

Cristalización de fosfatos de cobre en gel de sílice

Crystallization of copper phosphates in silica gel

M^a Victoria López-Acevedo Cornejo y Lorena Azañón Fernández-Trejo

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.

Facultad de Ciencias Geológicas.

Universidad Complutense de Madrid,

José Antonio Nováis, 12. 28040 Madrid. España

vcornejo@geo.ucm.es; lorena.aza.fert@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Fosfatos de cobre, Cristalización, Gel de sílice, Gel activo, Cornetita, α -Cu₂P₂O₇, CuH₂P₂O₇, Atacamita.

KEY WORDS: Copper phosphates, Crystallization, Silica gel, Active gel, Cornetite, α -Cu₂P₂O₇, CuH₂P₂O₇, Atacamite.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la cristalización de algunos fosfatos de cobre mediante la técnica del gel de sílice, a partir del sistema CuCl₂-Na₃PO₄-H₂O. Los geles de pH inicial ≥ 7 actúan como “gel activo” frente a la atacamita, Cu₂Cl(OH)₃, que se forma gracias a su bajo producto de solubilidad y a la aportación de grupos OH⁻ por parte de dichos geles, además de la contribución, en mayor o menor medida, de iones Cl⁻, ya que la mezcla gelificante utilizada fue acidificada con HCl. Cuando los reactivos que contradifunden, alcanzan la sobresaturación y demás condiciones necesarias, se forma una segunda zona de reacción (Zr), constituida por esferulitos de cornetita, Cu₃PO₄(OH)₃, que empobrecen el medio en [Cu²⁺] y [OH⁻], dando paso a otra fase, identificada como α -Cu₂P₂O₇. La posición inicial de Zr se ve afectada por la formación previa de atacamita en los pH neutros o alcalinos. La relación inicial [CuCl₂]/[Na₃PO₄] determina la evolución temporal de Zr: Cuando es 1/1 domina la cornetita y avanza hacia el reservorio del CuCl₂, lo cual se justifica por la elevadísima actividad iónica del Cu²⁺, necesaria para la cristalización de cornetita. Cuando es 2/1 avanza hacia el reservorio del Na₃PO₄ y está integrada por dos fases diferentes, α -Cu₂P₂O₇ y CuH₂P₂O₇, que requieren una actividad iónica de Cu²⁺ menor, más ajustada al gradiente de [Cu²⁺] generado al difundirse éste, alejándose de su reservorio, y que son estables en condiciones de mayor acidez.

ABSTRACT

The immobilization of heavy metals as sparingly soluble salts constitutes one of the most powerful and cost-effective measures against pollution of soil and water. Among the number of anion which forms this kind of salts, phosphate is of great practical importance: it is low-priced, non-toxic, stable in oxidation or biodegradation conditions and turns out to be effective in a wide range of pH. Besides, copper compounds have received considerable attention in research and applications because of their ionic conductivity and superconductivity. In this sense, knowledge of mechanisms and conditions of crystallization from the involved systems (“phosphate-heavy metals-...” and “copper-anions-...”) is essential to develop the most appropriated precipitation and crystallization methods. However, in the copper-phosphate system, characteristics of the processes mentioned are not known with accuracy. This ignorance is due to the peculiar crystal chemistry of copper (II), coming from the variable geometries of Cu (II) environment; to the great variety of phosphates which can be obtained from this element and last to the lack of thermodynamics data available for most of these compounds. In this work, crystallization of some copper phosphates in silica gel from the system “CuCl₂-Na₃PO₄-H₂O” is studied.

The technique of crystal growth in gels requires some simple and economical experimental devices, is particularly suitable for obtaining crystals of slightly soluble compounds and allows to observe directly and anytime the process development that takes place in the gel's inside. Silica gel was prepared by the acidification of a Na₂SiO₃ solution (density 0,79 g/cm³ and pH \approx 11) with HCl (1M) solution until the desired initial pH (pH₀) level was obtained. This gelling mixture was introduced into some glass U-tubes and, once the gel was formed in the horizontal branch of the tubes, reagents were introduced in the vertical branches. Combining gels' pH₀ (5,5; 7,0 and 8,5) and reagents' (CuCl₂

and Na₃PO₄) concentrations (0,5 and 0,25 M), a set of 6 experiments was prepared (Table I). All of them were carried at room temperature (25 °C). The growth evolution was monitored by binocular lens and the solid phases were identified by X-ray powder diffraction and scanning electronic microscopy.

In the gels of pH₀ ≥ 7, the first precipitate is produced immediately in the interface CuCl₂-gel. This is constituted by a continuous band of atacamite [Cu₂Cl(OH)₃] microspherulites (Plate I, figs. 1 a - b), which moves forward to the phosphate reservoir and ends in a series of Liesegang rings. That is, pH₀ ≥ 7 gels act as "active gel" for atacamite, Cu₂Cl(OH)₃. Its low solubility product and the supply of ions OH⁻, which can be found in great quantity in gels of these pH ranges, make possible the formation of atacamite in conditions of high metastability. It has to be considered too the plausible adding of Cl⁻ by the gel, as this has been acidified with HCl.

After some time, a second reaction zone is formed and immediately evolves until it disappears, leaving instead a thick ring constituted by two different kind of spherulites, much bigger than the previous ones. One kind is intense blue colour and perfectly spherical (Plate I, figs. 2 a - b) identified as cornetite, Cu₃PO₄(OH)₃. The other kind, identified as α-Cu₂P₂O₇, has an accentuated radial morphology (Plate I, fig. 3). Gels of pH₀ 5,5 behave in a similar way (apart from the fact that, in them, atacamite is not formed initially). The location of this second reaction zone (Fig. 1) results affected by the formation of atacamite in the alkaline pH₀, which consumes part of the Cu²⁺, delaying its diffusion. This way, PO₄³⁻ must overtake the middle of the gel column and approach the CuCl₂ reservoir to reach the supersaturation and "equality range" necessary for the precipitation of copper phosphates. The evolution of this second reaction zone is very similar in all the experiments: cornetite, Cu₃PO₄(OH)₃, crystallizes, followed by the phase α-Cu₂P₂O₇, which requires less Cu²⁺ concentration and is stable in a more acid environment, poor in OH⁻, which have been consumed by cornetite (Fig. 2).

In six months time, it can be observed a clear influence of the initial ratio [CuCl₂] / [Na₃PO₄] in the characteristics of the reaction zone (Z_r). When that ratio is 1/1, the Z_r is mainly constituted by cornetite, Cu₃PO₄(OH)₃, and moves forward to the CuCl₂ reservoir (Figs. 1 and 2), which is justified by the high activity of Cu²⁺, necessary for the crystallization of cornetite. When the ratio is 2/1, the Z_r moves forward to the Na₃PO₄ reservoir (Fig. 1) and it's formed by two different phases, α-Cu₂P₂O₇ and CuH₂P₂O₇ (Fig. 2). They require an ionic activity of Cu²⁺ much lower than cornetite and more adjusted to the concentration gradient generated by the diffusion of Cu²⁺ while it moves away from its reservoir. Besides, both phases are stable in more acid conditions, like the ones likely to be generated with the diffusion of CuCl₂.

Finally, the framboidal and botryoidal morphologies (Plate I, fig. 4) shown in the cornetite aggregates at the most alkaline pH₀, compared to the large size and crystallinity of the aggregated developed during the experiments at pH₀ 5,5 (Plate I, figs. 2 a - b), seem to indicate that this is a very dependable-on-pH compound.

1. INTRODUCCIÓN

La precipitación e inmovilización de metales pesados en forma de sales débilmente solubles, constituye una de las medidas más eficaces y económicas de las que se dispone frente a la contaminación de suelos y aguas por metales pesados. Entre los múltiples aniones que pueden formar este tipo de sales, el grupo fosfato es de gran importancia práctica: es barato, no es tóxico, es estable en condiciones de oxidación o biodegradación y resulta eficaz en un amplio intervalo de pH. Por otra parte, las propiedades conductoras y superconductoras de los compuestos de cobre, así como sus posibles aplicaciones, han sido objeto también de numerosas investigaciones. En este sentido, el conocimiento de los mecanismos y las condiciones de cristalización a partir de los sistemas involucrados, resultan esenciales para desarrollar los métodos de precipitación y cristalización más apropiados. Sin embargo, hay ocasiones en las que no se saben con exactitud las características de estos procesos, como sucede concretamente con el sistema cobre-fosfato.

Algunas de las razones para este desconocimiento son la peculiar cristaloquímica del cobre (II), derivada de las múltiples coordinaciones que se pueden dar en torno a él, como consecuencia del efecto Jahn-Teller (RAY & HAWTHORNE, 1993), la gran variedad de fosfatos (ortofosfatos, fosfatos condensados, sales ácidas, hidratos, etc) que se pueden tener a partir de la mayoría de los elementos, incluido el cobre (II)

(CORBRIDGE, 1980) y por último, la escasez de datos termodinámicos disponibles para la mayoría de estos compuestos (AYATI & LUNDAGER MADSEN, 2000; SO-NHU LE *et al.*, 2008).

Con objeto de aportar información nueva, que ayude a aclarar los problemas planteados, estudiamos la cristalización de algunos fosfatos de cobre en gel de sílice, a partir del sistema CuCl₂-Na₃PO₄-H₂O. Esta técnica constituye un excelente medio de crecimiento cristalino que, a pesar de sus restricciones (derivadas fundamentalmente de la dificultad que supone la identificación y cuantificación de especies presentes en el medio), posee ciertas ventajas de gran interés para el caso que nos ocupa: requiere unos dispositivos experimentales sencillos y económicos, está especialmente indicada para obtener cristales de sustancias muy poco solubles y permite observar directamente y en todo momento el desarrollo del proceso que tiene lugar en su interior (GARCÍA RUIZ & AMORÓS, 1978).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El gel de sílice se preparó a partir de una disolución de silicato sódico, Na₂SiO₃, de densidad 0,79 g/cc. Esta disolución está un 25 % más diluida que las utilizadas habitualmente con esta técnica. El resultado es un retraso en el tiempo de gelificación que facilita considerablemente la preparación de los experimentos, especialmente cuando se requieren valores neutros o alcalinos.

Esta disolución, de pH inicial 11,3, se acidificó con HCl (1M) hasta alcanzar el pH deseado (pH₀). Una vez alcanzado este valor, se introdujo en unos tubos de vidrio con morfología en U, con un diámetro interior de 10 mm y 15 cm entre las dos ramas verticales de la U. Cuando se formó el gel, en la parte horizontal de dichos tubos, se introdujeron en las ramas verticales los reactivos que contradifundían y reaccionan para dar los productos deseados. Combinando pH₀ de los geles (5,5, 7,0 y 8,5) y diferentes concentraciones (0,5 y 0,25 M) de los reactivos (CuCl₂ y Na₃PO₄) se preparó una batería de 6 tubos (Tabla I). Se añadieron unas gotas de H₃PO₄ al Na₃PO₄ para bajar su pH (de 12,22 a 9) y evitar así que se desestabilizara el gel, al difundirse a su través. Para asegurar algunas observaciones y disponer de suficiente cantidad de muestra para los análisis, esta misma serie de experimentos se repitió seis veces. Todos ellos se realizaron a temperatura

Tabla I.- Condiciones de pH y concentraciones de los reactivos empleados en los experimentos. [M] = Molaridad. pH₀ = pH inicial de gel.
 - pH conditions and concentration of the reagents used in the experiments. [M] = molarity; pH₀ = gel's initial pH.

Experimento N°	pH ₀	Concentración [M]	
		CuCl ₂	Na ₃ PO ₄
5.a	5,5	0,5	0,25
5.b		0,25	
7.a	7,0	0,5	
7.b		0,25	
8.a	8,5	0,5	
8.b		0,25	

ambiente (25 °C) (AZAÑÓN, 2009).

La evolución de los experimentos se observó bajo lupa binocular. La identificación de las fases sólidas obtenidas se realizó mediante difracción de rayos X, con el método del polvo cristalino (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra un esquema con los resultados obtenidos: tiempo de formación del primer precipitado, posición en la columna de gel, características morfológicas y mineralógicas de las fases sólidas, así como el avance y otras particularidades de la zona de reacción, que se observan seis meses después de haber iniciado los experimentos. En dicha figura se comprueba como en los geles de pH₀ ≥ 7, el primer precipitado se

produce inmediatamente, en la interfase CuCl₂-gel, y consiste en una banda continua de color verdoso, formada por multitud de microesferulitos que han sido identificados como atacamita, Cu₂Cl(OH)₃ (Lám. I, figs. 1 a y b).

Dicha banda avanza hacia la rama del fosfato y se resuelve al final en una serie de anillos de Liesegang. A los 6 – 13 días de iniciar los experimentos (dependiendo de la concentración [M] del CuCl₂ y del pH₀ del gel), se forma una segunda zona de reacción, Z_i (Fig. 1), consistente en una banda de color blanco lechoso. Esta banda evoluciona inmediatamente (≈ 24 – 48 horas) hasta desaparecer, dejando en su lugar dos tipos de

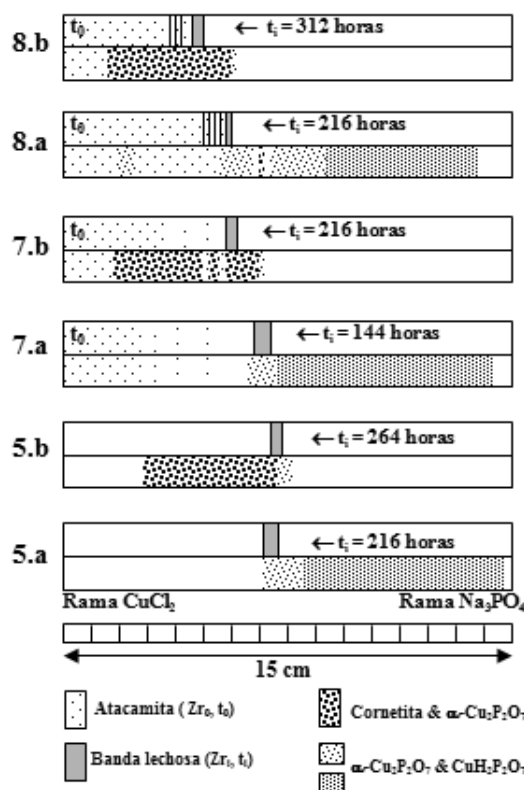


Fig. 1.- Resultados obtenidos en los experimentos (8.a – 5.b); al inicio (esquema superior en cada caso) y seis meses después (esquema inferior); t₀ = momento en que gel y reactivos entran en contacto; t_i = tiempo de formación del primer precipitado (por contradifusión de los reactivos). Z_r = zona de reacción formada en t_i. Atacamita (Cu₂Cl(OH)₃): microesferulitos verdes. Cornetita (Cu₃PO₄(OH)₃): esferulitos azules. α-Cu₂P₂O₇ y CuH₂P₂O₇: esferulitos radiales.
 - Results obtained in the experiments (8.a – 5.b); in the beginning (upper diagram in each case) and six months later (lower diagram); t₀ = the moment in which gel and reagents come into contact; t_i = time of formation of the first precipitate (by counter-diffusion of the reagents). Z_r = reaction zone formed at t_i. Atacamite (Cu₂Cl(OH)₃): green microspherulites. Cornetite (Cu₃PO₄(OH)₃): blue microspherulites. α-Cu₂P₂O₇ and CuH₂P₂O₇: radial spherulites.

esferulitos, mucho más gruesos que los anteriores: unos de color azul intenso y perfectamente esféricos, constituidos por placas cuadrangulares (Lám. I, figs. 2 a y b), que se sitúan en la cara de la banda que se enfrenta al CuCl_2 , y otros azul más pálido, con marcada morfología radial (Lám. I, fig. 3), situados en la cara que se enfrenta al Na_3PO_4 . Los primeros se desarrollan muy rápidamente y avanzan hacia la rama del CuCl_2 . A menudo se anastomosan, formando agregados framboidales (Lám. I, fig. 4) e incluso, en la región que ocupó la franja lechosa inicial, llega a desarrollarse un grueso anillo de hábito botroidal. Los esferulitos radiales sin embargo, apenas experimentan cambios durante los dos primeros meses de observación.

En los geles de pH_0 ácido (5,5) no se forma ningún precipitado en t_0 . En t_1 se observa una banda de reacción, similar en todo a la descrita para los geles de $\text{pH}_0 \geq 7$, aunque en éstos la densidad de nucleación es menor y su desarrollo se produce más lentamente, dando lugar a agregados muy bien cristalizados (Lám. I, figs. 2 a y b).

A los seis meses de iniciar los experimentos (t_6) se observa una clara influencia de la concentración del CuCl_2 en la dirección de avance de la zona de reacción (Fig. 1): hacia la rama del CuCl_2 , cuando $M = 0,25$ y en sentido opuesto cuando $M = 0,5$. Asimismo se comprueba que el tamaño y la cristalinidad de los agregados es mayor para los experimentos con un concentración inicial de $[\text{CuCl}_2] = 0,5 \text{ M}$, llegando al caso más extremo en los geles de pH_0 5,5 (Lám. I, fig. 5).

En los difractogramas realizados con muestras totales, extraídas al inicio de los experimentos ($t_1 \approx 30$ días, de todos los pH_0 y concentraciones) se han identificado cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, y $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Fig. 2). A partir de los realizados con muestras enriquecidas en cada uno de los dos tipos de esferulitos, se desprende que la cornetita predomina en los azules de morfología esférica, mientras que la segunda fase predomina en el caso de los radiales (Lám. I, figs. 2, 3 y 4). Sin embargo, en las muestras extraídas a los seis meses (t_6), se detecta una clara diferencia de composición, relacionada con la concentración del CuCl_2 : mientras que en los experimentos donde esta concentración es menor [$0,25 \text{ M}$] se identifican cornetita ($\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$) y $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en proporciones iguales o bien predominando la primera, como es el caso del pH_0 8,5 (Fig. 2 y Lám. I, fig. 6); en aquellos donde dicha concentración es mayor [$0,5 \text{ M}$] predomina la segunda ($\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) y además, cobra importancia una nueva fase, el $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Fig. 2. Lám. I, fig. 5), frente a la cornetita de la que solo hay indicios o no se identifica. Finalmente, se pone en evidencia la presencia de posibles fases precursoras y de otras hidratadas, en mayor o menor grado, de muy difícil identificación, la mayoría fosfatos de sodio y también de sodio y cobre, con diferentes estequiometrías, e incluso a veces halita o sosa, que se pueden considerar

como subproductos formados a partir de residuos contenidos en el gel que no han sido lavados completamente. A este tipo debe pertenecer la costra que se observa con la lupa y con el MEB, recubriendo a los esferulitos en algunos casos (Lám. I, figs. 3 y 5). En la muestra 5.b (t_6) que fue lavada en exceso, después de realizar un primer difractograma, se pudo comprobar la desaparición de todas estas supuestas sales solubles, excepto el $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ (PDF nº 077-1548) que se identifica junto a cornetita y a $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4. DISCUSIÓN

Los geles de $\text{pH}_0 \geq 7$ actúan como “gel activo” frente a la atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. El bajo producto de solubilidad de este compuesto ($1,58 \cdot 10^{-70}$; WOODS & GARRELS, 1986) unido a la abundancia de grupos OH^- en estos geles, posibilitan su formación e incluso el que ésta se produzca en condiciones de gran metaestabilidad, como lo atestiguan la morfología, el pequeño tamaño y la elevada densidad de nucleación de los agregados esferulíticos que se desarrollan (Lám. I, figs. 1 a y b). Efectivamente, la estructura del gel de sílice consiste en un armazón de polímeros formados por iones $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$ y SiO_4H_3^- , embebidos en una fase acuosa que contiene grupos OH^- , tanto más abundantes cuanto más alcalino es el pH_0 del gel. Al difundir el CuCl_2 a su través, se produce la siguiente reacción:



SHARKEY & LEWIN (1971) determinan las condiciones de formación de la atacamita, estable a temperatura ambiente, presiones normales y $\text{pH} > 4$. El desarrollo de los anillos de Liesegang al final de la zona de reacción, indican una disminución de la sobresaturación, motivada por la acidificación del gel, que tiene lugar a medida que se van consumiendo los OH^- , como consecuencia de la formación de atacamita, a la vez que se va enriqueciendo en H^+ , aportados por la difusión del CuCl_2 , de pH 2,43.

Otros iones libres y complejos contenidos en la fase acuosa del gel, aparte de los descritos, serían el Na^+ y los grupos PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ y $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ entre otros, aportados desde la rama del Na_3PO_4 que además, dado su fuerte carácter básico, propicia un importante incremento de los OH^- presentes. La difusión de unos y otros, así como el gradiente de concentraciones que generan, determina el que se alcance la sobresaturación para que pueda cristalizar o no, una determinada sustancia. A partir de estas consideraciones se analizan los resultados obtenidos (Fig. 1). En primer lugar se pone de manifiesto la diferencia de comportamiento del sistema en los estadios iniciales de los experimentos (t_1) y a los seis meses (t_6) de evolución: mientras que inicialmente, dicho comportamiento es muy similar en todos los casos (excepto por la formación previa de atacamita en los pH_0 neutros o alcalinos), al final se observan

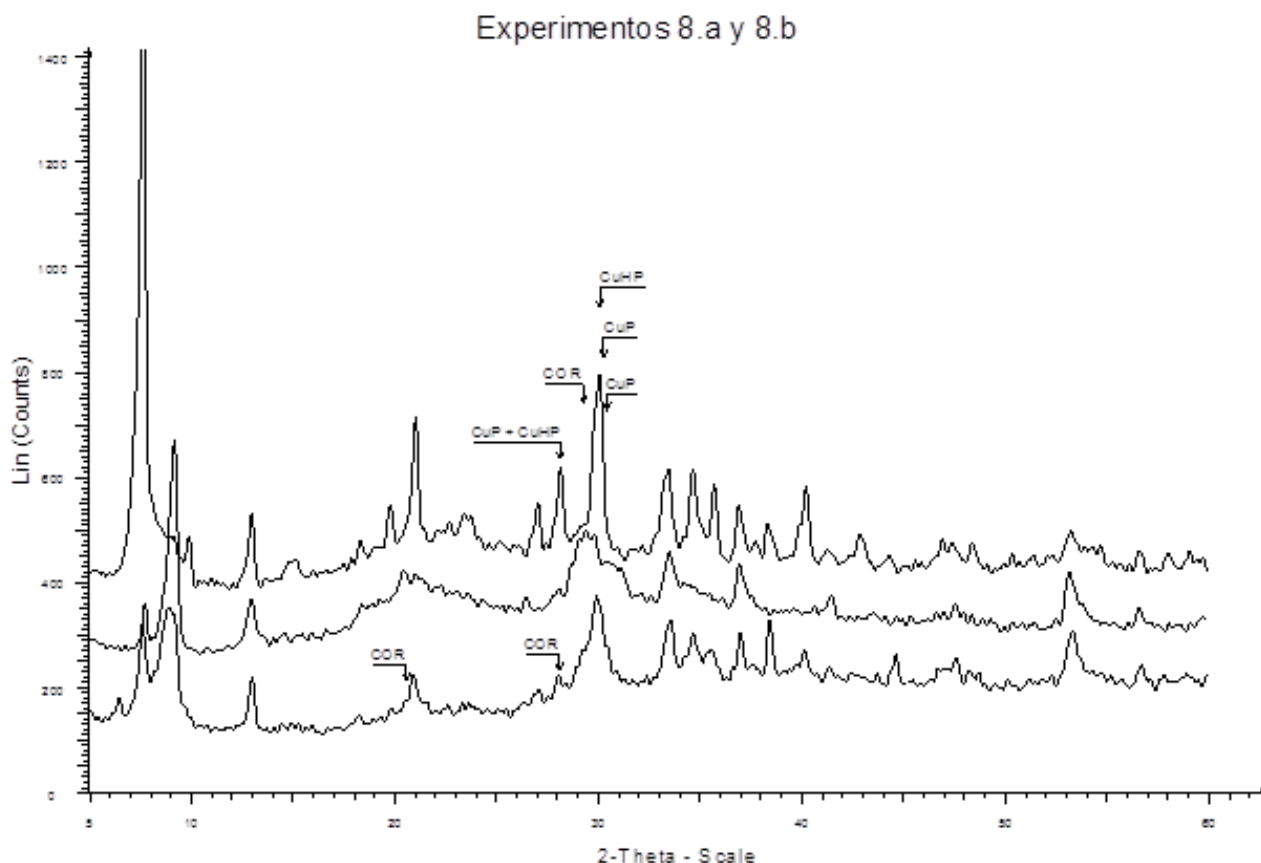


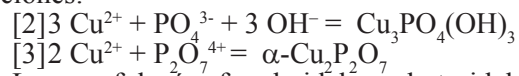
Fig. 2.- Diagramas de difracción de rayos X característicos de la evolución mineralógica descrita en la zona de reacción, al inicio y al final de los experimentos. COR.- cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$ (PDF n° 009-0495), CuP.- $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF n° 044-0182) y CuHP.- $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF n° 034-0605). Abajo: muestra 8.a, tiempo inicial, $\text{COR} \approx \text{CuP}$. Medio: muestra 8.b, tiempo final, domina COR. Arriba: muestra 8.a tiempo final, $\text{CuP} > \text{CuHP}$.

- Characteristic powder XRD patterns of the mineralogical development in the reaction zone, at the beginning and end of the experiments. COR.- cornetite, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$ (PDF: 009-0495), CuP.- $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF: 044-0182) and CuHP.- $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF: 034-0605). Bottom: sample 8.a, initial time, $\text{COR} \approx \text{CuP}$. Middle: sample 8.b, final time, COR is the most important. Top: sample 8.a, final time $\text{CuP} > \text{CuHP}$.

importantes diferencias relacionadas con la relación de concentraciones iniciales $[\text{CuCl}_2] / [\text{Na}_3\text{PO}_4]$.

Tiempo Inicial: la segunda zona de reacción (Z_r) marca el punto donde CuCl_2 y Na_3PO_4 interaccionan, alcanzándose además la sobresaturación y otras condiciones necesarias para la formación de una primera “fase precursora” (HENISCH & GARCÍA RUIZ, 1986) que inmediatamente evoluciona para dar lugar a dos tipos de agregados esferulíticos: unos de cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, y otros integrados por la fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, mucho menos abundantes. La primera se forma a expensas del PO_4^{3-} y de los OH^- que se difunden hasta la zona de reacción, agotando localmente los OH^- y acidificando el medio. En este punto se posibilita la formación de otras fases que no requieren OH^- como la $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, que efectivamente evoluciona muy despacio, desarrollando agregados muy bien cristalizados,

con morfologías radiales (Lám. I, fig. 3). Dado que la difusión y el gradiente de concentraciones que genera, garantiza un aporte continuo de los diferentes iones que intervienen, se podrían iniciar una serie de ciclos sucesivos de cristalización de cornetita seguida de $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, además del crecimiento de los cristales ya formados, según se vayan alcanzando los valores de sobresaturación necesarios, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las morfologías framboidales y botroidales que muestran los agregados de cornetita (Lám. I, fig. 4), sobre todo en los pH_0 neutros o alcalinos, indican que ésta se desarrolla en condiciones de muy alta sobresaturación, que favorece una alta densidad de nucleación que a su vez, posibilita el que se anastomosen los diferentes individuos cristalizados. Por último, destacar que la única

diferencia observada en t_i , entre los diferentes experimentos (Fig. 1), tiene que ver con la posición de la segunda zona de reacción (Zr_i), más alejada de la rama del CuCl_2 en los experimentos de pH_0 5,5; lo que se justifica considerando que en estos pH_0 ácidos, al no formarse atacamita, no se produce el empobrecimiento en Cu^{2+} ni el consiguiente retraso que esto provoca en su difusión hacia la rama del Na_3PO_4 .

Tiempo Final.- A los seis meses de iniciar los experimentos se observa (Fig. 1) como la zona de reacción ha avanzado hacia la rama del CuCl_2 en los experimentos 5.b, 7.b y 8.b, donde la relación de concentraciones iniciales $[\text{CuCl}_2] / [\text{Na}_3\text{PO}_4] = 1$, siendo la cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, la fase dominante; mientras que en 5.a, 7.a y 8.a, donde $[\text{CuCl}_2] / [\text{Na}_3\text{PO}_4] = 2$, la zona de reacción ha avanzado hacia la rama del Na_3PO_4 , siendo $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ seguida de $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, las dos fases dominantes.

$[\text{CuCl}_2]/[\text{Na}_3\text{PO}_4] = 1$.- Si se considera la reacción [2] y la correspondiente expresión de la constante de equilibrio $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}] [\text{OH}^-]^3$, resulta evidente que para que se produzca cornetita, es imprescindible una concentración de Cu^{2+} muy superior a la de PO_4^{3-} , además de un ambiente muy alcalino. Esta es la razón de que en estos experimentos, donde ambas concentraciones iniciales son iguales, la zona de reacción, constituida predominantemente por cornetita, se haya ido aproximado hacia la rama del CuCl_2 , donde los niveles de concentración del Cu^{2+} son lo suficientemente altos como para asegurar su precipitación. Esta observación concuerda con los resultados de MAGALHAES & PEDROSA DE JESÚS (1986) que estudian las energías libres de formación de algunos fosfatos de cobre y zinc característicos de la zona de oxidación de yacimientos metálicos y desarrollan un modelo para explicar la distribución y características de sus asociaciones naturales. Así determinan que la cornetita, solo es termodinámicamente estable en condiciones de extrema alcalinidad y elevada actividad iónica del cobre, con lo que justifican además la escasez y rareza de este mineral.

$[\text{CuCl}_2]/[\text{Na}_3\text{PO}_4]=2$.- En estos experimentos la zona de reacción, constituida por $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y por $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ha avanzado hacia la rama que contiene al Na_3PO_4 , como cabría esperar dada la relación de concentraciones inicial y la supuesta difusividad atribuible a Cu^{2+} y PO_4^{3-} ($\text{Cu}^{2+} > \text{PO}_4^{3-}$). PRIETO *et al.* (1988) determinan experimentalmente cómo evoluciona la sobresaturación a través de una columna de gel, en la que el máximo de este parámetro se desplaza hacia el reactivo de menor concentración, siempre que no existan otros factores que interfieran y alteren esta tendencia. Sin embargo, aunque la relación de concentraciones iniciales es doble que en el caso anterior, el gradiente de concentración del Cu^{2+} creado en esta mitad de la columna de difusión, (más próxima al Na_3PO_4), no alcanza el nivel exigido para la formación de cornetita

y se constituyen otras dos fases en las que dicha relación puede ser notablemente inferior. Efectivamente, considerando la expresión [3] se tiene que $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ en el caso del $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y por otra parte, la correspondiente al $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, cuyo producto de solubilidad sería $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, se justifica la formación de ambas fases, a expensas del Cu^{2+} que va llegando y de los grupos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2+}$ presentes. Estas fases, además son más estables que la cornetita en condiciones de mayor acidez, como las que se generan a medida que tiene lugar la difusión del CuCl_2 .

5. CONCLUSIONES

Los geles de pH inicial ≥ 7 actúan como "gel activo" frente a la atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, aportando los grupos OH^- necesarios para ello. Su bajo producto de solubilidad y la abundancia de OH^- presentes en estos valores de pH , posibilitan el que se formen en condiciones de gran metaestabilidad, que se pone de manifiesto por la elevada densidad de nucleación y el pequeño tamaño de los agregados cristalinos.

La formación de atacamita retrasa la difusión del Cu^{2+} y determina la posición de la zona de reacción formada por contradifusión, que en estos geles de pH inicial básico se sitúa próxima a la rama del CuCl_2 .

Las características mineralógicas y la evolución de esta zona de reacción, es similar en todos los experimentos, independientemente del pH : se producen ciclos de cristalización de cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, seguida de $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dependiendo de la variación de sobresaturación que resulta de la precipitación de cada una de estas fases.

Las diferencias morfológicas y de densidad de nucleación de la cornetita, observadas entre los distintos pH , confirman que se trata de un compuesto muy pH -dependiente, cuya solubilidad aumenta en los pH más ácidos.

A los seis meses de iniciar los experimentos, las características de la zona de reacción (Zr_i) están determinadas por la relación inicial $[\text{CuCl}_2] / [\text{Na}_3\text{PO}_4]$: cuando ésta es 1/1, la Zr_i constituida por cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, ha avanzado aproximándose a la rama del CuCl_2 , donde puede alcanzar el nivel de actividad iónica de Cu^{2+} , necesario para su cristalización. Cuando la relación es 2/1, la Zr_i ha avanzado hacia la rama del Na_3PO_4 y está integrada por dos fases, $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, que requieren unas condiciones de actividad iónica de Cu^{2+} y de pH menos elevadas que la cornetita y más acordes con el gradiente de concentración, generado por la difusión del CuCl_2 en esta dirección.

AGRADECIMIENTOS

A Belén Soutullo por la paciencia y el tiempo que nos ha dedicado. A Cristóbal Viedma por

sus críticas y sus buenos consejos. Al personal del Centro de Microscopía “Luis Bru” por todas las atenciones que han tenido con nosotras. Al Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas que ha financiado este trabajo y finalmente, a los dos revisores que con sus correcciones y sugerencias han contribuido a mejorarlo.

Recibido el día 21 de enero de 2010

Aceptado el día 23 de marzo de 2010

BIBLIOGRAFÍA

- AYATI, M. & LUNDAGER MADSEN, H. E. 2000. Crystallization of some heavy-metal phosphates alone and in the presence of calcium ion. *Journal of Crystal Growth*, **208**: 579-591.
- AZAÑÓN FERNÁNDEZ-TREJO, L. 2009. *Cristalización de fosfatos de Cu mediante la técnica del gel de sílice*. 50 págs. Trabajo de Master (Geología Ambiental y Recursos Geológicos). Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.
- CORBRIDGE, D. E. C. 1980. *Phosphorous. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*. 560 págs. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam.
- GARCÍA RUIZ, J. M. & AMORÓS, J. L. 1978. Crecimiento de cristales en geles. I Técnica, *Estudios geológicos*, **34**: 161-166.
- HENISCH, H. K. & GARCÍA RUIZ, J. L. 1986. Crystal growth in gels and Liesegang ring formation II. Crystallization criteria and successive precipitation. *Journal of Crystal Growth*, **75**: 203-211.
- MAGALHAES, M. C. & PEDROSA DE JESÚS, J. 1986. Stability constants and formation of Cu and Zn phosphate minerals in the oxidized zone of base metal orebodies. *Mineralogical Magazine*, **50**: 9-33.
- PRIETO, M., VIEDMA, C., LÓPEZ-ACEVEDO, V., MARTÍN-VIVALDI, J. L. & LÓPEZ-ANDRÉS, S. 1988. Mass - transfer and supersaturation in crystal growth in gels. Application to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Crystal Growth*, **92**: 61-68.
- RAY, K. É. & HAWTHORNE, F. C. 1993. Structural Relations in Copper Oxysalt Minerals. I. Structural Hierarchy. *Acta Crystallographica*, **49**: 28-56.
- SHARKEY, J. B. & LEWIN, S. Z. 1971. Conditions Governing the Formation of Atacamite and Paratacamite. *The American Mineralogist*, **56**: 179-192.
- SO-NHU, LE, NAVROTSKY, A & PRALONG, V. 2008. Energetics of copper diphosphates - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7\text{OH})_2$. *Solid State Sciences*, **10**: 761-767.
- WOODS, T. L. & GARRELS, R. M. 1986. Phase Relations of Some Cupric Hydroxy Minerals. *Economic Geology*, **81**: 1989-2007.

Lámina/ Plate I.

Figs. 1 a y b.- a) Micresferulito de atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, formado en t_0 , en el gel de $\text{pH}_0 \geq 7$ ($\varnothing \approx 12 \mu\text{m}$) (MEB x 9000). b) Detalle de a. Se adivina la forma poliédrica en los cristales de atacamita que integran el microesferulito (MEB x 22000).

- a) Atacamite, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, microspherulite formed at t_0 , in the $\text{pH}_0 \geq 7$ ($\varnothing \approx 12 \mu\text{m}$) (MEB x 9000) gel. b) Detail of a. Observe the polyhedral shape of atacamite crystals (MEB x 22000).

Figs. 2 a y b.- a) Esferulitos de cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, formados en t_1 y $\text{pH}_0 = 5,5$. Integrados por placas cuadrangulares dispuestas radialmente (MEB x 1000). b) detalle de las placas (MEB x 4000).

- a) Cornetite, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, spherulites formed at t_1 and $\text{pH}_0 = 5,5$. Composed by quadrangular plates arranged radially (MEB x 1000). b) detail of the plates (MEB x 4000).

Fig. 3.- Esferulitos de $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, desarrollados en t_1 y $\text{pH}_0 = 8,5$ que muestran una marcada morfología radial (MEB x 250).

- $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ spherulites, developed at t_1 and $\text{pH}_0 = 8,5$ showing an accentuated radial morphology (MEB x 250).

Fig. 4.- Agregado framboidal de cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, desarrollado en t_1 y $\text{pH}_0 = 7$ (MEB x 1000).

- Cornetite, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, framboidal aggregate developed at t_1 and $\text{pH}_0 = 7$ (MEB x 1000).

Fig. 5.- Esferulitos de $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, desarrollados en t_1 y $\text{pH}_0 = 5,5$. Exp 5.a (Lupa binocular x 40).

- $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ spherulites, developed at t_1 and $\text{pH}_0 = 5,5$. Exp 5.a (Binocular magnifying glass x 40).

Fig. 6.- Agregado framboidal de cornetita, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, desarrollado en t_1 y $\text{pH}_0 = 8,5$. Exp. 8.b (MEB x 1200).

- Cornetite, $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, framboidal aggregate developed in t_1 and $\text{pH}_0 = 8,5$. Exp. 8.b (MEB x 1200).

