



BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FISICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

INFLUENCIA DEL ADITIVO AMARANTO EN EL HÁBITO CRISTALINO DE MONOCRISTALES DE KDP

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

ING. RICARDO PEREZ SOLIS

ASESORA:

DRA. MARIA EUGENIA MENDOZA ALVAREZ

DICIEMBRE 2014

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis se realizó en los laboratorios de Estudios Cristalográficos, Crecimiento de Materiales Ferroicos y Difracción de rayos X del Instituto de Física de la BUAP.

Se contó con el apoyo de los proyectos **CONACyT INFR-124224** y **VIEP MEAM-EXC14**, así como la beca de **Posgrado CONACyT** (CVU/Becario: 131200/275049).

A la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**, principalmente al **Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"**, y todo aquel que me brindó su ayuda en la exitosa terminación de mi tesis y estudios.

A mi asesora la **Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez** por haber tenido paciencia durante la realización de mis estudios, la buena disposición de aclarar mis dudas y por la oportunidad de colaborar y aprender de ella como investigadora y persona.

También al **Ing. Leonel San Román Escudero** por el apoyo técnico realizado en la obtención de resultados durante la elaboración de este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios, verdadera fuente de amor y sabiduría.

A mi padre, porque gracias a él sé que la responsabilidad se la debe vivir como un compromiso de dedicación y esfuerzo.

A mi madre, cuyo vivir me ha mostrado que en el camino hacia la meta se necesita de la dulce fortaleza para aceptar las derrotas y del sutil coraje para derribar miedos.

A mi esposa, mi gran amor, por ser comprensiva y darme su apoyo con todo su amor.

A mi hermana, el incondicional abrazo que me motiva y recuerda que detrás de cada detalle existe el suficiente alivio para empezar nuevas búsquedas.

A mi hija por convertirse en la alegría de mi vida.

A mis familiares, viejos amigos y a quienes recién se sumaron a mi vida para hacerme compañía con sus sonrisas de ánimo.

A Abigail

Mi hija

*“A veces las cositas más pequeñas se apoderan
del espacio más grande de nuestro corazón”*

RESUMEN

En este trabajo se estableció como objetivo general, estudiar la influencia de un pigmento orgánico natural, el amaranto, $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, en el hábito cristalino bipiramidal del fosfato monobásico de potasio o KDP (KH_2PO_4).

Se determinaron las curvas de solubilidad para soluciones acuosas de KDP y KDP+amaranto en el intervalo de temperatura entre 25° y 40° C; a partir de esas curvas se determinó el ancho de la zona metaestable, siendo prácticamente constante (7°C) para la solución de KDP, mientras que en el caso de la solución KDP+amaranto, en el intervalo de 15° a 25°C, es de 10°C y por encima de esta temperatura llega hasta 15°C. Se crecieron cristales en solución acuosa a las temperaturas de 25°, 30°, 35° y 40°C. También se determinó la razón de enfriamiento óptima para la obtención del hábito bipiramidal típico, siendo 0.06°C/min.

El análisis de las dimensiones geométricas de los cristales permitió establecer algunas tendencias: (1) los cristales KDP+amaranto son, en general, mayores que los de KDP; (2) la razón de lados x/y es menor para los cristales de KDP comparados con los de KDP+amaranto.

Los estudios de microscopia óptica con luz polarizada entre polarizados cruzados, en modo de transmisión, espécimen en posición de extinción, permitieron evaluar cualitativamente la calidad cristalina, encontrándose que todos los especímenes estudiados fueron monocristalinos.

El análisis de los patrones de difracción de polvos mostró que existe una diferencia significativa en la intensidad de los picos de los difractogramas del KDP y KDP+amaranto; en general, para este último los picos son de menor intensidad. El pico más intenso en todos los difractogramas fue el asociado a los planos (200), esto se debe a que de acuerdo a la simulación computacional, es el plano que contiene mayor población de átomos e iones. También se observó el desdoblamiento del pico correspondiente al plano (101) para los cristales de KDP+ amaranto.

La anchura a la altura media de los picos (FWHM) también mostró diferencias importantes entre cristales de KDP y KDP+amaranto, para los picos correspondientes a los planos (101), (200) y (312). El más significativo fue para el plano donde se adsorbe el amaranto, el (101), se calcularon los valores de FWHM de 0.05 (KDP) y de 0.15 (KDP+amaranto).

Se realizó el modelado de la adsorción del amaranto en una celda unitaria del KDP con el programa *CrystalMaker*, se determinó que el amaranto se adsorbe preferencialmente en los planos (101), vía los iones $(\text{SO}_3)^-$ del amaranto, los cuales se ubican en los vértices de la celda unitaria del KDP, donde se encontraban los iones fosfatos $(\text{PO}_4)^{3-}$. Para complementar la información se realizó la simulación del proceso de adsorción utilizando el programa *Material Studio v7*, se obtuvo el modelo de menor energía total del proceso de adsorción.

ÍNDICE

RESUMEN	vii
----------------------	-----

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Generalidades.....	1
1.1.1 Crecimiento cristalinos en solución acuosa.....	1
1.1.2 Forma y hábito cristalinos.....	3
1.1.3 Materiales ferroeléctricos.....	3
1.1.4 Fosfato monobásico de potasio KH_2PO_4	6
1.1.5 Pigmento Amaranto ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$)	8
1.2 Antecedentes.....	9
1.3 Objetivos.....	10
1.3.1 Objetivo general	10
1.3.2 Objetivos particulares	10

CAPITULO II METODOLOGÍA

2.1 Curvas de solubilidad y crecimiento cristalino.....	11
2.2 Preparación de placas delgadas para observación en microscopia óptica con luz polarizada	12
2.3 Microscopia óptica de polarización	13
2.4 Modelado y simulación.....	15
2.5 Difracción de rayos-X	17
2.6 Medición de la densidad	20

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de solubilidad y crecimiento cristalino.....	22
3.2 Modelado y simulación.....	28
3.2.1 Modelado de la celda unitaria de KDP	28
3.2.2 Hábito cristalino del KDP	29
3.2.3 Modelado de la molécula de amaranto	33
3.2.4 Simulación de la adsorción de amaranto sobre las caras {101} del KDP.....	34
3.3 Caracterización por microscopia óptica de luz polarizada.....	36
3.4 Caracterización por difracción de rayos-X en polvos.....	38
3.4.1 Calculo de tamaño de cristalita	46
CONCLUSIONES	48
PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	49
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXO	

Capítulo I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Generalidades

1.1.1 Crecimiento cristalino en solución acuosa

El crecimiento de cristales es un proceso que involucra dos etapas: la nucleación definida como la formación de una nueva fase (semilla) y el crecimiento cristalino propiamente dicho de la semilla.

La nucleación puede ser de dos tipos: homogénea, es aquella cuando los átomos iniciales son iguales tanto química como energética y estructuralmente [1]. Y heterogénea, cuando los átomos iniciales no son iguales [1].

Para obtener un cristal a partir de una solución es necesario que esta se encuentre sobresaturada de la sustancia a disolver (solute) con respecto al solvente (agua), esto es, que la concentración de soluto (C_o) de la solución sea mayor que la de equilibrio ($C_o(T)$) a cierta temperatura, estos datos se representan usualmente de forma gráfica y se conocen como *la curva de solubilidad*, ver figura 1.1.

La máxima cantidad de soluto en agua produce una solución que está saturada, si se adiciona más soluto este no será disuelto, sin embargo, como la solubilidad en general depende linealmente de la temperatura (T), es posible disolver más soluto calentando la solución.

El crecimiento cristalino a partir de una solución acuosa, está basado en la existencia de una región metaestable donde la formación espontánea de núcleos en la solución es imposible, pero en esta región es posible crecer monocristales a partir de una semilla.

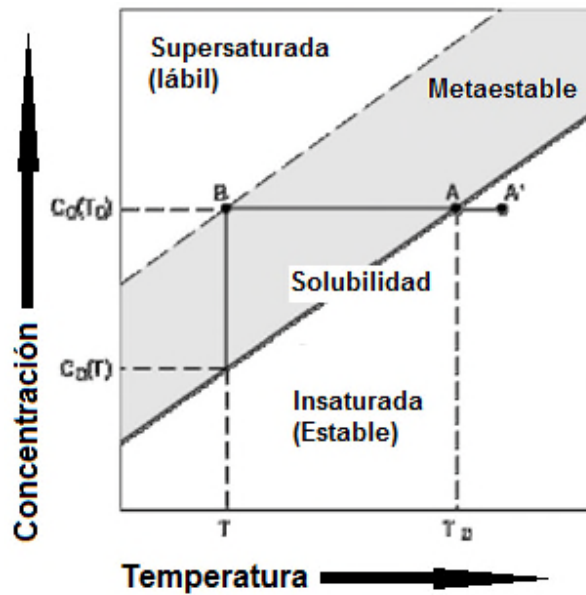


Fig. 1.1 Curva de solubilidad [Traducción de la ref. 2]

La figura 1.1 puede ser descrita en términos de tres zonas: la zona *estable* de solución subsaturada donde el crecimiento es imposible; la zona *metaestable*, en la que la cristalización espontánea es poco probable, pero el crecimiento cristalino a partir de una semilla es posible y la zona *lábil*, donde ocurre la nucleación espontánea.

Los monocristales pueden crearse por el método de reducción de temperatura, el cual consiste en el enfriamiento de la solución con concentración $C_0(T_0)$ desde el punto inicial A' conduce al punto A sobre la curva de solubilidad. En este punto, la solución está saturada y puede existir en equilibrio con el sólido si $C=C_0(T_0)$.

El enfriamiento subsiguiente lleva a un estado donde la concentración del soluto C es mayor que la concentración de equilibrio $C_0(T)$ a una temperatura dada y la solución deviene sobresaturada. La formación espontánea de la fase sólida no ocurre en esta región hasta que se alcanza un punto B en el límite de la zona metaestable.

Otros dos parámetros a tener en cuenta son: la pureza y la transferencia de masa, ésta última es directamente afectada por las condiciones hidrodinámicas (agitación).

1.1.2 Forma y Hábito cristalinos

La naturaleza del estado cristalino u orden interno de una sustancia no es un hecho tan evidente como la morfología de un cristal. En su estructura microscópica, los cristales presentan un ordenamiento de las partículas constituyentes (átomos, iones o moléculas) que ocupan posiciones definidas en el espacio.

Cuando observamos macroscópicamente un cristal y observamos un conjunto de caras relacionadas por simetría, esto es, tienen la misma relación respecto de un elemento de simetría, la geometría que presenta es llamada *forma cristalina* [3]. La forma cristalina depende de la clase cristalina y de la orientación de la cara original respecto de los ejes o planos de simetría del cristal.

Como las condiciones de crecimiento del material en cuestión, tales como la sobresaturación, los gradientes de temperatura, la agitación, la presión, la cinética de cristalización, etc., influyen en el crecimiento del cristal y modifican la *forma* impartida por el desarrollo de sus diversas caras, a esta nueva geometría se le llama *hábito cristalino* [3], esta es la geometría que habitualmente observamos en los cristales [3].

Cuando durante el crecimiento de cristales se agregan aditivos, es posible modificar la cinética de crecimiento debido a la interacción entre el aditivo y las caras cristalinas con diferentes orientaciones.

1.1.3 Material ferroeléctrico

Un material dieléctrico que presenta polarización espontánea (P_s) y que presenta dos estados de polarización opuesta, la cual puede ser conmutada de un estado a otro por medio de un campo eléctrico externo, se le denomina material ferroeléctrico [4]. La reversibilidad es una consecuencia del hecho de que la estructura de un material ferroeléctrico es una estructura ligeramente distorsionada, esto es la fase ferroeléctrica es de menor orden que la fase paraeléctrica [4]. La relación entre la polarización macroscópica de un cristal ferroeléctrico y el campo eléctrico aplicado es explicada por una curva de histéresis, la cual se muestra en la figura 1.2 [4]

En general, un cristal ferroeléctrico consiste de dominios, que son regiones del cristal con polarización homogénea, que difieren solo en la dirección de la polarización. En la mayoría de los casos existe una temperatura, llamada temperatura de Curie (T_c), en la cual la energía del estado no polar es igual a la energía libre del estado polar, y en el que el cristal sufre una transición de fase de un estado no polar a un estado polar. Por lo tanto la polarización es llamada polarización espontánea (P_s).

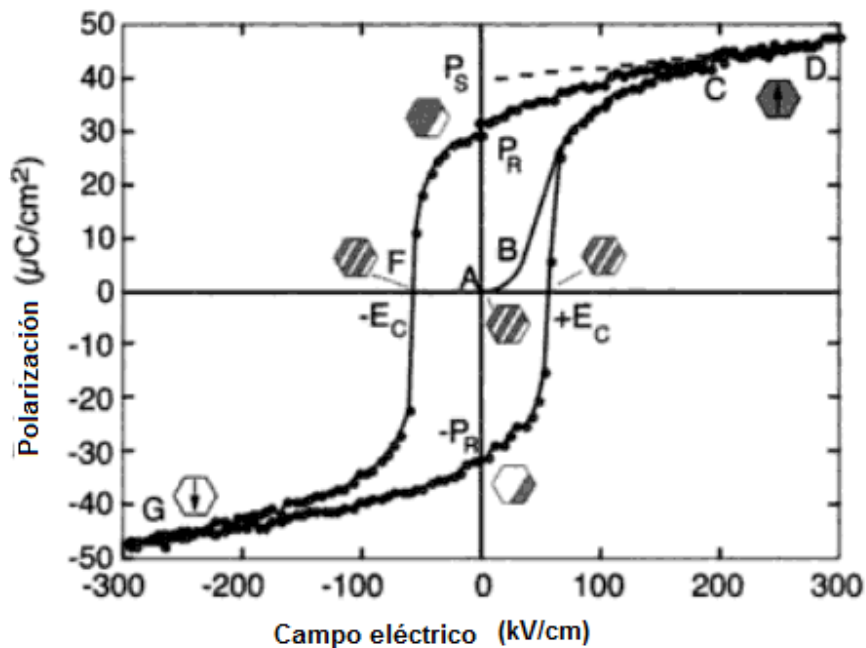


Fig. 1.2 Ciclo de histéresis ferroeléctrico [Traducción de la ref.5].

La gráfica puede ser descrita de la siguiente manera:

1. En ausencia de campo los dominios y los dipolos están distribuidos al azar, direccionados de forma que el momento dipolar total es nulo.
2. Al aplicar un campo externo creciente positivo, los dipolos se orientan en la dirección del campo, *los dominios con momento favorable, esto es que presentan orientación en la misma dirección del campo aplicado, crecen en sentido positivo, a expensas de los que no lo están.*
3. La polarización ha alcanzado el valor de saturación. Los dominios adquieren la misma orientación.

4. Polarización remanente, Pr. El material se comporta como un dipolo permanente, aunque no se aplique campo externo.
5. La disminución continua del campo eléctrico, produce en determinado valor la anulación del momento dipolar total. El campo capaz de anular la polarización es llamado de campo coercitivo (E_r)
6. El aumento continuo del campo eléctrico conduce a una situación análoga a la (3), alcanzando la polarización de saturación negativa.

La fase paraeléctrica es aquella en donde no existe polarización espontánea, ni estructura de dominios [4,6].

La ferroelectricidad es una propiedad que para que ocurra, requiere de condiciones de simetría cristalina del material, la existencia de un eje polar. Los cristales se clasifican en siete sistemas: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cubico. Estos sistemas cristalinos se subdividen en clases cristalinas de acuerdo a su simetría. Hay 32 clases cristalinas, de las cuales 11 presentan un centro de simetría, las otras 21 no son centro simétricas. De estas últimas 20 exhiben piezoelectricidad, de entre ellas 10 están caracterizadas porque solo tienen un eje polar (sin centro de simetría) [4].

Tabla 1 Clasificación de clases cristalinas, en la columna de la derecha se enlistan los materiales piroelectricos (ferroelectricos).

Estructura cristalina	Grupo puntual	Centro-simétricos	No centro-simétricos	
			<i>Piezoeléctrico</i>	<i>Piroeléctrico</i>
Triclinico	$1, \bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Monoclinico	$2, m, 2/m$	$2/m$	$2, m$	$2, m$
Ortorrómbico	$222, mm2, mmm$	mmm	$222, mm2$	$mm2$
Tetragonal	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, (4/m)mm$	$4/m, (4/m)mm$	$4, \bar{4}, 422, 4mm, \bar{4}2m$	$4, 4mm$
Trigonal	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	$3, \bar{3}m$	$3, 32, 3m$	$3, 3m$
Hexagonal	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, (6/m)mm$	$6/m, (6/m)mm$	$6, \bar{6}, 622, 6mm, \bar{6}m2$	$6, 6mm$
Cúbico	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$	$23, \bar{4}3m$	-

1.1.4 Fosfato monobásico de potasio KH_2PO_4 (KDP)

El fosfato monobásico de potasio o KDP es el miembro más importante del grupo de fosfatos tetragonales [7] por sus enlaces por puentes de hidrógeno, con transición de tipo orden-desorden [6]; presenta una transición de fase paraeléctrica $\bar{4}2d (D_{2d}^{12}) \rightarrow$ ferroeléctrica $Fdd2 (C_{2v}^{19})$ a $T_c=123$ K [7, 8, 9]. Los cristales de KDP son incoloros, solubles en agua y pueden obtenerse grandes cristales en solución acuosa. Es ópticamente uniaxial con el eje óptico en la dirección [001]. Se usa principalmente en dispositivos electro-ópticos, piezoeléctricos y de visualización [10]. Se ha utilizado particularmente en óptica de láseres para el control del ancho, polarización y frecuencia del pulso mediante los efectos electro-ópticos de primero y segundo orden [11,12], junto con el DKDP ($\text{K}(\text{D}_x \text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$) son los únicos cristales no lineales utilizados hasta ahora en la fusión confinada inercial (ICF "Inertial Confinement Fusion"), debido a su transparencia en una amplia región del espectro, resistencia al daño por la radiación láser y una eficiencia no lineal relativamente alta [13].

La estructura cristalina a temperatura ambiente fue determinada a partir de los datos de difracción de rayos-X en 1930 por West [7] y confirmada y ajustada en 1953 usando neutrones por Bacon and Pease [7]. Pertenece al grupo espacial no. 122, $\bar{4}2d$; con clase cristalina $\bar{4}2m$ del sistema tetragonal. Las dimensiones de la celda unitaria son $a = b = 7.434 \text{ \AA}$, $c = 6.945 \text{ \AA}$, con $Z = 4$ (unidades formula) [7]. En la fase ferroeléctrica pertenece al grupo espacial no. 43, $Fdd2$, con $Z = 8$ [7]. La Figura 1.3 muestra esquemáticamente la celda unitaria del KDP resaltándose los poliedros de coordinación de los grupos fosfato, $[\text{PO}_4]^{-3}$.

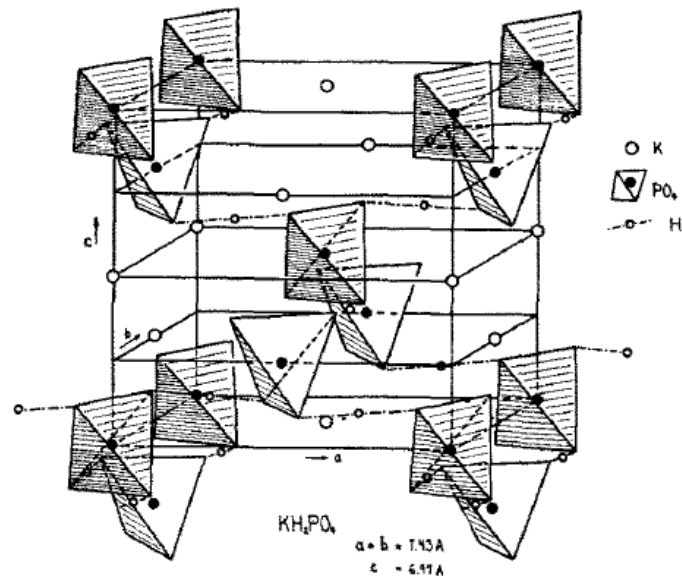


Fig. 1.3 Celda unitaria del KH_2PO_4 [8].

El hábito cristalino típico del KDP es bipiramidal [11], la cual puede describirse como constituida de cuatro caras $\{100\}$ formando un prisma rectangular, más dos pirámides opuestas consistentes de caras $\{101\}$ [3, 14]. Para el plano $\{100\}$ una terminación es posible en iones $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ y para los planos $\{101\}$ son posibles dos terminaciones en capas, una en terminación con iones K^+ y otra con $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ [14].

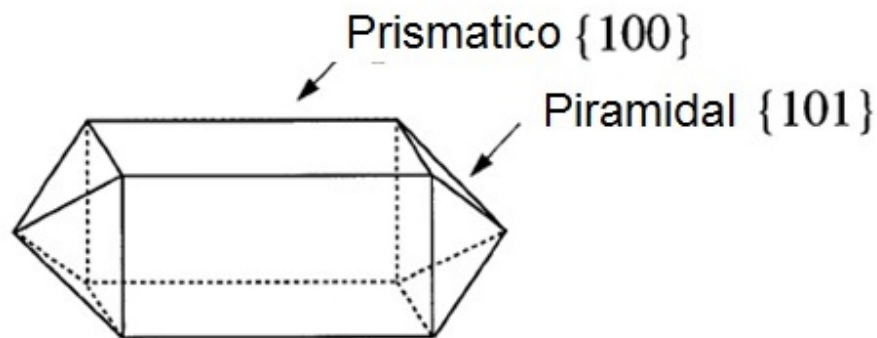


Fig. 1.4 Hábito cristalino bipiramidal del KDP, con las caras prismáticas $\{100\}$ y piramidales $\{101\}$ indicadas [14].

1.1.5 Pigmento Amaranto ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$)

La planta de amaranto es abundante en el territorio nacional, y utilizado en diferentes procesos químicos y alimenticios. Es muy soluble en agua: 1 gramo en 15 ml; también se ha reportado la disolución de 7.2 g/100 ml de agua a 26 °C. Su peso molecular es igual a 604.47 g/mol. La molécula del pigmento amaranto, es de tipo aromático, como se ilustra en la Figura 1.5. Posee tres grupos $[SO_3]^-$ terminales, que pueden interaccionar con el medio. Además tiene 12 átomos de hidrógeno, lo que le permite formar enlaces por puente de hidrógeno.

Cuando se adiciona un pigmento polar a una solución acuosa, se espera que el aditivo se adsorba preferencialmente en las caras cristalinas con una estructura compatible con la polaridad del aditivo, y por tanto afecte la cinética de crecimiento y el hábito cristalino final del cristal. En el caso de la molécula de amaranto, esta se adsorbe preferencialmente en el plano $\{101\}$, con los tres grupos $[SO_3]^-$ sustituyendo a tres grupos $[PO_4]^{-3}$, en compatibilidad estructural con la estructura cristalina del KDP

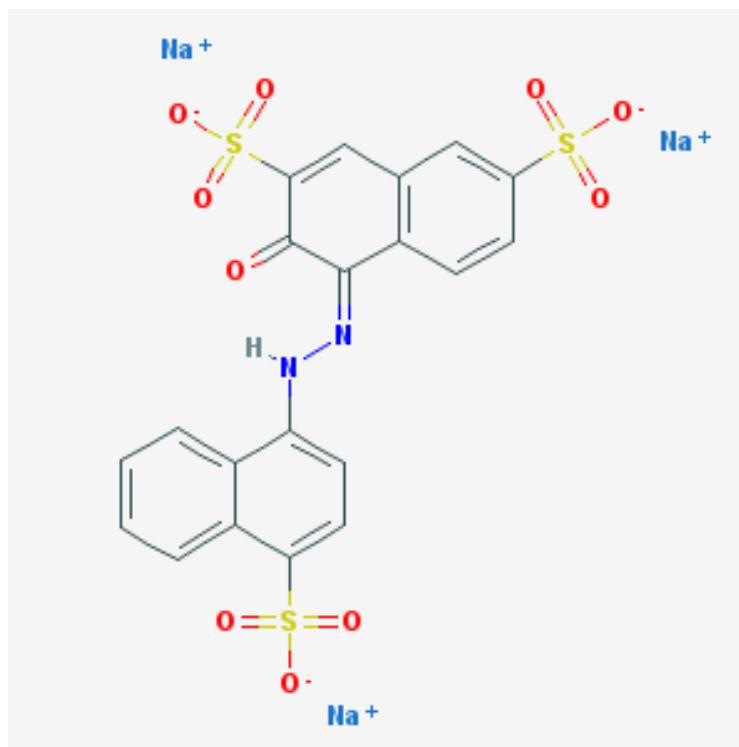


Fig. 1.5 Estructura 2D de la molécula de amaranto [15].

1.2 Antecedentes

El crecimiento cristalino se inicia con la nucleación y el control de la nucleación es crucial para el control de la cantidad, el tamaño, la perfección, el polimorfismo y otras características de los materiales cristalinos [16]. Los avances recientes en la comprensión del mecanismo de nucleación de cristales en solución [16] ayudados por modelamiento y simulación permiten explicar cambios del hábito cristalino [17].

El crecimiento de cristales de KDP y KDP+amaranto es explicado en diferentes trabajos. Guohui Li [18] propone una curva de solubilidad para el KDP en solución acuosa, con un método de reducción de temperatura en una camisa de cristal con un recirculador simple, sin embargo, no se ha propuesto una curva de solubilidad para el KDP+amaranto. B. Kahr y R. W. Gurney [19] mostraron cristales de KDP+amaranto crecidos en solución acuosa comentando solamente la relevancia de los iones $(\text{PO}_4)^-$ y K^+ en la adsorción del pigmento. P. Kumaresan [20] explica el estudio de la influencia del aditivo amaranto dentro de la estructura del KDP por medio de los difractogramas por rayos-X, pero sin un análisis del difractograma del pigmento de amaranto. Y D. J. Carter [21] propone un posible modelo de penetración del pigmento en los planos $\{101\}$ del hábito cristalino y da una breve explicación con modelado computacional por medio de simulación molecular con la técnica de Ab-initio, como se muestra en la Figura 1.6.

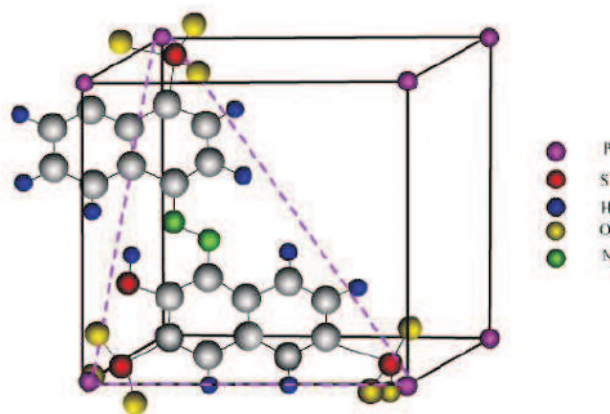


Fig. 1.6 Esquema probable de disposición de la molécula de amaranto en la celda unitaria del KDP[21].

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Crece cristales en solución acuosa de KDP, puro y con el pigmento amaranto para el estudio de su hábito cristalino.

1.3.2 Objetivos particulares

- Obtener las curvas de solubilidad para el KDP y el KDP+amaranto.
- Determinar los valores del ancho de la zona de metaestabilidad.
- Crece cristales con el hábito cristalino típico del KDP y cristales de KDP+amaranto.
- Analizar el efecto de la adsorción del pigmento amaranto en cristales de KDP en los difractogramas de rayos-X.
- Estudiar por simulación computacional la adsorción de la molécula de amaranto en el KDP.

Capítulo II

METODOLOGÍA

2.1 Curvas de solubilidad y Crecimiento cristalino

Las curvas de solubilidad (CS) se determinaron por el método tradicional [14] que consiste en saturar un volumen dado de solvente con la cantidad de soluto necesario para llegar al punto de saturación a una temperatura dada. En este trabajo se determinaron las CS en los puntos isotérmicos a 40°C, 35°C, 30°C y 25°C, para las soluciones acuosas de KDP y KDP+amaranto. Se utilizó KDP grado reactivo de la marca J. T. Baker (99.3%) molido en polvo fino y reactivo amaranto grado laboratorio de la marca Sigma (85-95%) en una disolución de concentración 0.01M.

La sal en polvo de KDP se va agregando en pequeñas cantidades (gramos), debidamente pesadas en un balanza, a un vaso de precipitados con 50ml de agua desionizada a una temperatura constante, colocado sobre una parrilla; para facilitar la mezcla se utilizó una barra magnética de agitación (466 rpm) hasta el punto donde la solución se observa saturada y la disolución de la sal no es posible. Para la curva del KDP+amaranto se mantiene el proceso anteriormente descrito, solamente adicionando 1 ml de la disolución de amaranto 0.01M y 49 ml de agua desionizada.

El crecimiento de cristales se realizó por el método de disminución de temperatura, de acuerdo a los valores obtenidos en la curva de solubilidad para los puntos de 40°C, 35°C, 30°C, 25°C isotérmicos. La solución se colocó dentro de un micro-reactor cilíndrico de vidrio, con temperatura controlada por un recirculador de baño térmico marca Brookfield TC-105D-115, como se ilustra en la Figura 2.1. A partir de cada punto de temperatura y concentración determinado se disminuye la temperatura de la solución de forma gradual hasta observar la aparición de semillas en la solución. Se deben crecer la mayor cantidad de monocristales posibles de cada solución para tener una buena muestra y poder seleccionar los que tengan la mejor calidad, de acuerdo al hábito cristalino típico del KDP [17].



Fig. 2.1 Sistema de crecimiento cristalino utilizado, izquierda, baño recirculador marca Brookfield TC-105D-115 con control de temperatura, derecha, reactor de vidrio en un baño de circuito cerrado continuo, sobre una parrilla de agitación magnética IKA C-MAG HS7.

2.2 Preparación de placas delgadas para observación en microscopía óptica con luz polarizada.

La preparación de placas delgadas con orientación (101) y (100) de cristales KDP y KDP+amaranto, se hizo a partir de cristales crecidos en solución acuosa a 40°C. Estos cristales se desbastaron con papel abrasivo de grano 800, durante 48 horas y después se utilizó papel abrasivo de grano 1500; posteriormente se utilizó como abrasivo una suspensión de pasta de diamante (marca South Bay Technology) de 5 y 3 micras, durante 14 horas, para obtener un acabado liso o espejo hasta un espesor de 0.90 mm para el KDP y de 2.28 mm para el KDP+amaranto

2.3 Microscopia óptica de polarización

La base de la microscopia óptica de polarización se centra en el uso de 2 filtros polarizadores de luz. El primero genera un haz de ondas luminosas que oscilan en un mismo plano, el cual se hace incidir en la muestra. El segundo se encuentra entre la muestra y el ocular, recombinando componentes que viajan en la misma dirección y que vibran en el mismo plano. El rayo de luz polarizada del primer filtro, se extingue cuando ambos se encuentran cruzados. Cuando el rayo de luz atraviesa el material, y la velocidad de propagación de la luz no es la misma en todas las direcciones, el rayo se divide en dos diferentes (ordinario y extraordinario) y estos dos rayos se recombinan con una fase diferente para revelar información del material analizado. [22]

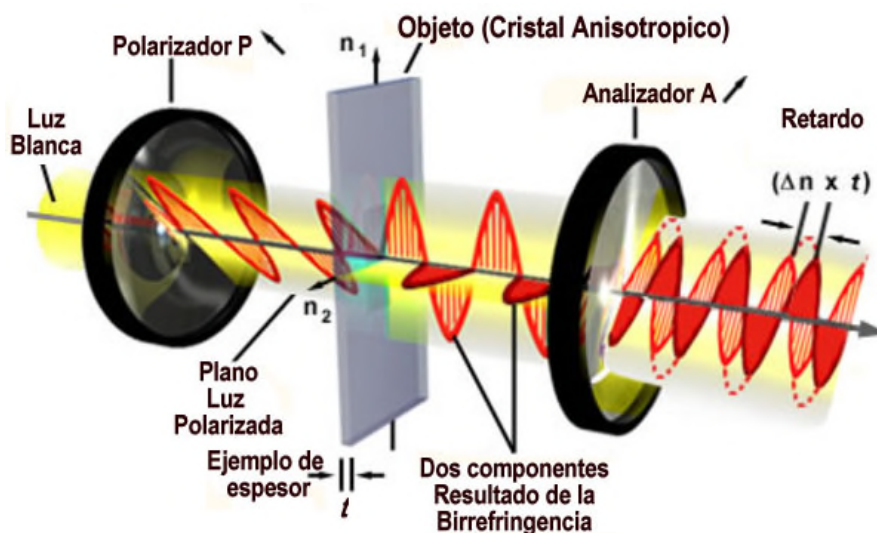


Fig. 2.2 Cristal analizado entre polarizadores cruzados. [22]

La microscopia óptica de polarización es una técnica que permite estudiar entre otras cosas, la calidad cristalina [22].

El microscopio óptico utilizado para este trabajo fue de la marca Zeiss modelo Discovery. V12, en modo de transmisión, con lámpara de halógeno de 12V/100 W, el equipo se muestra en la figura 2.3



Fig. 2.3 Microscopio Zeiss-Discovery utilizado en la evaluación cualitativa de la calidad cristalina mediante microscopía óptica de luz polarizada.

2.4 Modelado y simulación

Las técnicas de modelado computacional son usadas actualmente en un amplio rango de campos de estudio, biológico, ciencias físicas, químicas, etc. Usando estos métodos es posible desarrollar y explorar modelos de estructura, energía y dinámica de moléculas y materiales complejos [23].

Se utilizó los programas *CrystalMaker* (versión 3.0) el cual está licenciado al IFUAP y *VESTA* (versión 3.0), de código abierto, para realizar el modelo de la celda unitaria del KDP [8] y el modelo de la estructura de la molécula del amaranto [15]. Ambos están basados en el lenguaje de programación C++, para el estudio cristalino y cálculos de estados electrónicos.

Las capacidades de los programas permiten generar modelos estructurales de celdas unitarias, a partir de las cuales es posible por medio de la interfaz gráfica, (visualizaciones de barras y esferas, esferas duras, poliedros de coordinación, etc.) manipular la estructura cristalina y poder obtener información volumétrica (densidad electrónica, densidad nuclear, potenciales electrostáticos, etc.) del material estudiado (por medio de módulos de programación anexos al programa original).

El programa *Material Studio* (versión 7.0), licenciado al IFUAP, se utilizó para realizar la simulación de la adsorción de la molécula de amaranto en la estructura cristalina del KDP. El programa utiliza el módulo de adsorción incluido, el cual mediante parámetros de energía de campos electrostáticos y términos de enlaces de Van der Waals, los refina con ajustes de Monte Carlo para localizar la molécula en la celda unitaria.

El modelado molecular con método Monte Carlo tiene un enfoque de mecánica estadística de equilibrio. Empleando un procedimiento de cadenas de Markov para determinar el nuevo estado de un sistema a partir del previo. Este método es ampliamente aplicado al estudio del equilibrio de adsorción y a la caracterización de materiales adsorbentes.

En un cálculo clásico de Monte Carlo, se asignan una serie de coordenadas iniciales arbitrarias a un sistema de N partículas interaccionando según un potencial

establecido. Seguidamente se genera una secuencia de configuraciones de las partículas mediante sucesivos desplazamientos aleatorios. No se aceptan todas las configuraciones, sino que la decisión de aceptación o rechazo de una determinada configuración se hace de tal modo que el espacio configuracional se muestra asintóticamente de acuerdo con la densidad de probabilidad del colectivo elegido. El promedio del colectivo de una determinada función,, dependiente de las coordenadas de las N partículas (como por ejemplo la energía potencial), se obtiene como un promedio no ponderado del conjunto de configuraciones aceptadas. En el cálculo no se tienen en cuenta los momentos de las diferentes partículas, de este modo, no se considera una escala temporal y por lo tanto el orden en el que se generan las configuraciones no es significativo, de este modo se asume que se cumple la hipótesis de ergodicidad.

En ambos, modelado y simulación, los valores de los parámetros de celda y las posiciones atómicas se tomaron de Nelmes [27] para el KDP y de [15] para el amaranto.

Es preciso introducir los valores de celda unitaria del KDP para poder obtener una imagen generada por la interfaz del programa. Primero introducimos el grupo espacial al que pertenece: no. 122, $I\bar{4}2d$, con clase cristalina $\bar{4}2m$ del sistema tetragonal, las dimensiones de la celda, con $a=b=7.434 \text{ \AA}$, $c=6.945 \text{ \AA}$.

Las posiciones atómicas de los iones se muestran en la tabla 2, a partir de los cuales utilizando el grupo espacial, se generan todas las posiciones de la celda unitaria.

Tabla 2. Valores de posiciones atómicas y grupo espacial $I\bar{4}2d$, para generar las posiciones de los iones de la celda unitaria del KDP.

	x	Y	z
P	0	0	0
K	0	0	1/2
O	0.0821	0.1474	0.1368
O	0.8522	0.0824	0.8821
H	0.224	0.146	0.123

Con esta información es posible manipular la celda unitaria del KDP virtualmente, lo que permite manipular la información presentada. Una vez construida la celda unitaria es posible simular la adsorción que tiene el pigmento amaranto y la celda de KDP, para eso es necesario especificar ciertos valores de simulación.

Se especifican los ciclos por paso a 15000, con búsqueda de pasos en 100000, valores estándar del programa para energía de enlace de Van der Waals, en la cual se realiza la simulación, con ajuste de optimización de energía por Montecarlo. La simulación se realiza en 40 minutos aproximadamente y se obtiene un resultado gráfico y tablas con valores de energía de optimización, a partir de los cuales se modela la adsorción en *Crystal Maker*.

2.5 Difracción de rayos-X

El estudio de la estructura cristalina y la identificación de fases cristalinas presentes pueden llevarse a cabo por difracción de rayos-X, la cual es una de las técnicas más importantes en el análisis de estructuras cristalinas, ya que permite obtener información muy importante a partir de un difractograma.

Los rayos-X son radiación electromagnética producida cuando electrones acelerados impactan contra los átomos de un metal, generando picos característicos y agudos en ciertas longitudes de onda (rayos-X característico), superpuestos al espectro continuo (heterocromático).

La difracción puede explicarse por la aproximación de Bragg y consiste en tratar a los cristales como formados por planos atómicos que actúan como espejos semitransparentes, que al recibir el haz producen relaciones de fase entre dos o más ondas, que pueden interferir constructivamente o destructivamente.

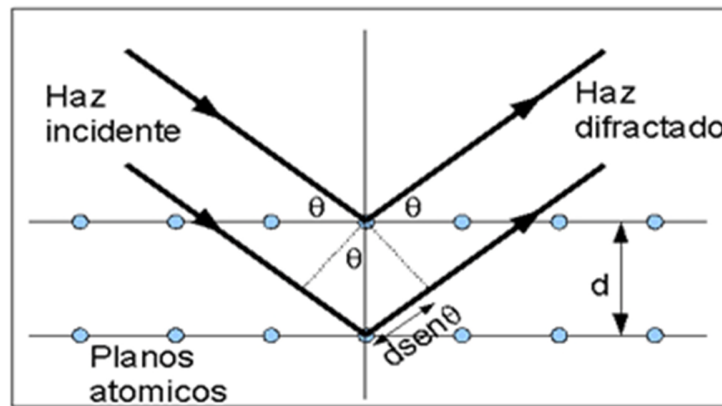


Fig. 2.4 Difracción de rayos-x por un plano cristalino (hkl) donde cumple la ecuación de Bragg [28].

La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos-X incidente se conoce con el nombre de ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Dónde: n es un número entero igual al número de orden de reflexión (0,1,2,3,...), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción. Cuando los rayos incidentes sobre el plano cristalino producen un rayo difractado, de tal forma que el ángulo formado por estos es 2θ , es porque los haces de rayos-X difractados están en fase.

Cuando el espécimen a estudiar es un polvo fino, donde cada partícula es un pequeño cristal, estos se consideran ensambles de pequeños cristales orientados al azar respecto al haz incidente.

Si los planos que forman una familia se encuentran orientados en un ángulo de Bragg, la ecuación (1) se satisface y ocurre la difracción. Un instrumento que se utiliza para estudiar los “polvos” es el difractómetro automático, como el esquematizado en la Figura 2.5.

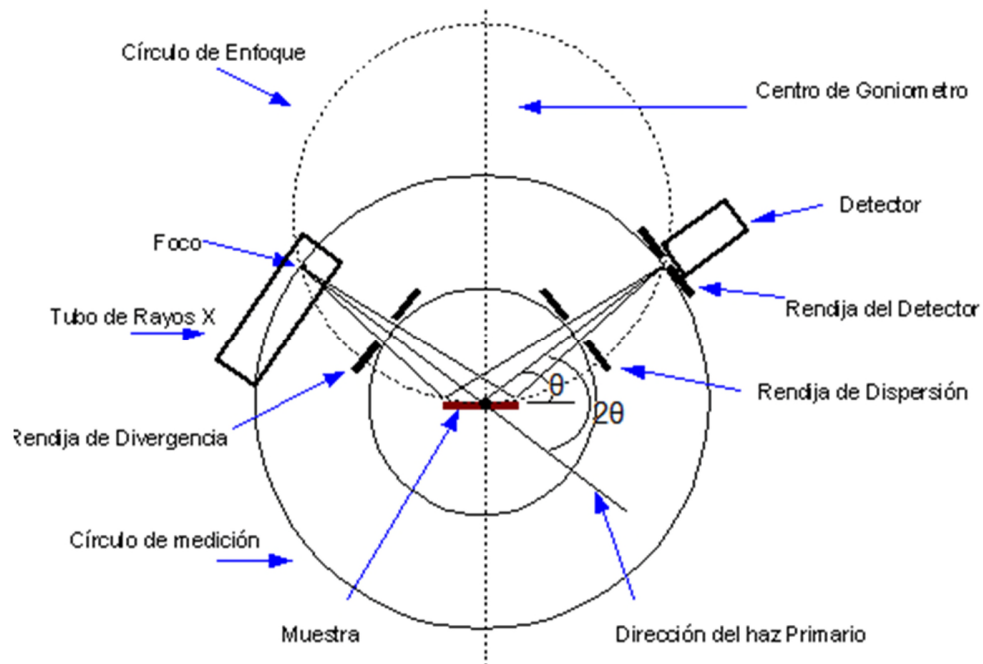


Fig. 2.5 Arreglo instrumental de un difractómetro de rayos-X en una configuración de Bragg-Brentano [29].

En un difractómetro con la configuración de Bragg-Brentano, se coloca la muestra girando a una velocidad angular constante tal que el ángulo de incidencia del haz primario cambia, mientras el detector rota al doble de la velocidad angular alrededor de la muestra, esto da una mejor resolución de las mediciones. La comparación de valores obtenidos se realiza mediante análisis del valor de la anchura a media altura (FWHM) de los picos de difracción. El FWHM es un número simple y bien definido que se puede utilizar para comparar los valores de los picos de difracción. Cuanto más estrecho sea el FWHM mas fácil es para el detector distinguir dos energías próximas.

Los experimentos de difracción se realizaron con un difractómetro marca PANalytical, modelo EMPYREAN mostrado en la Figura 2.5, bajo las siguientes condiciones: radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), tamaño de paso=0.0167, tiempo de paso=50.165s, a temperatura ambiente, en un intervalo de barrido de 2θ de 10° a 80° .



Fig.2.6 Difractómetro de rayos-X para polvos, modelo EMPYREAN de PANalytical.

2.6 Medición de la densidad

La densidad es una propiedad intrínseca de los materiales cristalinos que está relacionada con la composición y el arreglo cristalino. En general, la densidad de una sustancia es la razón de su masa a su volumen. La gravedad específica es otra propiedad física que aparece a menudo en las tablas para identificación de sustancias, se define como el peso de un cuerpo comparado con el peso de una cantidad de agua pura a 4°C (esta es la temperatura a la que el agua es más densa), es a menudo una característica de diagnóstico para los minerales que tienen altos pesos específicos.

El principio de Arquímedes se aplica para la determinación de la gravedad específica de un sólido: “un sólido inmerso en un líquido está sometido a la fuerza de flotación”. El valor de esta fuerza es el mismo que aquel peso del líquido desplazado por el volumen del sólido.

Es posible determinar la gravedad específica de un sólido si se conoce la densidad del líquido que causa la flotación utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot \rho(fl)}{W(a) - W(fl)} \quad (2)$$

Donde ρ = gravedad específica del sólido
 $\rho(fl)$ = densidad del líquido
 $W(a)$ = peso del sólido en aire
 $W(fl)$ = peso del sólido en el líquido

El equipo utilizado para determinar la densidad y la gravedad específica es el Kit YDK 01 de la marca Sartorius, utilizando el principio de Arquímedes. Se tomaron lecturas a los cristales crecidos en solución a 40°C para el KDP y KDP+amaranto, el resultado de la densidad calculada se muestra en la Tabla 4 en el capítulo de resultados.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Curvas de solubilidad y crecimiento cristalino.

Las curvas de solubilidad de KDP y KDP/amaranto se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. El ancho de la zona metaestable es prácticamente constante (7°C) para la solución de KDP, mientras que en el caso de la solución KDP+amaranto, no es constante, en el intervalo de 15° a 25°C tiene una anchura de 10°C y en la región entre de 25° a 40°C una anchura de 15°C.

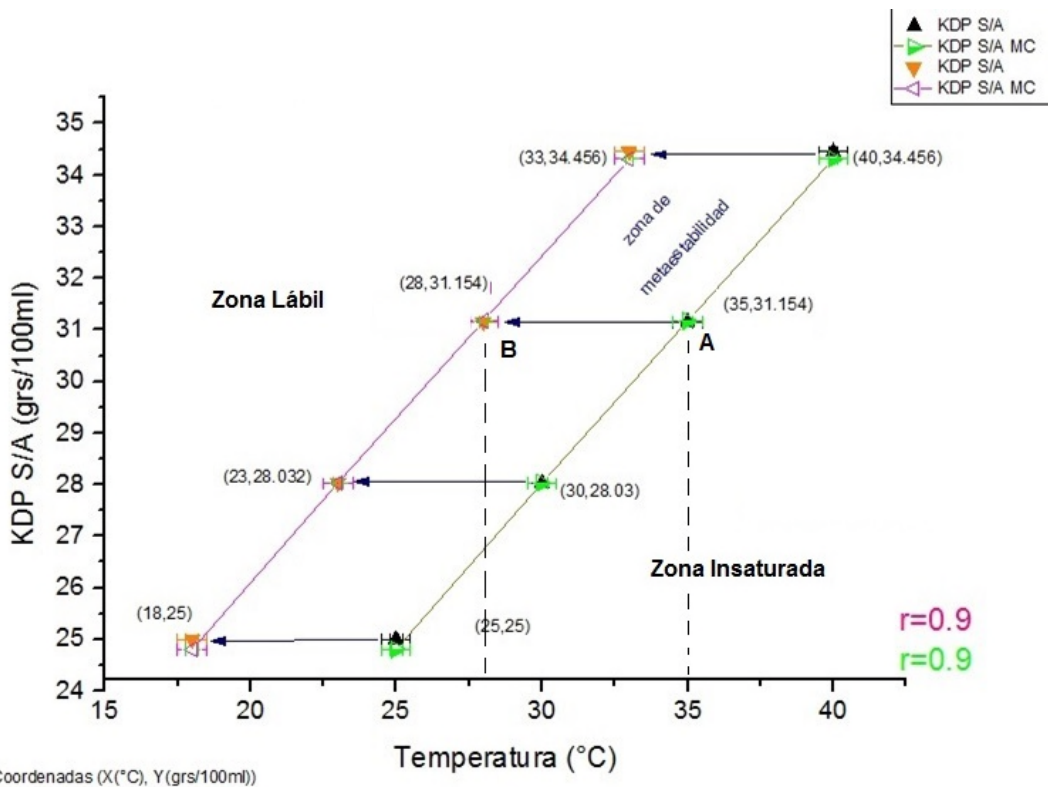
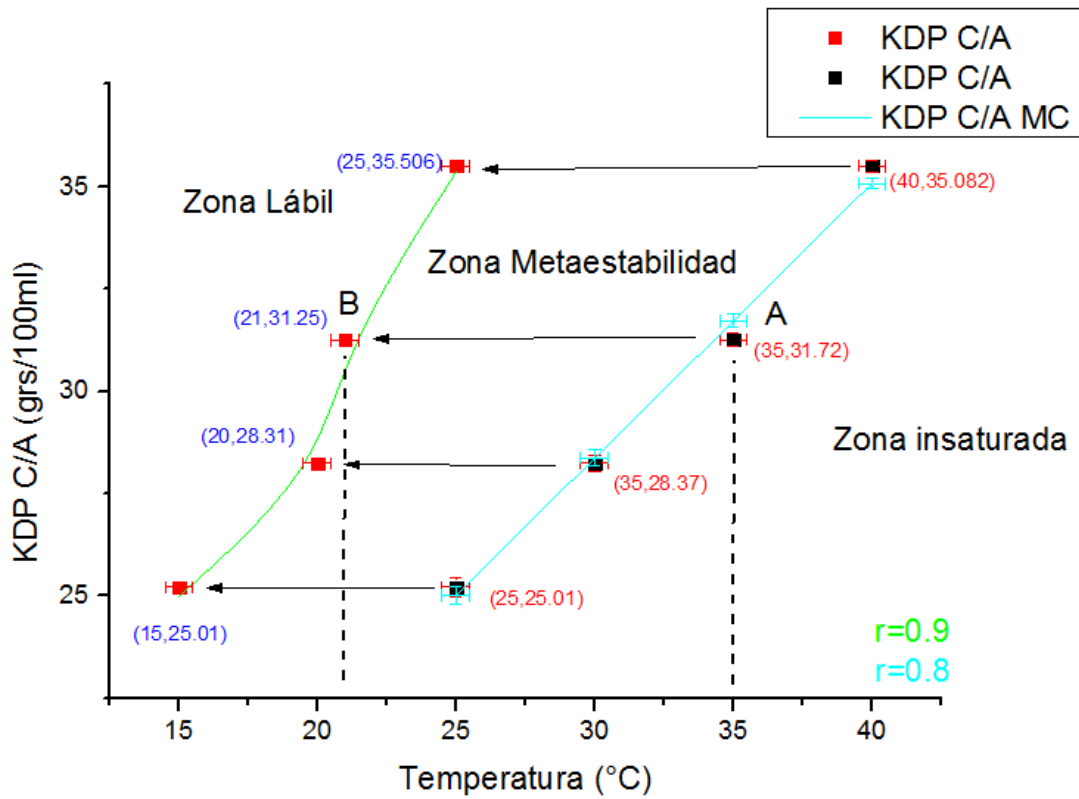


Figura 3.1 Curva de solubilidad para el KDP en la que se delimitan las zonas insaturada, metaestable y lábil. Los puntos experimentales se ajustaron a una recta ($r = 0.9$).



*Coordenadas (X(°C), Y (grs/100ml))

Figura 3.2 Curva de solubilidad para el KDP+amaranto en la que se determinaron las zonas insaturada, metaestable y lábil. Los puntos experimentales se ajustaron a la línea polinomial (r=0.8) y una línea recta (r=0.9).

El crecimiento de cristales de KDP se llevó a cabo a partir de las condiciones determinadas por las curvas de solubilidad mostradas anteriormente. El ancho de la zona metaestable define el intervalo de temperatura en el que es posible realizar el crecimiento mediante el método de disminución de la temperatura. En la Figura 3.3 se muestran los resultados para diversas razones de enfriamiento de soluciones saturadas a 40°C.

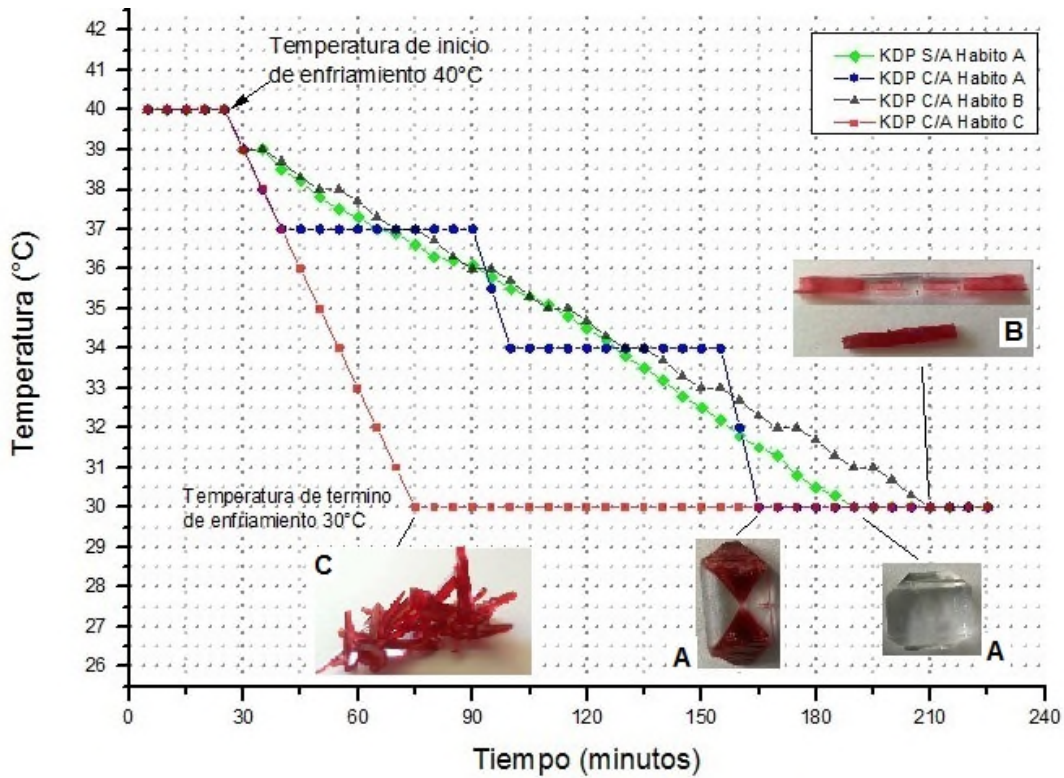


Figura 3.3 Razones de enfriamiento óptimas para obtener el hábito cristalino típico de KDP y KDP+amaranto.

De los insertos en la Figura 3.3 se puede observar que los cristales de KDP y KDP+amaranto, presentan un hábito cristalino formado por planos $\{101\}$ y planos $\{100\}$ como se ha reportado [17,24]. Cuando la razón de enfriamiento es rápida, $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (puntos rojos) se forman cristales de KDP+amaranto aciculares, mientras que cuando la razón es escalonada, con una razón de enfriamiento de $0.12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ cada 25 min e isotérmicas de 47 min (puntos azules), o bien una pendiente suave, $0.06\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (puntos verdes) los cristales, tanto de KDP como de KDP+amaranto, desarrollan el hábito bipiramidal típico. Finalmente se obtuvo un hábito prismático elongado únicamente para los cristales de KDP/amaranto cuando la razón de enfriamiento es suave, $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se observa que cuando el crecimiento es acicular o elongado, se debe principalmente a que la molécula de amaranto se incorpora desde la formación del núcleo en el cristal.

Las dimensiones de los cristales obtenidos se resumen en la Tabla 3. El análisis de estos datos permite establecer algunas tendencias: (1) los cristales KDP/amaranto

son, en general, mayores que los de KDP; (2) la razón de lados x/y (ver esquema en la Fig. 3.4) es menor para los cristales de KDP comparados con los de KDP/amaranto.

La Figura 3.6 muestra especímenes representativos de crecimientos realizados a diferentes temperaturas.

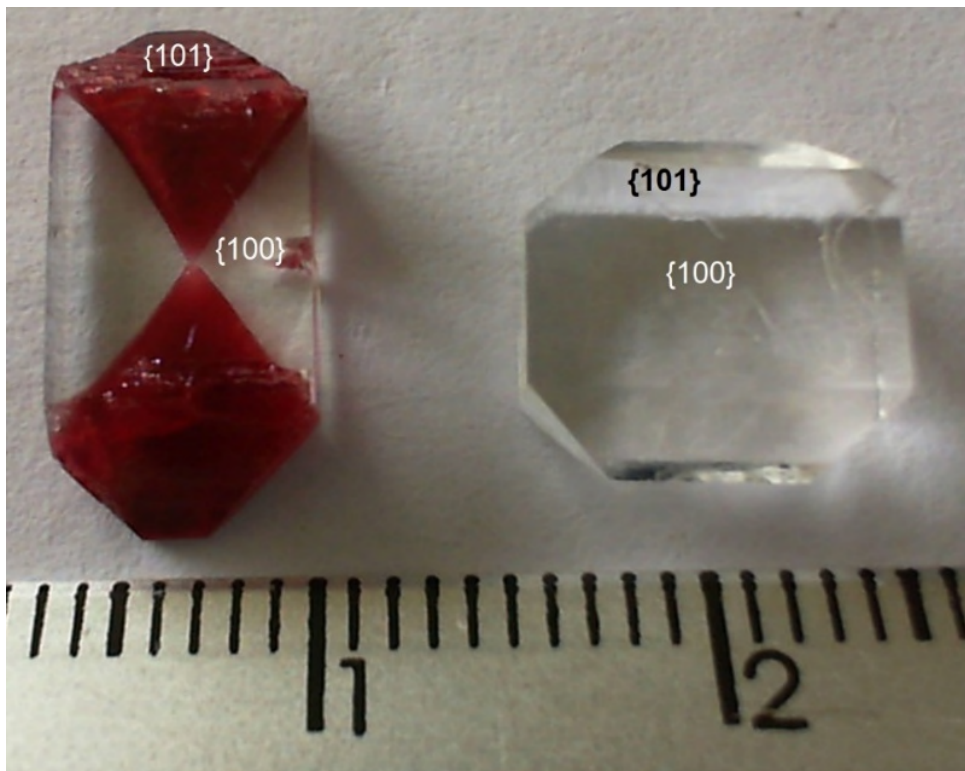


Fig. 3.4 Cristales de KDP y KDP+amaranto crecidos a partir de una solución a 40°C durante 18 hrs. Los cristales presentan el hábito cristalino típico formado por las familias de planos $\{101\}$ y $\{100\}$. El amaranto se ubica preferencialmente en los planos piramidales $\{101\}$.

Capítulo III. Resultados y discusión

Tabla 3. Datos de las dimensiones de los cristales de KDP y KDP+amaranto utilizando un calibrador pie de rey digital de 150mm (precisión $\pm 0.02\text{mm}$). Fig. 3.5 lados x, y del cristal para la razón de lados.

Temperatura de solución	#	KDP			KDP+amaranto			
		x (mm)	y (mm)	z (mm)	#	x (mm)	y (mm)	z (mm)
40°C	40-1	9.03	9.36	3.4	40-3	14.58	6.77	3.44
	40-2	7.07	7.02	2.48	40-4	8.36	5.37	2.57
35°C	35-1	6.04	5.33	2.39	35-3	9.52	6.17	3.57
	35-2	8.94	8.41	6.43	35-4	5.18	2.06	1.22
30°C	30-1	8.62	7.15	2.75	30-3	7.38	4.36	3.25
	30-2	5.34	3.88	1.63	30-4	5.38	3.15	1.87
25°C	25-1	9.51	8.23	3.85	25-3	13.16	8.23	3.85
	25-2	5.88	4.61	1.96	25-4	9.11	4.75	2.25

Relación de aspecto cristalino determinado (x/y)			
#	x/y	#	x/y
40-1	0.97	30-1	1.20
40-2	1.00	30-2	1.37
40-3	2.15	30-3	1.69
40-4	1.55	30-4	1.70
35-1	1.13	25-1	1.15
35-2	1.06	25-2	1.27
35-3	1.54	25-3	1.59
35-4	2.52	25-4	1.91

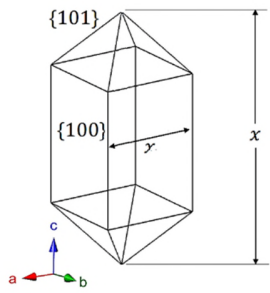


Fig 3.5 relación de caras del hábito cristalino del KDP

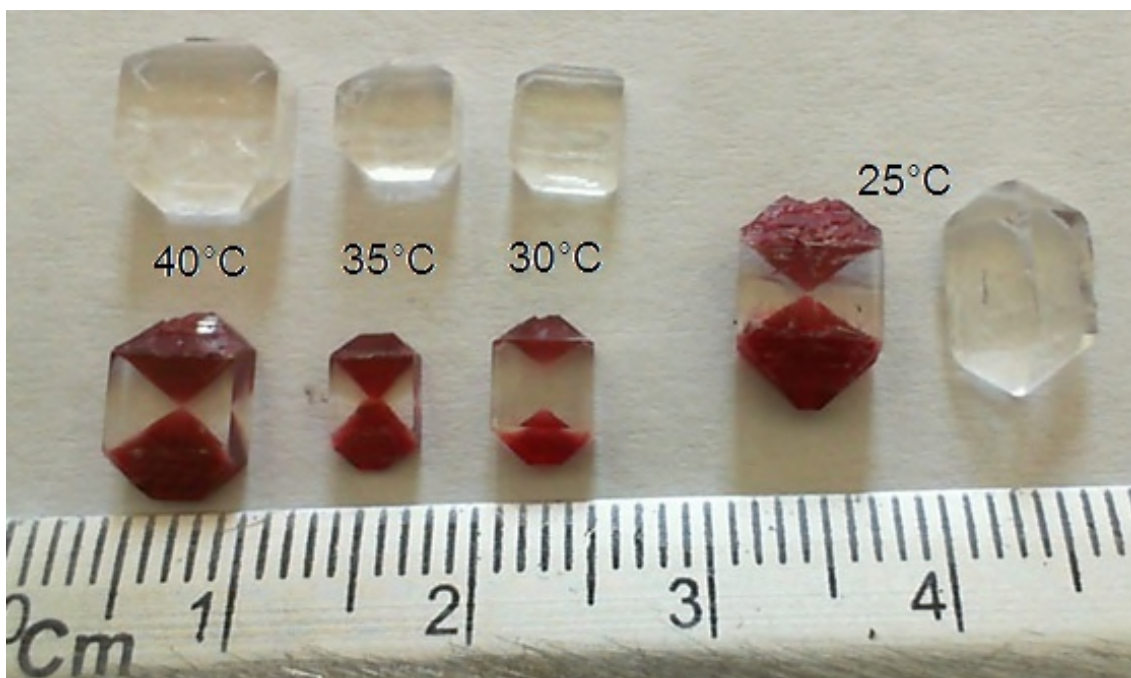


Fig. 3.6 Cristales de KDP y KDP+amaranto crecidos a diferentes temperaturas.

Capítulo III. Resultados y discusión

La Tabla 4 presenta datos de los cristales del KDP y KDP+amaranto, donde se puede observar, que a pesar del cambio de la relación de aspecto del cristal x/y, la densidad y el volumen del cristal de KDP una vez que el amaranto ha sido adsorbido, no tiene un cambio de valores significativo, solamente en la cinética de crecimiento del cristal siendo preferencial el crecimiento en la dimensión x del cristal.

Tabla 4 Datos de los cristales de KDP mostrados en la fig. 3.4

Cristal	Tamaño del cristal (mm)	Tiempo de crecimiento (horas)	Volumen del cristal (mm ³)	Densidad del cristal (grs/cm ³)	Relación de aspecto (x/y)	Sobresaturación de la solución [4]
KDP	x= 9 y= 9.3 z= 3.4	18 (40°C)	215.42	2.306	0.9	1.3
KDP+amaranto	x= 14.56 y= 6.76 z= 3.44	18 (40°C)	239.17	2.261	2.15	1.3

Con el fin de entender el mecanismo por el cual el pigmento natural amaranto se adsorbe preferencialmente en las caras {101} del KDP, influenciando con ello la cinética de crecimiento, se realizaron estudios de modelado computacional, cuyos resultados se describen a continuación.

3.2 Modelado y simulación

3.2.1 Modelo de la celda unitaria de KDP

La celda unitaria del KDP se muestra en la figura 3.7.

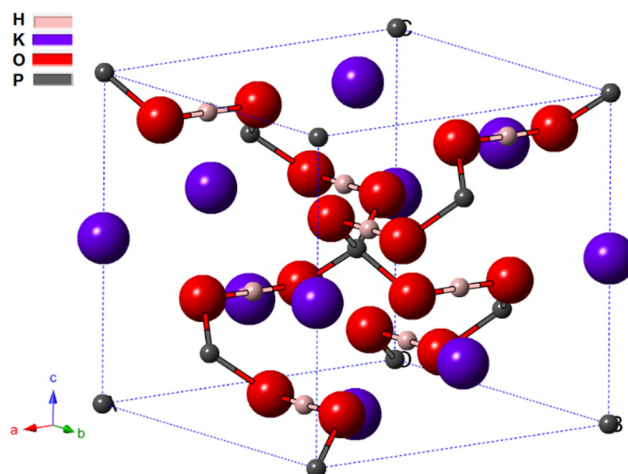


Fig. 3.7 Celda unitaria de KDP a temperatura ambiente modelada con el programa *CrystalMaker*®.

Se sabe que el KDP cristaliza a temperatura ambiente en el sistema tetragonal estructura descrita por el grupo espacial $I\bar{4}2d$ (No. 122). De la figura 3.7 podemos observar que la celda unitaria a lo largo del eje *a* está formada principalmente por los grupos H_2PO_4^- (aniones) unidos entre sí mediante puentes de hidrógeno que se forman durante la cristalización. Los cationes K^+ (radio = 1,33 Å) se ubican en los espacios intermedios de las cadenas aniónicas en zigzag y la interconexión de las redes aniónicas adyacentes a lo largo del eje *c* mediante enlaces químicos simétricos.

La geometría molecular de los grupos fosfato es tetraédrica, el fósforo está ubicado en el centro del tetraedro mientras que los oxígenos están en los vértices, como se ilustra en la Figura 3.8.

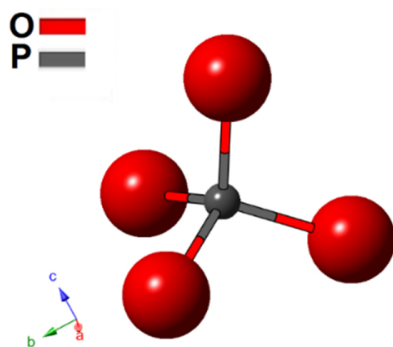


Fig.3.8 Grupo fosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$ del KDP

En cuanto a los hidrógenos, los mismos se encuentran en la línea que conecta dos pares de fosfatos. La configuración más probable es aquella en la cual uno de los hidrógenos se encuentra más cercano de solo uno de los grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$, de forma tal que en promedio cada grupo fosfato disponga de dos H cerca, con lo que se forma el anión $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2-}$. Los grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ y los iones K^+ están alternados cada $c/2$ a lo largo del eje c .

3.2.2 Hábito cristalino del KDP

El modelado del hábito cristalino (Fig. 3.9) se llevó a cabo utilizando el programa VESTA®3 a partir de la celda unitaria de KDP (Fig.3.7). La geometría del hábito cristalino se compone de cuatro caras $\{100\}$, que forman la parte del prisma rectangular, terminada por dos pirámides opuestas formadas por caras $\{101\}$, el conjunto recibe el nombre de hábito cristalino bipiramidal. El eje polar se encuentra en la dirección c en la fase tetragonal.

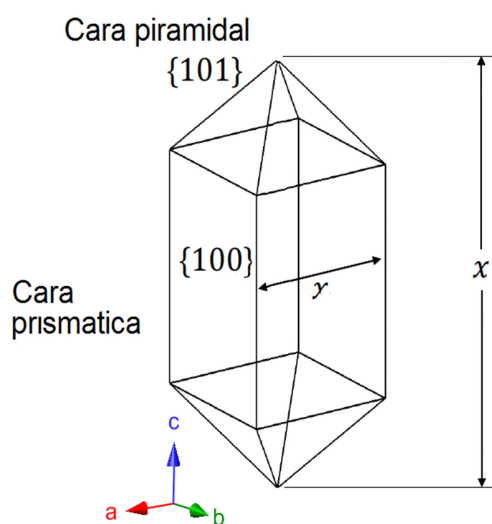


Fig.3.9 – Esquema del hábito cristalino típico del KDP a temperatura ambiente [17].

En las Figuras 3.10 y 3-11 se presentan el modelo del hábito cristalino típico y de la estructura de la superficie respectivamente, del KDP; los planos prismáticos se componen de aniones y cationes alternativamente, mientras que los planos piramidales terminan frecuentemente con cationes en la solución de crecimiento, por lo tanto, la adsorción de aniones en los planos {101} cargados positivamente, supera una barrera de energía menor que la de los cationes [20] (Tabla 5).

Tabla 5. Energía calculada para las dos terminaciones posibles de la superficie (101) de KDP, y el área reportada de las dos superficies posibles, al ser menor la de K⁺ es más probable obtener esta terminación en el plano{101} del hábito cristalino [18].

Terminación de la superficie	Energía de la superficie (J/m ²)	Área reportada (Å ²)
$H_2PO_4^-$	0.80	157
K^+	0.54	114

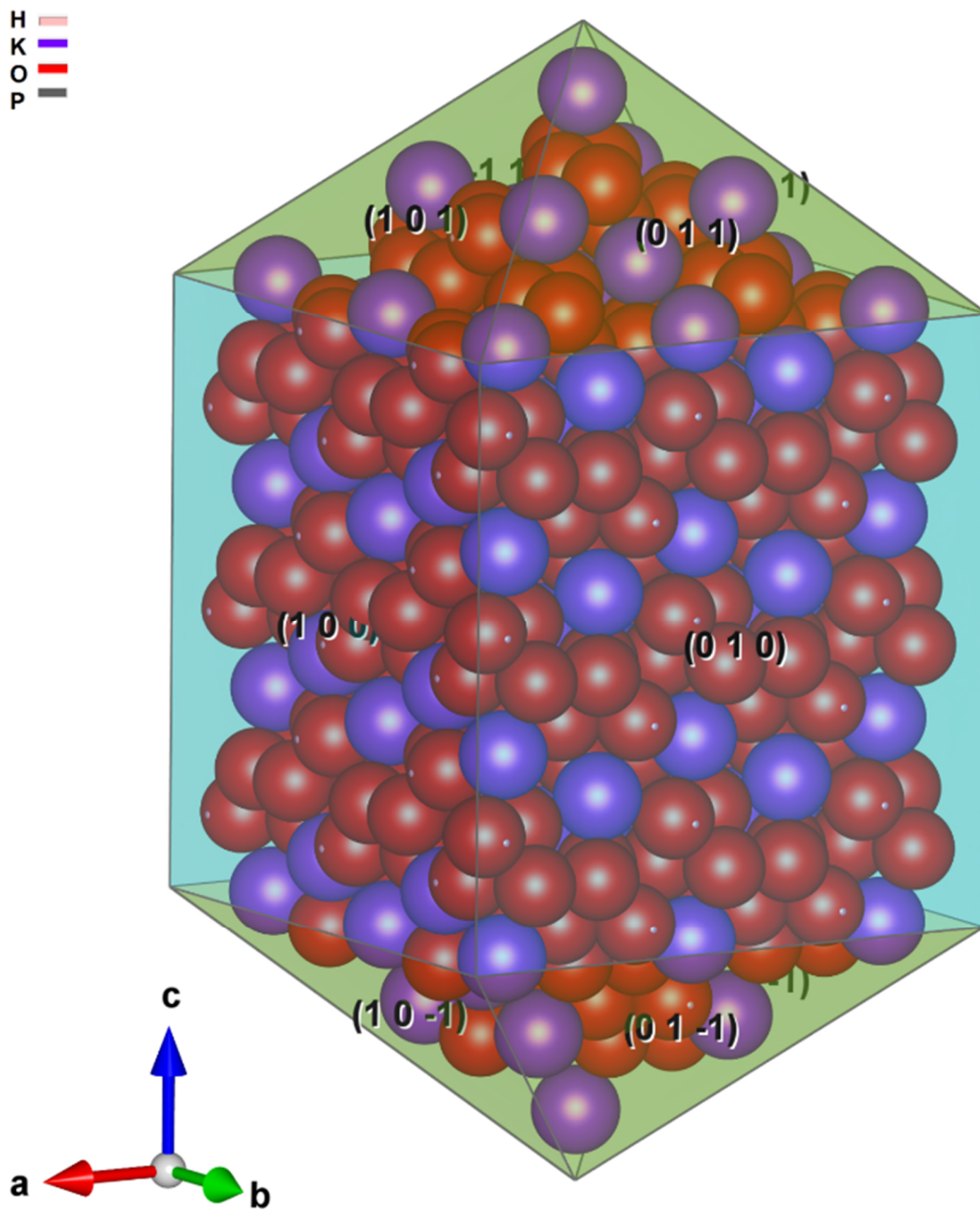


Fig. 3.10 Modelado en esferas duras del hábito cristalino típico del KDP, a partir del cual se obtiene el área y la energía de acuerdo a la tabla 5.

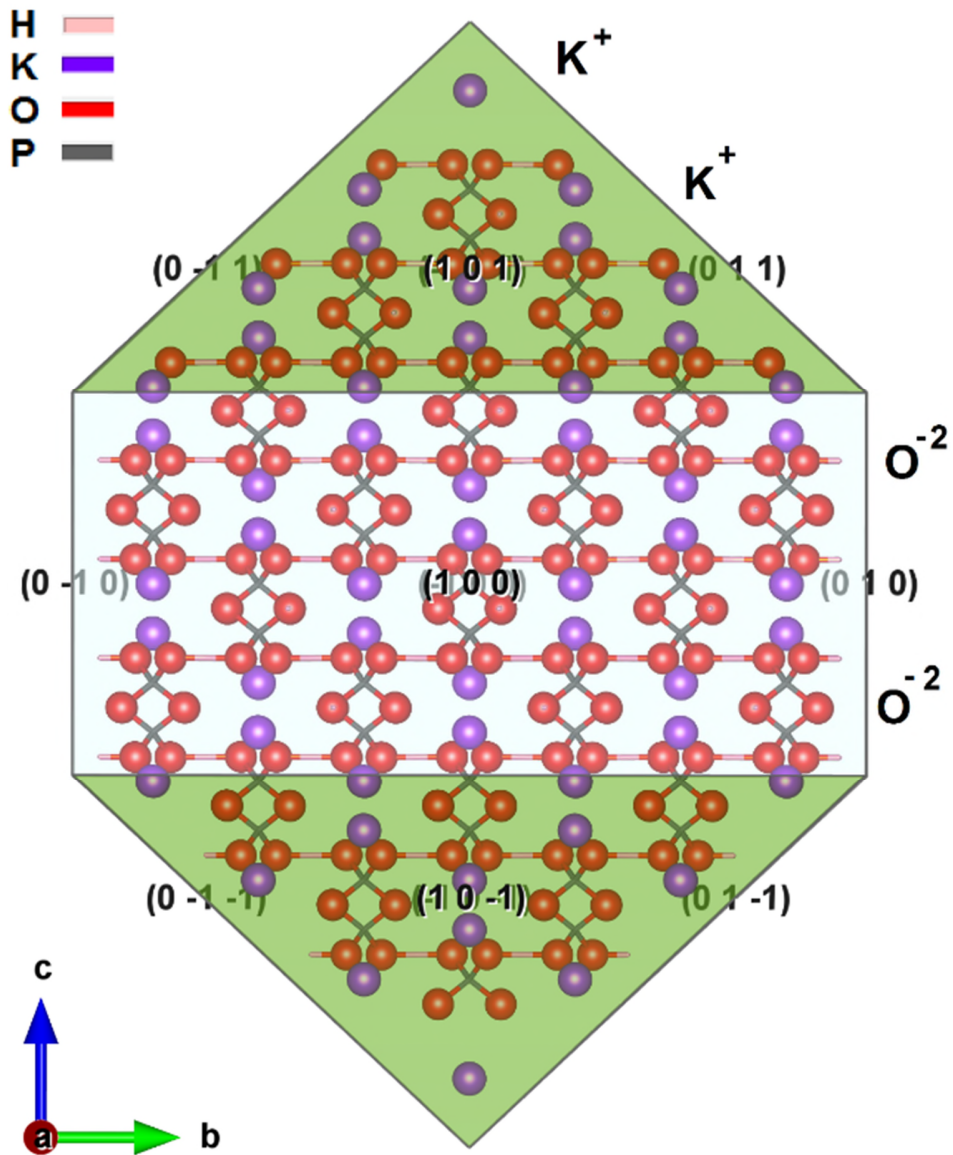


Fig. 3.11 Dibujo esquemático de la estructura de las superficies de las caras (100) y (101) para la familia de KDP.

La energía de superficie es la energía de exceso que tiene la superficie de un material en comparación con el bulto y se mide en J/m^2 . Es el resultado de la disrupción de los enlaces químicos dentro de las fronteras del material.

3.2.3 Modelado de la molécula de amaranto

El modelado de la molécula del pigmento amaranto se realizó a partir de los parámetros de celda y de las posiciones atómicas de los constituyentes de acuerdo a los datos reportados [15], cuyo resultado se ilustra en la Fig. 3.12

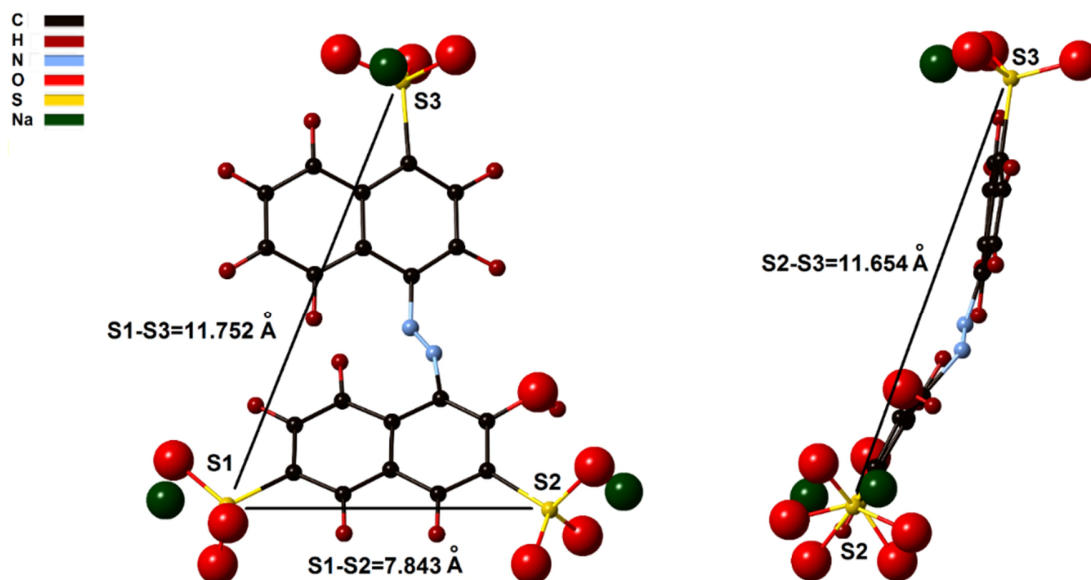
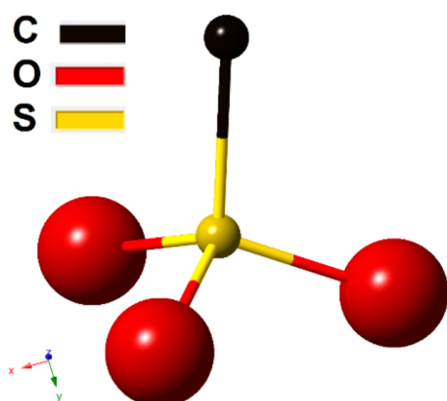


Fig. 3.12 Modelado de la molécula de amaranto, donde se muestran las distancias de los iones SO_3^- , vista frontal y lateral.

La molécula del amaranto está formada por tres grupos $(\text{SO}_3)^-$ relacionados simétricamente entre sí por un ángulo de 120° en un mismo plano.



La geometría molecular del grupo $(\text{SO}_3)^-$ unido a un Carbono es tetraédrica, como se muestra en la Figura 3.13, el azufre se ubica en el centro del tetraedro, tres oxígenos en los vértices y un carbono en el vértice restante. Desde el punto de vista geométrico es similar al grupo fosfato, $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Fig. 3.13 Ion $(\text{SO}_3)^-$, enlazado con un átomo de Carbono para formar el poliedro de coordinación (tetraedro) alrededor del Azufre

3.2.4 Simulación de la adsorción de amaranto sobre las caras {101} del KDP

La simulación de la adsorción del pigmento amaranto en la celda unitaria del KDP se realizó con el programa *CrystalMaker*, se determinó que esta se adsorbe preferencialmente en los planos {101}, como se reportó previamente [21].

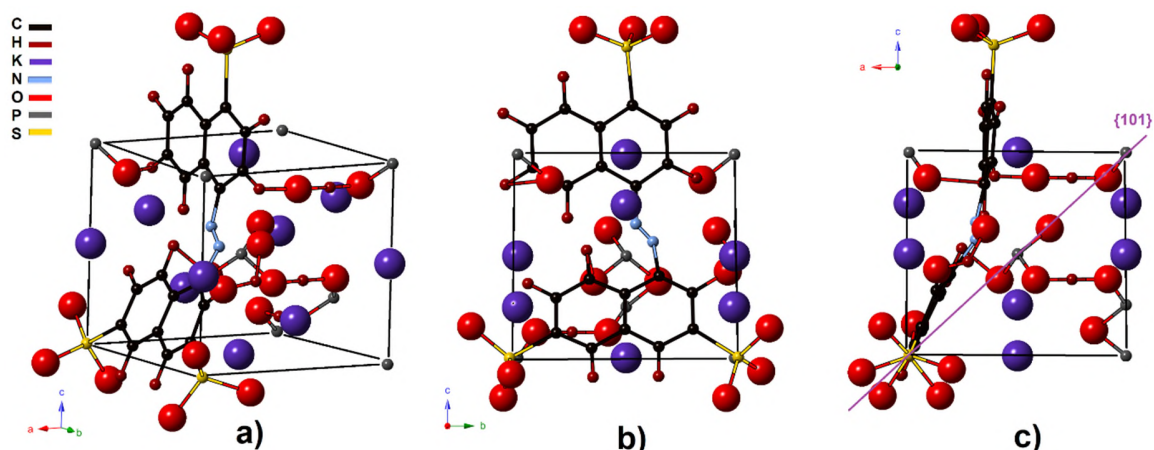


Fig. 3.14 Modelo de la adsorción de la molécula de amaranto en la celda unitaria de KDP. Ver el texto para la explicación de cada representación.

En la Figura 3.14 se presenta una secuencia esquemática de cómo la molécula del pigmento amaranto se adsorbe preferencialmente en ciertas caras del cristal de KDP. En la Fig. 3.14 a y b, se puede apreciar como dos iones $(\text{SO}_3)^-$ de la molécula ocupan los vértices de la celda unitaria donde se encontraban los iones fosfatos $(\text{PO}_4)^{3-}$ modificando en 0.5 \AA la arista en la que se posiciona la molécula. En la Fig. 3.14 c, el tercer ion $(\text{SO}_3)^-$ ocupa la posición del ion fosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$ central de la celda unitaria vecina superior. Esta modificación de la longitud de la arista ocasiona imperfecciones observables en el hábito cristalino de los cristales de KDP+amaranto. El modelado de la adsorción de la molécula se corrobora con la simulación del proceso utilizando el programa *Material Studio v7* (tabla 6), y con los datos de simulación reportados en la bibliografía [18, 21]. Se observa en la tabla 6,

que este modelo es el de menor energía total del proceso de adsorción (indicado en color naranja).











	A	B	C	D	E	F
	Structures	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformation energy	Amaranto molécula enlaces2_run : dEad/dNI
1	 KDP celda tetragonal	319.79536947	-204.92832523	-13.61424174	-191.31408348	-204.92832523
2	 KDP celda tetragonal	320.26830742	-204.45538728	-13.10235908	-191.35302820	-204.45538728
3	 KDP celda tetragonal	320.55612231	-204.16757239	-12.76664891	-191.40092348	-204.16757239
4	 KDP celda tetragonal	320.80865861	-203.91503609	-12.48215324	-191.43288285	-203.91503609
5	 KDP celda tetragonal	321.36084551	-203.36284919	-12.32258664	-191.04026255	-203.36284919
6	 KDP celda tetragonal	321.75957742	-202.96411728	-11.54274269	-191.42137459	-202.96411728
7	 KDP celda tetragonal	322.12302363	-202.60067107	-11.89105515	-190.70961592	-202.60067107
8	 KDP celda tetragonal	322.41142414	-202.31227055	-11.65403628	-190.65823428	-202.31227055
9	 KDP celda tetragonal	322.89550561	-201.82818909	-11.55497317	-190.27321592	-201.82818909
10	 KDP celda tetragonal	323.13826570	-201.58542900	-10.95472608	-190.63070292	-201.58542900

Tabla 6 Valores de energías correspondientes a la simulación de la adsorción del amaranto en los cristales de KDP

3.3 Caracterización por microscopía óptica de luz polarizada

Para poder evaluar la calidad de los cristales, es decir, si son monocristales o bien están gemelados, se colocaron cristales obtenidos a diferente temperatura, entre polarizadores cruzados utilizando luz linealmente polarizada. En las Figuras 3.15 a la 3.18 se muestran cristales de KDP y KDP+amaranto analizados con luz polarizada, del lado izquierdo en posición diagonal y del lado derecho en posición de extinción. Para los planos {100} se prepararon dos láminas de 4 mm de espesor aproximadamente, tomando un cristal de KDP y KDP+amaranto, puliéndolo con abrasivo de pasta de diamante de 3 micras, debido a que el KDP es suave (dureza = 2-3 en la escala Mohs, 150 en la escala Vickers), no fue posible pulir placas homogéneas y más delgadas. En las Figs. 3.17 y 3.18 se muestran placas con fracturas que atraviesan los cristales de lado a lado.

En la posición de extinción es posible evaluar de manera cualitativa la calidad cristalina, porque cuando se tiene un espécimen monocristalino, la extinción es homogénea. En las cuatro muestras presentadas se puede ver que esto se cumple.

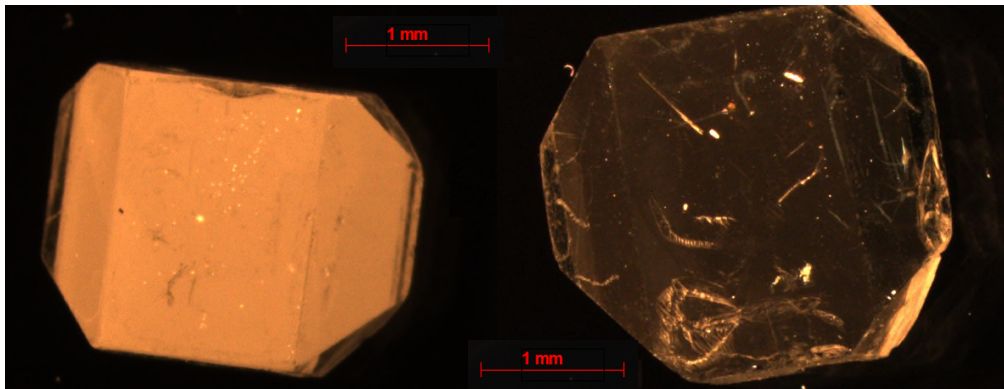


Fig. 3.15 Cristal de KDP crecido en una solución acuosa a 40°C entre polarizadores cruzados.

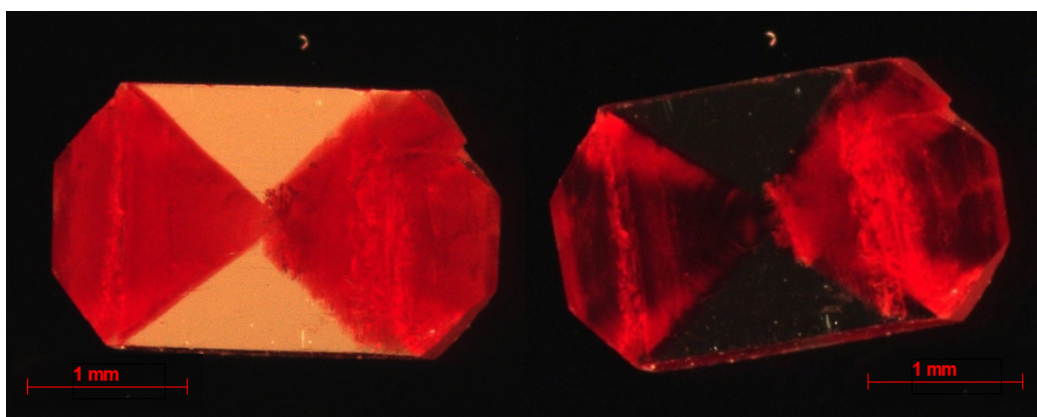


Fig. 3.16 Cristales de KDP+amaranto crecidos en una solución acuosa a 40°C entre polarizadores cruzados.

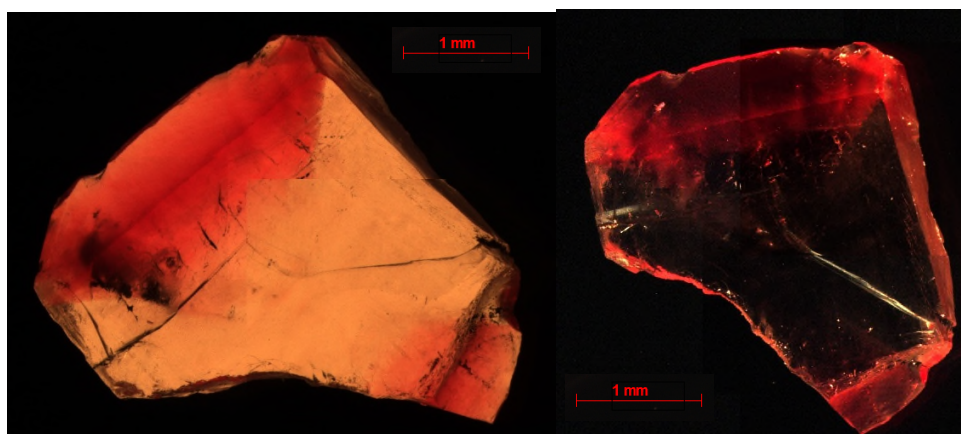


Fig. 3.17 Placas (100) de KDP+amaranto preparadas a partir de un cristal crecido en solución a 40°C.

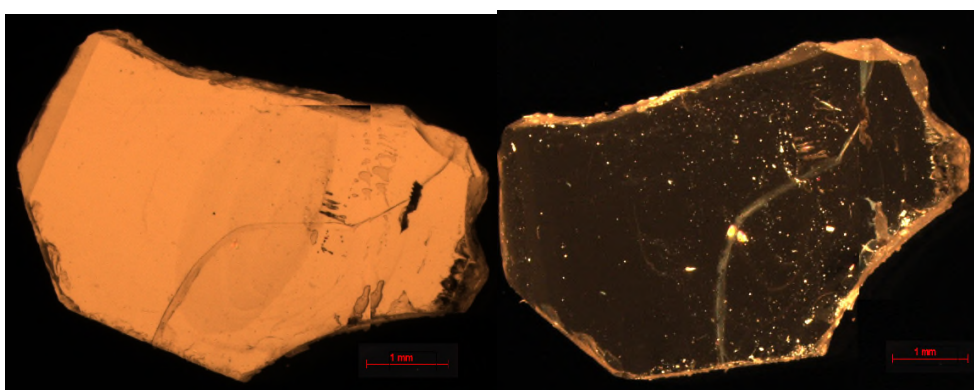


Fig. 3.18 Placas (100) de KDP preparadas a partir de un cristal crecido en solución acuosa a 40°C.

3.4 Caracterización por difracción de rayos-X en polvos

En las figuras 3.19 y 3.20 se presentan los patrones de difracción de rayos-X en polvos para los cristales de KDP y KDP+amaranto. De los patrones de difracción se observa una diferencia significativa en la intensidad de los picos, en general los picos del difractograma de KDP+amaranto son de menor intensidad que los del de KDP, lo que sugiere un cambio en la densidad de iones en esos planos debido a la adsorción de la molécula de amaranto en los planos {101} y {200} de la celda unitaria del KDP.

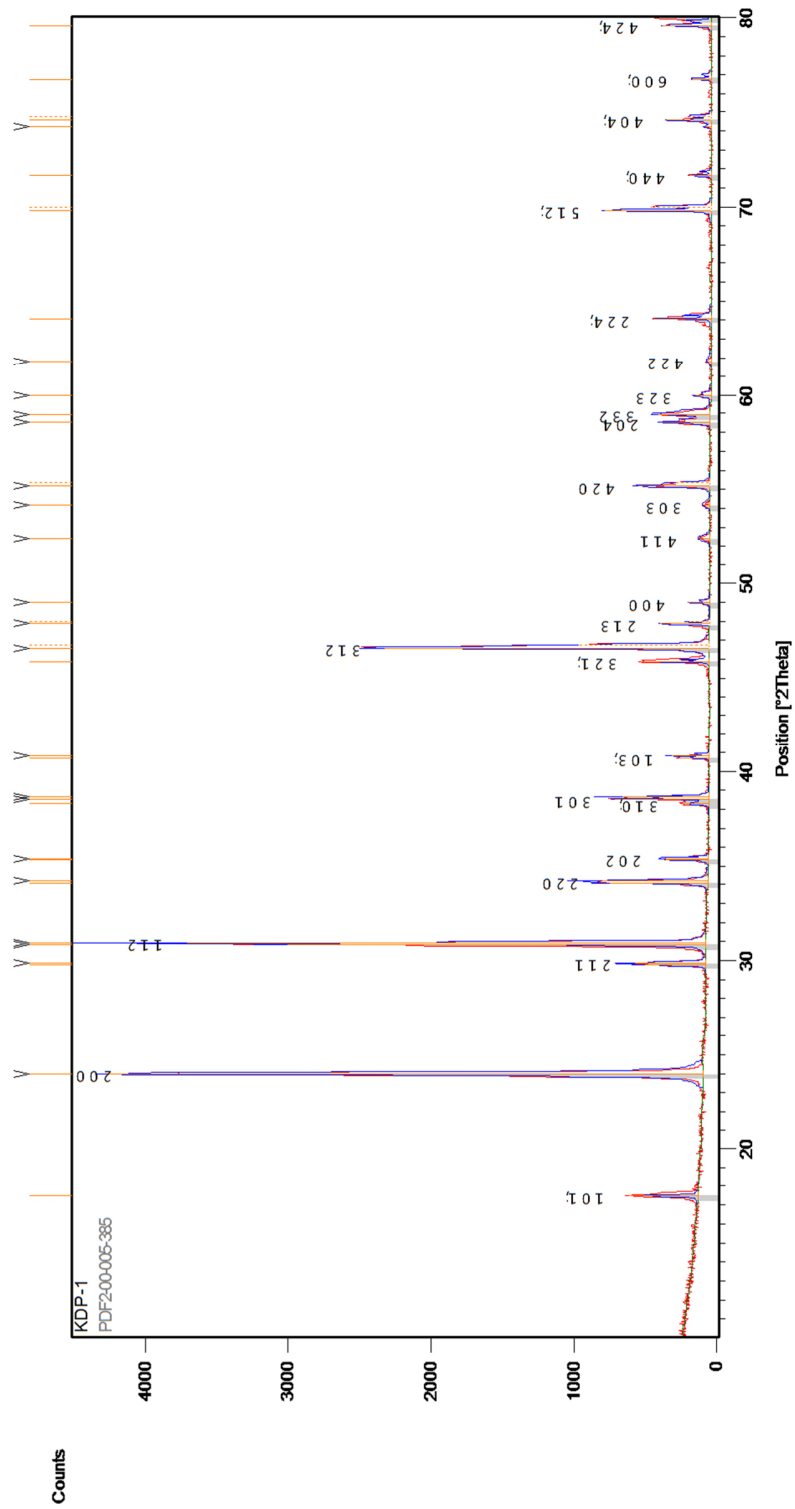
Igualmente al analizar la anchura a la altura media de los picos (FWHM) se detectaron diferencias entre los picos en los difractogramas de KDP y KDP+amaranto. En la tabla 7 se puede observar la posición 2θ de los picos de mayor intensidad de los difractogramas de las figuras 3.19 y 3.20 comparados con la ficha ICCD PDF+2 5-385.

La diferencia de resultados más importante se encuentra en los picos correspondientes a los planos (101), (200) y (312).

Tabla 7 Distancia interplanar, posición angular e intensidad de los tres picos de mayor intensidad del KDP y KDP+amaranto, comparados con los de la referencia de ICCD. La tabla completa de los picos y sus valores se puede ver en el anexo A.

ICCD PDF+2 # 00-005-0385 KDP						KDP-1 2 θ 10-80°; 45KV, 40mA, step size:0.0167, time step:50.165, t.esc.:28min 29seg.						KDP-2 (KDP+amaranto) 2 θ 10-80°; 45KV, 40mA, step size:0.0167 time step:50.165, t.esc.:28min 29seg.								
No.	h	k	l	d-s[Å]	2 θ [°]	I[%]	h	k	l	d-s[Å]	2 θ [°]	I[%]	FWHM	h	k	l	d-s[Å]	2 θ [°]	I[%]	FWHM
1	1	0	1	5.1	17.374	22	1	0	1	5.07119	17.4883	11.7	0.0581	1	0	1	5.05316	17.551	13.67	0.151
														1	0	1	5.02406	17.654	13.91	0.067
2	2	0	0	3.726	23.862	100	2	0	0	3.70931	23.9914	100	0.1162	2	0	0	3.71368	23.963	63.48	0.05
														2	0	0	3.69376	24.094	100	0.134
11	3	1	2	1.953	46.459	37	3	1	2	1.94732	46.6028	54.6	0.085	3	1	2	1.94449	46.675	84.45	0.143
							3	1	2	1.94552	46.7713	22.1	0.0425	3	1	2	1.94444	46.799	41.87	0.061

Fig. 3.19 Difractograma de KDP crecido a 40°C, comparado con la ficha 5-385, correspondiente al KDP



Capítulo III. Resultados y discusión

Fig. 3.20 Difractograma de KDP+amaranto crecido a 40°C, comparado con la ficha 5-385 correspondiente al KDP

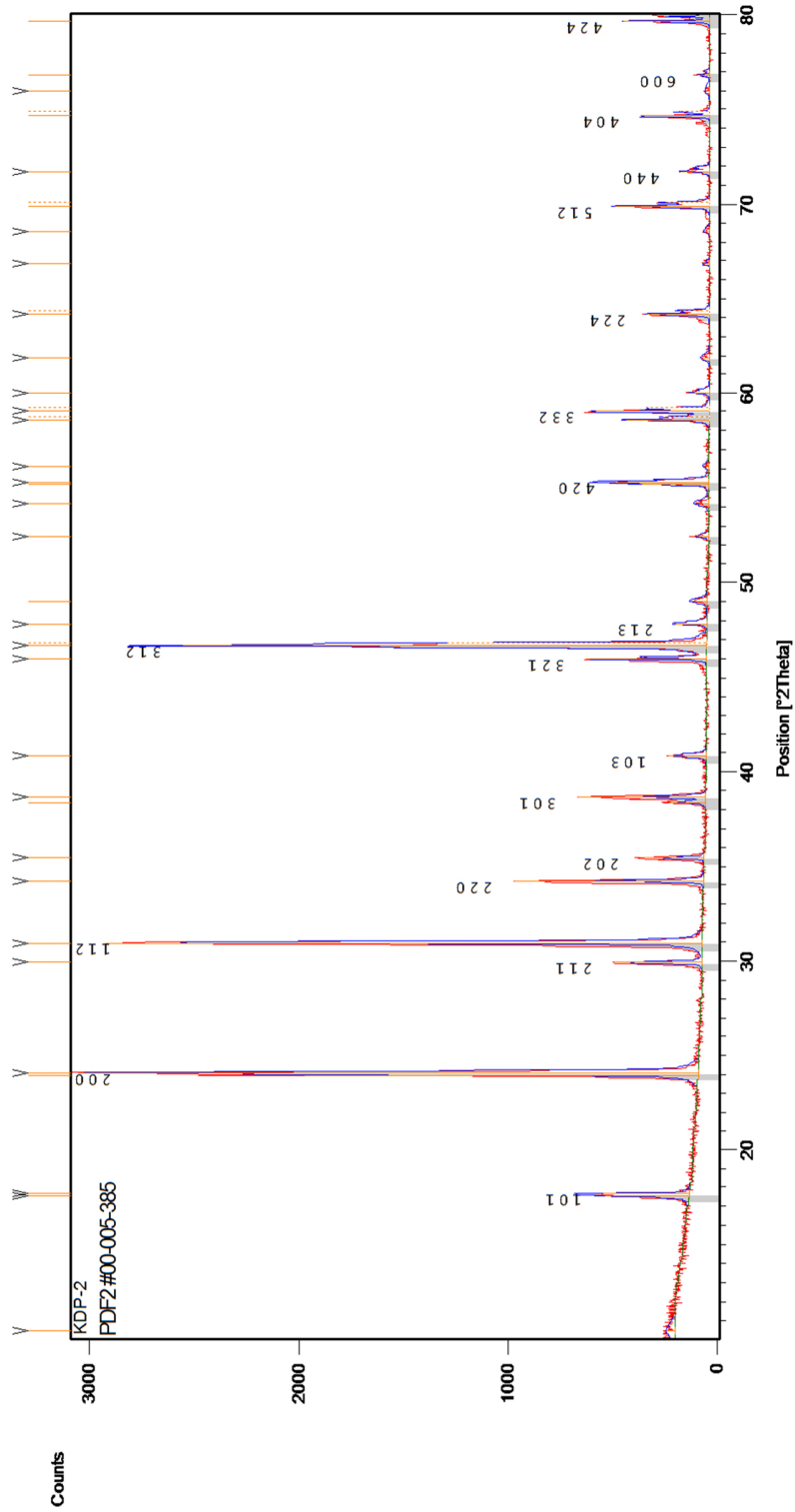


Fig. 3.21 Difractograma de rayos-X en polvos crecido a diferentes temperaturas, donde se observa solamente cambios en la intensidad de los picos correspondientes a los planos {101}, {200}, {112} y {312} principalmente.

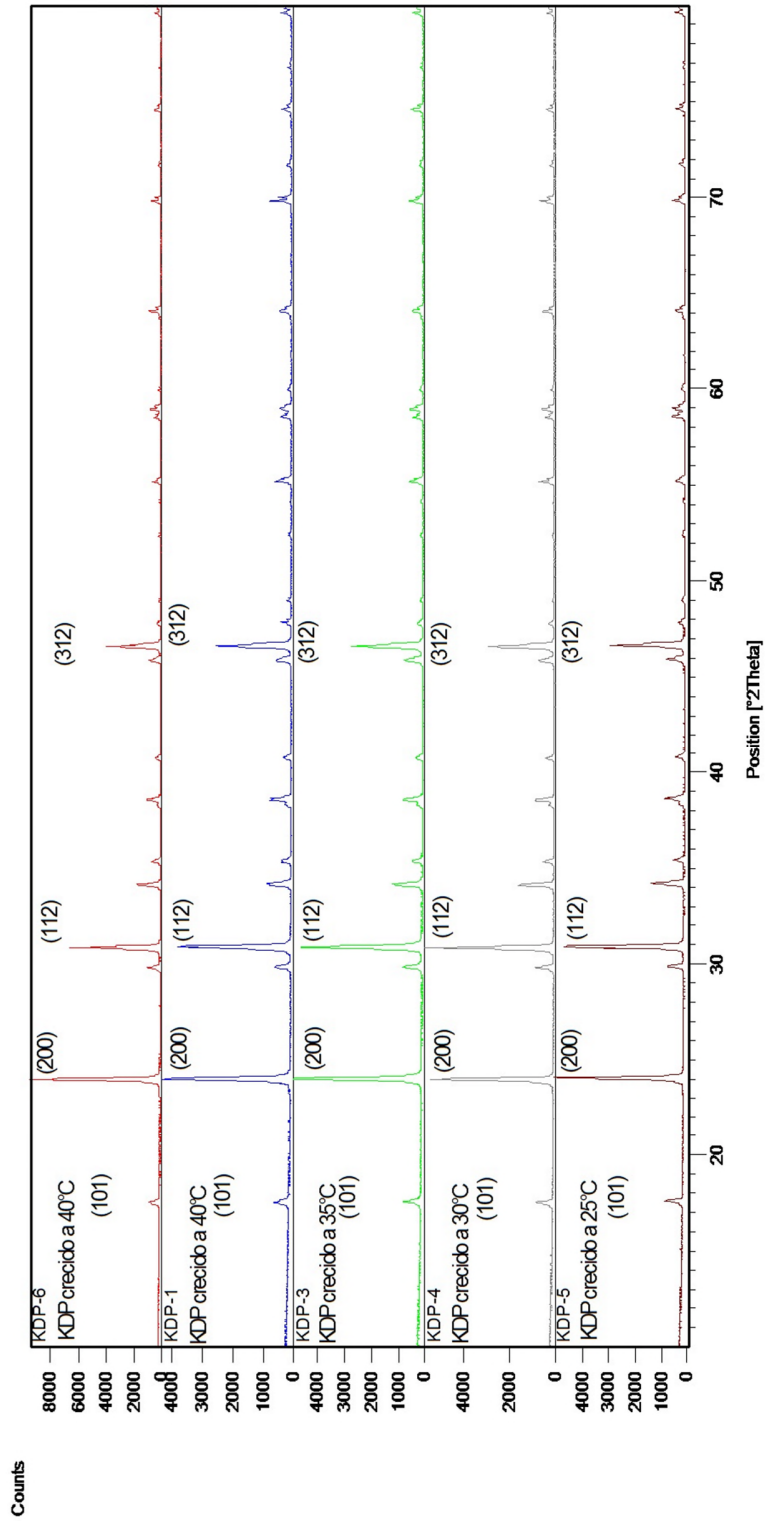
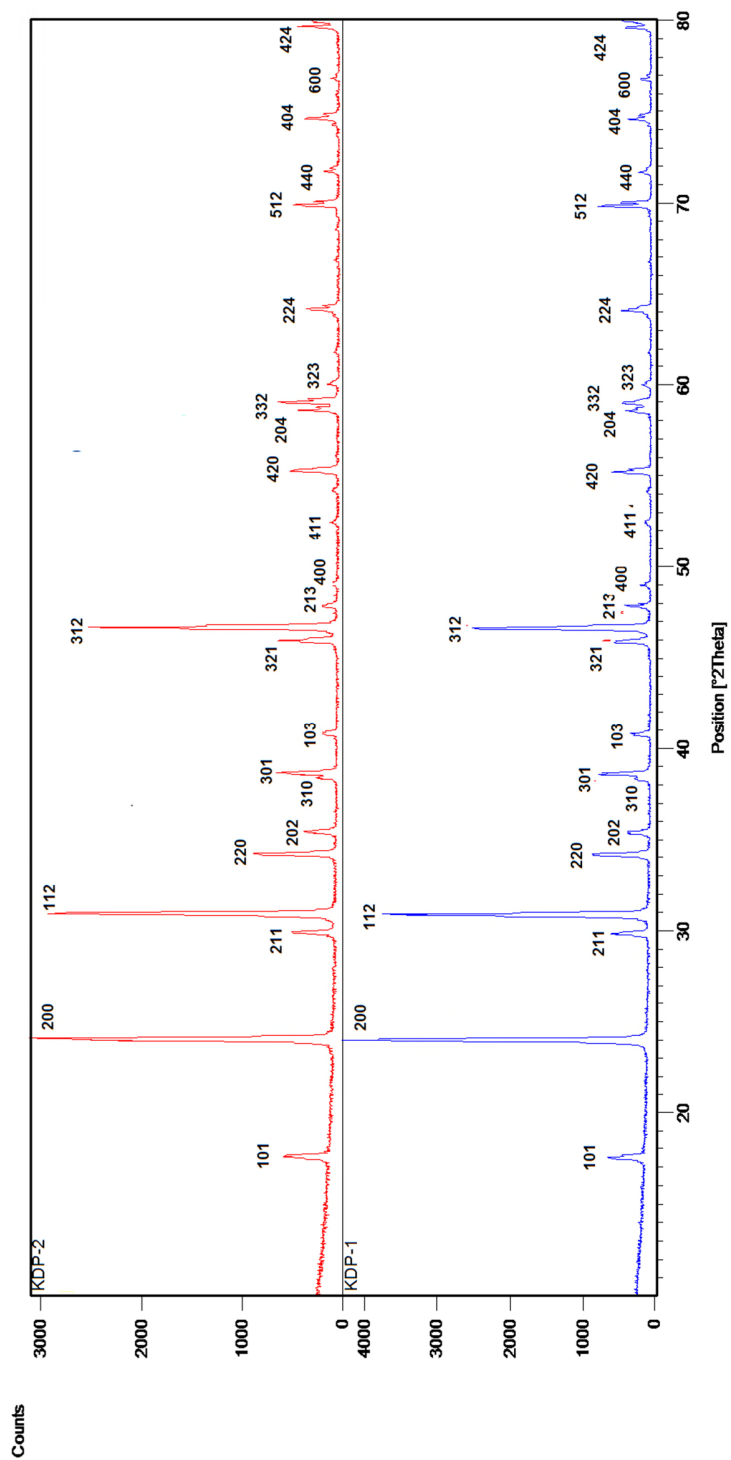


Fig. 3.22 Difractogramas de KDP y KDP+amaranto crecidos a 40°C.



En el caso del pico correspondiente a los planos (101) (ver Figura 3.23) y al (200) (ver Figura 3.24), para el KDP se puede observar que existe un solo pico, sin embargo para el KDP+amaranto se tiene un desdoblamiento para cada pico correspondiente a los planos (101) y (200), lo que confirma la retención de la fase tetragonal en ambos casos. El cambio de la anchura a la altura media de los picos (ver Figura 3.22) para los picos correspondientes a los planos (101), (200) y (321) se puede ver modificado del difractograma de KDP con respecto al de KDP+amaranto, sin embargo no aparecen picos extras entre los difractogramas de algún otro plano, lo que corrobora que la molécula de amaranto se está adsorbiendo en la estructura y no modifica la misma.

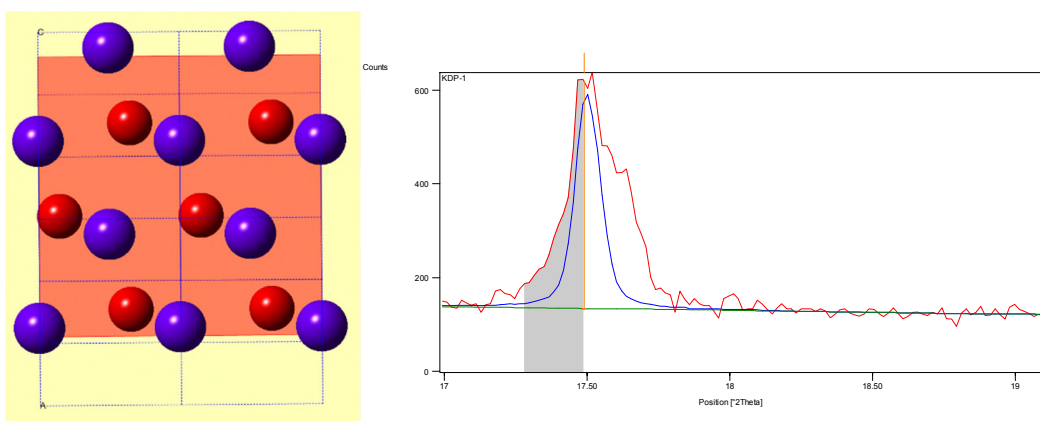


Fig. 3.23 A la izquierda se muestra el corte en sección transversal del plano característico (101) y a la derecha el pico experimental en rojo, comparado con el de la ficha ICCD 5-385 del KDP en azul. Las esferas rojas representan iones O^{2-} y las azules iones K^{+1} .

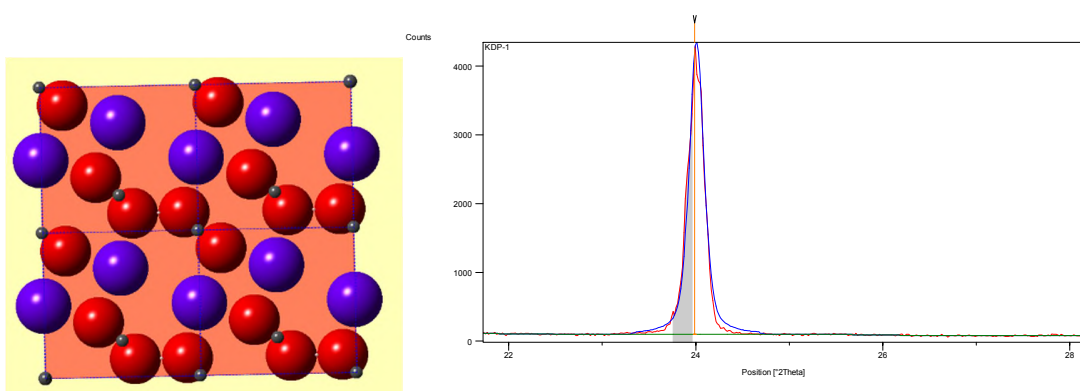


Fig. 3.24 A la derecha se muestra el corte en sección transversal del plano característico (200) y a la izquierda el pico experimental en rojo, comparado con el de la ficha ICCD 5-385 del KDP en azul.

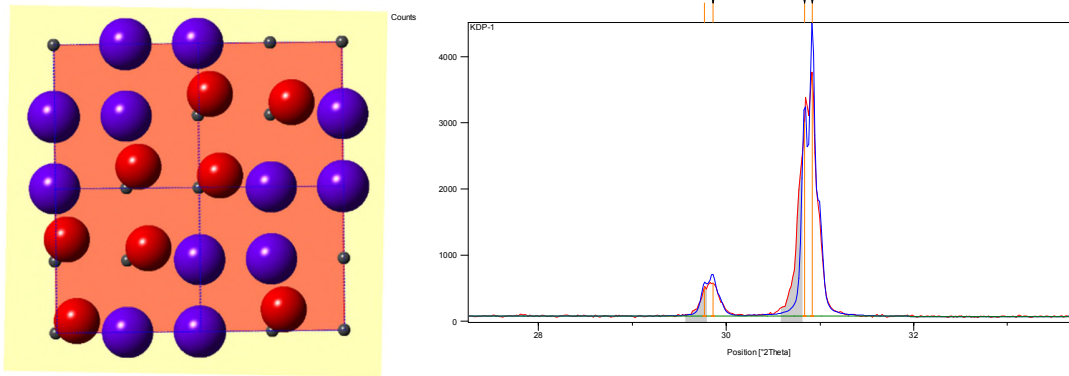


Fig.3.25 A la derecha se muestra el corte en sección transversal del plano característico (112) y a la izquierda el pico experimental en rojo, comparado con el de la ficha ICCD 5-385 del KDP en azul.

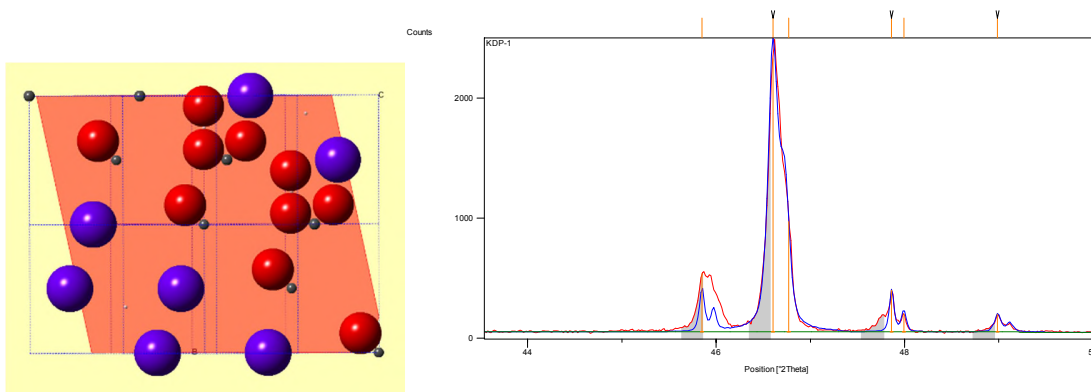


Fig. 3.26 A la derecha se muestra el corte en sección transversal del plano característico (312) y a la izquierda el pico experimental en rojo, comparado con el de la ficha ICCD 5-385 del KDP en azul.

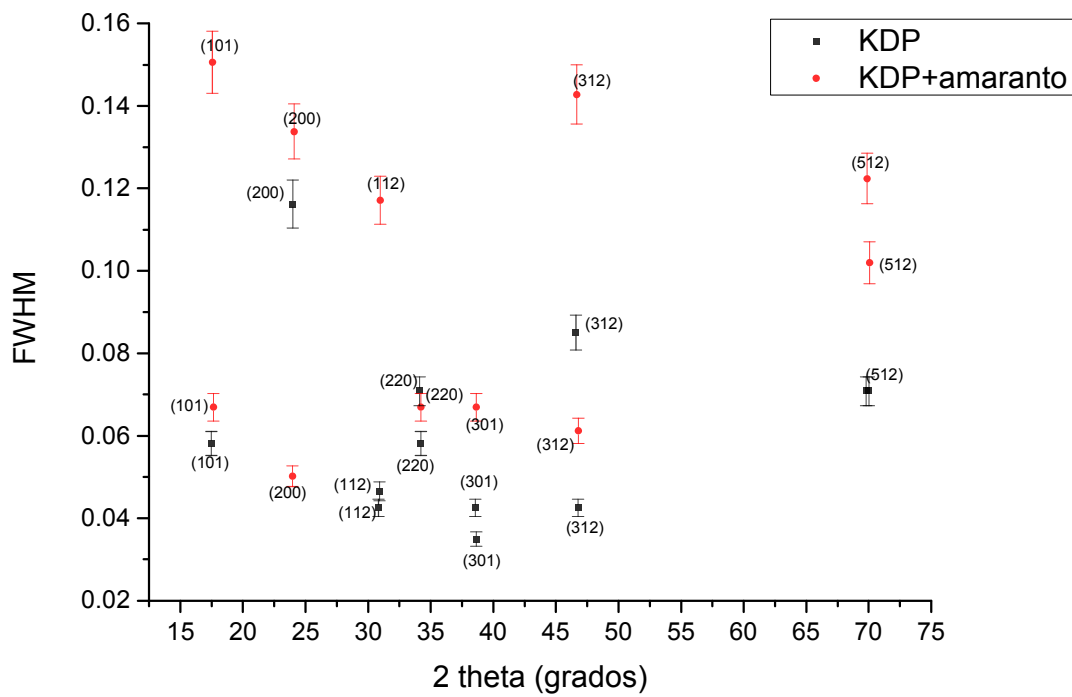


Fig.3.27 Gráfica del FWHM versus posición angular para los picos de difracción más intensos del KDP y KDP+amaranto.

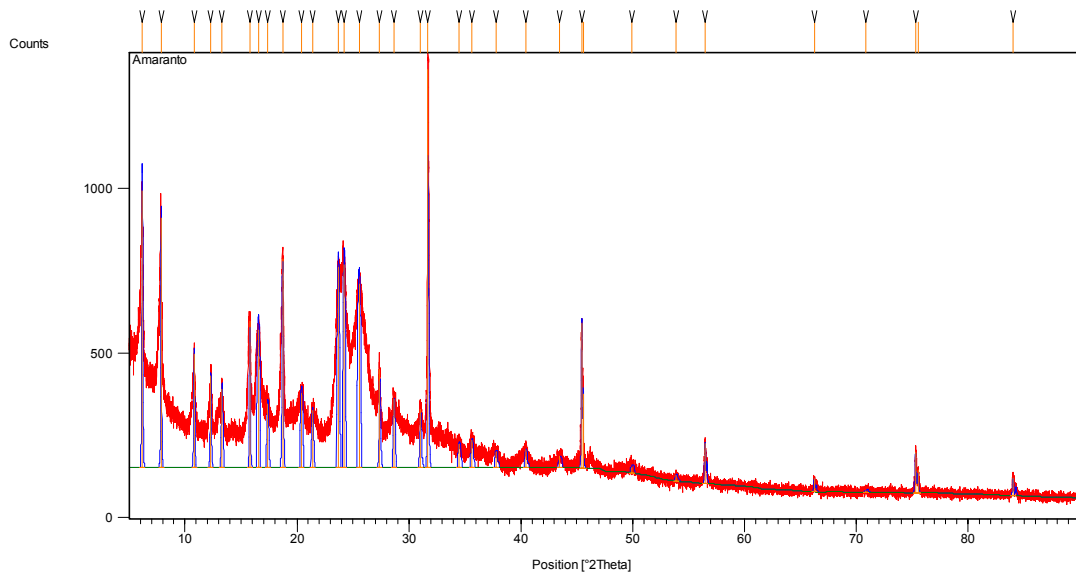


Fig. 3.28 Difractograma de rayos X del pigmento amaranto a temperatura ambiente.

3.4.1 Cálculo de tamaño de cristalita

Una estimación del tamaño de cristalita es posible a través de los difractogramas de rayos-X en polvos, usando el formalismo de Scherrer [28]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Dónde: λ es la longitud de onda de los rayos-X (0.154 nm en este caso), β es el ancho del pico de mayor intensidad a la altura media del mismo (en radianes) y θ es el ángulo del pico correspondiente.

Se determinó el tamaño de la cristalita en cristales crecidos a diferentes temperaturas (40, 35, 30, 25°C). Los picos de mayor intensidad en los difractogramas de las sustancias en estudio corresponden a los planos {101}, {200} y {312}.

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos. El pico más intenso en todos los difractogramas fue el asociado a los planos (200), esto se debe a que de acuerdo a la simulación, es el plano que contiene mayor población de iones. Los valores de cristalita calculados son 48.55 a 80.99 nm, mientras que para los plano (101) y (312) los valores fueron de 53.37 a 161.24 nm y de 53.15 a 107.42, respectivamente.

Tabla 8. Resultados del cálculo del tamaño de cristalita para cristales de KDP y KDP+amaranto.

Plano (101)			
Temperatura de crecimiento	2theta	FWHM	Tamaño (nm)
KDP 25°C	17.5929	0.1004	82.26
KDP 30°C	17.5487	0.1506	53.37
KDP 35°C	17.556	0.1004	80.17
KDP 40°C	17.4334	0.0502	161.24
KDP 40 C	17.4883	0.0581	148.90
KDP+amaranto 40°C	17.5512	0.1506	53.32
Plano (200)			
Temperatura de crecimiento	2theta	FWHM	Tamaño (nm)
KDP 25°C	24.0704	0.1673	48.55
KDP 30°C	23.9741	0.1171	69.36
KDP 35°C	24.0429	0.1673	48.55
KDP 40°C	23.9697	0.1004	80.99
KDP 40 C	23.9914	0.1162	69.90
KDP+amaranto 40°C	24.094	0.1338	61.64
Plano (312)			
Temperatura de crecimiento	2theta	FWHM	Tamaño (nm)
KDP 25°C	46.6459	0.1428	60.59
KDP 30°C	46.5851	0.1224	70.66
KDP 35°C	46.5814	0.1632	53.15
KDP 40°C	46.5853	0.0816	107.42
KDP 40°C	46.6028	0.085	101.80
KDP+amaranto 40°C	46.6746	0.1428	61.64

CONCLUSIONES

Se crecieron monocristales prismáticos de KDP y KDP con el pigmento natural amaranto a partir de soluciones acuosas en el intervalo de temperatura de 25°C a 40°C, previa determinación de las curvas de solubilidad y de las razones de enfriamiento.

Se obtuvieron cristales de KDP y KDP+amaranto con un hábito cristalino bipiramidal regular, cuando la razón de enfriamiento es suave, del orden de 0.12°C/min; para razones de enfriamiento mayores, se obtuvieron cristales con hábito acicular. Un hábito prismático elongado se obtuvo únicamente para los cristales de KDP+amaranto cuando la razón de enfriamiento es muy suave, 0.05°C/min.

Experimentalmente se constató que el pigmento amaranto se adsorbe preferencialmente en los planos {101} de la bipirámide. Para explicar estos resultados se realizó modelado y simulación molecular, tanto para el KDP como para la molécula de amaranto. Mediante modelado de la celda unitaria del KDP se observó que a lo largo del eje *a* se ubican principalmente los aniones (H₂PO₄)⁻, unidos entre sí mediante puentes de hidrógeno. A partir de la celda unitaria se modeló el hábito cristalino prismático del KDP y se determinó la estructura de las caras formadas por los planos prismáticos {100} y las caras constituidas por los planos piramidales {101}.

Las primeras se componen de aniones y cationes alternativamente, mientras que los planos piramidales terminan frecuentemente con cationes, por lo tanto, la adsorción de los grupos (SO₃)⁻ del amaranto es favorable en las caras {101}, resultados que están en buen acuerdo con los cálculos de la energía total reportados para el proceso de adsorción de amaranto sobre KDP.

El efecto de la adsorción del amaranto en la estructura cristalina del KDP se constató en los difractogramas obtenidos para los cristales de KDP y KDP+amaranto; se encontró que existe una diferencia significativa en la intensidad de los picos correspondientes a los planos {101}, {200}, {312}; además se observó un desdoblamiento de los picos asociados a los planos {101} en los cristales de KDP+amaranto.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta Tesis de Maestría, las perspectivas de trabajos futuros se orientan en dos direcciones.

En un primer plano estarían los trabajos relacionados al crecimiento cristalino de monocristales de KDP con diferentes pigmentos orgánicos estructuralmente compatibles, que podrían adsorberse selectivamente en los sectores {101} o {100}, como son el aminoácido l-glicina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-COOH}$) y el azul brillante ($\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3\text{Na}_2$), para el estudio de su hábito cristalino.

En un segundo plano la obtención de la estructura cristalina de la molécula de amaranto a partir de un estudio de difracción de rayos-X en polvos o difracción de neutrones, la cual no se encuentra reportada.

Finalmente, sería de interés la realización de un estudio de las propiedades ópticas de los cristales de KDP y KDP con pigmentos dentro del rango de longitud de onda correspondiente a 517nm a 1700nm, correspondiente a las sintonías angulares I y II del cristal para óptica no lineal (NLO); así como un estudio por microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de las superficies correspondientes a los planos {101} y {100} de los cristales de KDP puro y con pigmentos adsorbidos selectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. G. Vekilov, *Nucleation*, Cryst. Growth Des **10**, pp. 5007-5019 (2010).
- [2] URL: <http://chemconnections.org/crystals/intro.html>
- [3] F. D. Bloss, *Crystal Forms and class determination*, in "Crystallography and crystal chemistry", Ed. Holt Rinehart and Winston, New York, pp.99-139 (1971).
- [4] E. T. Jaynes, *Historical introduction and review of experimental facts*, in "Ferroelectricity", Princeton University Press, USA, pp. 1-29 (1953).
- [5] G. Bertotti and I. Mayergoyz, *Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials*, in "The science of Hysteresis III", Academic Press, USA, pp.337-465 (2006)
- [6] F. Seitz & D. Turnbull, "Solid State Physics", Vol. 4, Academic Press Inc., New York, pp.1-197 (1957).
- [7] H. D. Megaw, *The tetragonal phosphates*, in "Ferroelectricity in Crystals", Methuen & Co. Ltd. London, pp. 35-57(1957).
- [8] J.C. Slater, *Theory of the Transition in KH_2PO_4* , J. Chem. Phys. **9**, pp.16-33 (1941)
- [9] M.E. Lines and A.M. Glass, *Order-disorder ferroelectrics*, in "Principles and applications of ferroelectrics and related materials", Clarendon Press, Oxford, pp. 293-332 (1979).
- [10] H. V. Tiwari and G. K. Tiwari, *Proc. National Seminar on Ferroelectrics and Dielectrics*, Indian. J. Eng. Mater. S. **15**, pp. 189-288 (1992).
- [11] J.J. De Yoreo, A. K. Burnham and P.K. Whiteman, *Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 Crystals for the world's Most Powerful Lasers*, Int. Mat. Rev. **47**, pp.113-152 (2002).

- [12] T. C. Upadhyay, R. S. Bhandrai, B. S. Semwal, *Dielectric properties of KDP-type ferroelectric crystals in the presence of external electric field*, *Pramana* **67**, pp. 547-552. (2006)
- [13] S. Wang, X. Sun and X. Tao, *Growth and Characterization of KDP and its Analogs*, in “Springer Handbook of Crystal Growth”, Cap: 22, pp. 759 – 794, Springer Berlin (2010).
- [14] S. A. de Vries, P. Goettkindt, et al, *Surface Atomic Structure of KDP Crystals in Aqueous Solutions: An Explanation of the Growth shape*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, pp. 2229-2232 (1998).
- [15] URL: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov//compound/5359521?from=summary>
- [16] E. Vlieg, M. Deii, D. Kaminski, H. Meekes and W. van Eckevort, *Towards an atomic-scale understanding of crystal growth in solution*, *Farad. Discuss.* **136**, pp. 57-69 (2007).
- [17] G. Li, L. Xue, G. Su, Z. Li, X. Zhuang and Y. He. *Rapid growth of KDP crystal from aqueous solutions whit additives and its optical studies*, *Cryst. Res. Technol* **40**, pp. 867 – 870 (2005).
- [18] P. Kumaresan, S. M. Babu and P.M. Anbarasan, *Growth and characterization of metal ions and dyes doped KDP single crystals for laser applications*, *Mater Res Bull* **43**, Pages 1716–1723 (2008).
- [19] B. Kahr and R. W. Gurney, *Dyeing Crystals*, *Chem. Rev.* **101**, pp. 893-951(2001)
- [20] D. J. Carter, A. L. Rohl and J. D. Gale, *Ab Initio Simulations of the {101} Surfaces of Potassium Dihydrogenphosphate (KDP)*, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, pp. 797-800 (2006).
- [21] B. Strukov; I Shnaidesthein, S. Grabovsky, *Phase transitions in KDP Crystals with the complex organic and inorganic impurities*, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, pp. 111-118 (2007).

[22] R. E. Stoiber, S. A. Morse, *Crystal identification and Optical principles*, "Crystal identification with the polarizing microscope", Chapman & Hall, New York, pp.1-30 (1994)

[23] C. R. A. Carlow, "Computer Modelling in Inorganic Crystallography", Academic Press-Elsevier, New York, pp. 269-293 (1997).

[24] J. Leroudier, J. Zaccaro, M. Ildefonso, S. Veessler, J. Baruchel, and A. Ibanez *Nucleation Control and Rapid Growth of KDP Crystals in Stationary Conditions*, Cryst. Growth Des. **11**, pp. 2592-2598 (2011).

[25] X. Ren, D. Xu, D. Xue, *Crystal growth of KDP, ADP, and KADP*, J. Cryst. Growth 310, pp. 2005-2009 (2008).

[26] K. Momma and F. Izumi, *VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Cryst. **44**, pp. 1272-1276 (2011).

[27] R. J. Nelmes, Z. Tun, W. F. Kuhs, *A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP, and users' guide to their crystal structures*. Ferroelectrics, **71**, pp. 125-141, 1987.

[28] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*, J. Appl. Cryst., **11**, pp.102-113 (1978).

[29] URL: <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>

Anexo

Valores de los picos de los difractogramas, para cristales de KDP y KDP+amaranto crecido en una solución acuosa a 40°C, y la ficha de ref. ICCD-PDF+2 #5-0385.

ICCD PDF+2 # 00-005-0385 KDP						KDP-1 2θ 10-80°; 45KV, 40mA, step size:0.0167, time step:50.165, t.esc.:28min 29seg.						KDP-2 (KDP+amaranto) 2θ 10-80°; 45KV, 40mA, step size:0.0167 time step:50.165, t.esc.:28min 29seg.								
Peak list																				
No.	h	k	l	d-s[Å]	2θ [°]	I[%]	h	k	l	d-s[Å]	2θ [°]	I[%]	FWHM	h	k	l	d-s[Å]	2θ [°]	I[%]	FWHM
1	1	0	1	5.1	17.374	22	1	0	1	5.07119	17.4883	11.7	0.0581	1	0	1	5.05316	17.551	13.67	0.151
														1	0	1	5.02406	17.654	13.91	0.067
2	2	0	0	3.726	23.862	100	2	0	0	3.70931	23.9914	100	0.1162	2	0	0	3.71368	23.963	63.48	0.05
														2	0	0	3.69376	24.094	100	0.134
3	2	1	1	3.008	29.676	12	2	1	1	2.99892	29.7676	10.4	0.0567	2	1	1	2.98729	29.911	14.28	0.1
														2	1	1	2.99215	29.8617	12	0.0581
4	1	1	2	2.91	30.699	75	1	1	2	2.89738	30.8362	70.4	0.0425	1	1	2	2.88859	30.959	96.37	0.117
														1	1	2	2.89211	30.92	87.4	0.0465
5	2	2	0	2.636	33.982	23	2	2	0	2.62693	34.1031	16.4	0.0708	2	2	0	2.62082	34.214	30.55	0.067
														2	2	0	2.62119	34.2092	17.7	0.0581
6	2	0	2	2.547	35.208	10	2	0	2	2.54035	35.3029	7.07	0.0425	2	0	2	2.53356	35.431	10.41	0.067
														2	0	2	2.53472	35.4141	7.35	0.0349
7	3	1	0	2.356	38.168	5	3	1	0	2.35082	38.288	4.49	0.0697	3	1	0	2.34628	38.365	6.09	0.1
8	3	0	1	2.341	38.422	10	3	0	1	2.33335	38.5528	15.9	0.0425	3	0	1	2.32988	38.646	20.7	0.067
														3	0	1	2.33003	38.6431	14.6	0.0349
9	1	0	3	2.22	40.606	5	1	0	3	2.21437	40.7134	5.25	0.0425	1	0	3	2.21099	40.814	6.14	0.167
														1	0	3	2.21097	40.8141	6.36	0.0349
10	3	2	1	1.982	45.741	9	3	2	1	1.97907	45.8525	11.6	0.0465	3	2	1	1.97271	45.969	19.53	0.061
11	3	1	2	1.953	46.459	37	3	1	2	1.94732	46.6028	54.6	0.085	3	1	2	1.94449	46.675	84.45	0.143
														3	1	2	1.94444	46.799	41.87	0.061
														3	1	2	1.94552	46.7713	22.1	0.0425
12	2	1	3	1.907	47.649	4	2	1	3	1.89889	47.8647	8.4	0.0425	2	1	3	1.89955	47.847	5.22	0.122
														2	1	3	1.89873	47.9955	3.56	0.0425
13	4	0	0	1.863	48.846	2	4	0	0	1.85792	48.9887	3.61	0.0567	4	0	0	1.85689	49.018	2.21	0.245
14	4	1	1	1.75	52.23	1	4	1	1	1.74546	52.3758	1.7	0.1983	4	1	1	1.74392	52.426	2.05	0.122
15	3	0	3	1.698	53.956	1	3	0	3	1.69226	54.1543	1.08	0.2267	3	0	3	1.69194	54.165	1.93	0.286
16	4	2	0	1.667	55.044	8	4	2	0	1.66318	55.1808	12.3	0.0992	4	2	0	1.66302	55.187	10.79	0.082
														4	2	0	1.66004	55.294	15	0.102
														4	2	0	1.66225	55.3633	5.78	0.0708
17	2	0	4	1.58	59.357	7	2	0	4	1.57513	58.5549	8.13	0.0992	2	0	4	1.57457	58.578	13.5	0.122
														2	0	4	1.57438	58.745	7.47	0.082
18	3	3	2	1.569	58.806	7	3	3	2	1.5645	58.9916	8.98	0.1133	3	3	2	1.56407	59.01	18.34	0.102
														3	3	2	1.56374	59.185	10.11	0.082
19	3	2	3	1.545	59.812	1	3	2	3	1.54177	59.9498	2.81	0.085	3	2	3	1.54055	60.002	3.45	0.122
20	4	2	2	1.504	61.617	1	4	2	2	1.49966	61.8145	0.67	0.17	4	2	2	1.49895	61.847	1.07	0.326
21	2	2	4	1.454	63.981	5	2	2	4	1.45189	64.0852	9.63	0.0567	2	2	4	1.44959	64.199	10.15	0.122
														2	2	4	1.44974	64.37	4.87	0.082
22	5	1	2	1.348	69.701	8	5	1	2	1.3461	69.814	18	0.0708	5	1	2	1.34477	69.893	15.43	0.122
														5	1	2	1.34495	70.081	7.31	0.102
														5	1	2	1.34597	70.0202	10.2	0.0708
23	4	4	0	1.318	71.528	3	4	4	0	1.31599	71.6536	3.8	0.0567	4	4	0	1.31465	71.738	4.83	0.143
24	4	0	4	1.273	74.473	7	4	0	4	1.27646	74.2367	1.17	0.085	4	0	4	1.27052	74.643	11.22	0.082
														4	0	4	1.27134	74.5863	7.51	0.0708
														4	0	4	1.27014	74.887	4.87	0.102
														4	0	4	1.27136	74.8023	3.71	0.085
25	6	0	0	1.242	76.663	1	6	0	0	1.2405	76.7721	3.4	0.0708	6	0	0	1.23993	76.814	1.98	0.122
26	4	2	4	1.205	79.472	5	4	2	4	1.20337	79.6015	8.26	0.085	4	2	4	1.20251	79.669	13.94	0.082

Participaciones en congresos y eventos

Asistencia al curso de actualización: “Biomíneralización: aplicaciones a las ciencias Químico-Biológicas y Biomédicas” en la Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Febrero 7 - 28 de 2014. Puebla, México.

Asistencia a congreso: “26 Internacional Conference on Science and Technology of Complex Fluids”, Julio 7-11 de 2014, Puebla, México.

Presentación del Poster: “Influencia del aditivo amaranto en el hábito cristalino de cristales de KDP” en el LVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física en Mazatlán, Octubre 5 - 10 del 2014, Sinaloa, México



Influencia del aditivo amaranto en el hábito cristalino de cristales del ferroeléctrico KDP



R. Pérez Solís* & M. E. Mendoza**

Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", Benemérita universidad Autónoma de Puebla, México

*rperez@ifuap.buap.mx, **emendoza@ifuap.buap.mx

Resumen

El hábito cristalino típico de la fase tetragonal del KH_2PO_4 (fosfato monobásico de potasio o KDP) crecido en solución acuosa a temperatura ambiente, está formado por caras piramidales {101} y caras prismáticas {100}. En este trabajo se determinaron las curvas de solubilidad y las zonas de metaestabilidad de soluciones acuosas de KDP puro y con adición del pigmento natural amaranto ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$), con la finalidad de crecer cristales a diferentes temperaturas y estudiar la influencia del pigmento en el desarrollo del hábito cristalino. El ancho de la zona metaestable es menor en el caso del KDP puro. Se crecieron cristales de KDP puro y con adición de pigmento a diferentes temperaturas, encontrándose que el hábito bipiramidal se mantiene, sin embargo, el amaranto se adsorbe preferencialmente en las caras piramidales {101}. Mediante simulación molecular es posible explicar los resultados en base a la estructura de la superficie de esta familia de planos, la cual está cargada positivamente debido a los iones K^+ , de manera que los grupos SO_3^- de las moléculas de amaranto se adsorben en estas superficies.

Objetivo

Estudiar la adsorción selectiva del pigmento amaranto en monocristales de KDP.

Parte experimental

- Crecimiento cristalino en solución acuosa
- KH_2PO_4 (Baker 99.3%); Amaranto (Sigma-Aldrich 85-95%)
- Temperaturas de crecimiento isotérmico: 40°C, 35°C, 30°C y 25°C
- Medición de la densidad en etanol a temperatura ambiente: Kit Satorius YDK 01
- Difracción de rayos X en polvos: difractorómetro Empyrean, radiación CuK_α
- Modelado computacional: Crystal Maker 3.0, VESTA 3 y Material Studio 5.5

Simulación y modelado

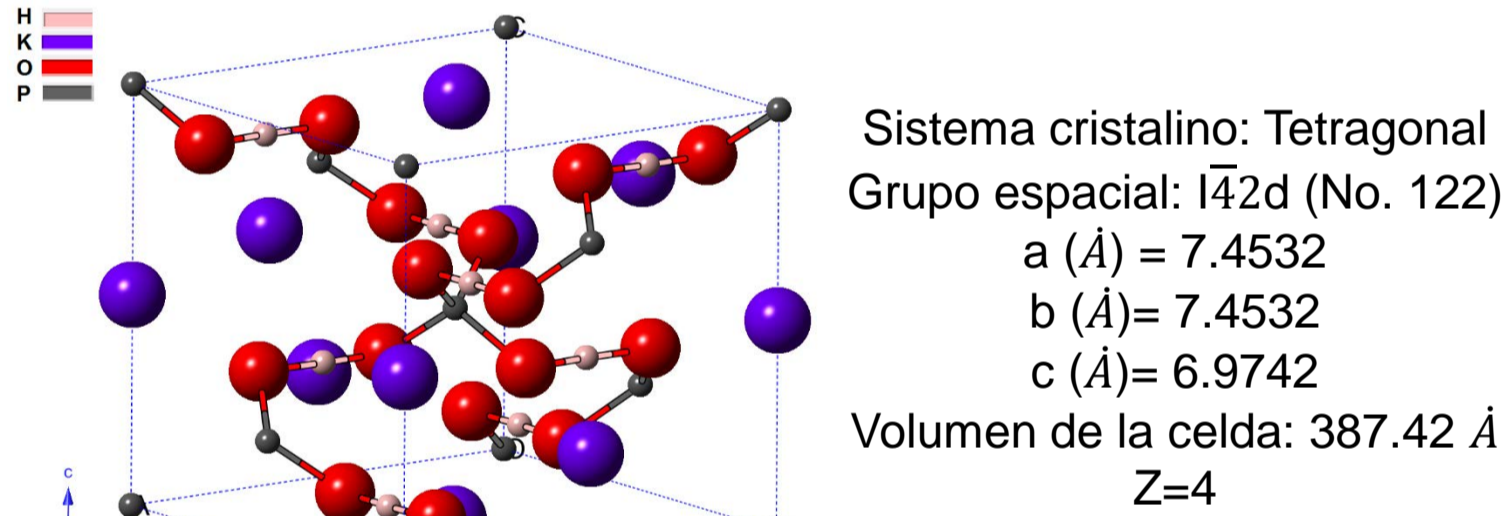


Fig. 6 Modelado de celda unitaria de KDP en la fase paraeléctrica (23°C).

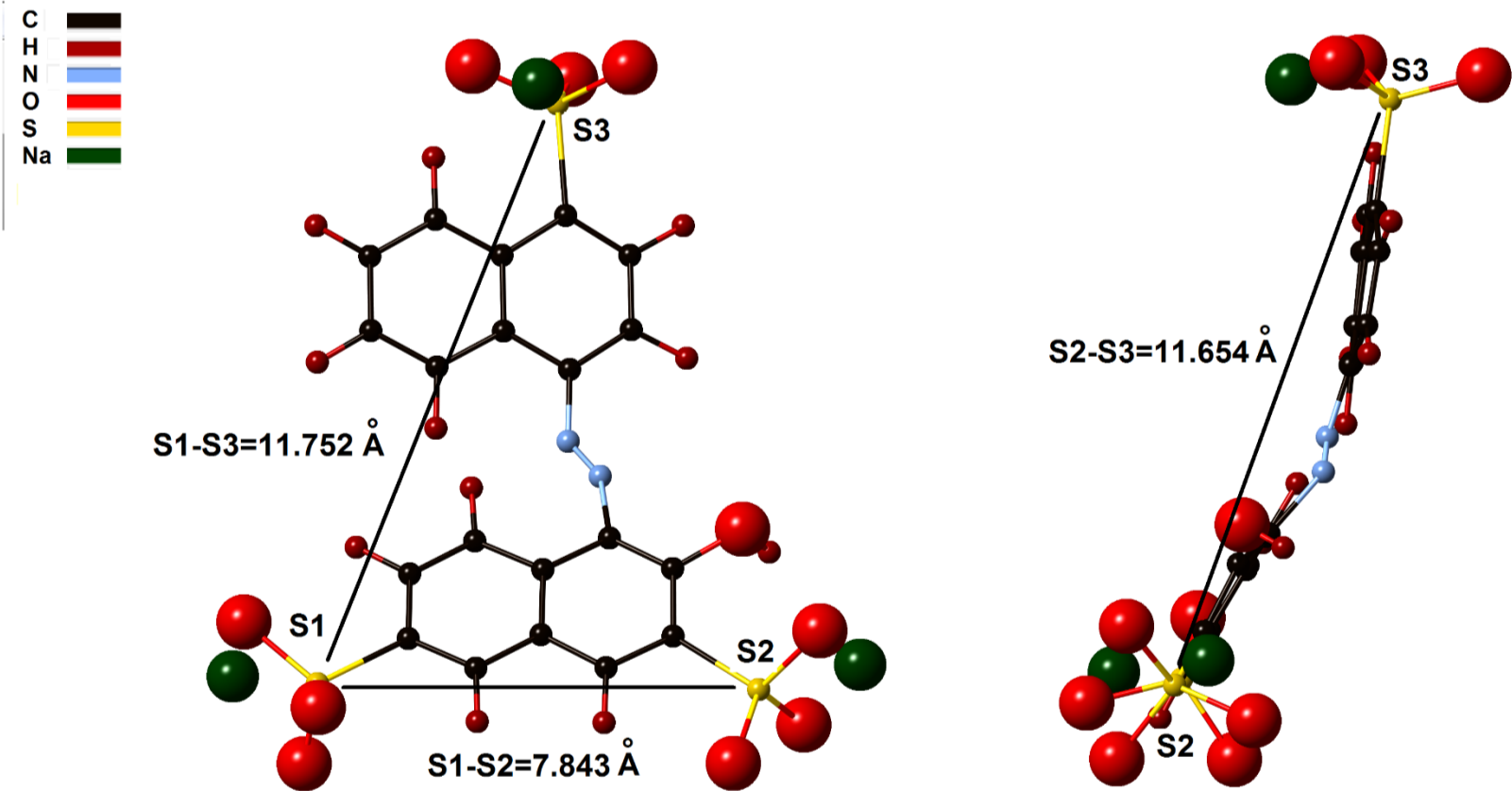


Fig. 7 Representación esquemática de la molécula de amaranto, indicando las distancias de los grupos (SO_3^-) que ocupan posiciones de $(\text{PO}_4)^{-3}$ en el crecimiento del cristal.

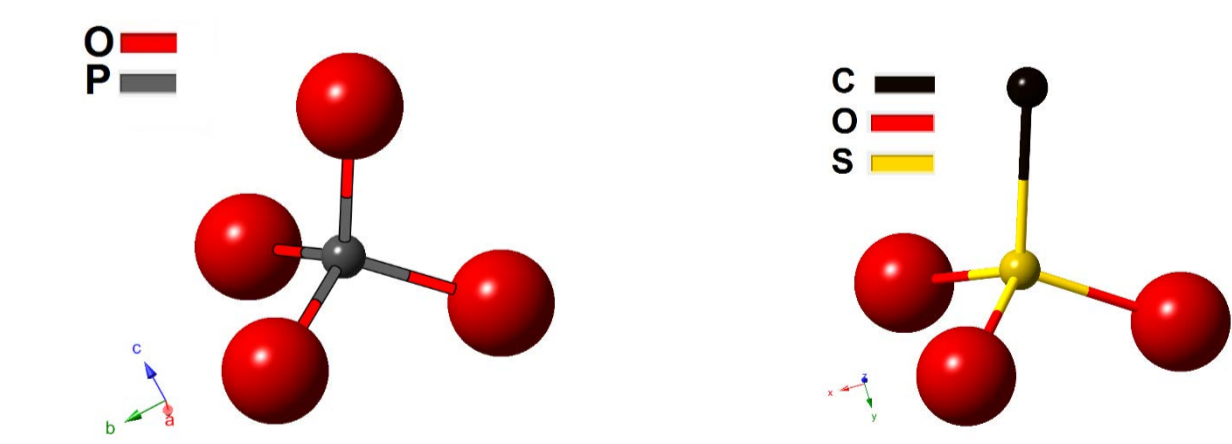


Fig. 9 El grupo sulfato (SO_3^-) de la molécula de amaranto sustituye al grupo fosfato ($(\text{PO}_4)^{-3}$) de la celda unitaria de KDP durante el crecimiento cristalino de las caras {101}.

Terminación de la superficie	Energía de la superficie (J/m ²)	Área reportada (Å ²)
H_2PO_4^-	0.80	157
K^+	0.54	114

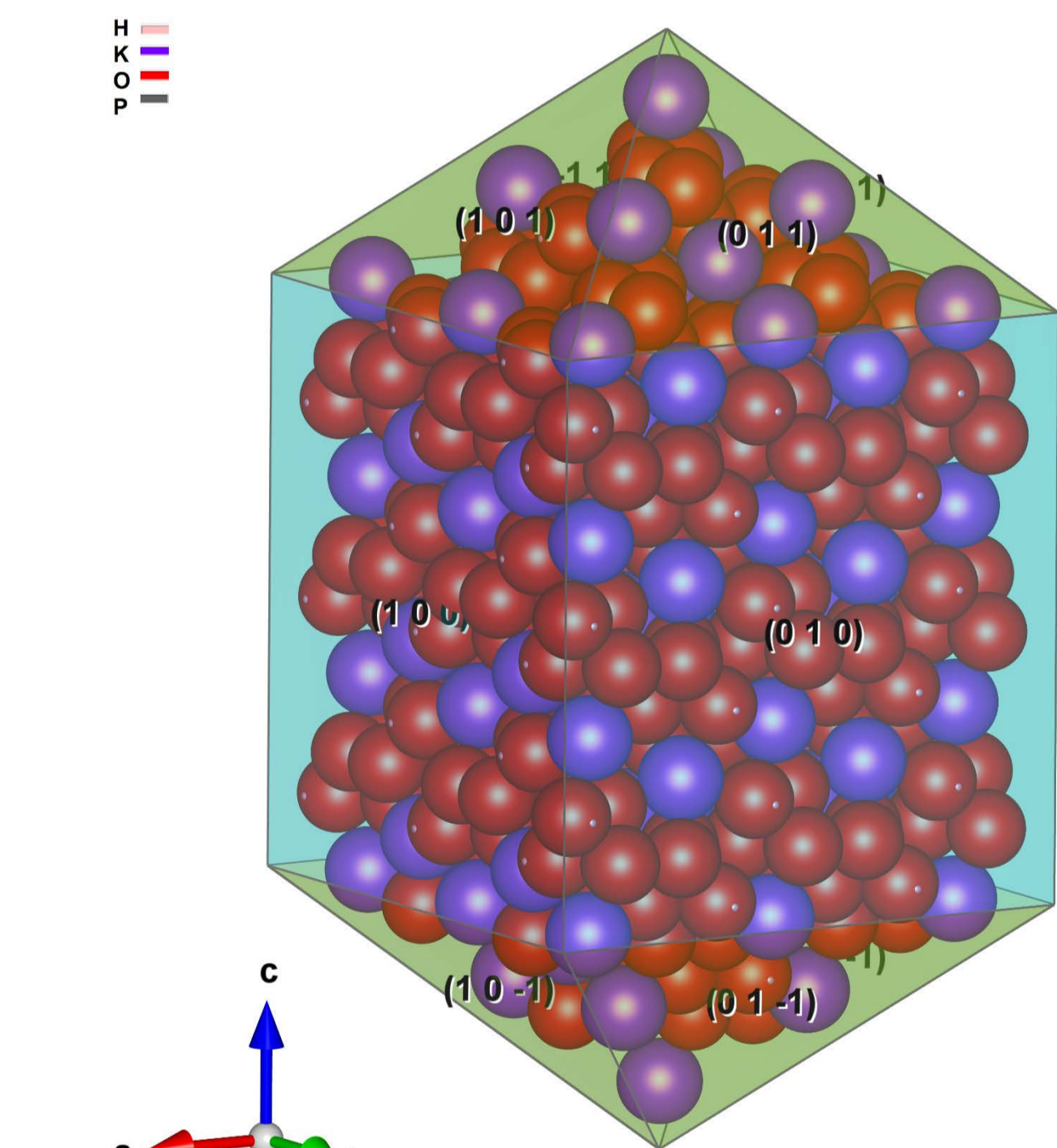


Fig. 8 Modelado del hábito cristalino del KDP en un modelo de esferas duras, se muestran las terminaciones de las caras {101} y {100} características del KDP

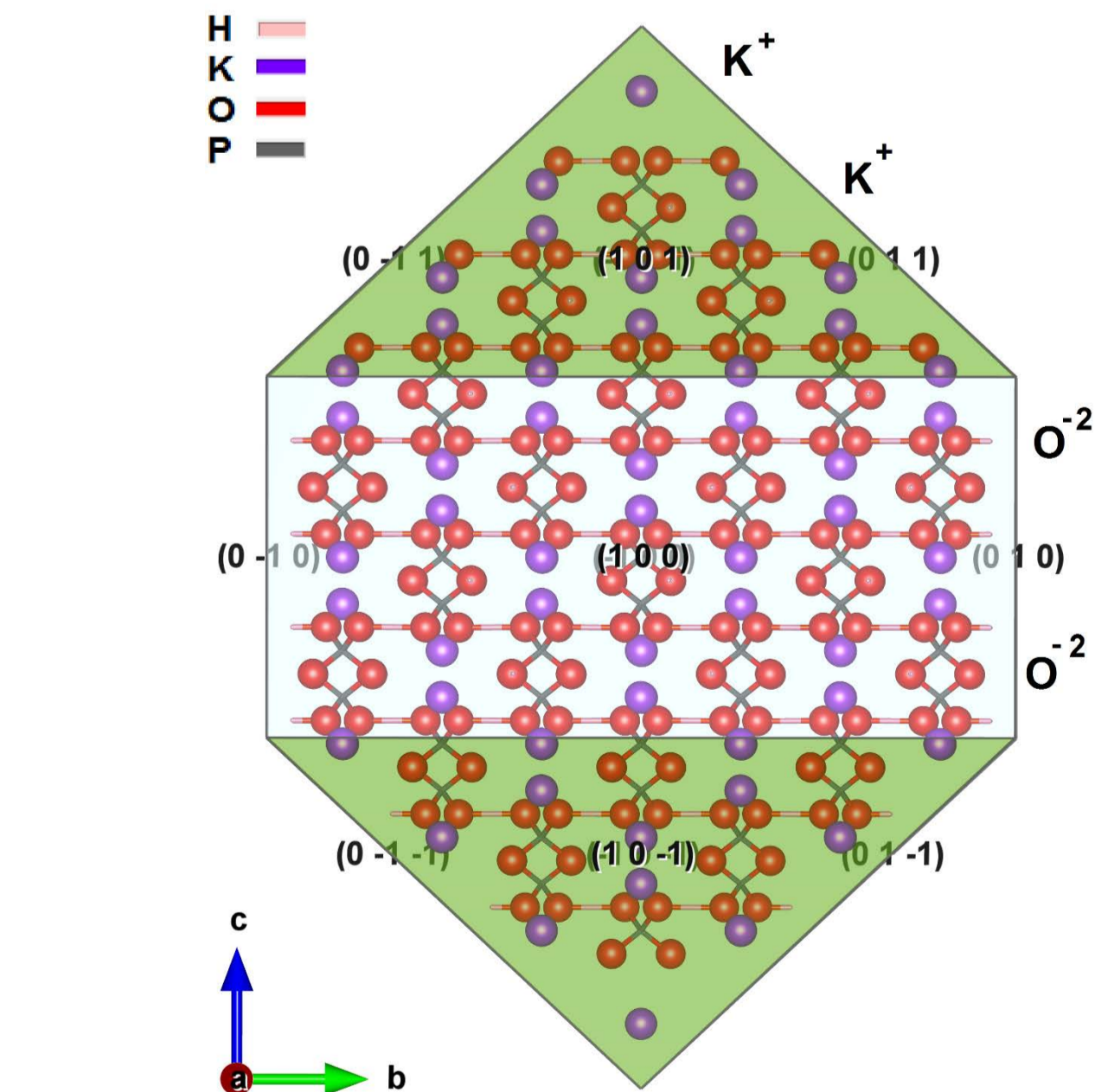


Fig. 10 Representación esquemática de la terminación de carga en las caras {101} y {100} del hábito cristalino del KDP.

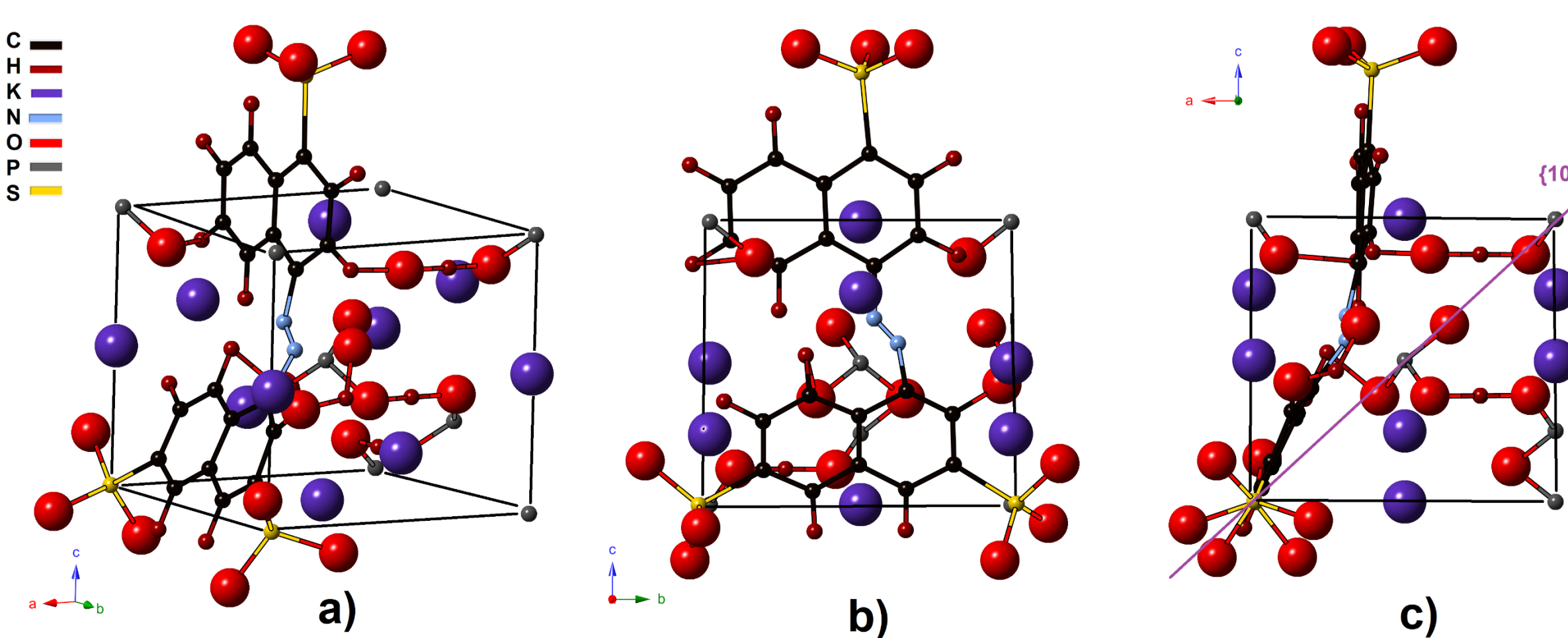


Fig. 11 Representación esquemática de la adsorción de la molécula de amaranto en la celda unitaria del KDP. a) vista isométrica, b) vista frontal, c) vista lateral.

Tabla 3. Valores de simulación del KDP	
Energía total (Kcal/mol)	319.79
Energía de adsorción (Kcal/mol)	204.92
Energía de deformación (Kcal/mol)	191.314
Energía de rigidez de adsorción (Kcal/mol)	13.6142

Curvas de solubilidad y crecimiento cristalino

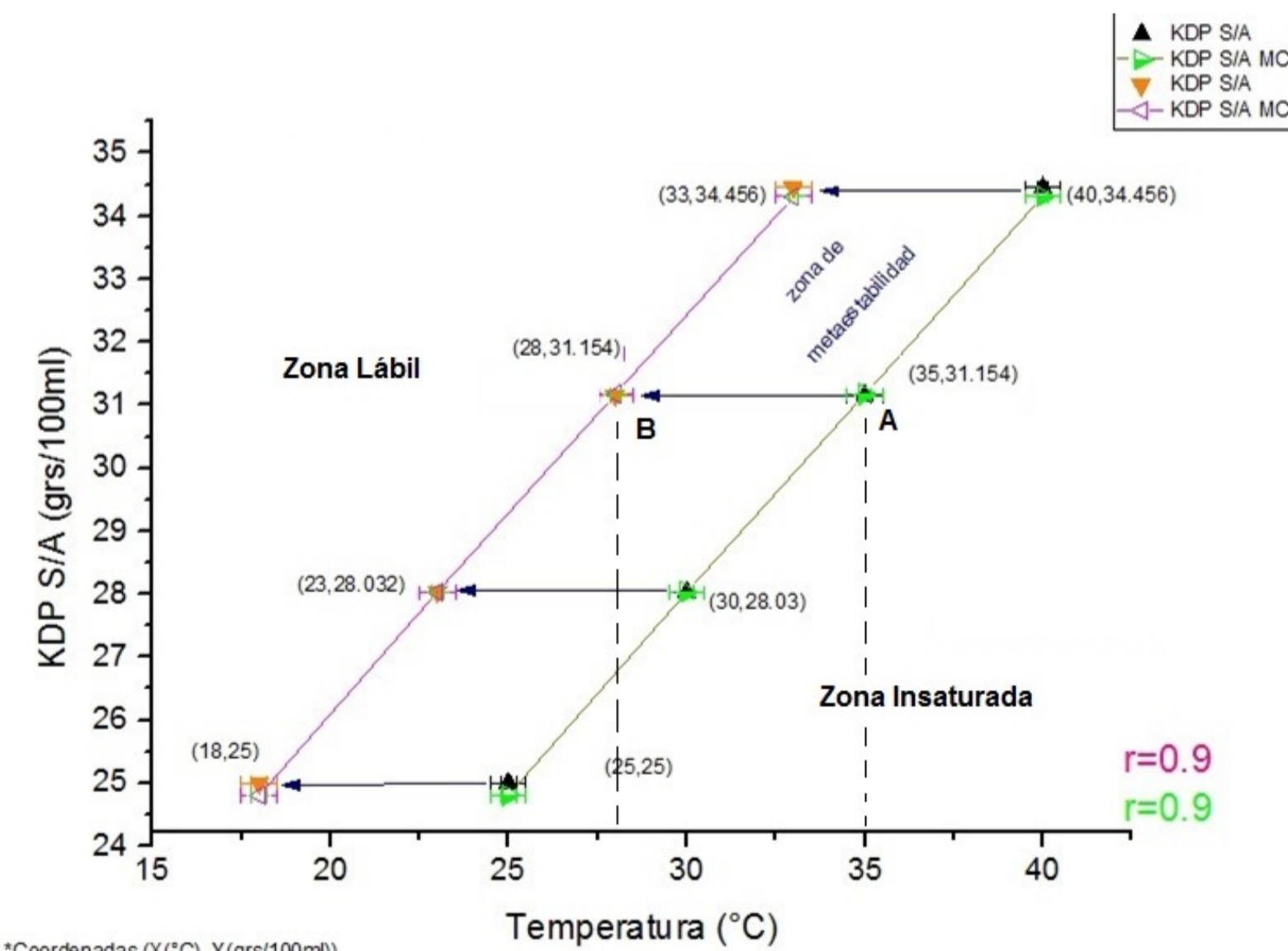


Fig. 1 Curva de solubilidad del KDP con zona de metaestabilidad y lábil determinada.

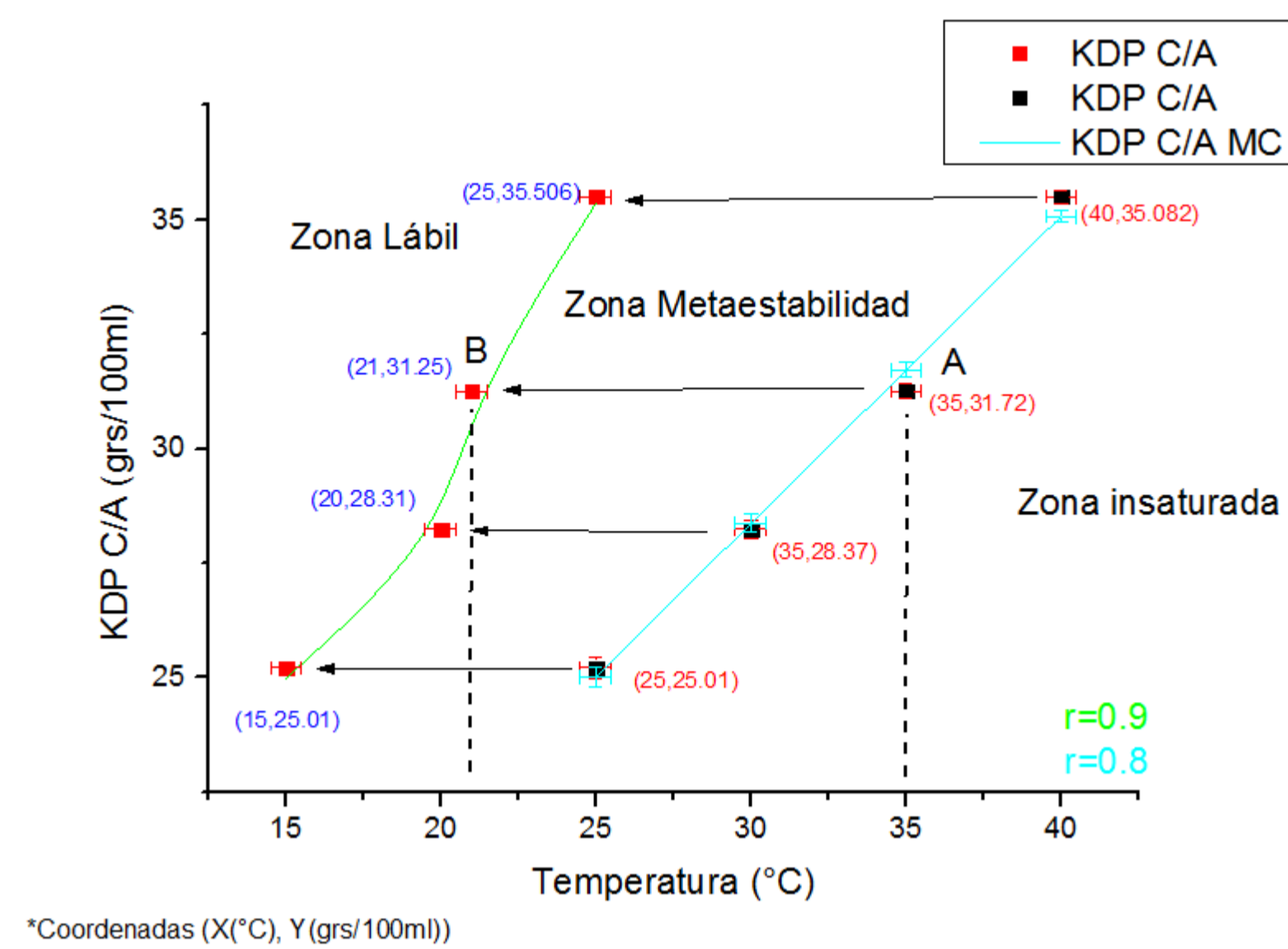


Fig. 2 Curva de solubilidad del KDP+amaranto con zonas de metaestabilidad y lábil determinada.

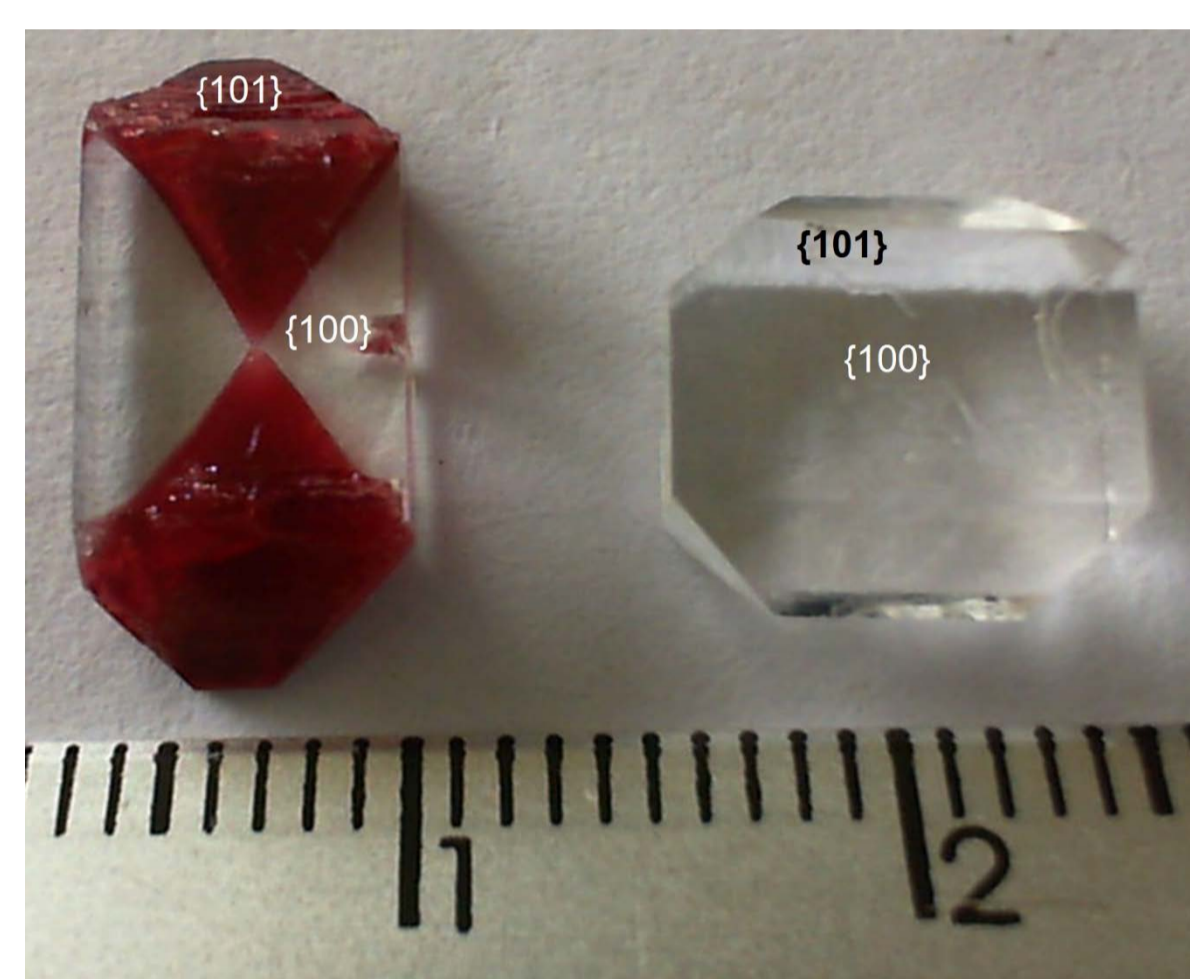


Fig. 3 Comparativo de cristales de KDP (derecha) y KDP+amaranto (izquierda) crecido en solución acuosa a 40°C.

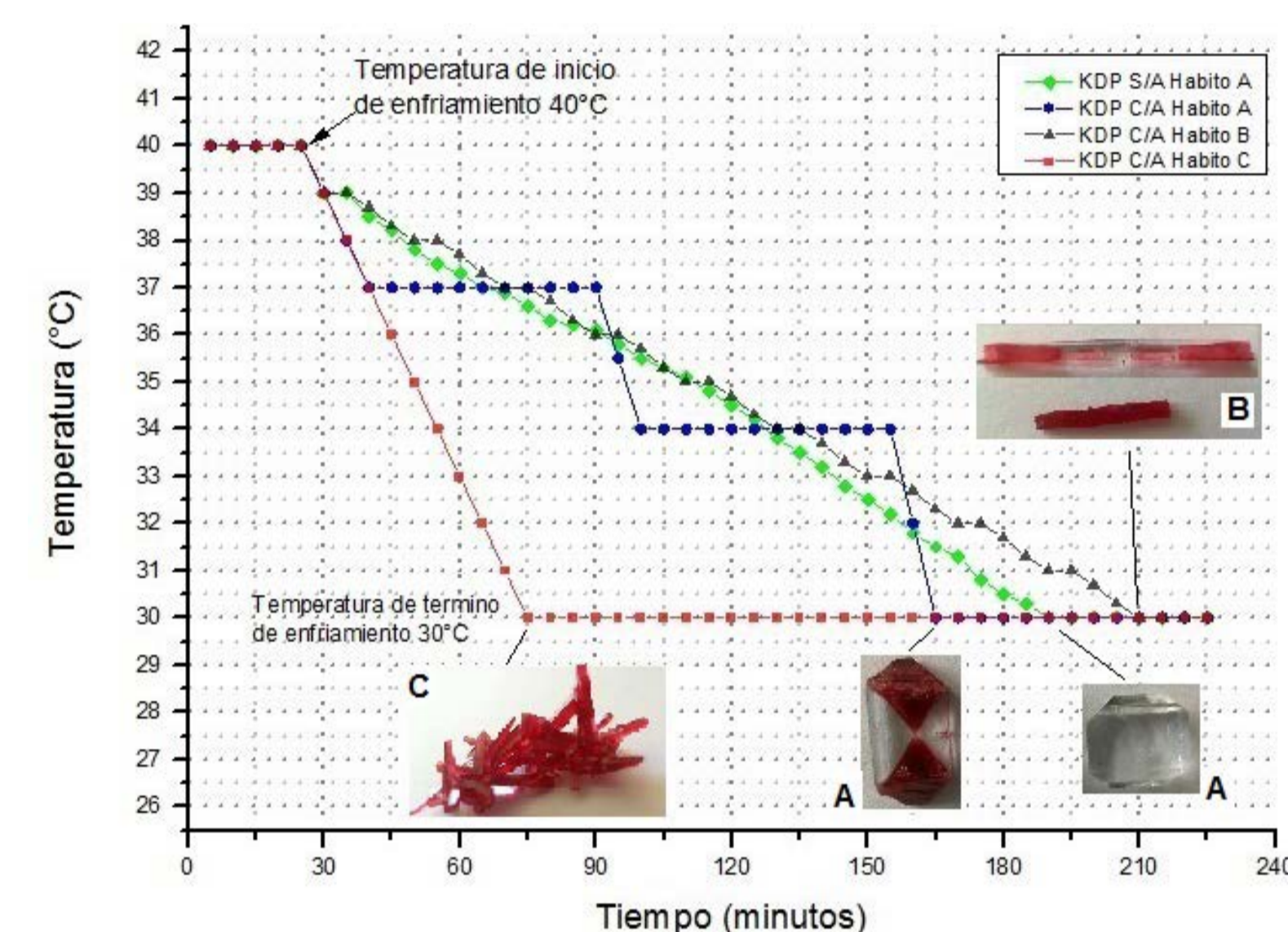


Fig. 4 Gráfica de disminución de temperatura de crecimiento cristalino.

Tabla 1. Datos de cristalización del KDP y KDP+amaranto

Cristal	Tamaño del cristal (mm)	Tiempo de crecimiento (horas)	Volumen del cristal (mm ³)	Densidad del cristal (grs/cm ³)	Relación de aspecto (x/y)	Sobresaturación de la solución [1]
KDP	x= 9 y= 9.3 z= 3.4	18 (40°C)	215.42	2.306	0.9	1.3
KDP+amaranto	x= 14.56 y= 6.76 z= 3.44	18 (40°C)	239.17	2.261	2.15	1.3

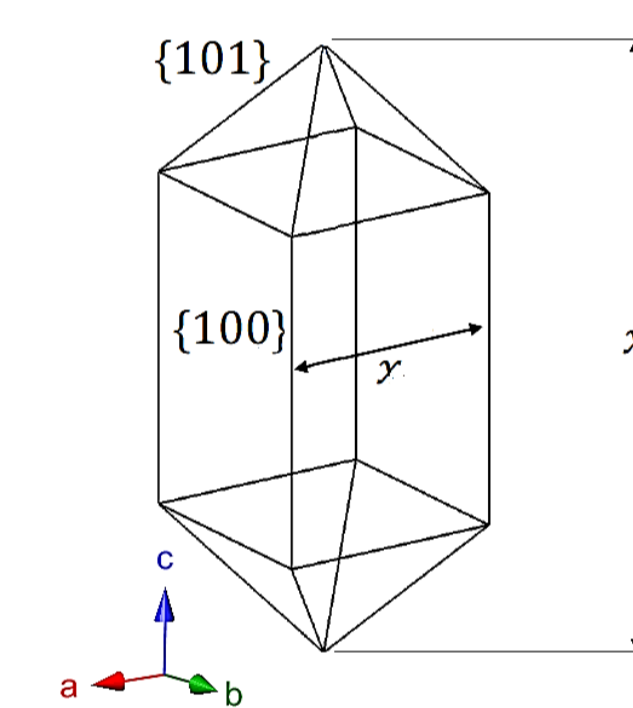


Fig. 5 Hábito cristalino bipiramidal del KDP.

Difracción de rayos-x en polvos

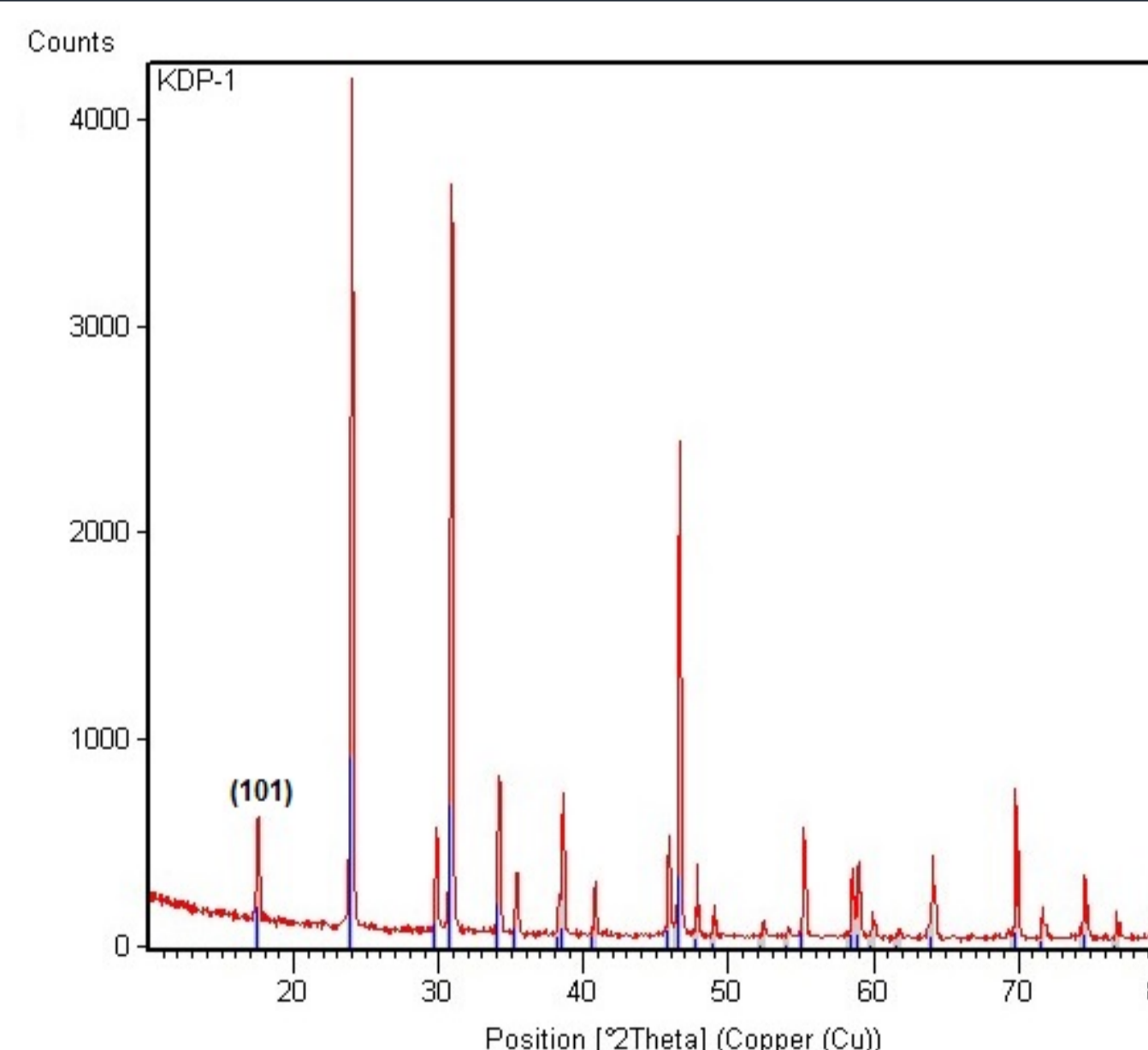


Fig. 12 Difractogramas de rayos-x en polvos del KDP, comparado con la ficha de referencia de ICDD PDF2 No.005-0385.

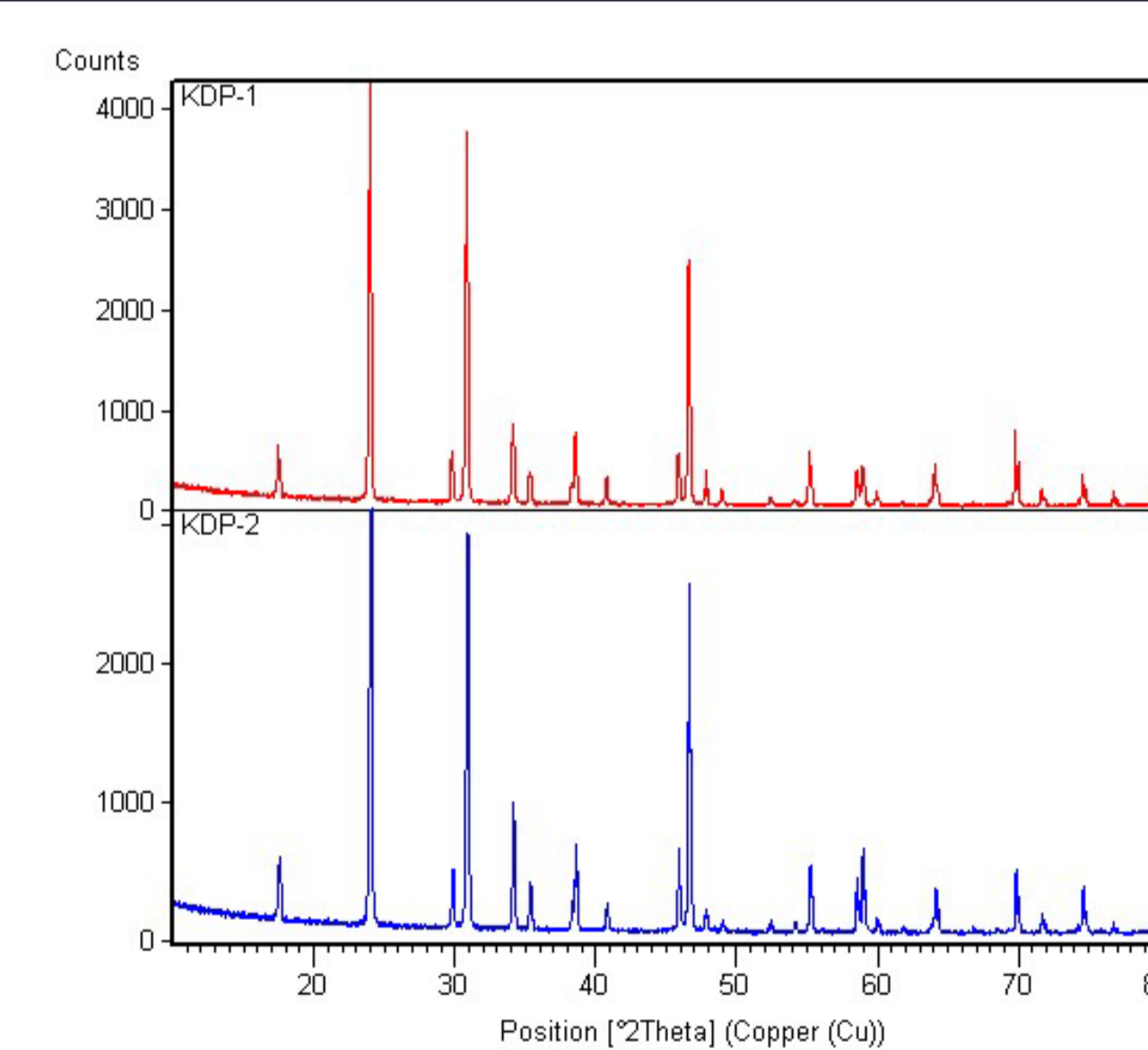


Fig. 13 Difractogramas de rayos-x en polvos de KDP (superior) y de KDP+amaranto (inferior). KDP (101) FWHM=0.0836, KDP+amaranto (101) FWHM=0.1505.

Conclusiones

Se crecieron monocristales de buena calidad de KDP y KDP+amaranto. El pigmento natural amaranto se adsorbe preferencialmente en las caras piramidales {101} del KDP. Mediante simulación molecular se demostró que esto ocurre porque la estructura de la superficie de estas caras tiene iones K^+ , los cuales interactúan con los grupos (SO_3^-) del amaranto, sustituyendo a los grupos $(\text{PO}_4)^{-3}$.

Referencias

- [1] K. Parikh, B. Parekh, D. Dave and M. Joshi, "Nucleation Kinetics of L-Arginine, L-Lysine and L-Alanine Doped Potassium Dihydrogen Phosphate Crystals", Journal of Crystallization Process and Technology, Vol. 3 No. 3, 2013, pp. 92-96. doi: 10.4236/jcpt.2013.33015.
- [2] D. J. Carter, A. L. Rohl and J. D. Gale "Ab Initio Simulations of the {101} Surfaces of Potassium Dihydrogenphosphate (KDP)", J. Chem. Theory Comput. 2006, 2, 797-800.

Agradecimientos

A VIEP-BUAP por el apoyo financiero a través del proyecto MEAM-EXC-14-I; R. Pérez (No. de becario 275049) a CONACyT por la beca otorgada. A el Ing. L. San Román por el apoyo técnico.



MEMORANDUM

Para: Dr. Antonio Méndez Blas. (Presidente)
Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi.
Dr. César Márquez Beltrán. Vía Skype.
Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez, (Asesora).

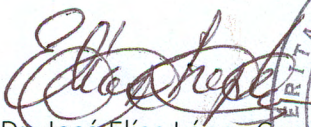
De: Dr. José Elías López Cruz, Secretario Académico.

Asunto: Se cita al Examen de Grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) del Ing. Ricardo Pérez Solís. (MCM)

Fecha: Viernes 12 de diciembre de 2014

CC: Expediente.

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité Examinador de la Tesis de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) del ING. RICARDO PÉREZ SOLÍS, con su tesis cuyo título es: "Influencia del aditivo amaranto en el hábito cristalino de KDP", el día martes 16 de diciembre de 2014 a las 12hrs. en el auditorio del IFUAP.


Dr. José Elías López Cruz
Secretario Académico



/LAEmhr

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611