Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación

J. E. RODRÍGUEZ-PÁEZ

Grupo CYTEMA. Departamento de Física. Universidad del Cauca. Popayán – Cauca/ Colombia

Dados los requerimientos tecnológicos actuales, con el objeto de optimizar las propiedades de los materiales cerámicos funcionales, se han venido desarrollando una diversidad de métodos de síntesis de polvos cerámicos que permiten el control tanto de la pureza química como del tamaño, la distribución de tamaño y la morfología de las partículas que lo conforman. El método de precipitación de una fase sólida en el seno de una disolución permite el control de las características indicadas a través de los procesos de nucleación y crecimiento siendo, además, el que presenta más posibilidades de implementación industrial para la síntesis de polvos si se logran optimizar algunos aspectos del mismo. Aunque el proceso de precipitación en disoluciones homogéneas permite un buen control sobre la formación de las partículas sólidas, su duración y la cantidad de producto que se obtiene, unos pocos gramos, lo hacen inadecuado a nivel industrial. Estos aspectos motivaron el desarrollo de un método alternativo de síntesis denominado método de precipitación controlado (MPC). En este artículo se indican los principios físico-químicos básicos que intervienen en la precipitación de una fase sólida en una disolución, destacando los fenómenos que ocurren durante su desarrollo. Por último se indicarán las características más relevantes del MPC.

Palabras clave: Síntesis de polvos, precipitación, principios físico-químicos, nucleación, crecimiento de cristales.

Ceramic powders synthesis to precipitation method.

The actual technology require raw material of high purity to obtain functional ceramics with a high performance and reliability. Several synthesis methods have been developed to control the chemical purity, particle size, distribution and morphology of ceramic powders. The solid phase precipitation in the solution bulk permit the control of the physical characteristics of a ceramic powder through of the nucleation and growth processes in the solution. This synthesis method have good possibilities in the industry although it have several problems to resolve. This paper indicate the basic physical chemistry principles that occur in the precipitation process and the characteristics of the control precipitation method.

Key words: Powder synthesis, precipitation, nucleation, crystalline growth.

Trabajo presentado en la III Reunión Iberoamericana en Materiales Electrocerámicos. (México, Abril 2000).

1. INTRODUCCION

El desarrollo de nuevas tecnologías, y los requerimientos de la tecnología actual, ha incentivado a los investigadores a buscar, desarrollar u optimizar procesos de síntesis que permitan obtener polvos cerámicos de alta pureza química, con tamaño, distribución de tamaño y morfología específica (1-4). Los polvos cerámicos sintéticos se utilizan en la fabricación de productos o dispositivos que se requieren en aplicaciones avanzadas y que presenten alta confiabilidad en servicio. Los dos campos de aplicación de mayor interés son: (a) cerámicas estructurales y (b) cerámicas con propiedades electrónicas. En la tabla I se indican algunas áreas de aplicaciones eléctricas de los polvos cerámicos.

Los procesos de síntesis que han tenido más difusión, y que se utilizan más frecuentemente en los laboratorios, son los que se indican en la tabla II. Estos tienen como base la química que ocurre en la fase líquida, entre fases heterogéneas, en el interior de las gotas y en la fase vapor. Entre estos procesos de síntesis, los que tienen más posibilidad de aplicación industrial son los relacionados con la química en fase líquida y entre ellos la precipitación de una fase sólida en el seno de un líquido es potencialmente la más adecuada.

En la química en fase líquida, las características físicas de

TABLA I. APLICACIONES DE LOS POLVOS CERÁMICOS EN LAS ÁREAS DE LA ELECTRÓNICA Y DE INGENIERÍA ELÉCTRICA (2).

AREA DE APLICACION	MATERIALES CERÁMICOS
Capacitores	BaTiO ₃ , circonatos, relaxores con base en Pb.
Transductores piezoeléctricos	Pb(Zr,Ti)O ₃ , BaTiO ₃
Sustratos	Al ₂ O ₃ , AlN, SiC, cordierita
Magnetos	Ferritas, superconductores de HTc
Opto-electrónica	(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃
Termistores	BaTiO ₃
Varistores	ZnO, TiO ₂ , SnO ₂
Pilas	ZrO ₂
Aisladores	Al ₂ O ₃

los polvos cerámicos se controlan a través de la nucleación de la fase sólida, el crecimiento de los núcleos y el proceso de envejecimiento del sistema (5). La fuerza conductora, para que ocurra la precipitación de una fase sólida, es la sobresaturación química. Esta condición se puede lograr a través de la adición directa de un agente precipitante, eliminando el disolvente, adicionando un no-disolvente o a partir de disoluciones homogéneas que contienen urea, acetamida u otras bases orgánicas. Comúnmente se adiciona un agente precipitante a la disolución de una sal soluble, de un catión metálico dado, para formar un compuesto parcialmente soluble.

La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea. Se puede considerar como un proceso de cristalización rápida, tal que la rapidez del proceso está determinada por la alta sobresaturación a la que ocurre. Es por esto que muchas de las características de las partículas precipitadas están determinadas, principalmente, por la relación entre la concentración inicial de los reactivos y la solubilidad del soluto que se va formando. Las propiedades de los precipitados están determinadas por los mecanismos, y las velocidades relativas, de nucleación, crecimiento de los núcleos, proceso "Ostwald ripening" y transformaciones de fase. Pero, ¿cuándo y cómo uno u otro de estos fenómenos es la etapa que controla el proceso global?. Esto depende de las condiciones experimentales, la concentración de los reactivos, el pH del sistema, la intensidad iónica, la temperatura, etc.

La fisicoquímica considera que se puede formar un núcleo estable de fase sólida si se supera una cierta "barrera de energía". Esta barrera se puede representar físicamente como una sobresaturación crítica (6) y es este parámetro uno de los más importantes en la precipitación: el nivel o grado de sobresaturación en la disolución determina la velocidad de los diferentes procesos. Aunque existe mucha controversia en la literatura sobre la definición de sobresaturación, ésta se puede relacionar con la diferencia de potencial químico entre la disolución sobresaturada y la saturada estable, de la siguiente manera:

$$S = \exp [\mu(a) - \mu(a_e) / RT] \quad [1]$$

donde μ es el potencial químico, a y a_e las actividades del soluto en una disolución sobresaturada y en equilibrio, respectivamente, R la constante de los gases ideales y T la temperatura. Cuando el sistema se encuentra a presión y temperatura constante, la ecuación anterior se reduce a:

$$S = (a / a_e)_{T,P} \quad [2]$$

debido a que $\mu(a) = RT \ln a$. Si es un sistema binario resulta:

$$S = [(a_A a_B / K_{so})^{1/2}]_{T,P} \quad [3]$$

donde a_A y a_B son las actividades iónicas de las componentes de la mezcla y K_{so} el producto de solubilidad.

La sobresaturación usualmente varía durante el desarrollo de la precipitación. Este cambio no es solo temporal sino que también puede presentar cambios espaciales en el interior del recipiente donde ocurre el proceso. La naturaleza de estas variaciones está determinada por el proceso de mezcla¹⁰ que tiene lugar en el seno del sistema (7).

Algunas características importantes del proceso de precipitación son las siguientes (7): (a) la precipitación ocurre comúnmente en sistemas que contienen compuestos relativamente insolubles. Esta solubilidad baja permite obtener valores altos de sobresaturación; (b) los valores altos de sobresaturación ocasionan una velocidad de nucleación rápida; (c) la característica anterior de la velocidad de nucleación permite obtener una gran cantidad de cristales pero limita su crecimiento; (d) un número pequeño de cristales precipitados puede ocasionar procesos secundarios como envejecimiento, aglomeración, coagulación, etc., que afecta fuertemente la distribución del tamaño de partícula de los precipitados; (e) la sobresaturación en el sistema, necesaria para que ocurra la precipitación, es el resultado de reacciones químicas que ocurren en el seno del sistema (cristalización reactiva) y (f) la pre-

TABLA II. DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA OBTENER POLVOS CERÁMICOS (5).

TIPO DE PROCESAMIENTO	TECNOLOGÍA
Química en fase líquida	Adición directa Adición de un no-disolvente. Eliminación del disolvente. Secado de un gel. Precipitación en disoluciones homogéneas.
Química entre fases heterogéneas	Síntesis hidrotermal. Síntesis a partir de sales fundidas. Pirólisis.
Química en "gotas"	Emulsiones. Microemulsiones. Aerosoles.
Química en fase vapor	Método de calentamiento. Precusores en fase vapor Precusores líquidos. Precusores sólidos.

cipitación se realiza usualmente a temperatura constante, no necesariamente a valores de temperatura baja.

La nucleación o generación de cristales en el seno de una disolución permite controlar el número, tamaño y morfología de las partículas precipitadas. Desafortunadamente, los mecanismos de formación de las partículas no se conocen completamente. Esto se debe, en parte, a que los núcleos de la fase sólida tienen un tamaño en el rango de 5 Å a 20 Å de diámetro, muy grande para utilizar conceptos atomísticos individuales y muy pequeño para emplear conceptos termodinámicos (8).

En este artículo se enuncian los principios físico-químicos básicos que permiten abordar el tema de la precipitación y se menciona una metodología científica que facilita analizar los mecanismos de formación de partículas mediante la precipitación.

2. PRINCIPIOS FÍSICO-QUÍMICOS EN EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN.

Los procesos que ocurren durante la precipitación están determinados por factores cinéticos y termodinámicos y por las interacciones específicas en la intercara sólido/disolución.

2.1 Aspectos termodinámicos.

La formación de la fase sólida en una disolución acuosa se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

donde las cargas iónicas se omiten por claridad. Para el caso de sales parcialmente solubles, la constante de equilibrio de la reacción es el recíproco del producto de solubilidad, K_{so} , y está dada por:

$$K_{so} = a_{Ae}^\alpha a_{Be}^\beta \quad [5]$$

donde las actividades molares de los iones A y B corresponden al estado de equilibrio. Como el cristal $A_\alpha B_\beta(s)$ está en contacto con la disolución éste puede crecer o re-disolverse dependiendo del valor de la energía libre de Gibbs de la correspondiente reacción. El cambio en la energía libre de

Gibbs molar, ΔG_m , está dado por:

$$\Delta G_m = -RT \ln (I_p / K_{so}) \quad [6]$$

donde $I_p = a_A^\alpha a_B^\beta$ es el producto de actividad iónica. La cantidad ΔG_m es considerada la fuerza termodinámica conductora del proceso de crecimiento del cristal. Es necesario modificarla para considerar el número de iones por unidad formula, $v = \alpha + \beta$, tal que (7):

$$\Delta G_c = \Delta G_m / v = -RT \ln S \quad [7]$$

siendo S la saturación expresada por [3] pero en lugar de estar elevada a $1/2$ estaría elevada a $1/v$. Por lo tanto, cuando $S > 1$ ó $I_p > K_{so}$, $\Delta G_c < 0$, la disolución estará sobresaturada favoreciéndose la cristalización espontánea en el sistema. Por otro lado, si $S < 1$, $\Delta G_c > 0$, el proceso que se ve favorecido es la redisolución de la fase sólida. Para esta última condición, si $I_p = K_{so}$ la disolución está en régimen de saturación y en equilibrio, pero si $I_p < K_{so}$ la disolución está por debajo de la condición de saturación.

2.2 Equilibrio de las especies químicas.

Considerando la interacción entre los iones y moléculas que existen en el interior del sistema, se puede justificar la existencia de agrupaciones de especies químicas (iones complejos, especies polinucleares y pequeños polímeros) y eventualmente su evolución hacia la formación de cristales. A temperaturas normales iones y/o moléculas del soluto están en movimiento continuo y por lo tanto, muy a menudo, se encontrarán en la esfera de coordinación de los otros iones o moléculas. Esto favorece la agrupación de las especies, las cuales estarán siempre presentes en la disolución independiente de la concentración (8).

La precipitación se logra mezclando disoluciones de precursores catiónicos y aniónicos con el fin de que reaccionen. El disolvente que se usa con más frecuencia es el agua. Con el fin de alcanzar la sobresaturación inicial requerida en la mezcla, para que ocurra precipitación, es importante conocer los valores de la solubilidad de los compuestos que reaccionan a la temperatura de trabajo. Algunos valores de solubilidad para compuestos inorgánicos, especialmente en mezclas binarias, se encuentran en la literatura (7). Estos datos se han obtenido considerando el agua pura como disolvente, pero como la precipitación ocurre en presencia del "líquido madre", ellos se deben tomar con reserva. Además, las sustancias que se utilizan normalmente como precursores son parcialmente solubles, sus valores de solubilidad se representan como productos de solubilidad, cuya definición está dada por [5] considerando que la actividad del agua se toma igual a 1.

No es correcto considerar que una disolución es homogénea e isotrópica cuando contiene ensambles de átomos, iones y moléculas simples, tal como ocurre en el "líquido madre". En muchos casos los iones son complejos, donde los ligandos pueden ser moléculas del disolvente u otro posible constituyente del sistema. Al variar la concentración en el sistema, por ejemplo adicionando un agente precipitante, es probable que se forme una gran variedad de especies químicas, desde iones y moléculas hasta complejos individuales y monómeros, que posteriormente conduzcan a la formación de complejos polinucleares y polímeros (11). Además de las

interacciones electrostáticas entre los iones simples que existen en una disolución electrolítica, ocurren reacciones específicas que conducen a la formación de complejos simples y polinucleares y de polímeros, especies que tendrán un gran efecto sobre el sistema durante las diferentes etapas de la precipitación.

Mientras aparece una fase sólida en el seno de una disolución ocurrirán diversas etapas que no se pueden definir formalmente de manera sencilla (12). Rara vez ocurre una transición directa entre una estructura ideal de líquido (EIL) y una estructura ideal de sólido (EIS). Se considera como estructura ideal de líquido aquella en que el sistema presenta una homogeneidad ópticamente "transparente". Por otro lado, existirá en el sistema una estructura ideal de sólido cuando hay partes sólidas muy pequeñas, de dimensiones nanométricas y micrométricas, que presentan un patrón reticular regular conformado por átomos, iones o moléculas (11). Lo anterior lleva a considerar que el modelo de dos fases que se aplica normalmente a los sistemas donde ocurre la precipitación es una primera aproximación no adecuada. Este modelo no permite describir las estructuras, texturas y arquitecturas, más o menos dinámicas, que se forman en el interior del sistema y que están condicionadas por fuerzas de origen físico y químico que tratan de llevar al sistema a una condición de equilibrio estable. Por otro lado están los factores que definen el hábito de formación de las unidades sólidas nano, micro y macrométricas (11).

En el sistema donde ocurre la precipitación existirán, además de la EIL y la EIS, unidades de tamaño coloidal en estado disperso o condensado. Estas unidades estarán rodeadas por una capa difusa que se forma en la interfase sólido/agua (13). Es de esperar que estas estructuras ejerzan un efecto no solo sobre el hábito de crecimiento de la fase sólida sino también sobre las propiedades finales de la misma.

Considerando concretamente el equilibrio iónico que puede presentarse durante la precipitación de sales solubles se pueden definir regiones importantes, durante el desarrollo del proceso, considerando el valor de pH. Así, por ejemplo, en el caso de los alcalinos térreos se presentan tres regiones (14): (a) una a valores de pH bajos donde la formación de aniones de naturaleza ácida es el proceso más importante; (b) la segunda corresponde a valores de pH intermedios para la cual la formación de pares de iones es el proceso más importante (14); (c) la última región, a valores de pH altos, presenta como procesos importantes la formación de hidroxilaciones y polihidroxilaciones.

3. ASPECTOS QUÍMICOS DE INTERÉS ESPECIAL EN LA PRECIPITACIÓN.

En el estudio del proceso de precipitación es necesario considerar las propiedades químicas de la fase sólida. Se deben tener en cuenta los cambios estructurales y composicionales que puede experimentar esta fase. Durante el proceso se pueden formar polimorfos cristalinos, por ejemplo hidratados, que pueden dar origen a una mezcla de diferentes formas cristalinas. Esto genera la posibilidad de que la forma termodinámicamente menos estable se transforme a la más estable. Por otro lado, las reacciones químicas que ocurren durante la precipitación comúnmente son más complejas que la reacción estequiométrica simple. La formación del precipitado es el resultado de un conjunto de reacciones que tienen lugar en el interior de la disolución (15 – 17).

3.1 Ley de Ostwald sobre los estados de la precipitación.

Ya en 1897 Ostwald (18) describía la aparición de fases termodinámicamente metaestables e indicaba que “si el estado de sobresaturación es removido espontáneamente entonces, en lugar de una fase sólida termodinámicamente estable bajo esas condiciones se forma una fase menos estable”. Este enunciado se refiere al hecho de que previamente a la formación de una fase termodinámicamente estable se conforman fases metaestables que poseen una mayor energía, y por lo tanto mayor potencial químico, que la primera. Cuando ocurre precipitación espontánea en disoluciones con sobresaturación alta, $\Delta G_c < 0$, la fase que primero precipita es de naturaleza metaestable más que fase estable para las condiciones del sistema.

La figura 1 ilustra un esquema de los dominios del proceso de precipitación y solubilidad. Una forma “activa” del compuesto que se desea obtener a través de la precipitación, generalmente se forma al inicio, de manera incipiente, en el seno de la disolución altamente sobresaturada (9). Este precipitado activo, constituido por cristales muy pequeños y con estructura cristalina desordenada, puede mantenerse en equilibrio cinético con la disolución y lentamente se puede transformar en una fase “inactiva”, más estable, durante el envejecimiento del sistema. Estas fases inactivas poseen estructuras cristalinas ordenadas y un producto de solubilidad menor que el de las formas activas.

Frecuentemente se encuentra que la primera fase que precipita es un sólido amorfo que puede ser activo o no. Los precipitados amorfos activos pueden experimentar dos tipos de cambios durante el envejecimiento: transformarse en una forma inactiva o adquirir una estructura cristalina estable (7, 9). La ley de Ostwald ha sido confirmada considerando el comportamiento de muchos sistemas. Uno de los sistemas más estudiados al respecto es la disolución sobresaturada de fosfatos de calcio (19). La precipitación espontánea del fosfato de calcio amorfo (ACP) y su transformación a apatita cristalina ha sido extensivamente investigada (20) y los estudios se han centrado más en las propiedades de la fase sólida. Se han propuesto dos hipótesis sobre el mecanismo de formación de las apatitas cristalinas (21): (a) que las hidroxiapatitas cristalinas deficientes de calcio se formen por el crecimiento bi y tri-dimensional sobre semillas incipientes, acompañado por un proceso de hidrólisis y (b) que los fosfatos de calcio no-cristalinos sean intermediarios obligatorios para la formación de los cristales de apatita. Estas hipótesis han sido utilizadas en el estudio de precipitación de otros sistemas (7).

Han surgido diversas objeciones a la ley de Ostwald (7). Estas consideran que la fase sólida que se forma estaría determinada más por la cinética que por la termodinámica de la nucleación. En otras palabras, la fase que preferentemente se forma sería aquella que exhibe una velocidad de nucleación mayor, barrera de energía de nucleación menor. Por otro lado, en el caso de que se formarán simultáneamente núcleos tanto de la fase estable como de la metaestable, la fase que prevalecerá será aquella que posea una mayor velocidad de crecimiento en las condiciones del sistema (22): si la que la posee es la fase metaestable ésta se formará primero.

De acuerdo a lo enunciado, tanto la ley de Ostwald como su aplicabilidad no se pueden considerar con validez universal debido a las sutilezas que presenta. Solo se llega a conclusiones fiables sobre la naturaleza de la fase que precipita considerando la cinética de nucleación, crecimiento y las posibles transformaciones que experimente la fase sólida que se forme.

Figura 1. Esquema de los dominios del proceso de precipitación y solubilidad (9).

3.2 Diagramas de precipitación.

La información más relevante de los procesos de precipitación se pueden indicar convencionalmente en los denominados diagramas de precipitación (7). En estas gráficas normalmente se representa el logaritmo de la concentración de la componente aniónica en el eje de las abscisas y el logaritmo de la concentración de la componente catiónica en el de las ordenadas (11, 12). Indican, además, el límite de precipitación, o límite entre las disoluciones metaestables y las inestables, y el límite entre las regiones de concentración en las que prevalece la nucleación homogénea o la nucleación heterogénea (23). Una alternativa para elaborar un diagrama de precipitación es delimitar la concentración y intervalo de un parámetro adecuado, temperatura o regiones de pH, dentro del cual los precipitados presentan características similares en morfología, color, composición química o estructura cristalina.

En la elaboración de los diagramas de precipitación se utiliza el método de variación continua de la concentración de los principales componentes que precipitan así como la composición del medio de disolución, líquido madre, donde se forma el precipitado (12). Como se indica en la figura 2, el diagrama de precipitación se divide en regiones a través del trazo de líneas rectas perpendiculares a la línea recta que representa la composición estequiométrica de la disolución, que para el caso de la figura es $C_A = C_B$. La región 1 representa las disoluciones no saturadas donde el precipitado no se ha formado. La región 2 corresponde a las disoluciones sobresaturadas metaestables donde la formación del precipitado es posible pero no probable. En la región 3 se produce la nucleación heterogénea de cristales sobre las impurezas que existen en el sistema y en la región 4 se obtienen los cristales más elaborados, con formas especiales. En la región 5 ocurre la nucleación homogénea generándose partículas pequeñas generalmente isométricas (23).

Las líneas que separan las diferentes regiones no tienen posiciones definidas de manera exacta excepto la curva de solubilidad (curva b). Así, por ejemplo, la línea c que indica la composición del sistema cuando se forma la fase sólida, su ubicación depende tanto del método para determinar la presencia

Figura 2. Diagrama de precipitación para un sistema en el que la formación de complejos es despreciable (7).

de la fase sólida como del que permite determinar el tiempo que transcurre entre el momento que se establece la sobresaturación y el momento que se detecta la existencia de la fase sólida. Las líneas d y e indican las regiones de transición donde la proporción de un tipo de partículas se incrementa continuamente a expensas de un segundo tipo de partículas.

El esquema descrito corresponde a un diagrama de precipitación donde la formación de complejos es despreciable. En caso contrario el diagrama de precipitación se modifica tal como se indica en la figura 3. Las líneas se curvan pero su asignación, al igual que el de las regiones, es similar a la de la figura 2. Las regiones 5, 6 y 7 representan la existencia de coloides cargados positiva, o negativamente, o regiones donde se transforma una fase metaestable en una más estable (24). El análisis cinético de la precipitación, a través de estos diagramas, tiene la desventaja de la gran cantidad de datos experimentales que se requieren para su elaboración, pero tiene la ventaja de representar adecuadamente los procesos que ocurren y de representar una gran cantidad de datos experimentales en forma condensada (7).

4. ETAPAS DE LA PRECIPITACIÓN.

Por analogía con el proceso de cristalización en fundidos, se considera que en la precipitación existen dos etapas bien definidas: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de estos núcleos. Sin embargo, debido a la gran cantidad de factores que actúan durante el proceso de precipitación, se pueden distinguir al menos cinco sub-sistemas (11, 12): (a) una disolución ópticamente homogénea, en estado saturado o sobresaturado, muy sensible a cambios de concentración y temperatura. Estos cambios generan iones complejos, especies polinucleares y polímeros pequeños; (b) formación de agregados de las especies químicas anteriormente indicadas, estables o inestables, y que se denominan embriones. Ellos no poseen estructura cristalina interna estable; (c) consolidación de los núcleos como unidades de crecimiento, unidades que poseen

Figura 3. Diagrama de precipitación para un sistema donde la formación de complejos es importante (7).

una estructura cristalina interna; (d) conformación de partículas primarias con individualidad coloidal, con una capa difusa rodeándolas. Sus características físico-químicas son diferentes a la EIL y a la EIS; (e) formación de estructuras secundarias por la aglomeración débil de partículas primarias, generando estructuras con textura tipo "esponja", o bloques de crecimiento orientado, agregados cristalinos tipo mosaico o partículas "secundarias" re-cristalizadas a través de procesos tipo "Ostwald ripening". En la figura 4 se muestra el esquema de composición de los cinco sub-sistemas o estados de transición que pueden suceder entre la EIL y la EIS (11, 12).

4.1 Formación de los núcleos.

Como se indica en la figura 4, las especies químicas que se forman en el sistema sobresaturado, debido a cambios en composición y/o temperatura por ejemplo, interaccionan entre sí para formar agrupaciones que se pueden disolver y luego sus elementos se vuelven a reagrupar. Estas agrupaciones son los "embriones" de la fase sólida. Si la concentración de los iones complejos, las especies polinucleares y/o los polímeros pequeños es bastante alta, las agrupaciones llegan a ser lo suficientemente grandes para alcanzar un tamaño crítico y consolidar los núcleos, los cuales son unidades irreversibles que crecen espontáneamente.

El primer paso hacia la formación de los núcleos es la agrupación de las especies químicas a través de enlaces tipo van der Waals y puente de hidrógeno. En el caso de especies iónicas se pueden presentar dos posibilidades: (a) que se forme un "ensamble" pequeño del cristal, con enlaces fuertes, y que se modela considerando "un embrión en una cavidad" o (b) que se conforme una agrupación difusa de iones solvatados, virtualmente iguales a su estado inicial, y con enlaces débiles (8). Los esquemas de las agrupaciones iónicas se indican en la figura 5.

La descripción teórica de la nucleación depende del mecanismo responsable de la formación de los núcleos, pero los diferentes mecanismos se pueden esquematizar así:

Figura 4. Esquema de la composición de los cinco sub-sistemas o etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal de líquido (EIL) y la estructura ideal de sólido (EIS) (11,12).

En la nucleación primaria la nueva fase sólida no está influenciada por la que se va formando, mientras que en la nucleación secundaria la nueva fase sólida inicia su formación por la presencia de la fase del mismo material que está cristalizando.

4.1.1 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA.

Este mecanismo de formación de fase sólida no requiere la presencia de otra fase sólida en el sistema. El modelo clásico indica que los núcleos se forman por la unión gradual de las especies químicas que existen en él (7). El cambio de energía libre que acompaña a la formación de los núcleos, ΔG_{hom} , considera la energía ganada por la formación de enlaces (ΔG_v , y que se denomina energía libre volumétrica) y la energía requerida para formar una superficie (ΔG_s) (25, 26):

$$\Delta G_{\text{hom}} = \Delta G_v + \Delta G_s \quad [8a]$$

(a)

(b)

Figura 5. Esquemas de agrupaciones iónicas en el sistema. (a) Modelo del "embrión en una cavidad", (b) agrupación difusa (8).

Para los núcleos grandes predomina el término volumétrico mientras que para los pequeños el término superficial. Para un embrión de fase sólida el primer término de la ecuación anterior se puede expresar de la siguiente manera (7, 25, 26):

$$\Delta G_v = -N KT \ln S = -N \phi \quad [9]$$

donde N es el número de unidades moleculares ("monómeros") en el embrión y ϕ la afinidad.

El segundo término está dado por:

$$\Delta G_s = A_n \gamma^e \quad [10]$$

donde $A_n \sim N^{2/3}$ y γ^e es la energía superficial. Por lo tanto considerando las ecuaciones 11 y 12 y remplaceando en la ecuación 10 se obtiene:

$$\Delta G_{\text{hom}} = -N \phi + A_n \gamma^e \quad [8b]$$

Ambos términos dependen del tamaño del embrión, N . El primero es siempre negativo mientras que el segundo es siempre positivo. Para valores de N pequeños la magnitud del último término excede al primero por lo que el valor de ΔG_{hom} se incrementa inicialmente. Eventualmente el primer término supera al segundo y ΔG_{hom} comienza a decrecer. La figura 6 ilustra lo anterior. El embrión para el que ΔG_{hom} es máximo ha alcanzado el tamaño crítico constituyéndose en un núcleo de la fase sólida: en este punto la probabilidad de crecimiento y de descomposición son iguales. El tamaño crítico del embrión se puede obtener diferenciando la ecuación (10b) con respecto a N y considerando que $A_n = K_a r^2$ y $V_n = K_v r^3$ donde K_a y K_v dependen del tamaño del núcleo y varían durante el crecimiento del cristal (7). Realizando las operaciones se obtiene para el tamaño crítico:

$$r^* = 2 K_a V \gamma^s / 3 K_v \phi \quad [11]$$

donde V es el volumen molecular. El máximo valor de la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo, y que es considerada como la energía de activación del proceso de nucleación, está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \beta V^2 (\gamma^s)^3 / \phi^2 \quad [12]$$

donde $\beta = 4 K_a^3 / 27 K_v^2$ es un factor geométrico. La velocidad de nucleación de la fase sólida en una disolución sobresaturada está dada por (6, 8):

$$J = \Omega \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^* / KT) = \Omega \exp(-\beta V^2 (\gamma^s)^3 / KT\phi^2) \quad [13]$$

donde Ω es un factor relacionado principalmente con la eficiencia de las colisiones entre especies químicas (25). De acuerdo con la ecuación 14 incrementando el valor de la sobresaturación y de la temperatura, o disminuyendo el valor de la energía superficial, ocasiona una disminución de la barrera de energía y por lo tanto la velocidad de nucleación debe incrementarse.

J es críticamente dependiente de la sobresaturación. Para valores altos de S la velocidad de nucleación es tan alta que el precipitado que se forma está constituido por una gran cantidad de pequeñas partículas. Si el núcleo es más pequeño que una celda unidad, cuando el cristal crezca tendrá una naturaleza amorfa: las sustancias con celda unitaria grande tenderán a precipitar inicialmente como una fase amorfa tipo gel (25). Uno de los datos más importantes que se puede extraer de esta sección es la existencia de una sobresaturación crítica que es necesario superar para que ocurra nucleación homogénea.

4.1.2 NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

En la nucleación heterogénea la formación de las nuevas partículas de fase sólida está catalizada por la presencia de una fase sólida externa o semillas. Estas semillas catalizan el proceso de nucleación porque reduce el valor de la barrera de energía del proceso (7, 8, 25). Desde el punto de vista cualitativo, si la superficie del sustrato sólido (semilla) coincide con la estructura cristalina de la fase sólida que precipita, la energía de la intercara entre los dos sólidos es más pequeña que la energía de la intercara entre el cristal y la disolución por lo que la nucleación puede ocurrir sobre la superficie del sustrato a valores de saturación bajos. Estas son las ventajas que utilizan los métodos de síntesis de polvos cerámicos que

Figura 6. Cambios de la energía libre de Gibbs durante el proceso de nucleación homogénea (7).

emplean semillas de una fase sólida predeterminada (27, 28).

La nucleación heterogénea predomina para valores de sobresaturación bajos e intermedios. El cambio que experimenta la energía libre de Gibbs durante la nucleación está dada por una expresión similar a la ecuación 8b. Por lo mencionado anteriormente es necesario re-definir el término relacionado con la intercara, obteniéndose (29):

$$\Delta G_{\text{inter}} = \gamma_{\text{ca}}^s A_{\text{ca}} + (\gamma_{\text{cs}}^s - \gamma_{\text{sa}}^s) A_{\text{cs}} \quad [14]$$

donde los sub-índices ca, cs y sa se refieren a la agrupación de especies: embrión-agua, embrión-sustrato y sustrato - agua. Esta ecuación pone en evidencia el efecto catalítico por parte de la semilla ($\gamma_{\text{cs}}^s < \gamma_{\text{ca}}^s$). Para el caso ideal de crecimiento epitaxial, $\gamma_{\text{cs}}^s \rightarrow 0$, se tendría un buen sustrato. Dependiendo de relación entre la energía de enlace sustrato - fase sólida precipitada y la energía interior de cohesión del embrión se pueden tener diferentes situaciones. Si predomina el primer tipo de enlace se pueden formar islas superficiales delgadas o núcleos superficiales sobre la semilla (25). En el caso que predomine el segundo tipo de enlace, el embrión crecerá tri-dimensionalmente (30). Por otro lado si $\gamma_{\text{sa}}^s \gg \gamma_{\text{ca}}^s$ el precipitado tenderá a formar un recubrimiento estructural continuo sobre el sustrato.

La energía de activación del proceso de nucleación heterogénea se puede expresar así (7):

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(m, x) \quad [15]$$

con $x = r / r^*$ y los valores de m entre -1 y 1 tal que $f(m, x)$ es siempre menor que 1 indicando que la nucleación heterogénea es más fácil que la homogénea. En cuanto a la velocidad de nucleación la expresión es similar a la de la ecuación 13 salvo que $\Omega_{\text{het}} < \Omega$.

4.1.3 AUMENTO DE LA NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA POR LA ADSORCIÓN ESPECÍFICA

Experimentalmente se ha demostrado que la presencia de ciertos ácidos, con grupos hidroxílicos y carboxílicos, favorecen la formación de la fase sólida, por ejemplo de hematita en disoluciones de Fe(III) (31). Aparentemente estas especies actúan como plantilla o sustrato para la nucleación de la nueva fase. Este ejemplo ilustra la necesidad de incluir los procesos de formación de complejos superficiales, y otros procesos de adsorción, para describir adecuadamente la nucleación heterogénea. Considerando estos fenómenos, la velocidad global de precipitación de cristales puede estar influenciada por la siguiente secuencia de reacciones (25): (a) adsorción de iones o especies químicas constituyentes sobre el sustrato; (b) nucleación superficial, proceso que involucra difusión de las especies adsorbidas, deshidratación parcial, formación de núcleos bi-dimensionales y crecimiento a núcleos tri-dimensionales; (3) crecimiento del cristal.

Con base en este esquema es posible que los cationes, o los aniones, que precipitan sobre la semilla formen un recubrimiento superficial grande. Un modelo sobre este tipo de precipitación superficial fue propuesto por Farley y colaboradores (32) y permite garantizar continuidad entre la formación de los complejos superficiales y la precipitación en el seno de la disolución de la especie química que se adsorbe. Así, por ejemplo, cuando un catión forma complejos superficiales lo más probable, dependiendo de la naturaleza del catión, es que se constituya su hidróxido como nueva fase en la superficie de la semilla. Esto permite que la composición química de la fase superficial pueda cambiar continuamente desde la del sustrato puro hasta conformar una nueva fase.

4.2 Crecimiento de los cristales.

Aún después que los núcleos han precipitado, en el seno del sistema existen especies químicas, componentes del precipitado, que no han reaccionado y que se pueden adsorber individualmente sobre la superficie de los núcleos ocasionando el crecimiento de los mismos. Este proceso de crecimiento se puede considerar como una sucesión de eventos: (a) transporte de las especies químicas a través de la disolución; (b) adsorción en la intercara núcleo/"líquido madre"; (c) difusión superficial; (d) reacciones en la intercara y (e) incorporación de los productos de reacción en la red cristalina (33).

Considerando las etapas que ocurren durante el crecimiento, dos de estos procesos son los que ejercen mayor influencia: el transporte de masa a través del "líquido madre" y la incorporación del material dentro de la red cristalina por un proceso de integración a la superficie, en algunas ocasiones descrito por un conjunto de reacciones superficiales (6, 7, 8). Estos procesos cinéticos ocurren consecutivamente y dependiendo de las velocidades relativas de los mismos uno u otro controlará el proceso global de crecimiento.

El modelo que más frecuentemente se utiliza para estudiar el crecimiento de los núcleos es aquel que considera la superficie no relajada (001) de un cristal cúbico simple tal como se ilustra en la figura 7. Este modelo se debe a Burton, Cabrera y Frank y se denomina BCF (34). Los cubitos que allí se indican representan especies químicas tipo iones simples o complejos, especies polinucleares o polímeros pequeños, que constituyen las denominadas unidades de crecimiento. El paso de integración e incorporación de estas unidades se puede dividir en

Figura 7. Esquema que utiliza el modelo BCF para explicar el crecimiento de los núcleos por integración a la superficie.(9).

varias etapas (7, 34). En primer lugar las unidades se adsorben sobre las terrazas de la superficie del cristal. Allí las unidades están ligadas al núcleo a través de un solo enlace, esto permite la desorción de las mismas hacia el seno de la disolución. Si la unidad sigue en la terraza, parte de su capa de solvatación es liberada después de lo cual la unidad de crecimiento difunde sobre ella hasta alcanzar un paso de la superficie y luego se desplaza hasta la esquina más cercana. En este lugar la unidad de crecimiento está ligada al núcleo a través de tres enlaces lo que le permite adquirir una configuración más estable y después de perder completamente la capa de solvatación se incorpora a la red cristalina del núcleo (35).

Con base en lo enunciado, los sitios superficiales más importantes en este modelo de crecimiento son las esquinas, figura 7. La concentración de tales sitios sobre la superficie está determinado por un parámetro denominado "factor de entropía", definido por (7):

$$\varepsilon = 4w / KT \quad [16]$$

donde w representa la energía que se gana cuando se forma un enlace entre la fase sólida y el fluido en el límite de fase y depende de las energías potenciales de interacción de las unidades de crecimiento en el sólido, en el fluido y entre las dos fases.

Dependiendo del valor del parámetro ε la superficie del núcleo es más o menos rugosa: si $\varepsilon < 3.2$ la superficie es rugosa a nivel molecular y por lo tanto contiene muchas esquinas; si $3.2 < \varepsilon < 4.0$ la superficie es más suave y mejor definida y cuando $\varepsilon > 4.0$ la superficie es suave a escala molecular y el cristal puede crecer solo si existen pasos sobre la superficie. En estas superficies suaves, a nivel molecular las unidades de crecimiento se mueven de manera irregular y colisionan entre sí. En situaciones favorables, una serie de colisiones conducen a la formación de núcleos críticos bi-dimensionales que se encontrarán en equilibrio metaestable con su entorno, figura 8a. Para que estos núcleos crezcan, y conformen una nueva capa cristalina, es necesario que la velocidad de crecimiento del mismo tenga un cierto valor determinado por el tamaño del núcleo tri-dimensional inicial (7). Esta condición describe el mecanismo de crecimiento "mononuclear" y se cumple cuando el tamaño de los núcleos iniciales es pequeño o cuando la velocidad de nucleación bi-dimensional es baja. Si esta condición no se cumple, cada capa cristalina se forma por la

unión de pequeñas islas las cuales se irán expandiendo. Esto ocasiona que las capas cristalinas posteriores se vayan formando sobre capas previas incompletas dando origen a un mecanismo de crecimiento polinuclear (figura 8b). Por último, otra posible forma de crecimiento sobre superficies suaves la determina la existencia de dislocaciones helicoidales tal como se indica en la figura 8c.

Un aspecto que se debe resaltar es la necesidad de distinguir entre el proceso directo de crecimiento de los núcleos del proceso indirecto de agregación de bloques cristalinos y de productos obtenidos del proceso de re-cristalización, "Ostwald ripening" (12). La agregación de los cristales crecidos es un fenómeno frecuente y en alguna ocasiones impide considerar el mecanismo de nucleación que realmente ocurre. En oposición al modelo de LaMer y Dineger (36) que considera una perfecta diferenciación entre los fenómenos de nucleación y de crecimiento durante el proceso de precipitación, han surgido recientemente otros modelos (37). Entre ellos se pueden destacar el de Zukoski y colaboradores (38) y el de Matsoukas y Gulari (39). En el primer modelo la nucleación y el crecimiento de las partículas es controlado por mecanismos de agregación de sub-partículas de tamaño nanométrico. Estas sub-partículas se producen lentamente durante el desarrollo de las reacciones en el seno del sistema. El segundo modelo considera que la nucleación de las partículas es el resultado de la reacción entre los reactivos lo que produce "monómeros" y especies hidrolizadas. El crecimiento posterior de la partícula ocurre por adición de monómeros. En este caso la polidispersión y el tamaño final de las partículas están fuertemente afectadas por los mecanismos de crecimiento. En el caso de la polidispersión de tamaños, las partículas con diferente tamaño compiten de manera diferente, con eficiencias diferentes, por los monómeros: las partículas pequeñas crecen más rápido que las grandes generando un proceso de auto-conformado.

5. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS PRECIPITACIÓN.

Desde el punto de vista físico, el sólido que precipita está caracterizado por el tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas (6, 7, 8). Estas características son determinadas por los fenómenos, y velocidades relativas de los mecanismos, que ocurren durante la precipitación y afectan la reactividad del sólido y sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas, que a su vez determinarán las propiedades de los dispositivos y materiales que se fabriquen con estos polvos precipitados (1-5). Así, por ejemplo, si el crecimiento del núcleo está controlado por las reacciones que ocurren en su superficie, y el proceso tiene lugar a valores bajos de sobresaturación, se obtendrán formas compactas tipo cubos y octaedros (1, 7). Se entiende por forma compacta aquella que corresponde a la forma del cristal en su estado de equilibrio y que está determinada por la condición de mínima energía superficial: esto usualmente se logra cuando el crecimiento es muy "lento" en condiciones cuasi-estacionarias (6, 7, 8). Aunque la precipitación es un proceso dinámico, la forma de los cristales se aproxima frecuentemente a la del cristal en equilibrio. Por otro lado, si la velocidad de crecimiento es fuertemente anisotrópica se obtendrán partículas con forma elongada tipo agujas, barras y plaquetas.

El valor de la sobresaturación es muy importante en la determinación de la forma y el tamaño de las partículas que

Figura 8. Mecanismos de crecimiento en superficies suaves: (a) mononuclear; (b) polinuclear y (c) a través de una dislocación helicoidal.

precipitan. Altos valores de sobresaturación favorece la formación de dendritas (6, 7). Incrementando la sobresaturación inicial la morfología de las partículas usualmente cambia de cristales bien desarrollados, con una forma bien definida, a cristales pobremente desarrollados que pueden formar agregados amorfos de pequeñas partículas (7). Otros parámetros que influyen la forma y el tamaño de los cristales son la presencia de mezclas específicas, o exceso de uno de los iones constituyentes, la temperatura, el pH del sistema, la intensidad de agitación, la fuerza iónica, etc. (40, 41, 42).

6. METODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC).

En esta sección el objetivo es el de dar un ejemplo concreto sobre el uso de la precipitación en la síntesis de polvos cerámicos. El método de precipitación controlada se desarrolla con el fin de obtener partículas con diseño morfológico y dimensional y poder garantizar la reproducibilidad del mismo (43). En la figura 9 se muestra un esquema del proceso. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos fisico-químicos que gobiernan el desarrollo del MPC, se puede concluir que éste consta de tres etapas importantes (44). En la primera se producen compuestos intermedios metaestables del catión cuyo óxido se quiere obtener, por ejemplo cinc, mediante la adición de una base débil, hidróxido de amonio, a una disolución del precursor, acetato de cinc. Durante la segunda etapa se procede a una lenta y controlada liberación del catión, Zn^{2+} en el ejemplo, a través de procesos de filtrado y re-dispersión en agua y etanol. En esta etapa se favorece la transformación de fase de los compuestos intermedios o re-cristalización con formación de nuevas fases. La naturaleza del disolvente empleado favorece la presencia de una fase u otra: $Zn(OH)_2$ cuando se utiliza agua destilada y ZnO al utilizar etanol. Para completar la transformación al óxido de interés, ZnO , se realiza un tratamiento térmico adecuado. Los polvos de ZnO obtenidos a través de este proceso se muestran en la figura 10. La morfología, el tamaño y la estructura de las partículas deben estar determinadas por los diferentes parámetros del proceso y que son controlados durante el desarrollo del mismo. Así, por ejemplo, la naturaleza del disolvente utilizado durante la etapa de transformación – recristalización, determina la interacción soluto – solvente que afecta de manera directa el hábito de crecimiento del cristal.

En el MPC, la formación de los complejos intermedios metaestables del catión se controla utilizando la información de los ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema y las características de la fase sólida que existe en la suspensión coloidal que se obtiene (45). De los datos que se obtienen se determinan las principales etapas del proceso, conocimiento que permite garantizar la reproducibilidad y confiabilidad del mismo.

Con base en la curva de valoración potenciométrica se puede determinar los intervalos de pH donde predomina el proceso de nucleación, de los compuestos intermedios de cinc, y el crecimiento de los cristales (43 – 45). Las variaciones de la conductividad específica se pueden utilizar para monitorear las reacciones ácido – base precipitación en el sistema (46).

El conocimiento y la determinación de las diferentes especies químicas que existen en el sistema es uno de los temas actuales de trabajo (3, 43, 47, 48). Esta información es relevante para determinar la importancia de los diferentes fenómenos que ocurren durante estos procesos, el efecto de los distintos

Figura 9. Esquema que indica las diferentes etapas del proceso de precipitación controlada (MPC).

complejos metaestables sobre la naturaleza de los núcleos y, a partir de estos datos, definir el mecanismo a través del cual se forman las partículas (37, 43). Con base en la información de las curvas de valoración, y los resultados de la caracterización de la fase sólida de la suspensión (43 – 48), se puede conformar un esquema tentativo de los diferentes complejos superficiales que se forman en la fase sólida que precipita como consecuencia de las reacciones de adsorción, formación de complejos ternarios, etc. La figura 11 ilustra el esquema propuesto para la intercara sólido/disolvente en el sistema $Zn(CH_3COO)_2 - HNO_3 - NH_4OH - H_2O$.

En la actualidad se siguen desarrollando y optimizando métodos de síntesis de polvos cerámicos que permitan dar cumplimiento a los requerimientos que se exigen actualmente a las materias primas para el desarrollo de nuevas tecnologías. En nuestro laboratorio se está utilizando el MPC para obtener óxidos de estaño, hierro, cinc y alúmina e hidroxiapatita, materias primas de gran interés tecnológico (47, 48). Sin lugar a dudas la precipitación, como método de síntesis, sigue manteniendo su vigencia y su potencialidad para aplicaciones industriales.

Figura 10. Diferentes morfologías de las partículas de ZnO que se obtienen al utilizar el método de precipitación controlado.

Figura 11. Esquema propuesto para la intercara sólido-disolvente en el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a los investigadores y personal del Instituto de Cerámica y Vidrio – CSIC, España por la colaboración en la realización de su Tesis Doctoral y muy especialmente a los Drs. J. F. Fernández y C. Moure por la dirección de su trabajo. Un reconocimiento a la red CYTED VIII F por la ayuda suministrada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Y. Arai, *Chemistry of powder production*, Chapman & Hall, 1996.
2. D. Ganguli, M. Chatterjee, *Ceramic powder preparation: A handbook*, Kluwer Academic Publishers Group, 1997.
3. E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform size colloids". Chem. Mater., 5, 412-426 (1993).
4. B. I. Lee, E. J. A. Pope (Eds), *Chemical processing of ceramics*, Marcel Dekker Inc, 1994.
5. R. E. Riman, "The chemical synthesis of ceramic powders", pp. 29-69 en *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. R. J. Pugh and L. Bergstrom (Eds). *Surfactant Sciences series*, Vol. 51, Marcel Dekker Inc, 1994.
6. H. Furedi-Milhofer, A. G. Walton, "Principles of precipitation of fine particles", pp 203-272 en *Dispersion of powders in liquids*. Ed G. D. Parfitt, Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
7. O. Sohnel, J. Garside, *Precipitation: basic principles and industrial applications*, Butterworth-Heinemann Ltd., 1992.
8. A. G. Walton, *The formation and properties of precipitates*, Robert E. Krieger Publishing Company, 1979.
9. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, John Wiley&Sons Inc., 1996.

10. P. W. Atkins, *Physical-chemistry*, Fifth edition, Oxford University Press, 1995.
11. B. Tezak, "Coulombic and stereochemical factors of colloid stability of precipitating systems". *Disc. Faraday Soc.*, 42, 175-186 (1966).
12. B. Tezak, "Methorics of the precipitation from electrolytic solutions". *Croat. Chem. Acta*, 40 (2), 63-78 (1968).
13. R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, Vol I, Oxford University Press, 1995.
14. A. Packter, "The preparation of sparingly-soluble alkaline-earth metal salt powders by precipitation from aqueous solution: A review of small scale laboratory". *Crystal Res. & Technol.*, 17 (6), 693-716 (1982).
15. A. K. Kirakosyan, V. R. Levine, "Estudio de la reacción de precipitación del hidroxinitrato de cinc con amoníaco". *Zur. Neorg. Khim.*, 12 (4), 893-898 (1967). (En ruso).
16. A. K. Kirakosyan, "Precipitation of basic zinc chlorides with ammonia". *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6 (7), 876-879 (1961).
17. A. K. Kirakosyan, "Reaction of zinc sulphate with ammonia in aqueous solution". *Russ. J. Inorg. Chem.*, 5 (4), 457-460 (1960).
18. W. Ostwald, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 22, 289 (1897).
19. E. D. Eanes, I. H. Gillissen, A. S. Posner, "Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite". *Nature* 208, 365-367 (1965).
20. J. L. Meyer, E. D. Eanes, "A thermodynamic análisis of the amorphous to crystalline calcium phosphate transformation". *Calcif. Tiss. Res.*, 25, 59-68 (1978).
21. H. Furedi-Milhofer, L. Brecevic, B. Purgaric, "crystal growth and phase transformation in precipitation of calcium phosphates", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 61, 184-193 (1976).
22. W. J. Morris pag. 89 en *Chemical Vapor Deposition 2nd International Conf.* Ed. J. M. Blocher, Electrochem. Soc., 1970.
23. H. Furedi-Milhofer, "Investigations of complex precipitation systems", *Croat. Chem. Acta*, 53 (2), 243-254 (1980).
24. A. E. Nielsen pag. 159 en *Industrial Crystallization 78*. Eds E. J. De Jong and S. J. Jancic, North-Holland, 1979.
25. W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface*, John Wiley & Sons Inc., 1992.
26. J. W. Zhang, G. H. Nancollas, "Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts" pp. 365-396 en *Reviews in Mineralogy* 23. Eds. M. F. Hochella Jr. And A. F. White, 1990.
27. J. L. McArdle, G. L. Messing, "Transformation, microstructure development and densification in α -Fe₂O₃ - seeded boehmite-derived alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1), 214-222 (1993).
28. J. Tartaj, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, "Effects of seeding on the crystallisation kinetics of air-calcined yttria-doped hydrous zirconia". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 229-235 (1998).
29. P. Van Cappellen, "The formation of marine apatite: A kinetic study", Ph.D Thesis, Yale University USA, 1991.
30. C. I. Steefel, P. Van Cappellen, "A new kinetic appoval to modelling water rock interaction: the role of nucleation, precursors and Ostwald ripening", *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2657 (1990).
31. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory*, VCH Verlagsges, 1991.
32. J. K. Farley, D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, "A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides". *J. Colloid Interface Sci.*, 106, 226-242 (1985).
33. H. Furedi-Milhofer, "Spontaneous precipitation from electrolytic solutions". *Pure&Appl. Chem.*, 53, 2041-2055 (1981).
34. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces". *Phil. Trans. Roy. Soc. A243*, 299-358 (1951).
35. A. E. Nielsen, J. Christoffersen pp.37-77 en *Biological mineralization and mineralization*. Editor G. H. Nancollas, Springer- Verlag, 1982.
36. V. K. LaMer, R. H. Dineger, "Theory, production and mechanics of formation of monodispersed hydrosols". *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11), 4847-4854 (1950).
37. M. Ocaña, R. Rodríguez-Clemente, C. J. Serna, "Uniform colloid particles in solution: formation mechanisms". *Adv. Mater.*, 7 (2), 212-216 (1995).
38. G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, "Uniform silica particles precipitation: An aggregative growth model". *J. Colloid Interface Sci.*, 142 (1), 19-34 (1991).
39. T. Matsoukas, E. Gulari, "Self-sharpening distributions revisited-polydispersity in growth by monomer addition". *J. Colloid Interface Sci.*, 145 (2), 557-562 (1991).
40. E. Matijevic, "Monodispersed colloids: Art and science", *Langmuir* 2 (1), 12-20 (1986).
41. E. Matijevic, "Monodispersed metal (hydrous) oxides - A Fascinating field of colloid science", *Acc. Chem. Res.*, 14, 22-29 (1981).
42. O. Sohnel, "Some factors influencing the rate of heterogeneous nucleation of strontiumsulphate", *Cryst. Res. & Technol.*, 16 (6), 651-654 (1981).
43. J. E. Rodríguez-Páez, "Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid - España, 1999.
44. J. E. Rodríguez-Páez, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, "Producción de partículas de ZnO utilizando un proceso de precipitación controlada", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 36 (2-3), 136-140 (1997).
45. J. E. Rodríguez-Páez, A. C. Caballero, M. Ocaña, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, "Síntesis of nanoparticle ZnO powders by controlled precipitation", pp 19-26 en *Ceramic processing science, Ceramic transactions Vol. 83*. Ed. G. L. Messing. The American Ceramic Society, Westerville OH, USA, 1998.
46. J. E. Rodríguez-Páez, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, "Método de precipitación controlada de ZnO: Estudio de las diferentes etapas mediante conductividad específica", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 37 (2-3), 187-192 (1998).
47. J. E. Rodríguez-Páez, C. F. Villaquirán, J. Cobo, "Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alúmina", 14° Congreso Brasileiro de Ingeniería y Ciencia de Materiales, CBECIMAT, San Pedro/Sao Pablo - Brasil, diciembre 3 - 6 del 2000. Enviado a Materials Research.
48. A. Ortiz, M. Mendoza, J. E. Rodríguez-Páez, "Naturaleza y formación de los complejos intermedios en el sistema SnCl₂ - NH₄OH - H₂O", 14° Congreso Brasileiro de Ingeniería y Ciencia de Materiales, CBECIMAT, San Pedro/Sao Pablo - Brasil, diciembre 3 - 6 del 2000. Enviado a Materials Research.

Recibido: 01.06.2000

Aceptado: 23.01.01

10th International Meeting on Ferroelectricity

September 3-7—2001 Spain

ORGANISED BY:
The IMF-10 Organizing Comité

COORGANISED BY:
Universidad Autónoma de Madrid
Universidad Politécnica de Madrid (E.T.S.I.T.)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Real Sociedad Española de Física
Academia de Ingeniería de España
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Mailing Address: IMF-10 Secretariat: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. CSIC.
Ctra. Valencia, km. 24,300 • 28500 Arganda del Rey • Ph: +34 91 871 18 00 • Fax: +34 91 870 0550
E-mail: imf10@etsit.upm.es • http://www.imf10.etsit.upm.es