

# **ANÁLISIS DIFRACTOMÉTRICO DE RAYOS X A CRISTALES DE SACAROSA NUCLEADOS Y CRECIDOS EN SOBREGRAVEDAD**

**Dr. C Diego de Jesús Alamino Ortega**

*Universidad de Matanzas – Filial Universitaria Jagüey Grande,  
Calle 54 #904 e/ 9 y 11 Jagüey Grande, Matanzas. [diego.alamio@umcc.cu](mailto:diego.alamio@umcc.cu)*

## Resumen

Monocristales de sacarosa que fueron nucleados y posteriormente crecidos en condiciones de sobregravedad con el empleo de una centrífuga, se sometieron a análisis difractométrico de Rayos X para la determinación de los parámetros de la red cristalina. Los procedimientos desarrollados para lograr la nucleación en condiciones de sobregravedad, el posterior crecimiento de los cristales y la determinación de los parámetros de la red cristalina, son expuestos en el trabajo. Los valores que fueron obtenidos de los parámetros de la red se reportan y se comparan con los de otros autores que trabajaron con cristales crecidos en condiciones normales ( $g=9,8 \text{ m/s}^2$ ), valorándose algunas diferencias observadas.

*Palabras clave:* nucleación; crecimiento; cristales de sacarosa; sobregravedad; Rayos X

---

## Introducción

En experimentos de crecimiento de cristales realizados durante los vuelos espaciales, los investigadores se han interesado por estudiar la posible influencia de la condición, llamada microgravedad ( $\mu g$ ), en la estructura del cristal (Savitsky, 1984, Falcón et al, 1984), encontrándose ligeras variaciones con respecto a lo que se presenta en condiciones terrestres ( $g=9,8 \text{ m/s}^2$ ). Ha sido el propósito de este trabajo extender las investigaciones al caso de cristales crecidos en condiciones de sobregravedad, donde con respecto a las condiciones terrestres se ha aumentado el efecto gravitatorio mediante un campo centrífugo.

Para la realización del trabajo fue necesario nuclear y crecer cristales de sacarosa en condiciones de sobregravedad, ya que en un intento anterior (Alamino y Rodríguez, 1987), se trató de analizar la capa crecida en condiciones de sobregravedad sobre un cristal sustrato obtenido a gravedad normal y debido a lo delgada de la capa, a pesar de que se trató de retirar con el empleo de un ultramicrotomo, esto no evitaba que se mezclaran capas crecidas en diferentes condiciones, así como el polvo que se obtenía, no resultaba suficiente para el análisis difractométrico.

No es muy común el estudio del cristal de sacarosa mediante difracción de Rayos X, pero existen precedentes en la bibliografía (Beever y Cochran, 1946, Pérez y Cremata, 1977, Ameneiro, 1989), aunque lo reportado no resultó completamente reproducible en las condiciones en que se realizó este trabajo, por lo que fue necesario el ajuste del método para la medición de los parámetros de la red en el caso de la sacarosa, lo cual se comunica.

## Desarrollo

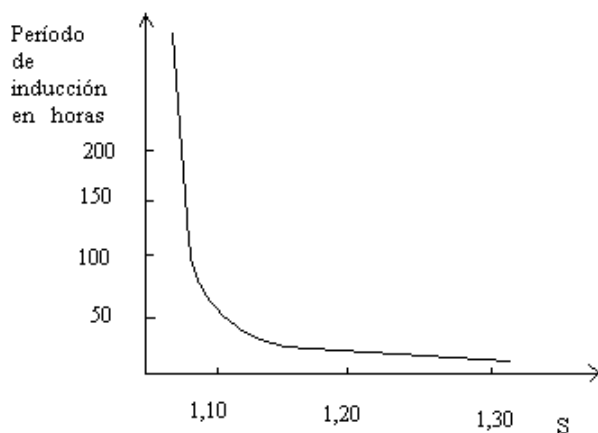
### a) Nucleación y crecimiento de monocristales de sacarosa en sobregravedad

Es un comportamiento bien conocido de sustancias fundidas y soluciones la tendencia a sobreenfriarse o sobresaturarse hasta un grado definido antes de que se establezca la

crystalización, este estado para las soluciones se califica como el límite metaestable. Para el caso de la sacarosa, empleando la definición de grado de sobresaturación siguiente:

$$S = \frac{\text{Concentración: cantidad de soluto por cantidad fija de solvente}}{\text{Concentración de solución saturada a la misma temperatura}}$$

VanHook (1969) ha reportado que de  $S=1,0$  a  $1,3$  por lo general no se forman cristales espontáneamente, pero que la curva de sobresolubilidad no puede considerarse como representante de una condición umbral crítica ya que puede presentarse nucleación a  $S < 1,3$  y por el contrario para  $S > 1,3$  la solución permanecer estable durante períodos indefinidos. Esto último se da en condiciones virtualmente asépticas y soluciones herméticamente selladas en su recipiente. Dunning y Shipman (1954) encontraron la relación que muestra la figura para el período de inducción de la nucleación en el caso de soluciones cuidadosamente preparadas a  $25^{\circ}\text{C}$ .



Debido a que en las condiciones en que se realizó el trabajo la nucleación debió realizarse en una centrífuga, resulta necesario minimizar el tiempo que debe funcionar el equipo, luego considerando que para  $S=1,3$  el tiempo de inducción es de 6,06 horas (según la curva de Dunning y Shipman) la condición de sobresaturación escogida fue de  $1,4$  y el tiempo de duración del experimento 6 horas. No obstante bajo estas condiciones se presentan casos en los que no hubo nucleación, por lo que se introdujo una modificación al método atendiendo a un reporte Turnbull (1950) que plantea que muestras pequeñas admiten un sobreenfriamiento superior (citado por Van Hook, 1969, 107). La modificación consistió en emplear una masa mayor de solución, para lo que en la práctica se usaron tubos de ensayo de mayor volumen que los que se venían empleando. De esta forma el método para obtener la nucleación quedó en la forma siguiente:

$$S=1,4$$

La mayor masa de solución posible acorde a la capacidad del tubo de ensayo.

Tiempo: 6 horas

Posteriormente a la nucleación los cristales fueron crecidos a  $S=1,1$  en la centrifuga, con diferentes valores de sobregravedad.

### b) Determinación de los parámetros de la red

Como antes se especificó, no era esta la primera vez que se realizaban trabajos de Rayos X en cristales de sacarosa, pero al seguir lo reportado en la literatura no se obtuvo repetitividad, ya que no se encontraron reflexiones de altos índices de Miller y el NaCl que se empleó como estándar, resultó muy higroscópico, deteriorándose rápidamente la muestra por disolución, lo que condujo a hacer ajustes en el método.

Para la caracterización cristalográfica de la sacarosa se tomó una muestra pura para análisis de la marca Merck y mediante el método de polvo se realizó un difractograma para la longitud de onda  $K_{\alpha}$  Fe, barriendo  $2\theta$  desde  $6^{\circ}$  hasta  $60^{\circ}$  con una velocidad de  $2^{\circ}/\text{min}$ , obteniéndose 45 reflexiones. Se calcularon las distancias interplanares para las reflexiones logradas y con los datos que se poseen para la sacarosa: sistema monoclinico y valores aproximados de los parámetros de la red, se empleó un programa denominado INDEX para determinar los índices de Miller de los planos detectados, así como el error en la determinación de la distancia interplanar.

Para seleccionar los cuatro puntos a emplear en el método punto a punto, dado que se está en presencia del caso monoclinico, se siguió el criterio de selección siguiente:

Para determinar:

- a**  $kb^* \ll ha^* \gg lc^*$
- b**  $ha^* \ll kb^* \gg lc^*$
- c**  $ha^* \ll lc^* \gg kb^*$
- $\beta$**   $h, l$  máximos,  $k$  mínimo y  $ha^* \approx lc^*$

donde:  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$  son los parámetros recíprocos y  $h, k, l$  los índices de Miller.

De esta forma resultaron seleccionados los máximos, cuyos índices de Miller son indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Índices de Miller	Distancia interplanar: Å	
	Experimental	Calculada
$h k l$		
(501) para a	2,167	2,167
(130) para b	2,792	2,797
(104) para c	1,937	1,935
(313) para $\beta$	2,229	2,226

Como era de esperarse el patrón externo a emplear debe tener un pico en la región escogida para las cuatro reflexiones y que sea este máximo bien diferente a los de la sacarosa, por esto fue escogido el Ge. La determinación precisa de  $2\theta$  (método punto a punto) se realizó con una precisión de  $0,005^\circ$ .

Para hallar los valores de los parámetros de la red se introdujeron los datos de las  $\theta$  medidas en un programa llamado PARAM, que calcula el valor de estos, así como los recíprocos y el volumen de la celda unitaria, aportando el error en la determinación a partir del error con que se estima que se realizó la medición.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Nivel de sobregravedad	Parámetros				Volumen ( $\text{Å}^3$ )
	a ( $\text{Å}$ )	b ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )	$\beta$	
446g	10,886	8,7039	7,779	$102,80^\circ$	717,52
	10,875	8,6972	7,779	$102,64^\circ$	717,95
	10,876	8,6937	7,788	$102,49^\circ$	719,04
251g	10,890	8,7002	7,787	$102,42^\circ$	720,56
111g	10,870	8,6954	7,783	$102,66$	717,86
	10,862	8,6759	7,779	$102,61$	715,48
Errores en la medición	0,005	0,0002	0,003	$0,04^\circ$	

Para valorar los resultados se ha tomado como referencia lo reportado en la literatura por diferentes investigadores, los que se presentan en la Tabla 3:

Tabla 3

a ( $\text{Å}$ )	b ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )	$\beta$ ( $\text{Å}$ )	Autor
10,89	8,69	7,77	$103,50^\circ$	Beevers (1952)
10,86	8,70	7,75	102,98	Brown y Levy (1963)
10,8633	8,7050	7,7585	102,945	Brown y Levy (1973)
10,8648	8,7028	7,7578	102,956	Hanson et al (1973)
10,8656	8,6986	7,7586	102,946	Ameneiro (1985)
10,8551	8,6833	7,7564	102,77	Pérez et al (1977)

Se puede observar que los valores más frecuentes encontrados para los parámetros de la sacarosa pura cristalizada a partir de solución son los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 10,86 \text{ Å} \\ b &= 8,70 \text{ Å} \\ c &= 7,75 \text{ Å} \end{aligned}$$

$$\beta = 102,9^\circ$$
$$V = 713,75 (\text{\AA})^3$$

Comparando lo anterior con los resultados obtenidos en este trabajo, se aprecia que:

- Los parámetros  $a$  y  $b$  se encuentran alternativamente alrededor del valor más frecuentemente observado.
- El parámetro  $c$  es claramente superior a lo más frecuente reportado en la literatura.
- El ángulo  $\beta$  se muestra más pequeño que lo encontrado por otros investigadores.
- El volumen de la celda unitaria es mayor en todos los casos.
- No se observa que los valores de los parámetros de la red y el volumen de la celda unitaria guarden alguna relación con el incremento (disminución) de la sobregravedad, aunque para 251g los valores aumentan ligeramente

Los resultados anteriormente expuestos inducen a pensar que el efecto de la sobregravedad es capaz de producir variaciones en la orientación espacial de las unidades estructurales que conforman la red cristalina, reflejado esto a través de la disminución del ángulo  $\beta$ , siendo el efecto sobre los parámetros menos significativo. Esto último pudiera estar dado por el hecho de que los parámetros reflejan la posición espacial de las unidades estructurales, determinada por la interacción de tipo eléctrica, que resulta mucho más fuerte que el efecto gravitatorio a que está sometido el cristal.

Con relación al incremento del parámetro  $c$  se reporta en la literatura con mucha frecuencia el alargamiento del cristal de sacarosa en esta dirección, lo que se relaciona con significativas pérdidas industriales. Una de las explicaciones que se ha dado a esta anomalía es la presencia de impurezas en el cristal, aunque hasta hoy se presentan variadas opiniones e incluso contradicciones en cuanto al factor que produce la modificación del hábito del cristal. El resultado obtenido en este trabajo puede ponerse en correspondencia con lo anterior si se dice que ambos resultados sugieren que la dirección del eje  $c$  es más sensible que las otras a los efectos externos.

## **Conclusiones**

Con el desarrollo del trabajo ha quedado establecido un procedimiento para obtener la nucleación en soluciones de sacarosa en condiciones de sobregravedad. De igual forma se reporta la caracterización cristalográfica para la sacarosa y el método empleado para la determinación de los parámetros de la red a través de la difracción de Rayos X en sacarosa pulverizada empleando Ge como patrón externo. La influencia de la sobregravedad en los parámetros de la red está dada en la disminución que experimenta el ángulo  $\beta$  y el aumento del parámetro  $c$  y como consecuencia de lo cual aumenta el volumen de la celda unitaria. No se observa dependencia específica entre el nivel de sobregravedad y las variaciones de los parámetros de la red en el rango de sobregravedad barrido, sino que el efecto tiene una manifestación general.

**Agradecimiento:** a Ángel Dago y Julio Duque del Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC), La Habana, Cuba, por su colaboración para la realización de este trabajo.

## **Bibliografía**

- 1- ALAMINO, D. y RODRÍGUEZ, S. Crecimiento de monocristales de sacarosa bajo condiciones de sobregredad. *Resúmenes X Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido*, Vol. 2, p 181-182, 1987.
- 2- AMENEIRO, S. Determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la sacarosa pura y con impurezas usando difracción de rayos X. *Revista Cubana de Física*, 9, No. 3 p. 273-278, 1989.
- 3- BEEVERS, C.A y COCHRAN, W. X-Ray Examination of Sucrose, *Nature*, Letter to Editor, Vol. 157, p 872-872, 29 June 1946.
- 4- BROWN, G. y LEVY, H. Determinación precisa de la estructura molecular y cristalina de la sacarosa por difracción de neutrones. *Science*, 141, p.921-923, 1963.
- 5- DUNNING, W.J. y SHIPMAN, A.J. *Congr. Intern. Agr. y Aliment 10<sup>th</sup> Congr.*, Madrid 1954, p.1448
- 6- FALCÓN F.L., PÉREZ, P.V. y Zhúkov, G. F. Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura en el sistema agua-sacarosa en condiciones de microgravedad. *Ciencias Técnicas, Físicas y Matemáticas* No.4 p 11-16, 1984.
- 7- HANSON, J. et al. Sucrose refinement with X ray and comparison with neutron. *Acta Cryst.* 829 No. 797, 1973.
- 8- PÉREZ, A. y CREMATA, J. Estudio difractométrico comparativo de azúcar refinado y azúcar crudo alargado. *Cuba Azúcar* Oct-Dic 1977.
- 9- SAVITSKY E.M. et al. X-Ray analysis of crystal structure and expansion of intermetallic compound  $(Tb_{0.8}Gd_{0.2})_3Co$  crystalized in space. *Acta Astronáutica* Vol 11 No. 10/11, p 691-696, 1984.
- 10- TURNBULL, D. *Am. Soc. Metals Symp.* Cleveland, Ohio 1950.
- 11- VAN HOOK, A. (1969) *Nucleación en soluciones de sacarosa sobresaturadas*. En Principios de Tecnología Azucarera, Editor P. Honig, Compañía Editorial Continental S.A., España. p. 103-126