



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

SALAS-BANUET, GUILLERMO; RAMÍREZ-VIEYRA, JOSÉ; RESTREPO-BAENA, OSCAR;
COCKRELL, BRYAN R.; NOGUEZ-AMAYA, MARÍA

LA IMPORTANCIA DE LLAMARSE AFINIDAD QUÍMICA. PARTE I: LA SEMILLA

Dyna, vol. 79, núm. 173, junio, 2012, pp. 135-144

Universidad Nacional de Colombia

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49623206017>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

LA IMPORTANCIA DE LLAMARSE AFINIDAD QUÍMICA. PARTE I: LA SEMILLA

THE IMPORANCE OF BEING CHEMICAL AFFINITY. PART I: THE SEED

GUILLERMO SALAS-BANUET

Universidad Nacional Autónoma de México, salasb@unam.mx

JOSÉ RAMÍREZ-VIEYRA

Universidad Nacional Autónoma de México, jgrv@unam.mx

OSCAR RESTREPO-BAENA

Universidad Nacional de Colombia, ojestre@unal.edu.co

BRYAN R. COCKRELL

University of California, Berkeley, Anthropology

MARÍA NOGUEZ-AMAYA

Universidad Nacional Autónoma de México, nogueza@unam.mx

Recibido para revisar Enero 27 de 2012, aceptado Marzo 5 de 2012, versión final Marzo 8 de 2012

RESUMEN: A través de varias entregas, se muestra la evolución del concepto de afinidad química en el pensamiento científico y tecnológico desde la prehistoria hasta la primera mitad del siglo XX; la intención es señalar la trascendencia de este concepto fundamental para el pensamiento químico principalmente, a través de los diferentes significados y las interpretaciones que se le han otorgado. Esta primera entrega muestra cómo -los autores- conciben que la semilla del concepto se “plantó” en la mente de los prehistóricos ingenieros de materiales, mientras desarrollaban la pirotecnología y obtenían los primeros materiales cerámicos y metálicos.

PALABRAS CLAVE: afinidad química, pirotecnología, cerámicos, metales, metalurgia.

ABSTRACT:. Through several deliveries, the evolution of the the concept of chemical affinity in the cientific and technological thinking from prehistory to the first half of the twentieth century is shown. The intention is to highlight the importance of this fundamental concept of chemistry through the different meanings and interpretations that have been granted. This first delivery shows how the authors conceive that the seed of the concept was “planted” in the mind of the prehistoric materials engineers, during the development of the pyrotechnology and the obtention of the first ceramic and metallic materials.

KEYWORDS: affinity, pyrotechnology, ceramics, metals, metallurgy.

1. INTRODUCCIÓN

El concepto de afinidad ha estado presente en la historia del pensamiento químico; su significado original se acuñó con la analogía desarrollada entre la observación de los comportamientos entre humanos -basados en sus cualidades individuales y debidos a las relaciones personales- y los comportamientos entre las sustancias -basados en sus características específicas y debidos a las relaciones químicas- como si fueran entes vivos. Su significado ha ido variando de acuerdo a las circunstancias, esto es, a los contextos

históricos, entendidos en la forma más amplia, y a las interpretaciones personales, surgidas en los marcos de referencia específicos de los pensadores interesados en su entendimiento. El concepto es muy antiguo, seguramente nació en la mente de los individuos prehistóricos durante su enfrentamiento con la transformación de los materiales, al tratar de expresar los pensamientos intuitivos, nacidos al observar los resultados de su trabajo; esto en el tenor de interpretaciones que, desde la perspectiva posmoderna, aparentan ser sagradas.

Parece que la primera mención escrita sobre la afinidad se hace en el siglo XIII como resultado del trabajo alquímico realizado desde la época clásica griega. El concepto fue comúnmente utilizado, primero por los alquimistas y luego por los filósofos químicos; el periodo de mayor e intensa preocupación y actividad por alcanzar su entendimiento estuvo a la par del proceso de transformación de la alquimia hacia la química, pasando por la metalurgia. Este proceso comenzó en el siglo XVII, tomó fuerza en el XVIII, presentó un paroxismo en el XIX y tomó otros cauces en la primera mitad del XX, debido a un mejor entendimiento del fenómeno, gracias a interpretaciones químicas específicas de la termodinámica clásica; aunque el concepto se modernizó y transformó, sigue imbricado en la esencia y la conciencia química.

Ha sido un concepto fundamental; su estudio contribuyó de manera crucial al desarrollo y a la comprensión del concepto de materia. Funcionó como un crisol donde interactuaron y se purificaron otros de sus conceptos básicos, como el de elemento, enlace y compuesto.

La palabra afinidad, del latín *affinitatem*: “atracción personal natural”, viene de la palabra afín, *affinis*: “contiguo, confinante, lindante” (formada por *ad*: “cerca de” + *finis*: “límite, fin”) y del radical latino *itat*: “calidad, condición” [1]. De aquí que, cuando dos personas o sustancias son afines se dice que se atraen porque son semejantes o cercanas, porque tienen caracteres, intereses, gustos, objetivos, pensamientos, lazos o visiones comunes, lo que les da una fuerza de atracción mutua que las mantiene unidas. Aunque, a veces, la atracción natural se da por la diferencia.

Una definición química actual de afinidad es “Tendencia de un átomo o molécula a reaccionar o combinarse con átomos o moléculas de diferente constitución química.” [2] que está en la propensión que existe entre átomos o moléculas diferentes a unirse para formar una sustancia o compuesto; en el sentido inverso será la resistencia que muestran los átomos o moléculas de las sustancias o compuestos a ser separados.

Para llegar a estas definiciones, primero fue necesario entender de manera cualitativa si la afinidad dependía de semejanzas o diferencias en el carácter químico de las sustancias involucradas y luego comprender bien cómo, ese carácter, estaba en función de sus propiedades electrónicas.

Así, si el objetivo último de la química teórica es lograr un completo entendimiento de los átomos que permita predecir totalmente sus comportamientos bajo todas las condiciones de interés químico, además de las propiedades físicas y químicas de todas las sustancias y sus mezclas o, en otras palabras, que la relación causa/efecto entre la naturaleza de los átomos y la naturaleza de sus combinaciones llegue a ser perfectamente revelada [3], todo el trabajo de los químicos teóricos está en entender totalmente de qué depende que los átomos y las moléculas se unan para constituir sustancias o compuestos, o que se descompongan y separen. Con ello, todo lo que se teorice y experimente -síntesis, caracterización o modelación- respecto a las estructuras, sus propiedades y comportamientos y los procesamientos químicos en cualquier área del conocimiento, tendrá por objeto (explícito o no) lograr nuevas y parciales comprensiones que permitan construir “El Entendimiento” de la afinidad química.

Conocer y entender su evolución facilitará la obtención de percepciones, interpretaciones y entendimientos particulares de la química, para las diversas regiones del conocimiento donde ella tenga ingerencia.

2. LA AFINIDAD QUÍMICA EN LA PREHISTORIA

Si se toman la línea y el contexto históricos del desarrollo técnico y científico occidental, se puede decir que los hombres prehistóricos comenzaron su aprendizaje en la modificación de la estructura de los materiales hace más o menos trescientos mil años. Esos hombres extraían, molían y mezclaban minerales de hierro -hidróxidos u óxidos parcial o mayormente hidratados- para fabricar pigmentos ocres (del griego *ōchros*, amarillo) -desde los amarillos hasta los rojos, pasando por los cafés y anaranjados- que aplicaban sobre su piel, la superficie de los objetos que fabricaba o encontraba, las paredes rocosas y los techos y paredes de las cavernas, no para ornamentar o crear arte, sino como una actividad fundamental de sus vidas, que nacía de su interpretación y entendimiento del mundo. Desde un punto de vista actual esos actos pueden calificarse como ritos religiosos o sagrados.

Luego, hace alrededor de 45 mil años, los humanos comenzaron a controlar el fuego en las fogatas de baja temperatura -entre los 80 y los 260°C- (la primera herramienta química); poco a poco entendieron de qué dependía el límite de su temperatura, con

lo que las optimizaron y alcanzaron una máxima cercana a los 650°C. Seguramente fue en este proceso que se desarrollaron los primitivos fogones excavados en el suelo y los hornos de: panadería (250°C aproximadamente), alfarería (alrededor de los 1000°C), vidrio (1000-1100°C), cerámica y metalurgia (hasta 1200°C, algunos desde hace 7000 años aproximadamente). Es con la fundación -hace más de 10000 años- y evolución de las aldeas, algunas de ellas protociedades, que se inicia la complejidad en las comunidades humanas, que las convirtió en sociedades dinámicas y demandantes, propiciando el desarrollo de materiales y objetos nunca antes necesitados o soñados; en ellas progresa la tecnología de los hornos.

Los materiales más importantes por su impacto y trascendencia fueron los pirotecnológicos. Con la primitiva pirotecnología (procesos de combustión para modificar y degradar la materia por oxidación o reducción) esos ingeniosos hombres prehistóricos, los primeros ingenieros, usaron las fogatas y los hornos para modificar la estructura de algunos materiales. Primero fueron los minerales que ya usaban como pigmentos; los mezclaron para obtener nuevos colores, como los negros, y los trataron cada vez a más altas temperaturas, con lo que obtuvieron otras transformaciones y, así, mayores intensidades en los colores e importantes diferencias en sus tonos. Cuando se eleva la temperatura de los minerales (calcinación), se rompen los enlaces existentes entre los óxidos del metal y las moléculas acompañantes, dejándolos invariablemente como óxidos, este proceso se aplica a hidratos, carbonatos, sulfuros, fosfatos y sulfatos, entre otros, (v. gr. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$).

Después, entre los 8 y 6 mil años a. C., se utilizó el verde de la malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; el azul de la azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; el gris de la galena PbS , el rojo del cinabrio, HgS ; y el verde del apatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ [4].

Con y durante esta primera y larga etapa de experiencias, los hombres de los materiales pirotecnológicos lograron obtener diferentes materiales cerámicos (terracota, loza, porcelana, vidrio y cemento) y metales (plomo, cobre, plata y hierro), a partir de algunos materiales naturales como minerales, rocas, residuos orgánicos e inorgánicos y cenizas, entre otros.

2.1. Cerámicos

Desde el punto de vista actual, el amplio grupo de materiales denominado cerámicos incluye al cemento y al vidrio, y con él al vidriado o esmaltado. El más antiguo objeto cerámico encontrado pertenece al Japón; es una terracota (tierra cocida) -una arcilla endurecida por la acción del fuego- que tiene algo más de 16000 años [5].

2.1.1 . Terracota, loza y porcelana

Todas las cerámicas contienen algún tipo de arcilla, algunas casi en su totalidad. Las arcillas son agregados de minerales, abundantes, terrosos, de granos cristalinos muy pequeños ($<2\mu\text{m}$), que presentan plasticidad cuando contienen una cierta cantidad de agua [6]; la mayoría está compuesta de alúmina, Al_2O_3 , sílice, SiO_2 y agua, en la forma de aluminosilicatos, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}_2\text{SiH}_2\text{O}_6$; la proporción entre ellos y otros componentes presentes determina sus propiedades y comportamientos, antes y después de ser calentadas para su transformación (absorbancia, plasticidad, fusibilidad, textura, color, opacidad) y con ellos, el tipo de usos y productos. Las tres cerámicas son: a) Terracota; son los objetos -en mayor medida ladrillos, losas, losetas, ánforas- fabricados con arcilla roja o roja amarillenta, porque contiene mineral de hierro; el trabajo de la terracota fue el fundamento de la cerámica. b) Loza; son los objetos de terracota pero esmaltados o barnizados, fabricados con una pasta fina absorbente, porosa y opaca, hecha con varias arcillas, algunas veces blancas, como el caolín (un aluminosilicato hidratado muy puro), mezcladas con tierras síliceas calcinadas. c) Porcelana; son los objetos fabricados con una cerámica blanca compacta, dura y translúcida, hecha de caolín y dos minerales, feldespato (el más común es la ortoclasa, un aluminosilicato potásico, KAlSi_3O_8 ; si el K es remplazado por Na se tiene un feldespato sódico, como la albita, y si lo es por Ca, un feldespato cálcico) y cuarzo (sílice SiO_2), cuya estructura cristalina se considera SiO_4 y así, similar a la del diamante, lo que explica sus propiedades.

El cocimiento de estos materiales presenta dos bases comunes: 1. cuando se calientan a bajas temperaturas el agua libre que contienen se pierde; y 2. con calentamientos mucho más altos se transforman en un material inalterablemente rígido, ya que se modifica

su estructura molecular o cristalina y sus componentes reaccionan químicamente, formando o rompiendo enlaces, hidroxilos principalmente.

2.1.2. Vidrio

El vidrio es un material transparente, duro, rígido y frágil. Sus principales resistencias son a la intemperie y a la mayoría de los químicos. Su uso está en dos productos: el vidrio en sí y el vidriado o esmaltado; ambos involucran los mismos principios y transformaciones.

Los primeros objetos fabricados con vidrio se encontraron en las antiguas ciudades sumerias del actual Irak y se calcula que tienen algo más de 3500 años de antigüedad; son unas cuentas de vidrio de color y un cilindro perfecto. Sin embargo, hay quienes piensan que esos objetos se obtuvieron refundiendo escorias metálicas [7].

Hace aproximadamente 11000 años, los egipcios vidriaban cantos rodados y guijarros; también fabricaban unas figuras vidriadas de color azul, moldeadas en arena de sílice, el segundo mineral más abundante sobre la tierra y el más popular formador de vidrio; las recubrían con una mezcla de *natrón*, un carbonato de sodio hidratado, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y un residuo mineral dejado por las inundaciones del río Nilo, compuesto principalmente por carbonato de calcio, CaCO_3 , cloruro de sodio, NaCl y óxido de cobre, CuO . Al calentar las figuras por debajo de los 1000°C y enfriar rápidamente, se produce un recubrimiento vidriado, que tiene un color conocido como azul egipcio. Este recubrimiento se produce cuando se calcinan los carbonatos de calcio y de sodio en una atmósfera oxidante; con ello se rompen los enlaces de estos compuestos y ambos, Ca y Na , forman nuevos enlaces con el oxígeno de la atmósfera, produciendo óxidos de calcio, CaO , y de sodio, Na_2O , los cuales difunden hacia el interior de la arena y reaccionan con ella; al hacerlo, se separan las uniones que tienen ambos, Ca y Na , con el oxígeno, quedando iones de Ca y Na que rompen los enlaces de la red de sílice y entran -en una distribución aleatoria- en sus intersticios, obteniéndose una neutralidad de carga local y formando un duro silicato alcalino; el color azul se logra cuando el óxido de cobre y el óxido de calcio reaccionan con la sílice para formar un silicato de cobre y calcio, CaCuSiO_{10} , que es la fórmula del escaso mineral azul

cuprarivaita. Aunque el vidriado ha evolucionado durante milenios, algunos de sus principios siguen siendo los mismos de entonces [8].

Desde hace más de 5000 años, el vidriado también se ha aplicado en el decorado de objetos de alfarería a través de un proceso relativamente simple; por ejemplo, un objeto de arcilla seco se cubre con litargirio en polvo (óxido de plomo) y se mete en un horno a 750°C ; a esta temperatura se enlaza el plomo del óxido a la sílice de la arcilla, formando una película superficial que toma la transparencia y el lustre del vidrio; el plomo disminuye la temperatura de fusión del vidrio, lo cual facilita su trabajado y aumenta su índice de refracción, incrementando su transparencia y brillo. Si se agrega óxido de cobre, la película adquiriere un color verde, que será rojo a bajas temperaturas.

Si se calienta sílice cristalina pura, en su punto de fusión (1723°C) se rompen los enlaces que existen entre sus moléculas y se transforma en sílice líquida; al enfriarla con rapidez fuera del equilibrio (mayores a $\approx 1^\circ\text{C}/\text{hora}$), alrededor del mismo punto de fusión las moléculas de la sílice se enlazan entre sí formando el vidrio -una red amorfa de moléculas de sílice que es independiente de la temperatura-, un material viscoso que fluye como un caramelo mientras está caliente; al enfriarse y llegar a la temperatura de ablandamiento, el vidrio conserva la misma estructura amorfa pero sus comportamientos cambian, ahora es duro, frágil y rígido. Al no haber cambios en su estructura interna -como sí los puede haber en los materiales cristalinos- se le describe como un líquido sobre o superenfriado. Un vidrio hecho sólo de sílice presenta viscosidad a una temperatura de ablandamiento muy alta (1200°C) y consecuentemente una fluidez baja, lo cual limita su capacidad para adquirir formas que no sean simples, durante el trabajado; este comportamiento, sumado a su alta transparencia, grandes estabilidades térmica y química -aún a los 1000°C -, su alta resistencia a la tracción y su muy baja expansión térmica -que le permite resistir el choque térmico- lo hace útil para fabricar crisoles de alta temperatura y ventanas de hornos.

Desde el principio, los antiguos ingenieros del vidrio estipularon una fórmula básica para fabricar vidrios, la cual se usa hasta la actualidad: mezclar y fundir arena de sílice, SiO_2 , sosa, NaCO_3 , y óxido de calcio, CaO ,

(cal viva); casi todas las arenas de sílice contienen Fe, por lo que el vidrio tiene un tono verdoso; actualmente existen decenas de miles de fórmulas para fabricar vidrios.

Los iones de Na y Ca introducidos en la red de sílice disminuyen en mucho la temperatura del inicio del ablandamiento y, con ella, la viscosidad del vidrio; esto le otorga la posibilidad de ser trabajado por soplado, estirado o torcido y de formar largos tubos muy delgados; en consecuencia, aumenta la expansión térmica y baja la resistencia al choque térmico. Muy pronto el hombre aprendió que añadiendo óxidos metálicos en determinados rangos de concentración y variando las condiciones dentro del horno, principalmente la temperatura y la rapidez del enfriamiento, era posible obtener vidrios de diversos colores; esto se debe al espectro específico de los iones del metal del óxido usado e incorporado a la red de sílice: el Cu, los turquesa, azul pálido, verde oscuro, rojo rubí, o rojo oscuro opaco; el Mn de color azul profundo o gris; el Co de los colores los amarillento y purpurado; el Sb de los amarillo opaco, anaranjado pálido o blanco opaco; y el Fe de los azules pálido, verde botella, ámbar o uno de apariencia negra. Antiguamente se fabricaba un vidrio sin color, parecido al actual, utilizando arena plateada, que no contiene Fe, pero sí Mn y sobre todo Sb, que son agentes decolorantes. Para el 1500 a. C., ya era variada la producción de objetos de vidrio.

2.1.3. Cemento

El cemento es un material de construcción, casi siempre en polvo, formado al mezclar, moler y calcinar roca caliza y arcillas; con la adición de agua el cemento forma una pasta maleable aglutinante -conglomerante si se agregan piedras, grava y/o arena- que, después de ser colocada entre piezas de construcción, moldeada o vertida en un contenedor, se volverá una masa pétreo resistente conocida como hormigón o concreto.

En la prehistoria se usaron diferentes sustancias para aglutinar piezas o para conglomerar materiales y conformar objetos, de ello existen varios ejemplos: en el siglo IX a. C., en la aldea conocida como Catal Hüyük en Anatolia -hoy Turquía-, el yeso hemihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, que se obtiene de la roca aljez, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, molida y calcinada, se usaba para unir piezas de mampostería (los bloques de la

pirámide de Giza están unidas con yeso), sellar juntas de muros y revestirlos; hace 2500 años se fabricaron las tinas para lavar los minerales de las minas de plomo y plata de Laurión, ahora Grecia, usando litargirio, PbO , que contiene, además, pequeñas cantidades de óxido doble de plomo, Pb_2O_3 , y Pb. El inicio del cemento Portland, como se usa actualmente, se encuentra en la fabricación de grandes y primitivos fogones permanentes, cavados en el suelo por los habitantes del sur de Siria, de hace 8500 años. Estos fogones están fabricados con pedazos de roca caliza, CaCO_3 , los cuales presentan una primitiva forma de calcinación en su superficie, que llevó al descubrimiento accidental de la cal, CaO , y a su uso como material básico en la construcción. Si la piedra caliza se calcina entre 900 y 1200°C, en una atmósfera oxidante, se obtendrá cal, material muy cáustico que debe de haber llamado poderosamente la atención de los sirios de la edad de piedra. Si la cal se mezcla con agua se obtiene hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , que se usaba y usa para proteger de la erosión a las murallas y paredes de las habitaciones fabricadas de adobe, al recubrirlas con una capa blanca y delgada que se va endureciendo al combinarse con el CO_2 y el agua atmosféricos, formando nuevamente CaCO_3 . Los romanos del siglo II a. C. almacenaban pasta de hidróxido de calcio en ánforas de barro, para luego fabricar cemento.

Desde la prehistoria se pueden distinguir dos tipos básicos de cemento: uno arcilloso, el más antiguo, obtenido al mezclar, moler y calcinar arcilla, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y piedra caliza, CaCO_3 ; y otro puzolánico, fabricado al mezclar puzolana -una ceniza volcánica arenosa constituida por sílice amorfa con pequeñas cantidades de Al_2O_3 y FeO (una arcilla fundida por un volcán)- e hidróxido de calcio (el producto hidratado de la calcinación de la roca caliza). La sílice de la arcilla debe ser amorfa, SiO_2 , en vez de cristalina pues la estructura de esta última, SiO_4 , es tetragonal, similar a la del diamante, lo que la hace muy estable, con lo que se limita la reacción con el hidróxido de calcio; no obstante, si la partícula de la arena es muy fina se promoverá la reacción.

Con la pirotecnología se llegó al conocimiento de la transformación de la roca caliza en dos productos nuevos y sorprendentes, óxido e hidróxido de calcio; es fácil imaginar que se experimentó mezclando esos productos con materiales previamente conocidos

y manipulados, el principal la arcilla, logrando así fabricar cemento.

Existe evidencia arqueológica de su temprana y variada utilización en: la construcción de pisos para cabañas en Yugoslavia, 5600 a. C, aproximadamente; Egipto, en la fabricación de dos grupos de objetos: uno que comprendía vasijas y estatuas hechas de rocas metamórficas -específicamente esquistos-, diorita -otra roca, esta ígnea- y basalto -roca ígnea volcánica, colando en moldes un aglutinado fabricado con las rocas molidas y otro, el correspondiente a los bloques que forman las pirámides, colando concreto -cemento con agregados pétreos- en moldes muy grandes, cuyo producto final parece una roca budín natural, para ser usados en vez de los bloques de piedras natural tallados, hace entre 3 y 4000 años [9 y 10]; la unión de los bloques usados en la construcción de los primeros palacios, así como en el desarrollo de una red hidráulica, en las ciudades minoicas de la isla de Creta (entre el 3400 y el 2100 a. C.); una red de canales y cisternas usadas para colectar, transportar a través del desierto de Arabia y almacenar la escasa agua de lluvia, desarrollada por la tribu de los Nabateos, alrededor del siglo séptimo a. C.

Al calcinar la mezcla molida de arcilla y caliza se obtienen mayoritariamente dos componentes: silicato dicálcico, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ o Ca_2SiO_4 (C_2S o Belita, en la formulación de la composición del cemento en términos de las cantidades de los principales compuestos presentes, según Bogue, muy utilizada por los profesionales del cemento) y silicato tricálcico, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ o Ca_3SiO_5 (C_3S o Alita); como la composición de las materias primas no es constante, también es posible obtener cantidades menores de aluminato tricálcico, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A o Celita); ferroaluminato tetracálcico, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ o $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF o Felita), aunque su composición puede variar entre $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (C_2F_2) y $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ($\text{C}_5\text{A}_2\text{F}$); algo de CaO (cal libre), MgO y vidrio. Esto es, se rompen los enlaces entre las moléculas de agua y los óxidos para formar enlaces entre estos últimos.

El clínker, material particulado muy fino ($\sim 15\mu$ de diámetro) que resulta de la calcinación, debe mezclarse con yeso para retardar el endurecido después de mezclarse con el agua. Esta mezcla se conoce como cemento Pórtland. Cuando éste reacciona con el agua,

inicialmente se presentan dos fenómenos: uno de disolución de la superficie de las partículas sólidas del cemento en el agua y otro de difusión de las moléculas de agua en las partículas del sólido. Así, en la fase líquida nuclean y crecen partículas de cemento, mientras que las partículas de la fase sólida se hidratan, hasta que se alcanza un equilibrio cuando ambos tipos de partículas coligan y se obtiene un producto complejo hidratado -una pasta plástica moldeable- que es el material cementicio; de manera natural, durante este proceso se forman porosidades.

Los dos principales silicatos de calcio, forman un gel poroso no cristalino de silicato de calcio hidratado (CSH o Tobermorita) -la matriz del concreto, de la que dependen sus propiedades ingenieriles- e hidróxido de calcio (CH o Portlandita) un subproducto que contribuye a llenar las porosidades, el cual, como siempre, reacciona con el bióxido de carbono y el agua disponible en la atmósfera, formando carbonato de calcio, que ayuda a endurecer y a proteger el cemento. Todas las reacciones de hidratación son, en mayor o menor medida, exotérmicas, llegando a desprender calor durante varios días. Una vez fraguado, el cemento tiene una estructura híbrida compleja, con algunas características cristalinas y otras de tipo amorfo, típicas de los líquidos sobre o superenfriados, como el vidrio.

Los cambios internos en las estructuras de los cerámicos durante su obtención y fabricación se dan, básicamente, por la formación de enlaces entre compuestos existentes en la naturaleza; por el rompimiento y la formación de enlaces con el agua en las sustancias hidratadas; y por la “adición” de iones, por difusión, obtenidos también de compuestos encontrados en la naturaleza.

2.2. Metales

Es posible descubrir algunos metales en forma nativa, relativamente puros; los humanos prehistóricos hallaron oro, plata, cobre, platino e hierro, algunas veces combinado con níquel en un porcentaje menor a 27 -como es el caso de los meteoritos- al que se le denominaba hierro celestial. El hombre los distinguió por sus características: colores plateado, gris, amarillo o rojo con brillo metálico, alta densidad, ductilidad y maleabilidad; encontró al manipularlos -calentando, deformando, perforando, puliendo y fundiendo- que sus propiedades y comportamientos eran muy diferentes a

los de los demás materiales; sus características hicieron inevitable que se les relacionara con los principales cuerpos celestes, a los cuales se les dio un carácter sagrado en muchos casos. Esa manipulación, por miles de años, acercó a los hombres a la pirometalurgia y los entrenó para los posteriores adelantos tecnológicos. La primera fusión de un cobre nativo para ser colado en un molde con la forma del objeto deseado, se hizo alrededor del año 4300 a. C.; para el 3800 a. C. esta práctica estaba generalizada [11]. Sin embargo, la mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza enlazados a otros elementos formando minerales; pocas veces están solos, se encuentran combinados con otros formando asociaciones.

De todos los hornos prehistóricos, los metalúrgicos fueron los últimos en ser fabricados pues requieren de un diseño especial: eran pequeños espacios cerrados, abovedados, cavados en el suelo para conservar el calor y con un fuelle para insuflar aire, lo que mantiene constante la temperatura y así el control del tipo de atmósfera; en ellos se colocaba un recipiente, un crisol que contenía capas alternadas de mineral desmenuzado y carbón de leña como combustible; la extracción del metal líquido se hacía desde un mineral sólido [11].

Para los hombres prehistóricos, los retos a vencer al extraer los metales de sus minerales, fueron mayores en variedad y magnitud que para producir los materiales cerámicos, en varios aspectos:

- Dado que el horno metalúrgico era pequeño, la porción de mineral manipulado era poca; se podía obtener la cantidad de metal suficiente para fabricar algo así como una punta de flecha [12].
- La actividad química y las transformaciones de los metales son más complicadas y siempre están en función de las asociaciones minerales.
- La utilización de carbón vegetal fue fundamental, pues jugó un papel tanto de combustible como de reductor (extractor) de los metales. A 710°C está el equilibrio entre las dos reacciones importantes en la formación de óxidos de carbono $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ y $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$; así, la reacción química que determina si la atmósfera es reductora es $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ (reacción de Boudouard). Esta reacción significa que el carbono sólido está en

equilibrio con una mezcla de los gases CO y CO_2 y que arriba de 710°C el CO es más reductor que el carbono; debajo de esa temperatura predominará el CO_2 . Entonces, a mayores temperaturas se mantiene alta la relación de CO/ CO_2 con lo que la atmósfera permanece reductora y viceversa [13]. Entre 710 y 1000°C la relación es de 2:1 y arriba de 1500°C es de 4:1 [14]. Para obtener un metal a partir de sus óxidos se necesita una atmósfera reductora, con la que se rompen los enlaces existentes entre el oxígeno y el metal, liberándolos. Para extraer un metal a partir de sus sulfuros y carbonatos, primero se necesita una atmósfera oxidante -durante mucho tiempo- para tostar los minerales (eliminación del azufre y del carbono de los sulfuros y carbonatos metálicos), con lo cual se rompen los enlaces entre el metal y ambos, el azufre y el carbón, respectivamente, para ser sustituidos por el oxígeno, con lo cual se forman óxidos; posteriormente se usa una atmósfera reductora que romperá los enlaces de esos óxidos y liberarán al metal y al oxígeno. El rompimiento de estos enlaces se logra porque se forman otros: durante la tostación se forman principalmente óxidos metálicos y de carbono, entre otros -están en función de las asociaciones y combinaciones de los minerales- y durante la reducción se producen esencialmente óxidos de carbono, también entre otros.

Durante el proceso extractivo y específicamente en los sitios donde se encuentra el metal dentro del mineral, es posible hacer un balance entre las entalpías de los enlaces que se están rompiendo y los que se están formando; si éste resulta en una pérdida neta de energía, el proceso completo será exotérmico, con lo que se podría explicar la obtención del metal líquido en un proceso que involucra minerales sólidos, donde no se alcanza su temperatura de fusión y no siempre la de los metales que se extraen.

- La combinación de minerales usados como materia prima puede dar como resultado distintos materiales en cada operación; esto es, al extraer un metal pueden extraerse otros presentes en el mineral, con lo que se obtendrán diferentes aleaciones con proporciones variables de los otros metales, en vez de un metal puro o una aleación determinada; esto confundió a los metalúrgicos por muchos años.

3.2.1. Plomo

Se tiene la creencia común de que el cobre fue el primer metal en ser extraído; sin embargo, Krysko [15] hace notar que se encontraron unas cuentas de Pb, -metal que no existe en forma nativa- en una excavación realizada en la antigua ciudad de Catal Hüyük, en Anatolia, fechadas entre los 9000 y 8500 años a. C., con lo que sería el primer metal extraído en la historia. El autor racionaliza esta evidencia arqueológica diciendo que es lógica porque la galena, PbS, sulfuro de plomo, es el mineral que habría requerido el tratamiento más simple para extraer el plomo; que en esa época habría sido considerablemente más difícil extraer cualquier otro metal debido a las relativas altas temperaturas necesarias y que las reacciones de reducción son igualmente complicadas que para otro metal.

La reacción que se lleva a cabo durante la tostación es:
 $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$.

Mientras se reduce el material se realizan cuatro reacciones: $\text{PbS} + 2\text{PbO} \leftrightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$;

$\text{PbO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2$; $\text{PbO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{CO}$, y

$\text{PbS} + \text{PbSO}_4 \leftrightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$.

Tylecot especifica que la galena no necesita pretostarse [16], porque moliéndola y colocándola sobre una madera o carbón en la parte superior de una fogata -donde existe una atmósfera oxidante- se oxidará; posteriormente, cuando éste óxido caiga a la parte inferior de la fogata -en donde prevalece una atmósfera reductora-, el plomo se separará en forma líquida debido a su bajo punto de fusión (327°C).

3.2.2. Plata

Las excavaciones arqueológicas han permitido encontrar asombrosos objetos de plata con una antigüedad mayor a los 5000 años.

La plata está íntimamente asociada a los minerales de plomo; en la prehistoria se extraían juntos a partir de la galena -en la que la plata está presente en un rango de 1 a 2% aproximadamente- buscando la plata y desechando el plomo; aún hoy día, la mayor parte de su producción se obtiene como subproducto del tratamiento de las minas de cobre, zinc, plomo y oro.

Al extraer el plomo de la galena se arrastra la plata que

contiene obteniéndose un plomo argentífero. La plata es insoluble en el plomo a temperatura ambiente, por lo que forman un eutéctico; una aleación de plomo con 2% de plata tendrá al menos 82.6% de eutéctico (dependiendo de la rapidez de enfriamiento) cuyo punto de fusión estará apenas por arriba de los 304°C, que es la temperatura de fusión del eutéctico.

Para extraer la plata del plomo se usaba el método conocido como copelación, que se basa en el conocimiento de que los metales preciosos no se oxidan. El plomo argentífero se calienta en un crisol entre 900 y 1000°C, en condiciones oxidantes, con lo que el plomo se oxida formando litargirio, PbO, el cual a su vez oxida a los otros metales no preciosos y captura sus óxidos formando un fundente; la plata queda encima del litargirio líquido facilitando su separación, por diversas formas; la que da nombre al método -se desarrolló en la edad media- radica en la utilización de una copela (un crisol de paredes porosas hecho de cenizas de huesos calcinados) en el que se embebe todo el fundente líquido, dejando a la plata pura sola en el crisol.

Actualmente la plata se extrae líquida a partir de un mineral de AgCl, a través de dos reacciones, primero una de oxidación: $\text{AgCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{AgO} + \text{Cl}_2\text{O}$

y luego otra de reducción: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2$.

3.2.3. Cobre

El cobre fue el primer metal útil para el hombre. Este metal se endurece cuando se le deforma en frío y puede aumentar su dureza de 50 Vickers, en estado de recocido, a 115 Vickers, suficiente para sacarle un filo muy útil a un cuchillo o una hacha; esta dureza es mayor que las presentadas por hierros puros recocidos o aceros de bajo carbono [13].

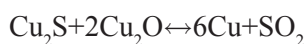
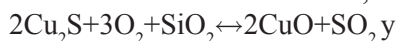
La cuprita, Cu_2O , la malaquita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ y la azurita, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ contienen carbonatos y óxidos que pueden fácilmente ser reducidos por calentamiento con carbón a dos temperaturas.

Las reacciones en el proceso de tostación, entre 800 y 1000°C, son:



El proceso sirve para quitar la mayor cantidad posible de azufre y, en gran medida, el arsénico, el antimonio y el bismuto en forma de óxidos volátiles.

Durante la tostación a 1100°C, las reacciones son:



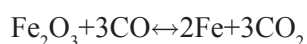
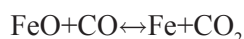
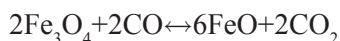
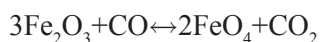
Como la temperatura usada es muy cercana a la de fusión del cobre, el resultado de esta primitiva extracción era una masa esponjosa de metal parcialmente fundido, mezclado con escoria y ceniza, a la que había que martillar en caliente para extraer el cobre para después fundirlo.

3.2.4. Hierro

El hierro fue un producto secundario en la extracción de otros metales como el plomo y el cobre, ya fuera porque algunos de los minerales de los cuales se extraen lo contienen [17] o porque pueden haber sido utilizados fundentes de hierro durante su extracción [18]. Como sus propiedades no eran notoriamente buenas sólo se fabricaron objetos de carácter sagrado; por su escasez, se le valoró más que al oro.

La temperatura de reducción utilizada para extraer el hierro de minerales tales como la magnetita, Fe_3O_4 , hematita, Fe_2O_3 , limonita, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y siderita, FeCO_3 , era de 1,200°C, aproximadamente.

Las reacciones de reducción son:



Puro, el hierro funde a 1,536°C, por eso solidificaba muy poco tiempo después de la extracción y se obtenía como una masa esponjosa fundida llena de agujeros; entonces se requería de muchos ciclos de calentamiento

y martillado para forzar la salida de la escoria y poder unir las partículas metálicas en un pedazo de hierro forjado. Las propiedades de este hierro no podían competir con las de los bronce. Fue hasta que se pudo introducir alguna cantidad de carbono en el hierro (un acero) que las propiedades se incrementaron haciéndolo un material más útil, dúctil mientras se fabrica y resistente y tenaz durante su uso.

En las materias primas con las que el hombre prehistórico fabricó los primeros cerámicos y metales -minerales más o menos puros o compuestos, así como rocas duras y blandas, arcillas y arenas que son mezclas de minerales- es posible apreciar las afinidades favoritas entre átomos y sustancias presentes en la naturaleza, estables y metaestables. Su enlazamiento es el resultado de múltiples reacciones químicas ocurridas durante diversas condiciones de presión y temperatura, producidas durante los variados cambios geológicos. Los principales elementos formadores de los minerales son el azufre (sulfuros y sulfatos), el oxígeno (óxidos), el carbón (carburos) y con la unión de estos dos (carbonatos), el silicio (silicatos), el cloro (cloruros), el fósforo (fosfatos), que en diversos enlazamientos con sus elementos favoritos y con otros compuestos, constituyen alrededor de 2000 minerales conocidos.

3. CONCLUSIÓN

Cuando el hombre prehistórico utilizó los procesos pirotécnicos y con ellos obtuvo los primeros cerámicos y metales, sin saberlo estaba utilizando los enlaces producidos por la naturaleza entre átomos afines, en unos casos, o rompiendo los enlaces, en otros. El dominio de estos procesos necesariamente debió de haber sembrado en su mente la semilla del concepto de la afinidad.

Lo desarrollado en Mesopotamia y Egipto toma dos caminos: 1. las técnicas se mejoran, abaratan y aplican a otros materiales; y 2. el conocimiento generado es retomado en Grecia, donde nace la ciencia, es observado, repensado y transformado en filosofía: la alquimia; luego, Roma la difundirá. Esto se verá en la próxima entrega usando como punto de apoyo la afinidad química.

REFERENCIAS

- [1] Gómez de Silva, G. Breve Diccionario Etimológico de la Lengua Española. México D.F.: El Colegio de México y Fondo de Cultura Económica, 2001.
- [2] Real Academia de Ciencias Exactas. Diccionario Esencial de las Ciencias Físicas y Naturales. Madrid: Espasa, p. 29, 2001.
- [3] Sanderson, R.T. Chemical Bonds and Bond Energy, second edition. New York: Academic Press, p. xi, 1976.
- [4] Schmandt-Besserat, D. Ocher in Prehistory: 300,000 Years of the Use of Iron Ores and Pigments. En Wertime, T. y Muhly, J. (eds.) The Coming of the Age of Iron. London: Yale University Press, pp. 127-150, 1980.
- [5] Mithen, S.J. After the Ice, A Global Human History, 20,000-5,000 BC. London: Weidenfel & Nicolson, p. 54, 2003.
- [6] Grim, R.E. Clay Mineralogy, second edition. New York: Mc. Graw-Hill, 1968.
- [7] Fernández Navarro, J.M. El vidrio, Textos Universitarios. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003.
- [8] Grayson, M. (editor). Encyclopedia of Glass, Ceramics, and Cement. New York: John Wiley & Sons, p. 462, 1985.
- [9] Davidovits, J. and Morris, M. The pyramids, an enigma solved. New York: Hippocrene, 1988.
- [10] Kenneth J. D., Smith, M.E., Wong, A., Hanna, J.V., Barry, B. and Barsoum M.W. Were the casing stones of Senefru's Bent Pyramid in Dahshour cast or carved? Multinuclear NMR evidence. Materials Letters, 65, 350-352, 2011.
- [11] Aitchinson, L. A History of Metals. London: Macdonald, a) pp. 40-41, b) p. 27, 1960.
- [12] Habashi, F. A History of Metallurgy. Québec: Oxford University Press, pp. 26-27, 1994.
- [13] Charles, A. The coming of copper and copper base alloys and iron. En Wertime, T. y Muhly, J. (eds.) op. cit. a) pp. 151-158, b) p. 168, 1980.
- [14] Van der Merwe, N. The advent of iron in África. En Wertime, T. y Muhly, J. (eds.) op. cit., pp. 496, 1980.
- [15] Krysko, W. The Birth of Metallurgy. Journal of Metals, pp. 43-45, 1980.
- [16] Tylecote, R.F. Furnaces, Crucibles and Slags. En Wertime, T. y Muhly, J. (eds.) op. cit., pp. 205-207, 1980.
- [17] Wertime, T.A. The Pyrotechnologic Background. En Wertime, T. y Muhly, J. (eds.) op. cit., pp. 1-24, 1980.
- [18] Tylecote, R.F. A History of Metallurgy. Great Britain: The Institute of Materials, p. 47, 1992.