan, reaccionan y se convierten en gel. Cada filamento atrae a su alrededor las moléculas de agua, lo que reduce el número de moléculas que fluyen por toda la mezcla. Cuando ésta se enfría, los filamentos ricos en agua comienzan a apilarse, entrelazándose. Por último, el agua remanente queda atrapada entre la espesura de filamentos proteínicos y la mezcla se convierte en un gel.



El agar agar se usa en gran cantidad de alimentos, como helados, salsas y sopas enlatadas. Además, solidifica la solución nutritiva en que crecen los cultivos de bacterias con fines científicos. Son azúcares que forman largas cadenas moleculares. Se les conoce también como carbohidratos complejos o polisacáridos y constituyen una fuente excelente de energía.

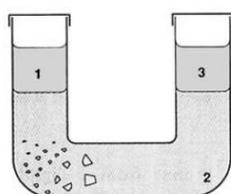
Otro ejemplo que da buenos resultados para crecer cristales en gel es el empleo de **Tetrametoxisilano**, que trabaja en un ámbito de pH óptimo entre 3-11.

La reacción involucrada es la siguiente:

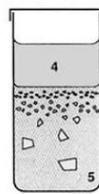


¿Se puede variar el método y la geometría?

De acuerdo a la solubilidad del material es necesario elegir el método y la geometría a usar. Para controlar la nucleación es necesario optimizar la geometría, la concentración de reactivos, el pH, la temperatura de crecimiento, analizar la reacción y posibles productos no deseados. Se pueden usar tubos de ensayo verticales o en forma de U como en la figura siguiente.



Difusión de reactivos



Difusión de líquidos

Existen varios procedimientos básicos:

1. Difusión en tubo en U

En el tubo en forma de U se introduce un gel de sílice, lo cual constituye la operación más delicada. Para ello necesitamos una disolución de silicato sódico (Na_2SiO_3) de densidad 1.06 gr/ml. Esta la preparamos a partir de una disolución de silicato sódico comercial, un líquido siruposo incoloro, del cual tomamos 50 ml, que mezclamos con 200 ml de agua destilada. Sobre esta solución, que debe mantenerse en agitación, vamos añadiendo gota a gota una solución de HCl 1 M o de ácido acético 1 M, controlando el pH. Si nos pasamos con el ácido, la solución se gelifica instantáneamente. Si se añade con cuidado y el pH no baja de 8-7.5, se mantendrá en forma líquida el tiempo necesario para verterlo en el tubo. También podemos tomar una cantidad de ácido e ir añadiendo el silicato hasta que el pH sea 5.5. Así, llenamos el tubo con gel hasta que suba unos centímetros por los tubos laterales, ponemos los tapones y dejamos el gel reposando 24 horas, para que quede bien formado.

Una vez que vemos que el gel está bien formado, vertemos cada uno de los reactivos en cada uno de los tubos laterales. Por ejemplo:

CaCl_2 y Na_2CO_3 , para obtener cristales de carbonato cálcico

CaCl_2 y NaH_2PO_4 (u otros fosfatos) para obtener cristales de fosfatos de calcio

Acetato o nitrato de plomo y sulfato sódico, para obtener sulfato de plomo

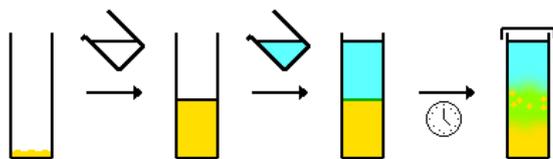
Acetato de plomo y sulfuro sódico o tiourea, para obtener cristales de sulfuro de plomo...

y así miles de combinaciones.

Una vez añadidos los reactivos, dejamos el sistema reposando en la oscuridad y sin molestarlo y vamos controlando cada 12 o 24 horas. Según las especies formadas, la cristalización se produce en un tiempo entre 1 día y una semana. Se verán cristales de diversos tamaños y formas, anillos de Liesegang y otros fenómenos interesantes. Cuando queramos recoger los cristales, no tenemos más que quitar los tapones y sacar el gel empujándolo suavemente con un lápiz. Ponemos el gel con los cristales sobre un papel absorbente y lo apretamos un poco y frotamos en el papel, con lo que el papel lo irá absorbiendo y los cristalitos quedarán limpios.

2. Difusión en tubo recto

Empleando un tubo recto es bien sencillo:



Solución A + gel, se deja gelificar. Luego se incorpora la solución B y se deja que difunda dentro del gel. En pocos días, dependiendo de la solubilidad del compuesto a obtener se obtendrán pequeños cristales que crecerán en función del tiempo. Puede ocurrir si el compuesto es muy insoluble, que en la parte superior del gel, la sobresaturación alcance un valor crítico para superar la barrera de nucleación, entonces los cristales se formarán. Esto ocurrirá inicialmente cerca de la superficie de separación entre el gel y la solución, se formará en la superficie de contacto un precipitado tipo “costra”, pero a medida que pasa el tiempo y la solución B sigue penetrando en el gel por difusión, nuevos cristales aparecerán en zonas del gel cada vez más alejadas de la superficie. Durante esta secuencia observaremos que el número de cristales se va reduciendo y que su tamaño final es cada vez mayor.

Si empleamos gel de TMS, la concentración de TMS recomendada es de 10% en una solución, por ejemplo, de ácido oxálico 0.25M, pH: 1.5. El gel debe dejarse del orden de 2 a 3 días en reposo a una temperatura próxima a 40°C. Después de que el gel se haya formado, se añade la solución a difundir, por ejemplo una solución de nitrato de bismuto 0.1M a pH 1.4, y se deja nuevamente en reposo a temperatura de 40°C. Después de varios días se desarrollarán cristales de oxalato de bismuto dentro de la matriz del gel.

3. Otra variante!!

La solución B puede ser un reactivo o un solvente en el cual el compuesto disuelto en la solución A sea insoluble. Por ejemplo podemos crecer cristales de KDP por difusión de alcohol etílico, ya que el KDP es muy soluble en agua pero insoluble en etanol. Pesamos 7.82g de fosfato diácido de potasio, lo disolvemos en 25mL de agua, pH : 4.4. Preparamos el gel de TMS en esta solución al 10%. Dejamos gelificar a 40°C.

Después que la solución conteniendo el KDP haya gelificado se agrega lentamente alcohol etílico para que difunda dentro del gel manteniendo la temperatura constante a 40°C. Al comienzo de la difusión se producirá una abundante nucleación en la interfase entre el gel y el alcohol. En pocos días comienzan a aparecer los cristales en el seno del gel, pocos, chicos pero muy perfectos.

4. Descenso de temperatura

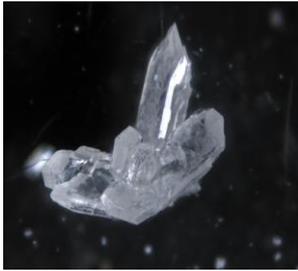
El KDP permite jugar con los solventes, el pH y la temperatura.

Empleando la misma solución de partida que en el caso anterior, dejando gelificar a 40°C, se puede experimentar el crecimiento de cristales con descenso lento de la temperatura. La variación de la solubilidad del KDP con T es bien marcado, lo que permite modificar lentamente la temperatura desde 40° hasta ambiente, aproximadamente 20°C y crecer cristales grandes y de buena calidad.



Ejemplos de cristales crecidos por método en gel:

Yeso (sulfato de calcio):



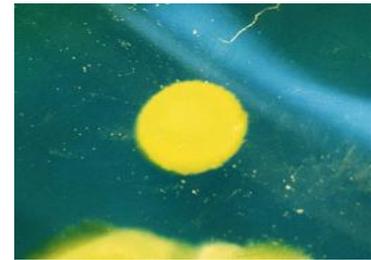
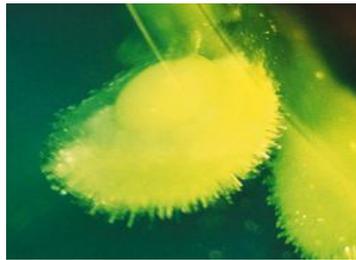
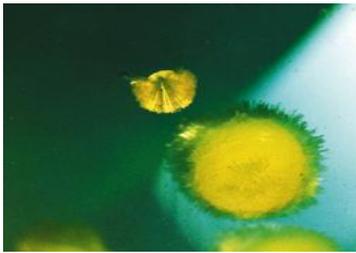
Calcita:



Anglesita (sulfato de plomo):



Formiato de Praseodimio dentro de gel de TMS



**Cristales de brushita
crecidos en gel de agar**



¿Las ventajas?

El crecimiento de cristales por el método en gel permite obtener cristales de mayor perfección cristalina y de mayor tamaño.

Permite el estudio de la cristalización y las variables que influyen en el *hábito* o morfologías que adopta una especie química, en el estudio de la formación de polimorfos (como calcita o aragonita), la obtención de cristales de sustancias especiales, para la cristalización de proteínas... pero dado que es una técnica sencilla de realizar, tiene también una aplicación lúdica y didáctica, en especial si nos gustan los minerales: podemos hacer miles de experimentos semi-caseros en los que simular la formación de cristales de diversos minerales.

Así, la cristalización en gel nos permite jugar con las variables que intervienen, se puede estudiar por ejemplo, el orden en el que se forman diversos cristales, permite generar fases minerales y sustancias inorgánicas "exóticas". Esta técnica no está muy explotada, de manera que probar y hacer experimentos, es un gran desafío y seguramente tiene mucho campo para experimentar y proponer nuevas experiencias.