



Concurso de Crecimiento de Cristales para Colegios Secundarios



Asociación  
Argentina de  
Cristalografía

# De los Átomos a los Cristales

## Taller de Capacitación Docente sobre Cristalografía y Crecimiento de Cristales

# UNIDAD 2



# De los Átomos a los Cristales

## Taller de Capacitación Docente sobre Cristalografía y Crecimiento de Cristales

# UNIDAD 2 Crecimiento de Cristales: Conceptos generales

- Soluciones y solubilidad
- Cristales y cristalización
- Mecanismo de nucleación y crecimiento de cristales
- Métodos de crecimiento de cristales: Panorama general
- Métodos químicos de crecimiento de cristales

The background of the slide is a vibrant pink color. Scattered across this background are numerous translucent, multi-colored crystalline structures. These structures vary in size and orientation, appearing as if they are floating or falling. The colors of the crystals range from light blue and cyan to yellow and orange, with some showing internal patterns and facets. The overall effect is that of a microscopic view of a crystalline material or a collection of small, colorful crystals.

# LOS CRISTALES Y EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN



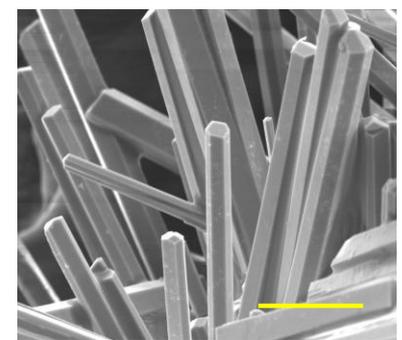
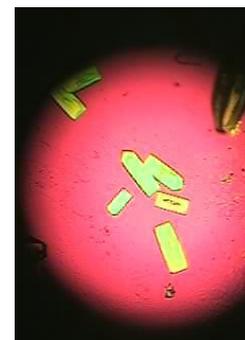
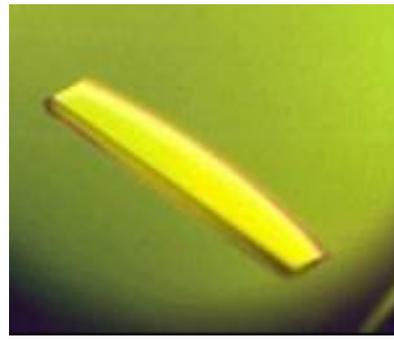
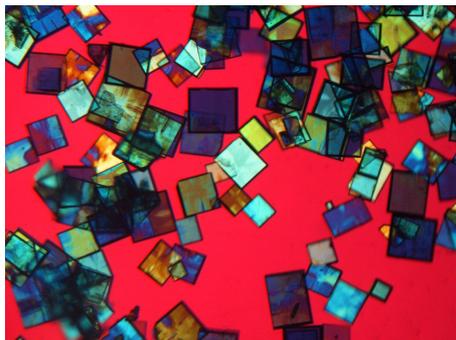
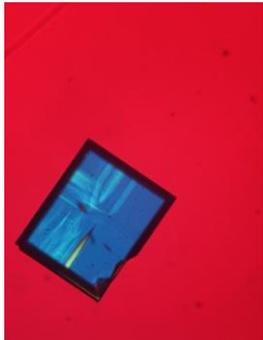
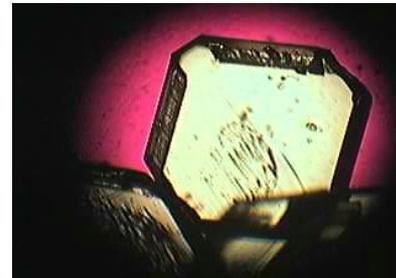
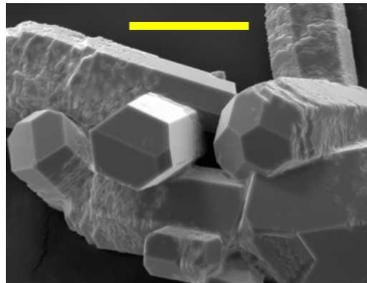
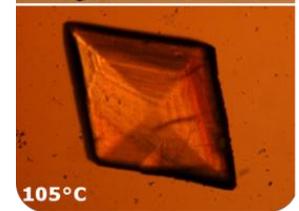
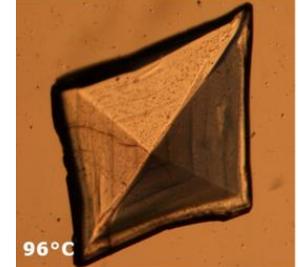
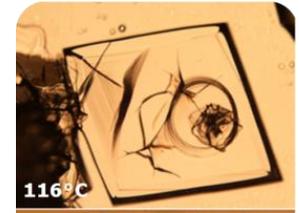
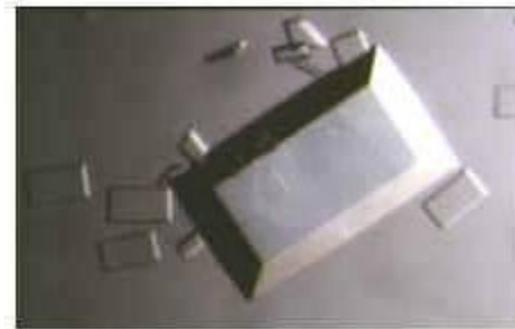
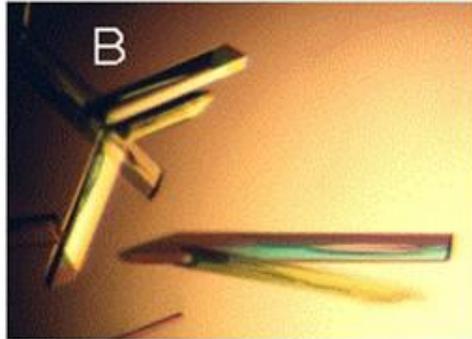
# CRISTALES NATURALES





# MONOCRISTALES OBTENIDOS EN EL LABORATORIO

➔ *Se observan diferentes hábitos cristalinos*





***La **cristalización** de un determinado compuesto tiene lugar cuando las condiciones dentro de un medio, solución, fundido o vapor, bajo una temperatura, presión y sobresaturación dadas, son energéticamente favorables para que los constituyentes formen uniones permanentes.***



# CRISTALIZACION

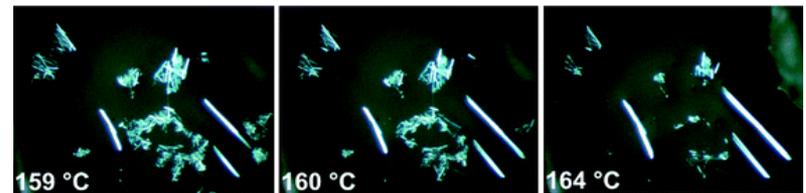
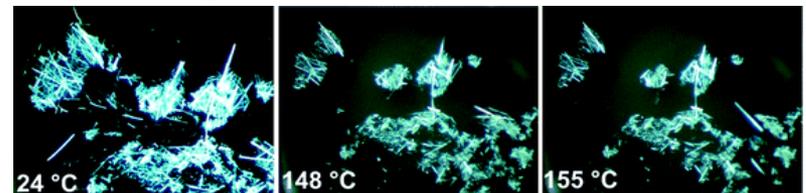
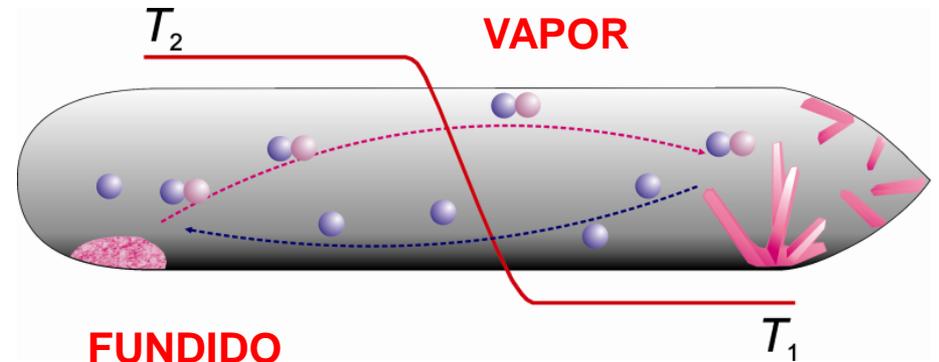
***La crystalización de un determinado compuesto tiene lugar cuando las condiciones dentro de un medio, solución, fundido o vapor, bajo una temperatura, presión y sobresaturación dadas, son energéticamente favorables para que los constituyentes formen uniones permanentes.***



(a) **SOLUCION**



(b)



D

E

F



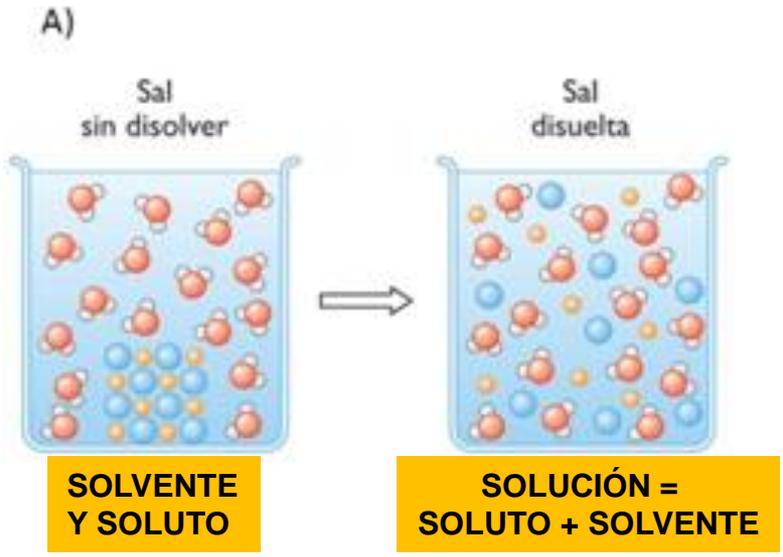
**¡ANTES DE EMPEZAR!**





**SOLUCIÓN = SOLUTO + SOLVENTE**

## SOLUCIÓN = SOLUTO + SOLVENTE



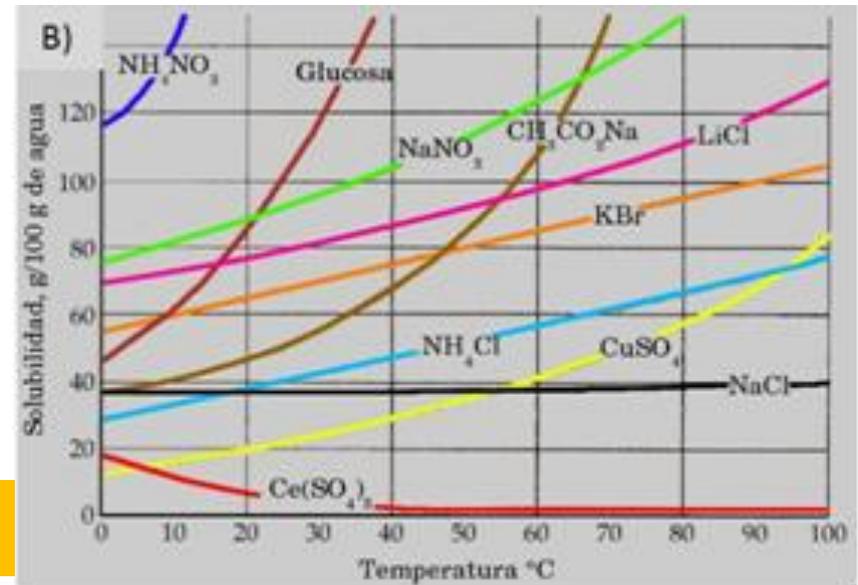
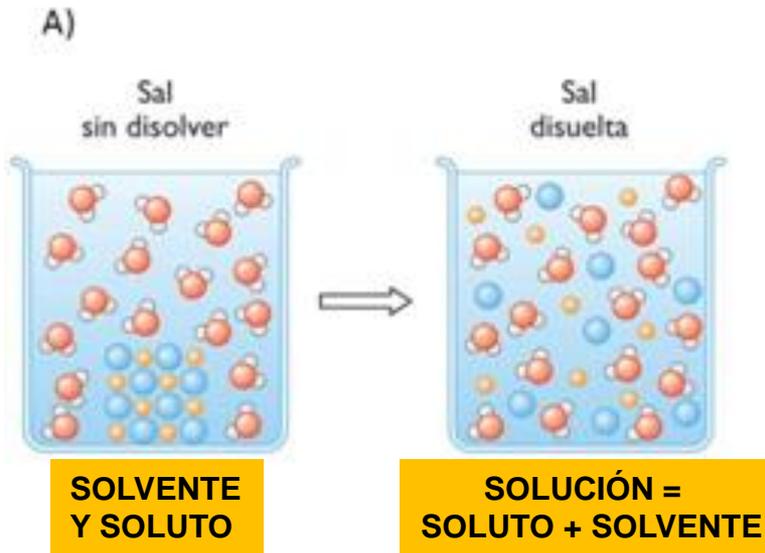
Para que un soluto pueda disolverse en un solvente determinado, las características de ambos son muy importantes.

Variables a tener en cuenta: tipo de sustancia, polaridad del solvente y del soluto, estabilidad, constantes físicas del solvente, etc



# SOLUBILIDAD Y CRISTALIZACION

**SOLUCIÓN = SOLUTO + SOLVENTE**



**Curvas de solubilidad:**  
*Concentración vs. temperatura*

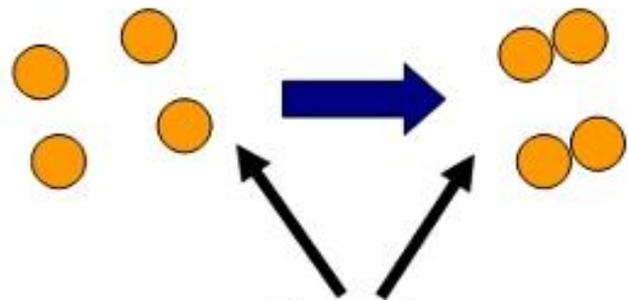


# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

**1. Sobresaturación**

2. Nucleación

3. Crecimiento cristalino



Formación de clústeres

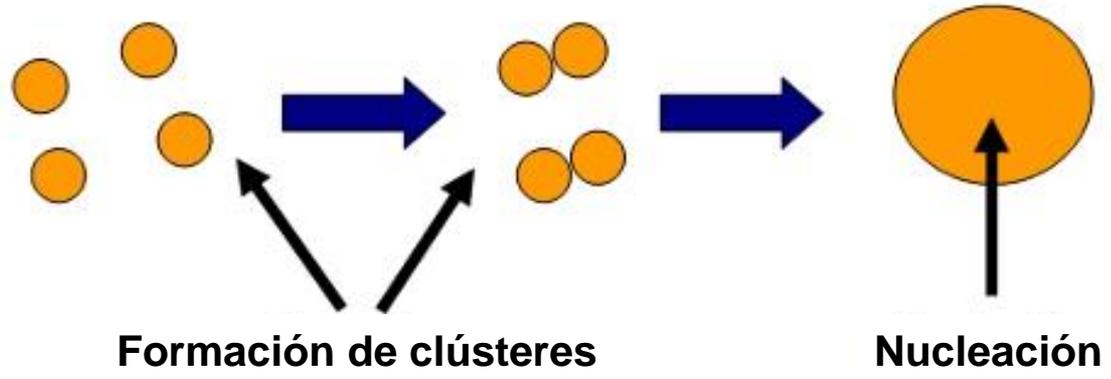


# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

**1. Sobresaturación**

**2. Nucleación**

**3. Crecimiento cristalino**



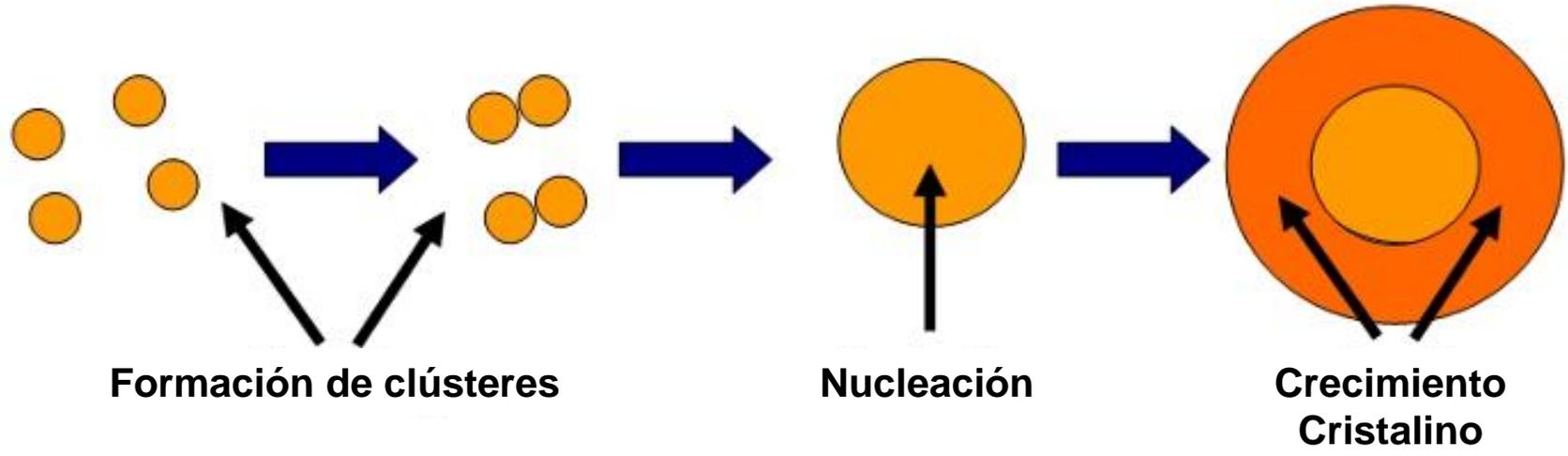


# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

**1. Sobresaturación**

**2. Nucleación**

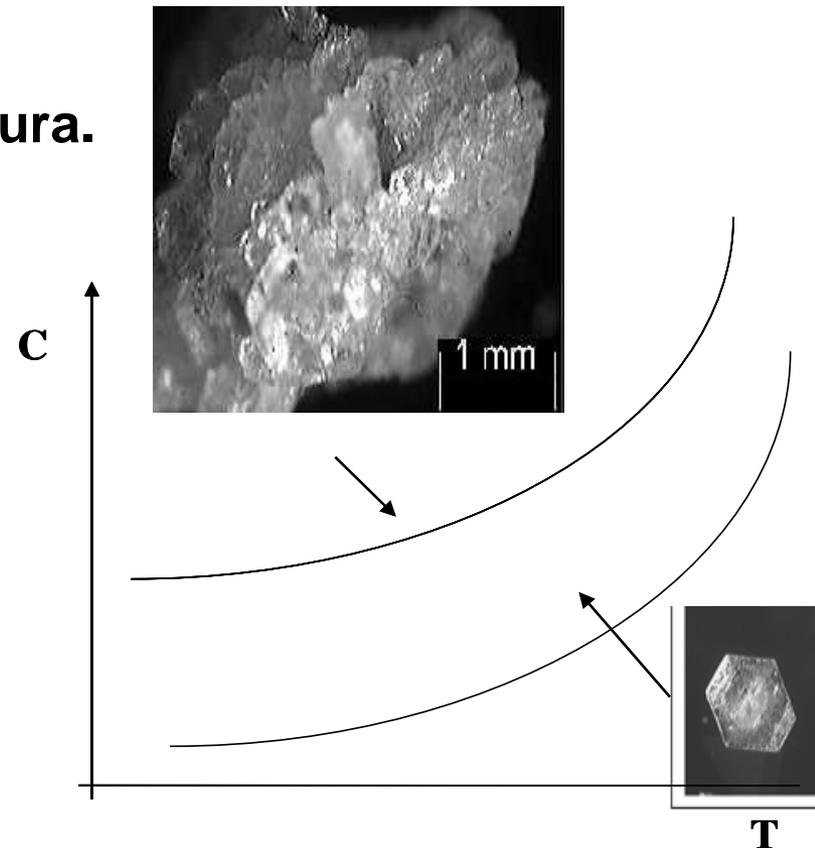
**3. Crecimiento cristalino**





## 1. Sobresaturación

Se define como la concentración en exceso de **soluto** de una **solución saturada** bajo determinadas condiciones de presión y temperatura.



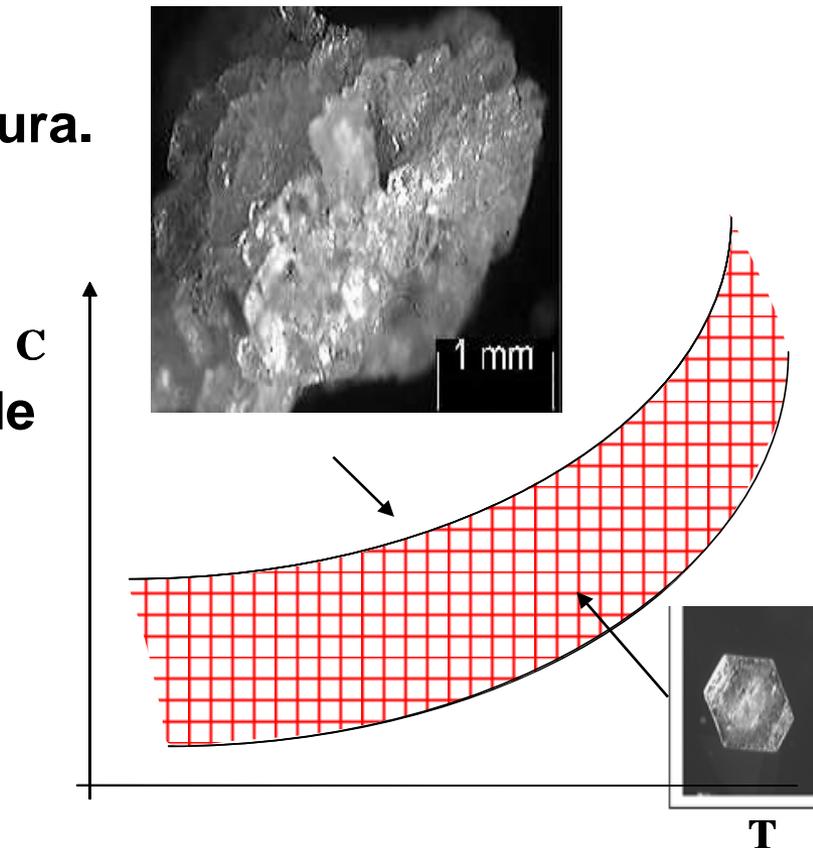


## 1. Sobresaturación

Se define como la concentración en exceso de **soluto** de una **solución saturada** bajo determinadas condiciones de presión y temperatura.

Se consigue por:

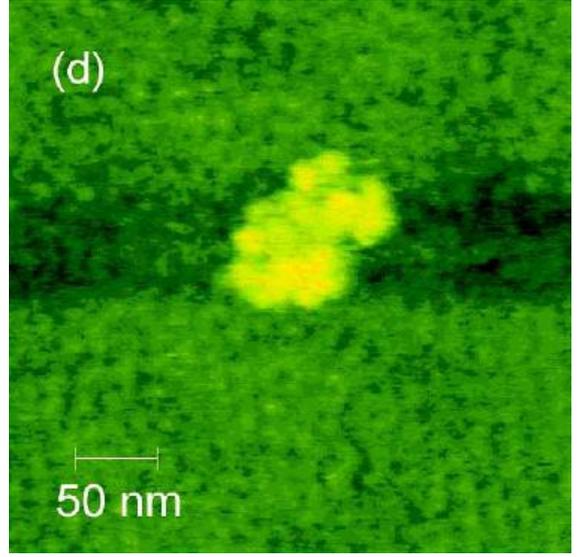
- Enfriamiento o calentamiento de la solución
- Evaporación de solvente
- Cambios en el pH
- Agregado de precipitantes
- Diálisis



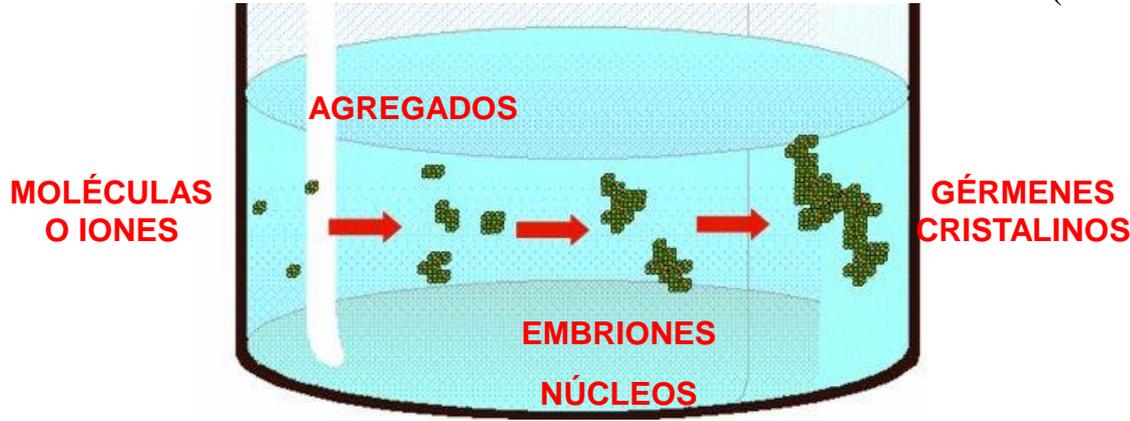


## 2. Nucleación

- **Proceso de generación a partir de una fase madre metaestable de los fragmentos iniciales de una nueva fase, más estable, capaces de desarrollarse espontáneamente en fragmentos más grandes de la fase estable.**
- **Primer paso decisivo en la formación de un cristal**



Cluster de aproximadamente 20 moléculas de apoferritin (Yauand Vekilov, *Nature*, 2000).





# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

## 2. Nucleación

**PRIMARIA**

**SECUNDARIA**

Inducida por  
gérmenes o  
semillas

**HOMOGENEA**

Espontánea

**HETEROGENEA**

Inducida por  
partículas extrañas,  
impurezas



**Alta  
sobresaturación**



**Baja  
sobresaturación**



## 2. Nucleación

PRIMARIA

SECUNDARIA

Inducida por  
gérmenes o  
semillas

HOMOGENEA

Espontánea

HETEROGENEA

Inducida por  
partículas extrañas,  
impurezas



Alta  
sobresaturación

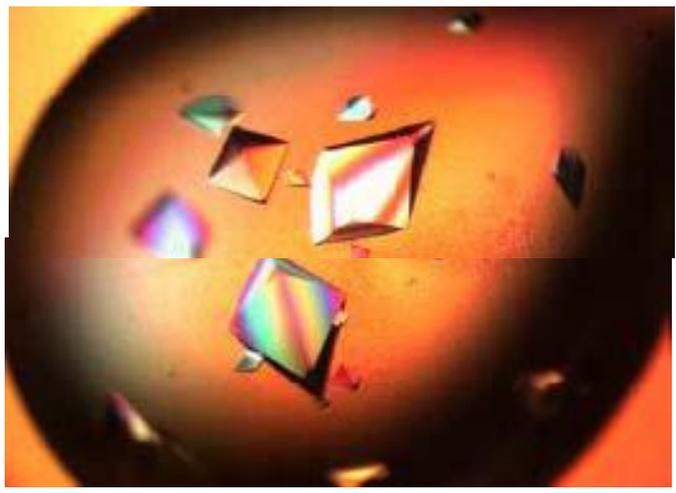
**GRAN IMPORTANCIA EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA**, ya que el agregado intencional o no de gérmenes, superficies o interfases permite:

- El aislamiento de una forma cristalina deseada
- El control de la conversión entre fases
- Evitar la nucleación heterogénea debida a contaminantes desconocidos o impurezas
- Cristales de mayor tamaño



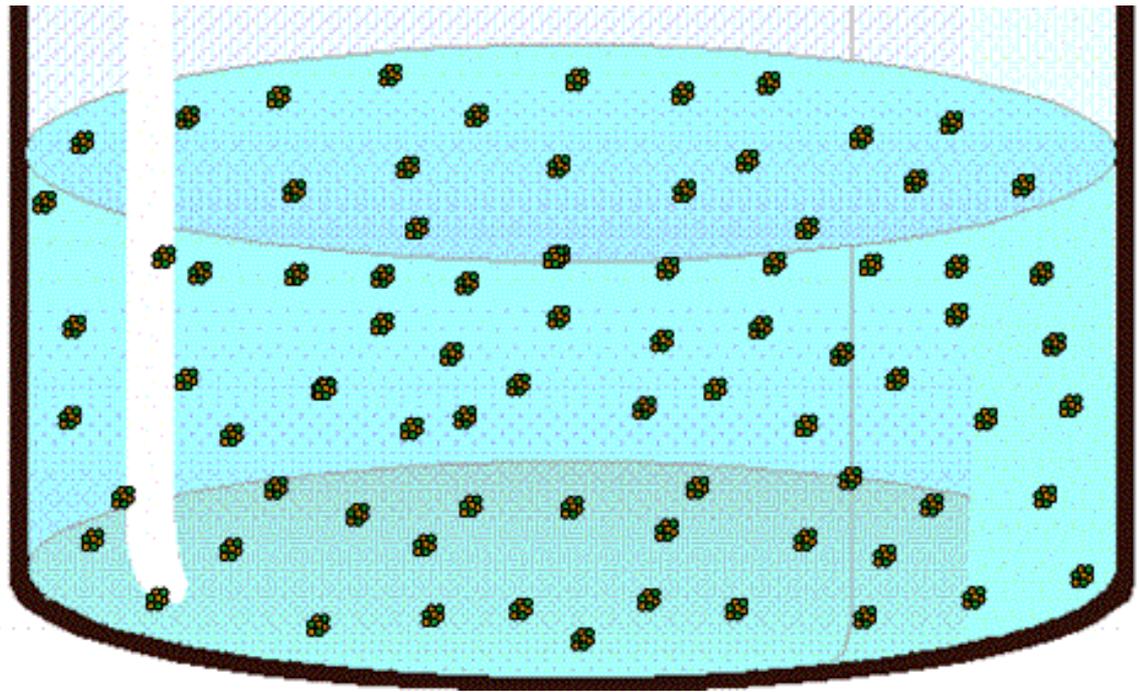
## 3. Crecimiento cristalino

Proceso que permite obtener un cristal y conocer su hábito



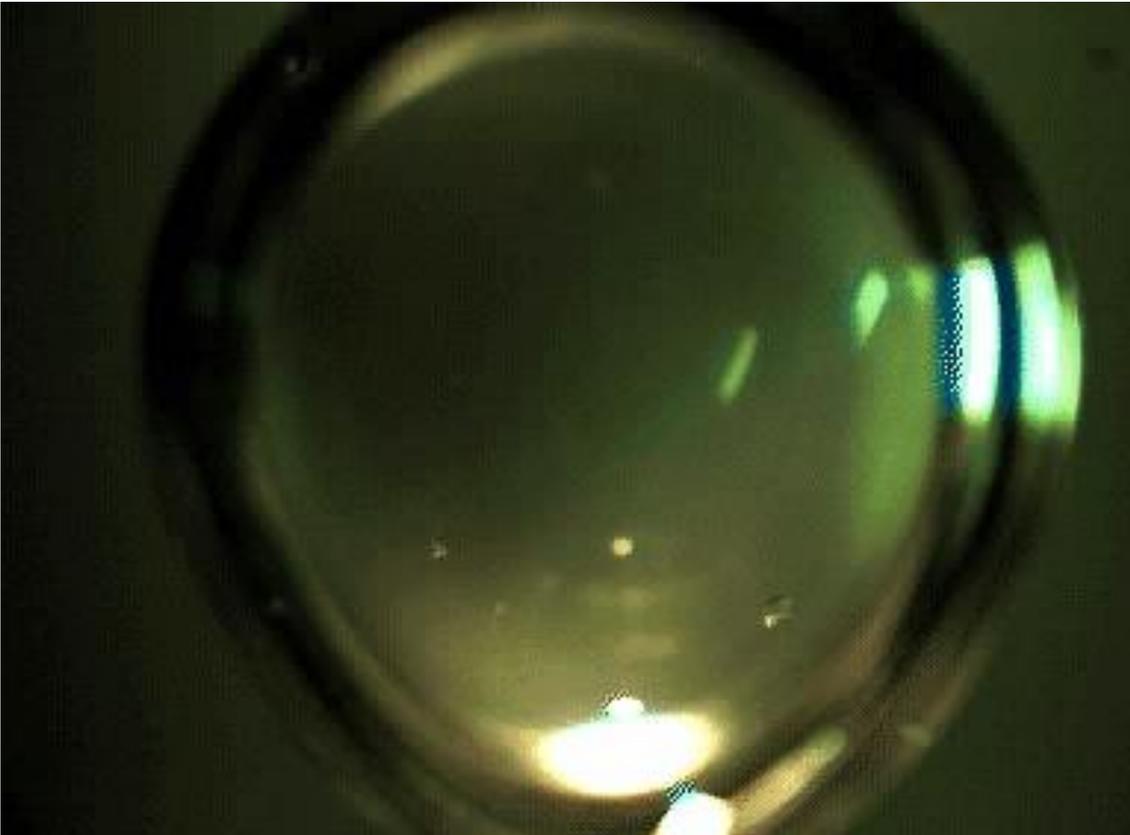


## 3. Crecimiento cristalino





## 3. Crecimiento cristalino



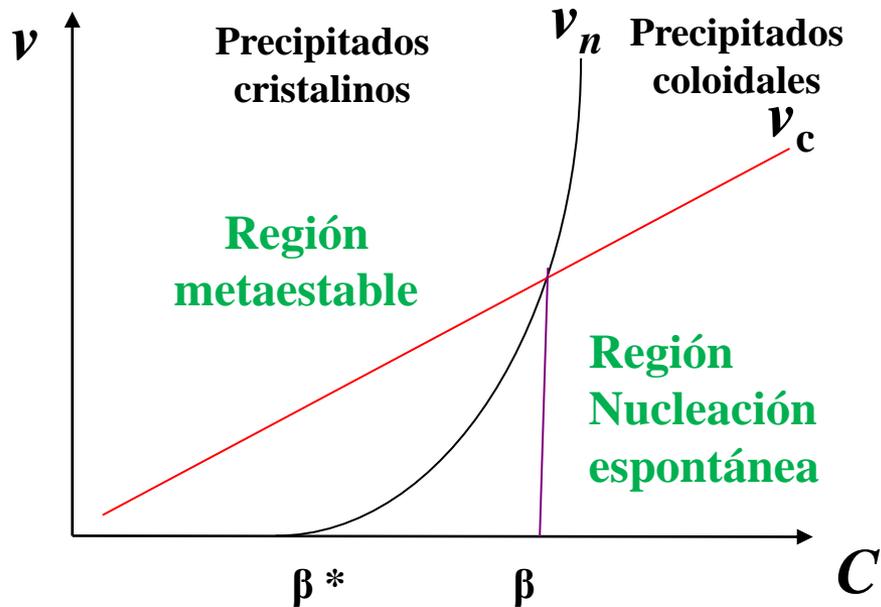


- a) Velocidad de cristalización**
- b) Solvente**
- c) Zonas de nucleación preferente**
- d) Inestabilidad térmica**
- e) Impurezas**
- f) Vibraciones externas**
- g) Grado de sobresaturación**



## a) Velocidad de cristalización

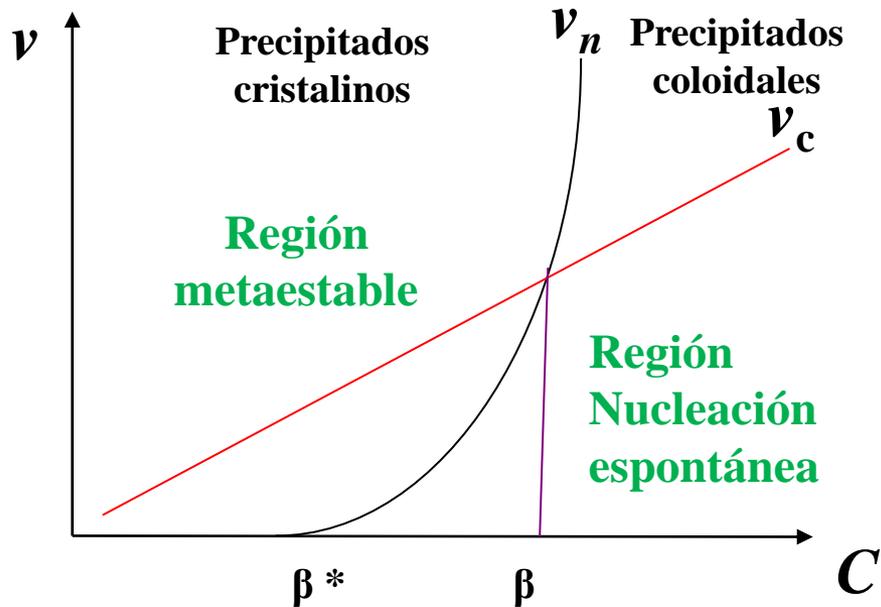
Expresión que representa a la velocidad de cristalización:  $v_c = k C$





## a) Velocidad de cristalización

Expresión que representa a la velocidad de cristalización:  $v_c = k C$



Cristales grandes crecen a expensas de los más pequeños

Los cristales crecen hasta alcanzar el equilibrio de solubilidad

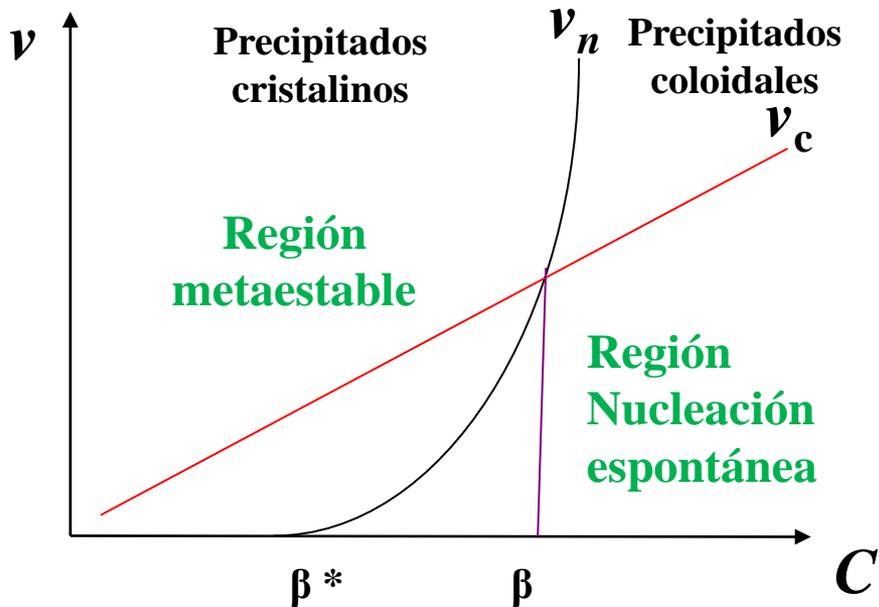
Formación lenta: granos grandes

Formación rápida: granos pequeños



## a) Velocidad de cristalización

Expresión que representa a la velocidad de cristalización:  $v_c = k C$



Cristales grandes crecen a expensas de los más pequeños

Los cristales crecen hasta alcanzar el equilibrio de solubilidad

Formación lenta: granos grandes

Formación rápida: granos pequeños

Condiciones óptimas entre crecimiento cristalino y tamaño:

sobresaturación infinitesimal y tiempo muyyy largo



## b) Solvente

1. Influye en el mecanismo de crecimiento de cristales
2. Puede incorporarse a la red cristalina
3. Solubilidad solo moderada (evitar alta sobresaturación)
4. Regla útil: emplear la menor cantidad de solvente en los experimentos
5. Regla de “oro”: “Lo semejante disuelve a lo semejante”
6. Explorar varios disolventes y mezclas





**c) Zonas de nucleación preferente**

**d) Inestabilidad térmica**

**e) Impurezas**

**f) Vibraciones externas**

**El descuido de estos FACTORES, puede conducir a cristales pequeños**



# FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALIZACION

**c) Zonas de nucleación preferente**

**d) Inestabilidad térmica**

**e) Impurezas**

**f) Vibraciones externas**

El descuido de estos FACTORES, puede conducir a cristales pequeños

***¿Cómo se puede evitar?***

**Recipientes poco rayados  
Reduciendo las impurezas**

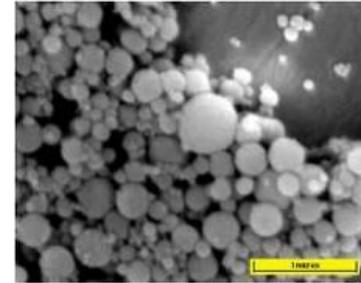
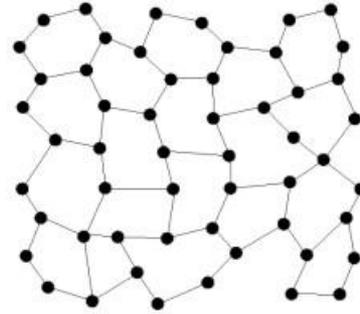
**Evitando el polvo  
Controlando la T**

**No alterar la zona  
¡Paciencia!**



# FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALIZACION

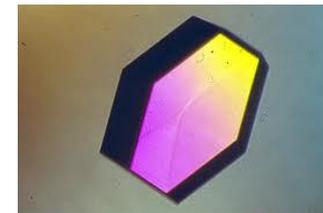
**Sobresaturación extremadamente alta**  
**Nucleación amorfa**



**Sobresaturación alta**  
**Dentritas:** agregados ramificados que se alejan de la superficie nucleante



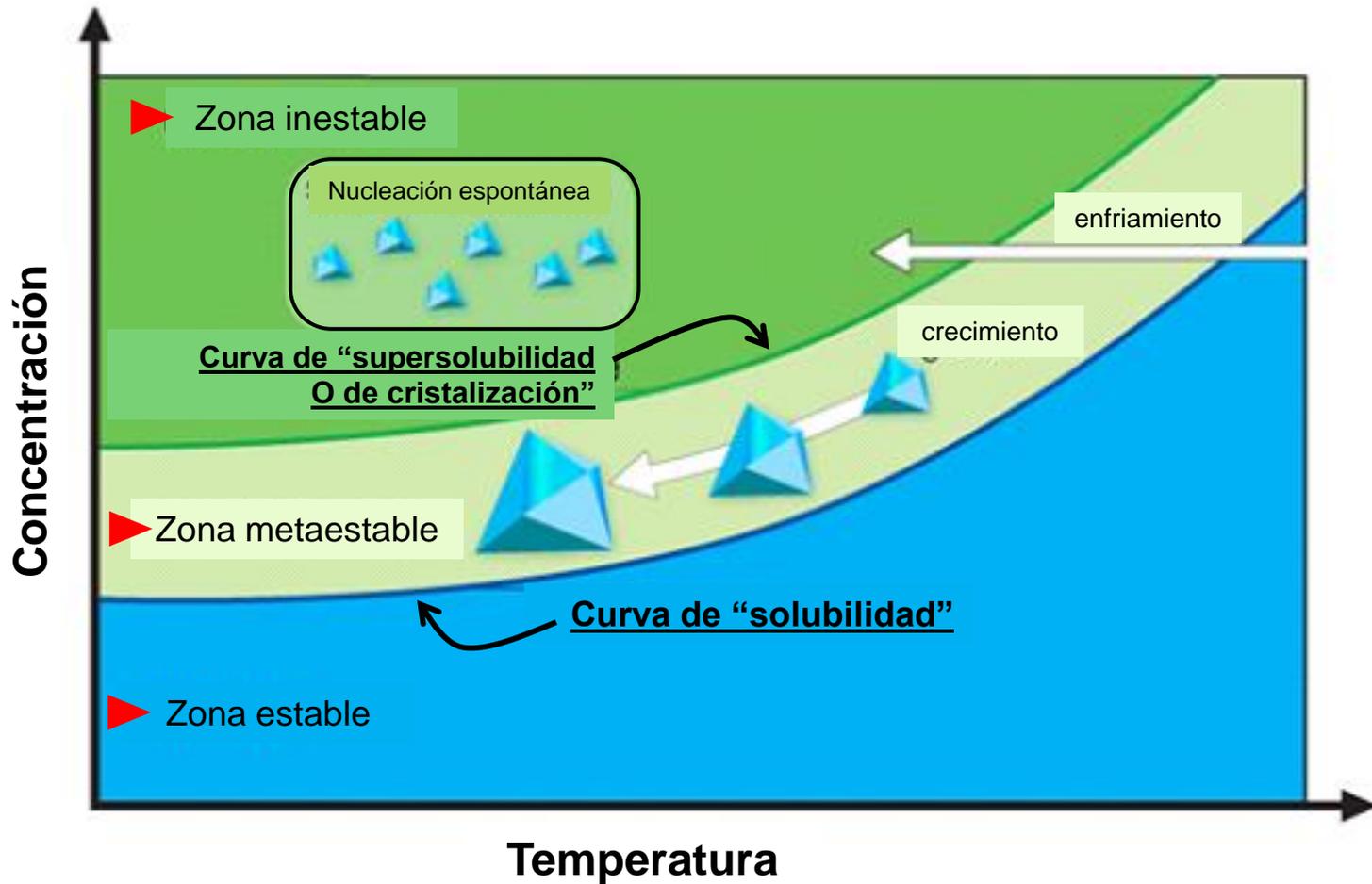
**Sobresaturación baja o media:**  
crecimiento **bidimensional** o **superficial**



**g) Grado de sobresaturación**



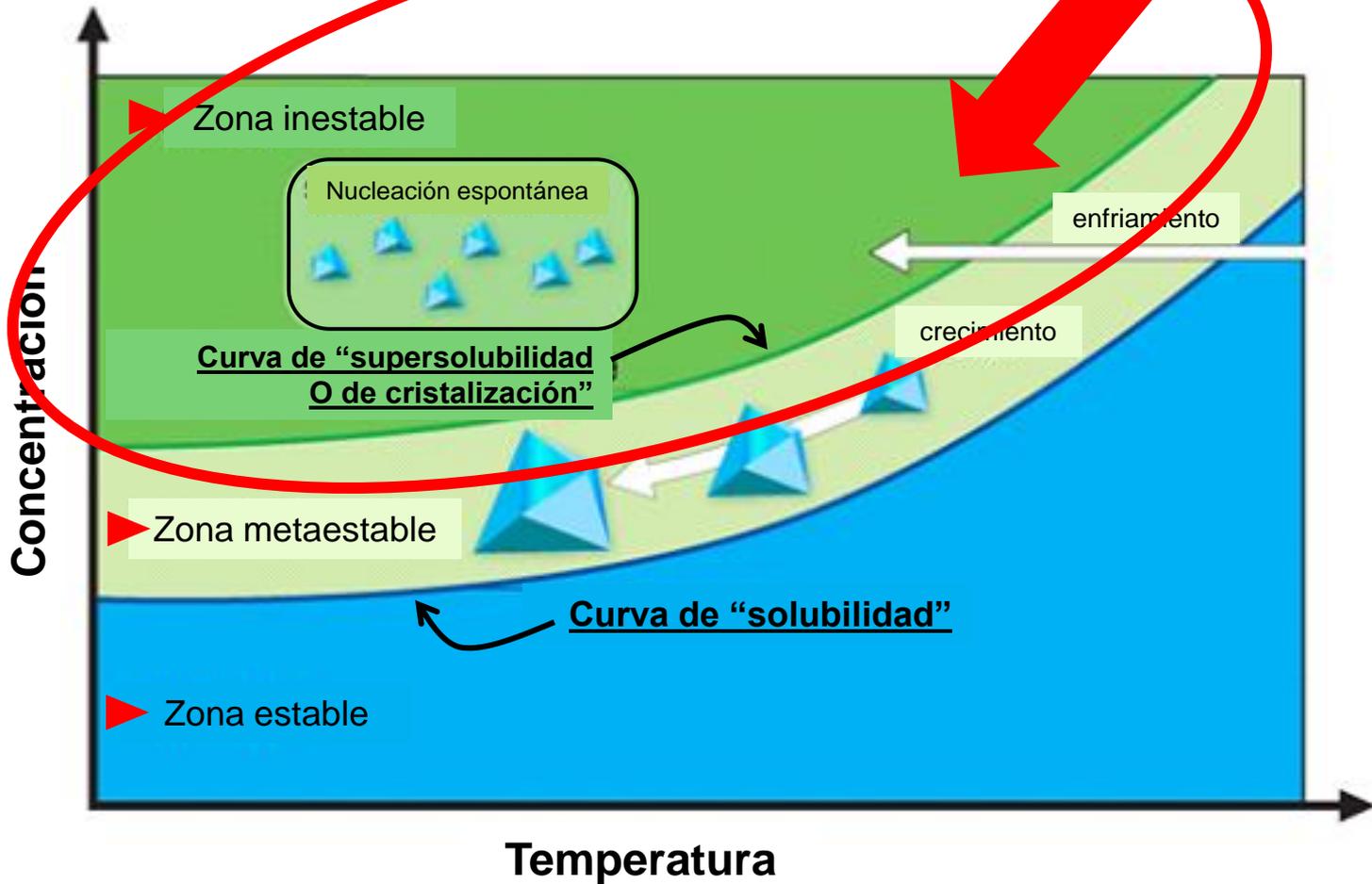
# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD





# CRISTALIZACIÓN: CURVA DE SOLUBILIDAD

▶ **zona inestable:**  
**sobresaturación alta**



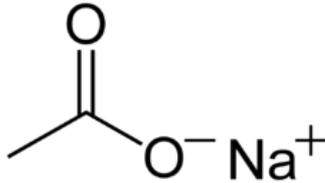


# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

## ▶ zona inestable: sobresaturación alta

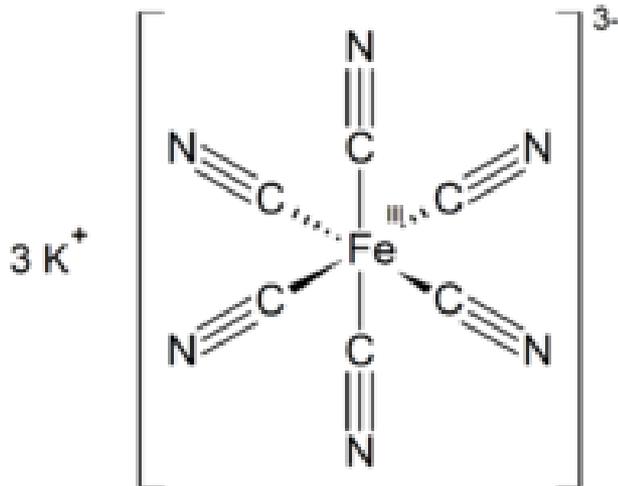
Característica de los cristales: **Dentritas** (agregados ramificados que se alejan de la superficie nucleante)

### ■ *Acetato de Sodio*



Unidad2\_video1.mp4

### ■ *Ferricianuro de potasio*

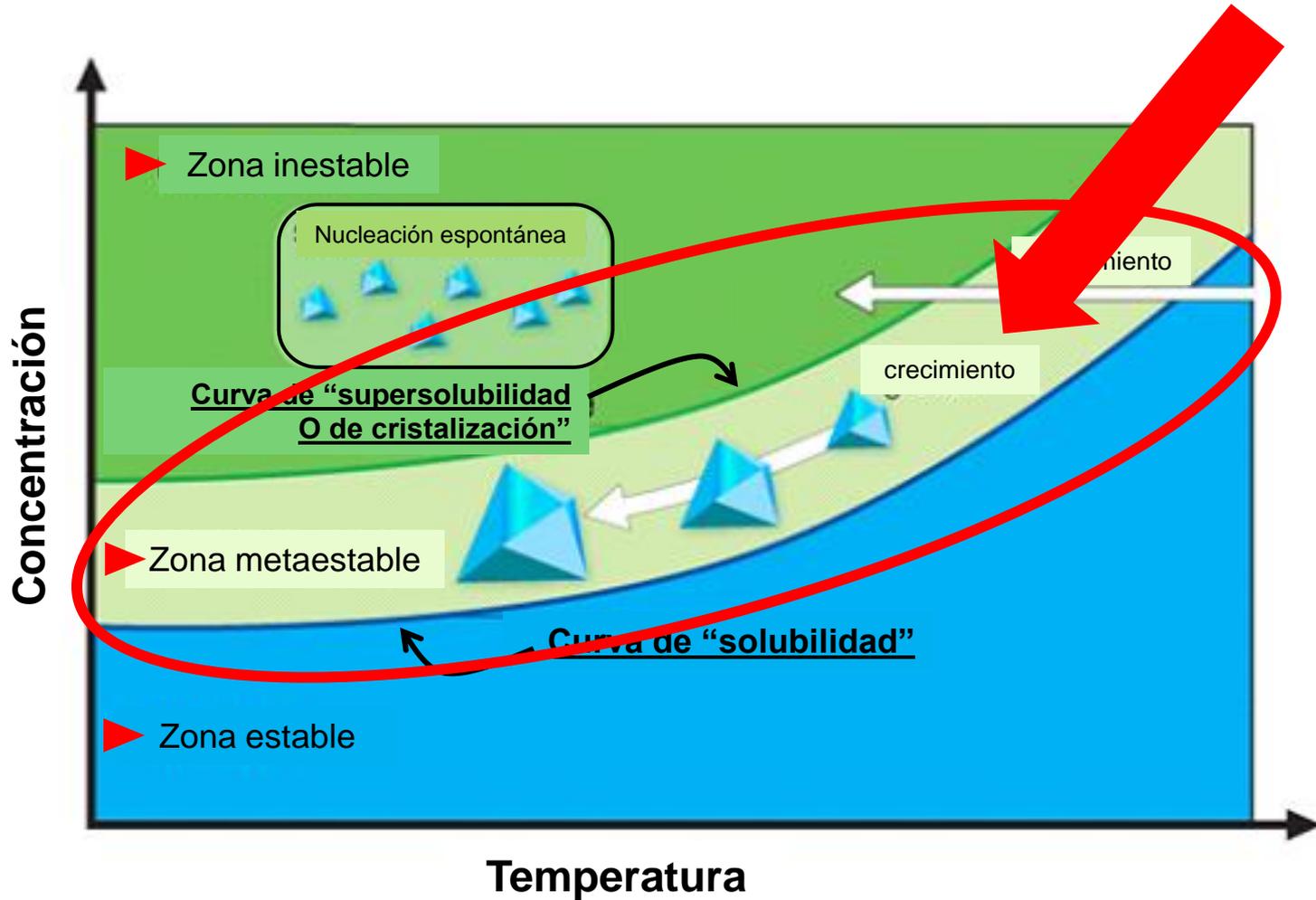


Unidad2\_video2.mp4



# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

▶ **zona metaestable: sobresaturación óptima**

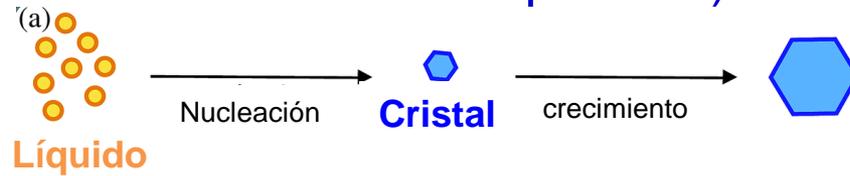




# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

## ▶ zona metaestable: sobresaturación óptima

Característica de los cristales: **Monocristales** (crecimiento bidimensional o superficial)



### ■ *Proteína*



Unidad2\_video3.mp4

### ■ *Perovskitas* (materiales híbridos orgánico-inorgánico) $[CH_3NH_4][PbI_3]$ and $[CH_3NH_4][PbBr_3]$

<http://www.nature.com/ncomms/2015/150706/ncomms8586/full/ncomms8586.html>



Unidad2\_video4.mp4



# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

▶ **zona metaestable: sobresaturación óptima**

Característica de los cristales:

**Monocristales agregados = POLICRISTALES**

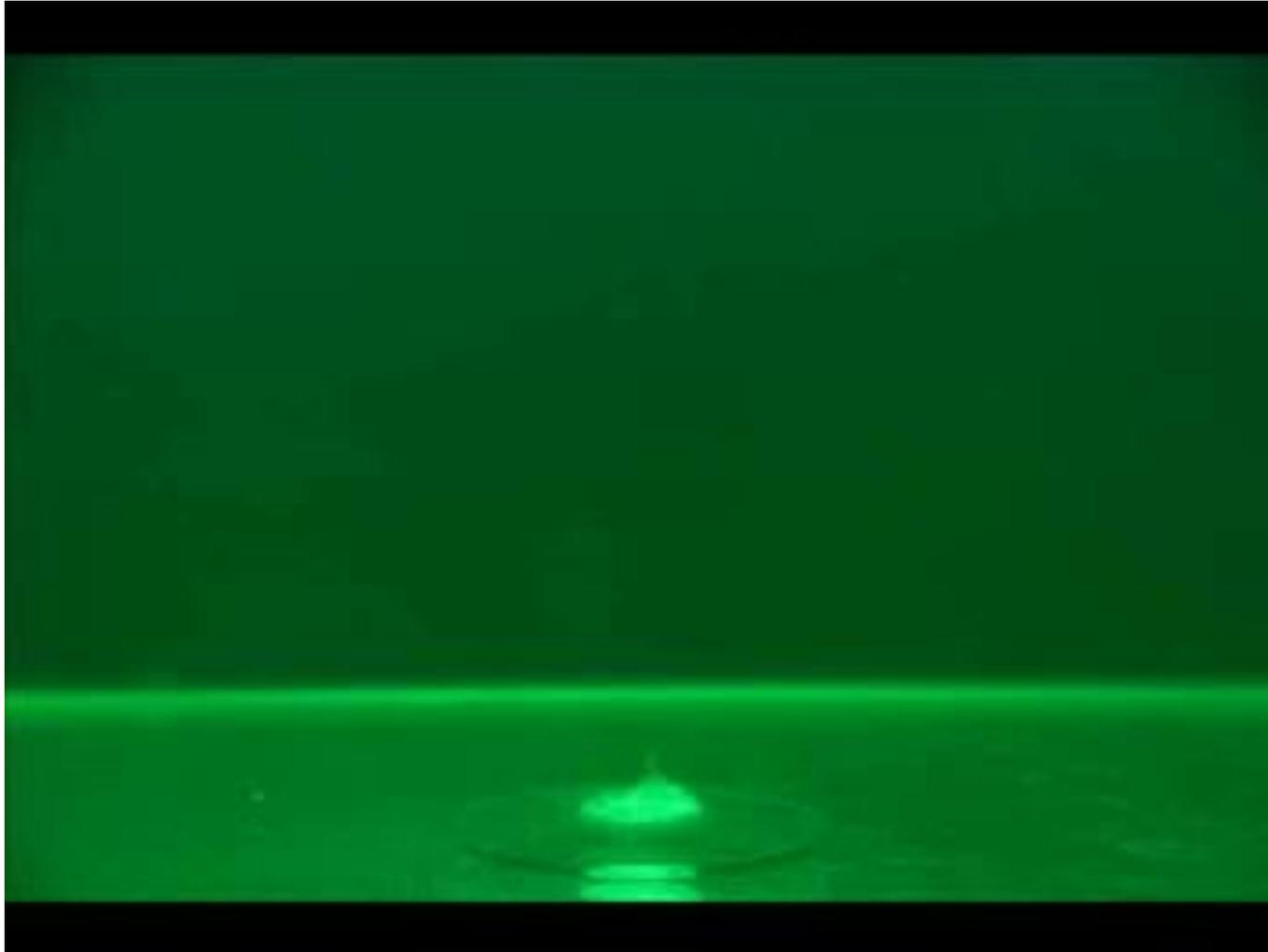


Gentileza de Triana Science & Technology (España)

[www.trianatech.com](http://www.trianatech.com)



## ■ *ADP (fosfato diácido de amonio)*





## *La velocidad de crecimiento de las caras depende de:*

- ✓ Cristalografía (parámetros de red, grupo espacial, etc.)
- ✓ Velocidad de incorporación de las unidades de crecimiento
- ✓ Mecanismo de crecimiento involucrado en cada cara
- ✓ Solvente





# MÉTODOS DE CRISTALIZACIÓN





# MÉTODOS DE CRISTALIZACIÓN

- Cristalización a partir de una **solución** (con solvente simple o mezcla de solventes)



- Cristalización **sin emplear solvente**



- Cristalización empleando **semillas o gérmenes**



- **Cristalización en gel**





## 1. Crecimiento en solución

### ✓ Características del solvente

Solventes puros, mezclas de solventes, polares, no polares



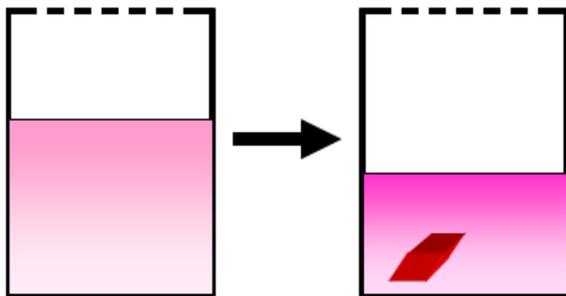
## 1. Crecimiento en solución

### ✓ Características del solvente

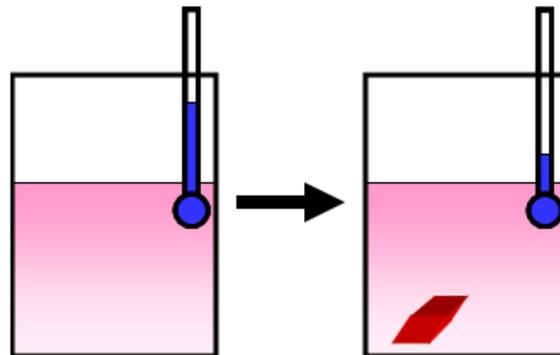
Solventes puros, mezclas de solventes, polares, no polares

### ✓ Metodologías usuales

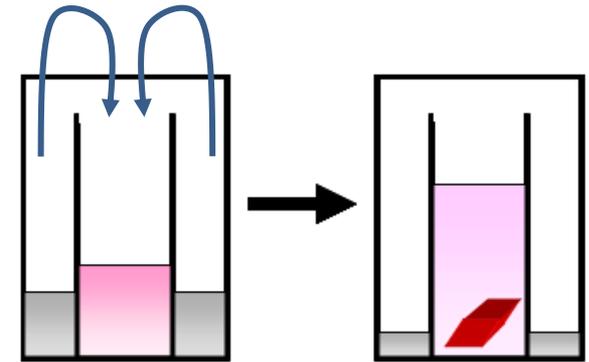
- Evaporación lenta de solvente o mezcla



- Enfriamiento lento



- Difusión de vapor





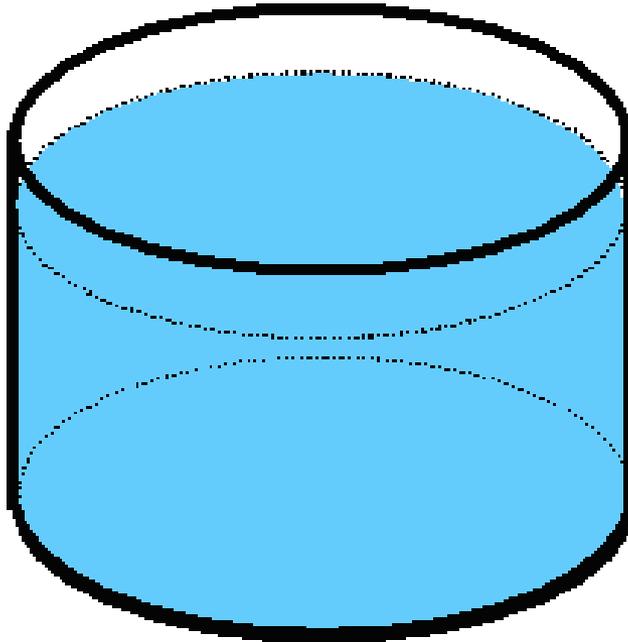
## 1. Crecimiento en solución

### ✓ Características del solvente

Solventes puros, mezclas de solventes, polares, no polares

### ✓ Metodologías más comunes

- Evaporación lenta de solvente o mezcla

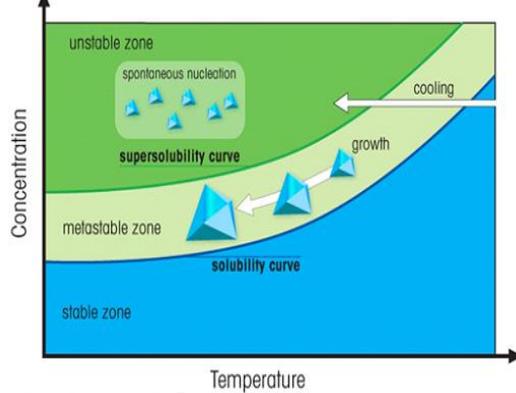




## 1. Crecimiento en solución

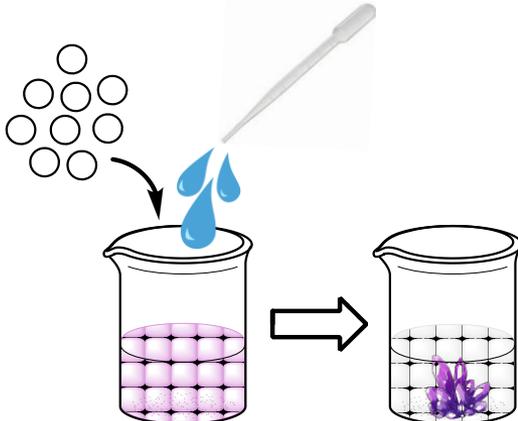
### ✓ Otras Metodologías y estrategias

- **Control de la sobresaturación**

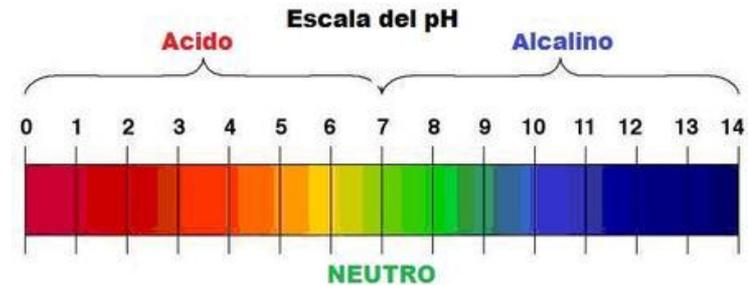


- **Precipitación**

(agregado de “antisolvente”,  
T, aditivos: “salting out”)



- **Cambios de pH**  
(agregado de ácidos y bases)



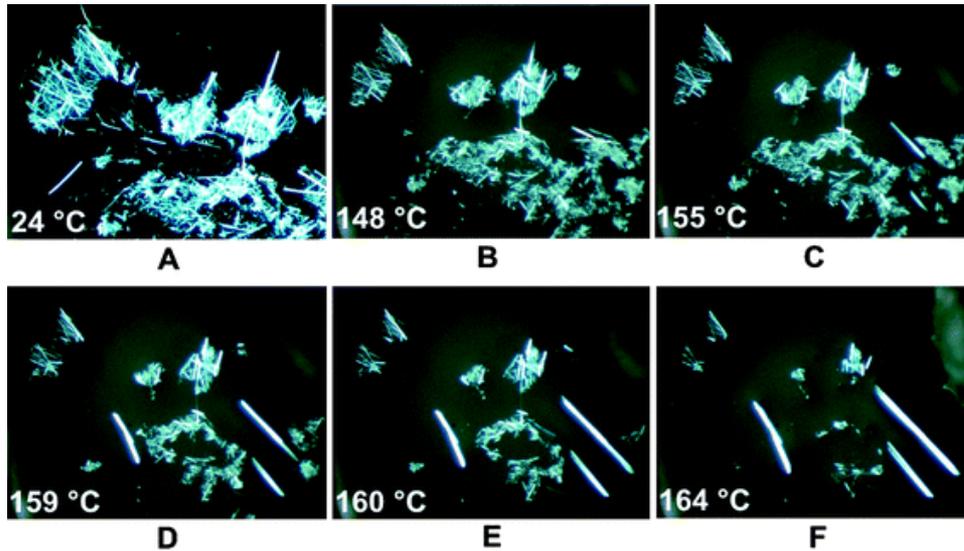
- **Hidrotérmica/Solvotérmicas**





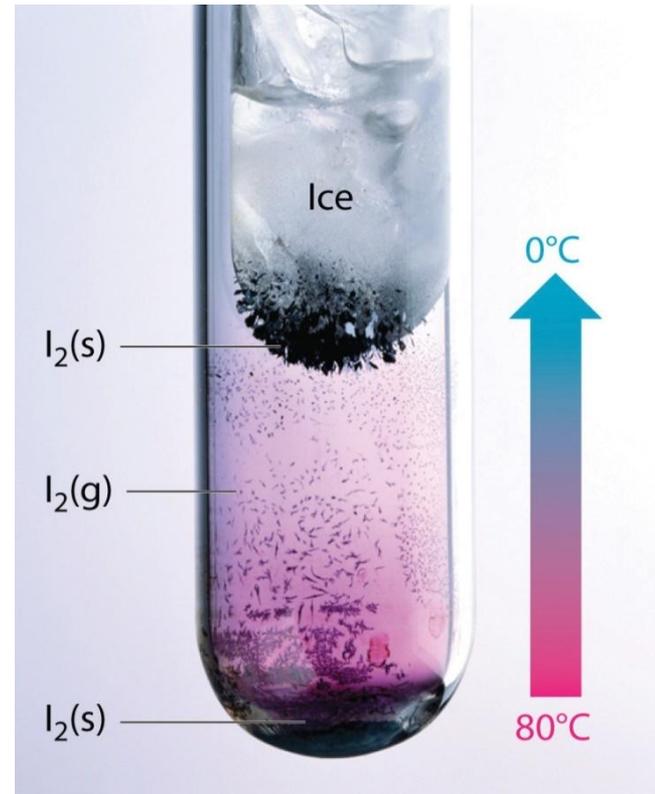
## 2. Sin empleo de solventes

- Crecimiento por fusión



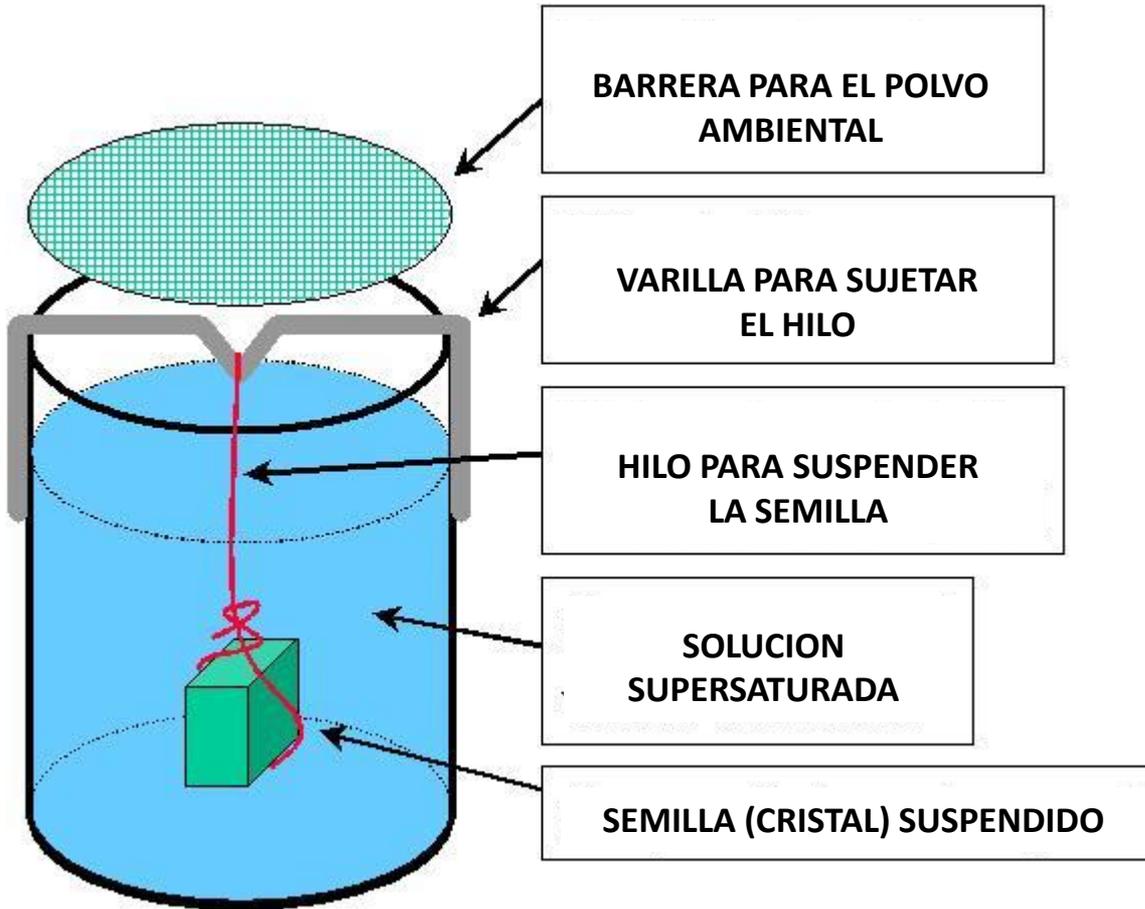
- Crecimiento por sublimación

*Ej. cafeína, azufre, yodo, ac. Salicílico*



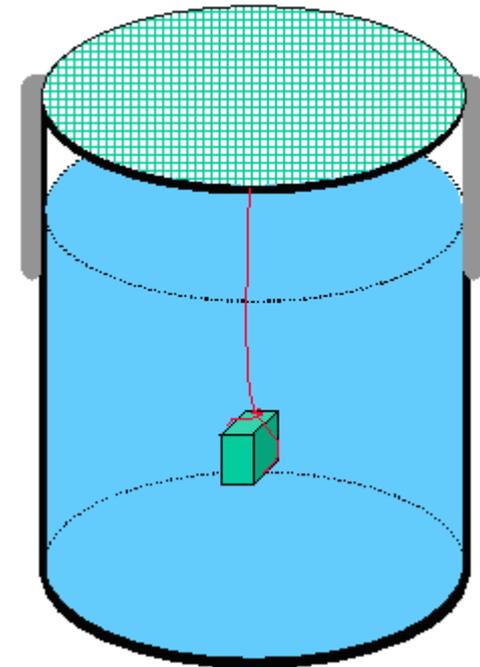
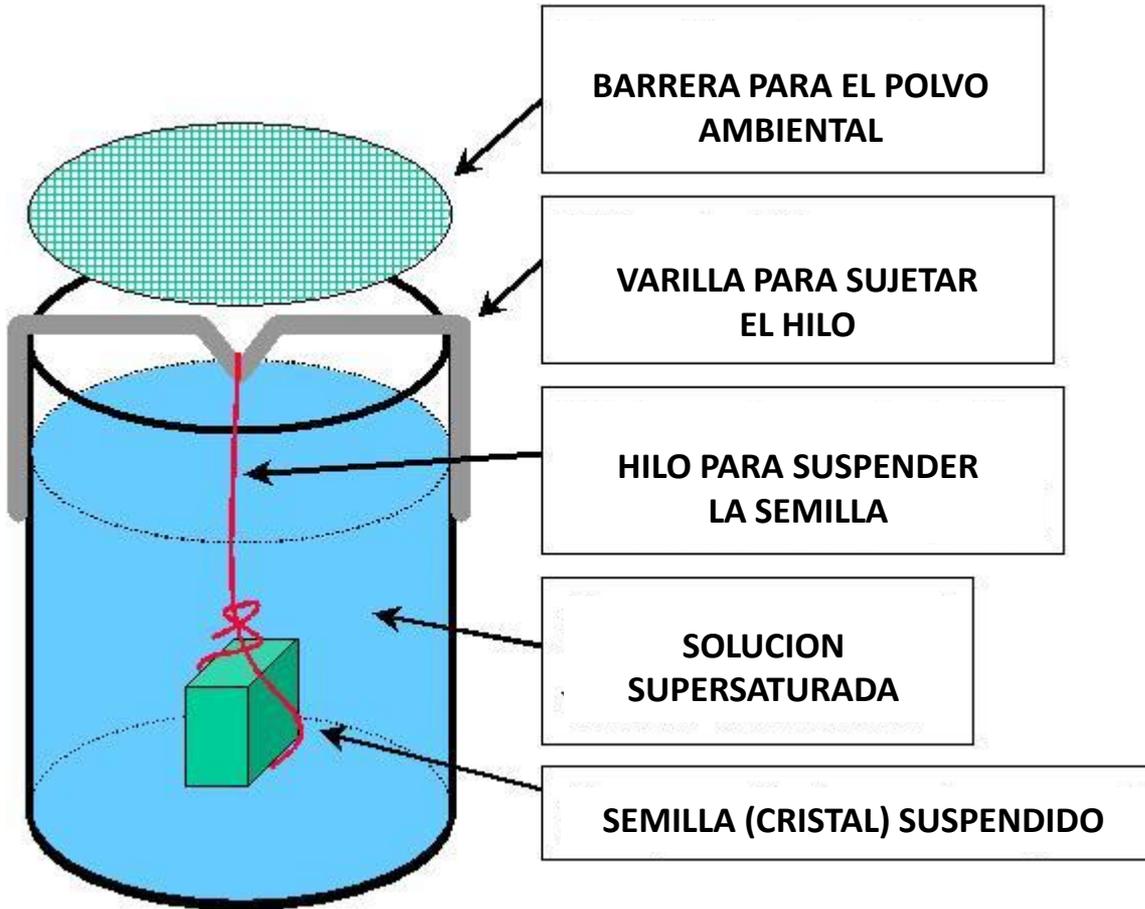


## 3. Empleo de semillas o gérmenes





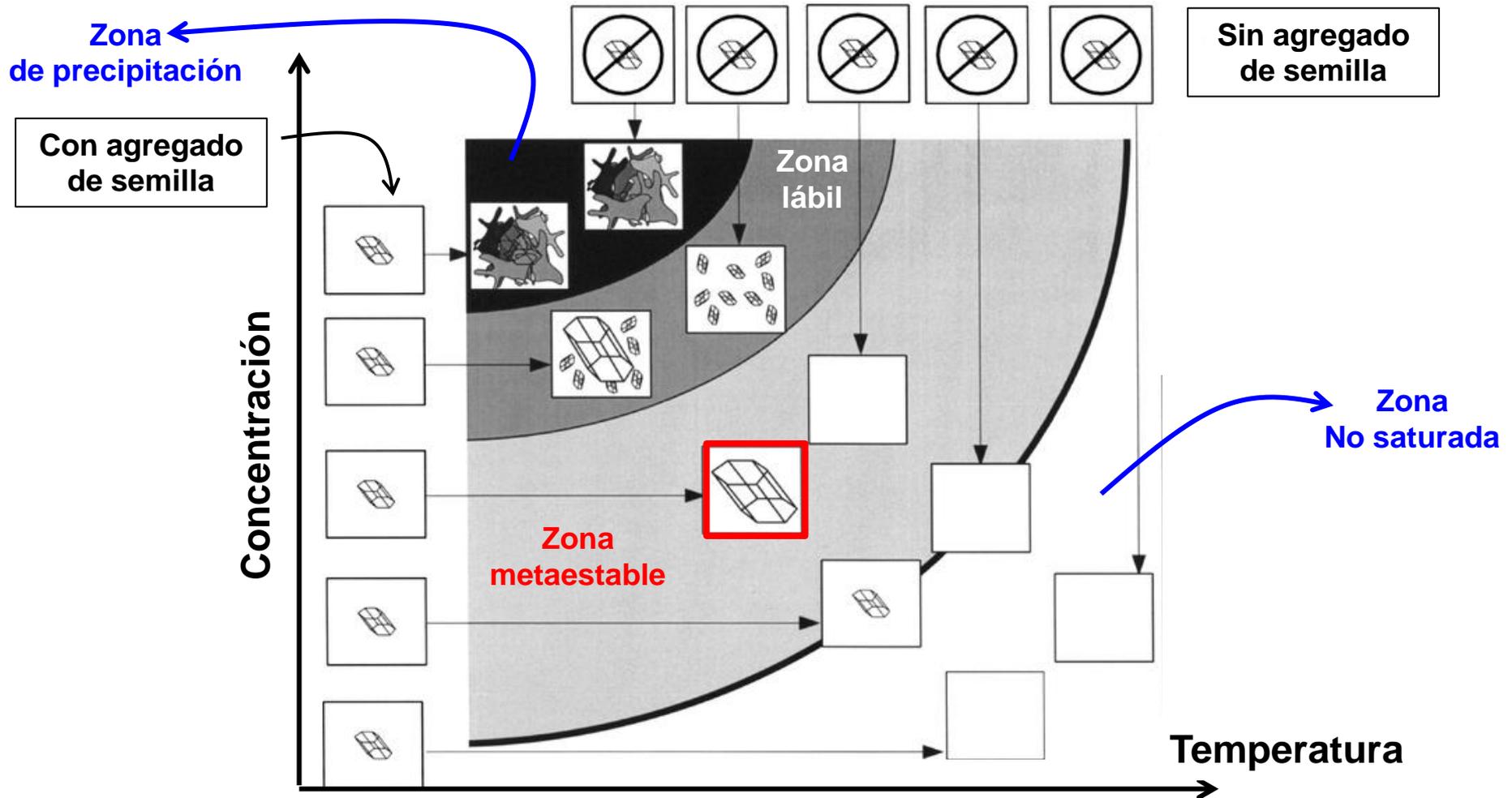
## 3. Empleo de semillas o gérmenes





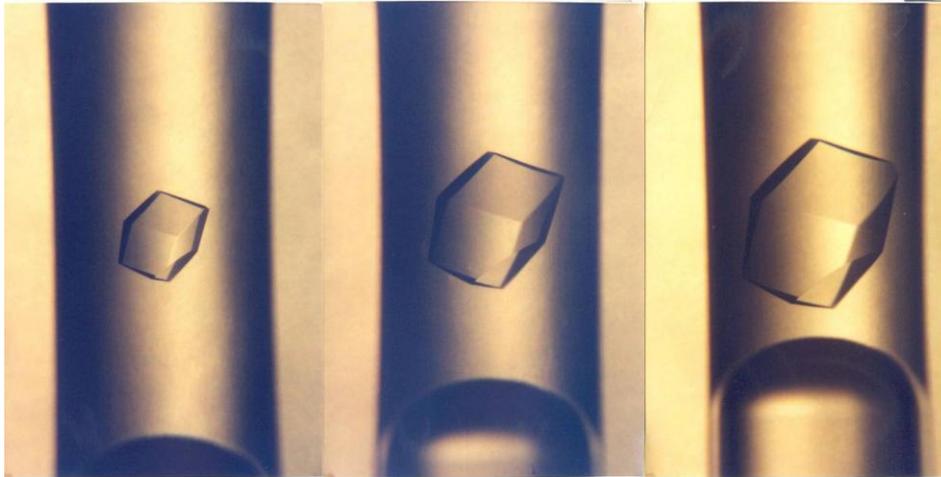
## 3. Empleo de semillas o gérmenes

- ✓ Es importante tener en cuenta la curva de solubilidad nuevamente para decidir cuándo agregar la semilla





## 4. Cristalización en gel



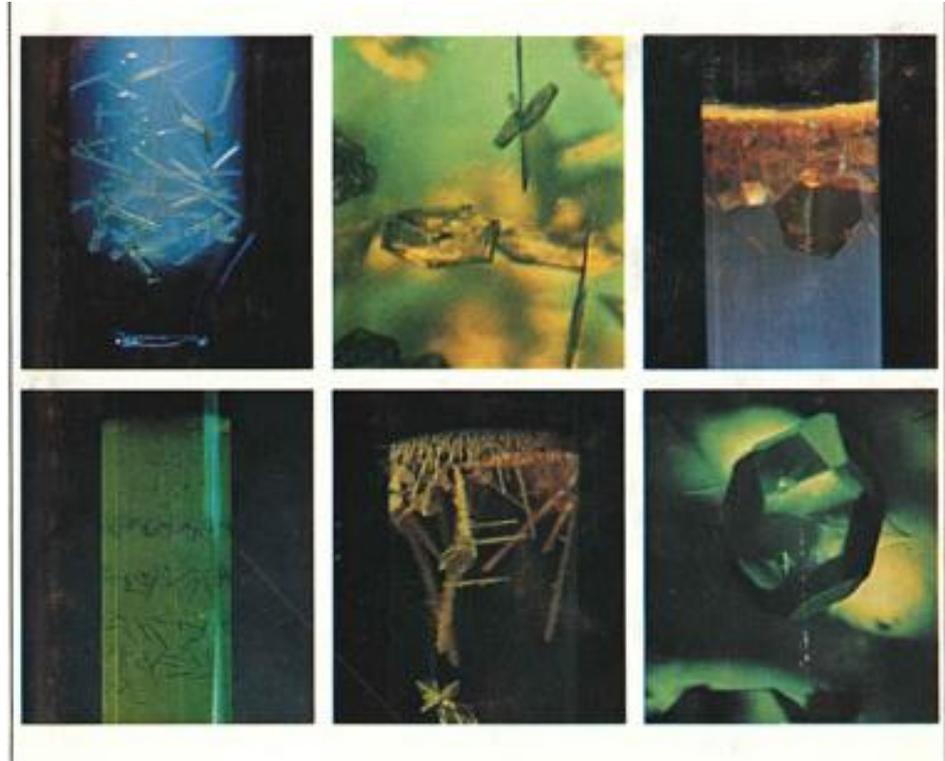
### ✓ Características de las sustancias a cristalizar

- Compuestos muy insolubles
- Compuestos cuya solubilidad varía mucho en función de la temperatura
- Compuestos solubles en agua pero insolubles en otro solvente



## 4. Cristalización en gel

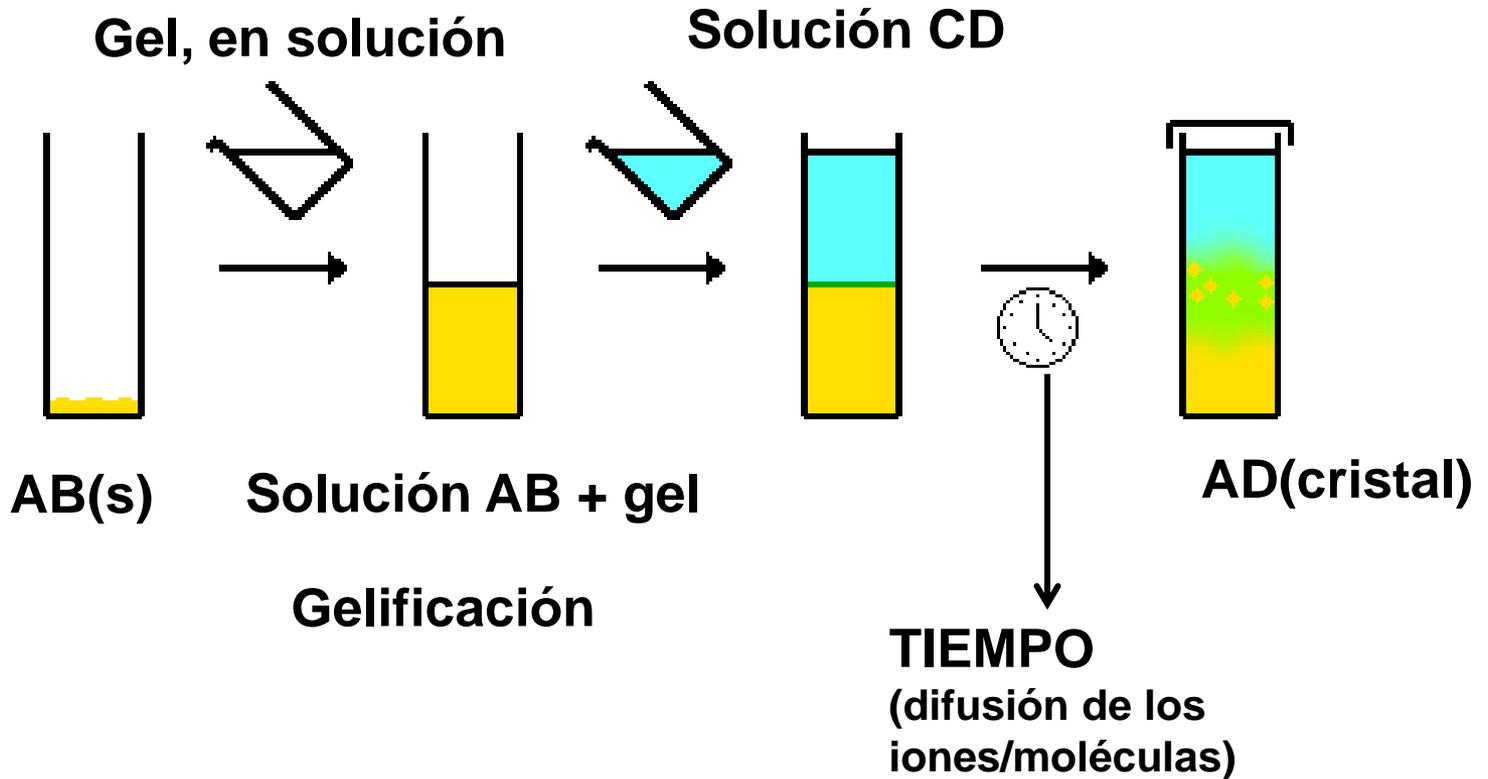
- ✓ **Función del gel**
  - **Soporte inerte donde tiene lugar la reacción**
  - **Controla la difusión**
  - **Suprime corrientes de convección**
  - **Evita saltos de sobresaturación**
  - **Controla la nucleación, proceso de crecimiento y la calidad del cristal**





## 4. Cristalización en gel

### ✓ Ejemplo

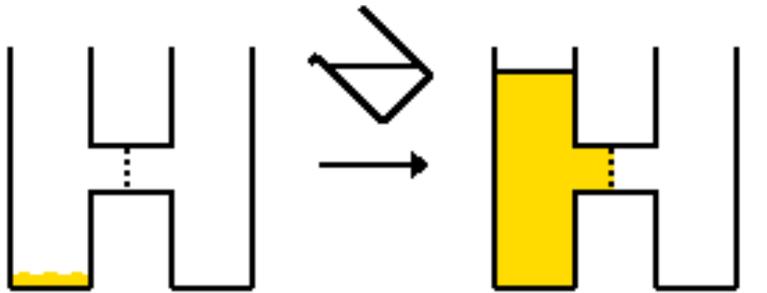




## 4. Cristalización en gel

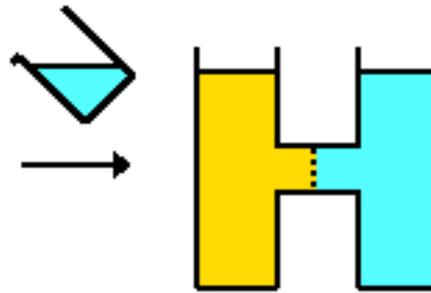
### ✓ Ejemplo

Gel líquido en Solvente C  
en el cual AB es insoluble

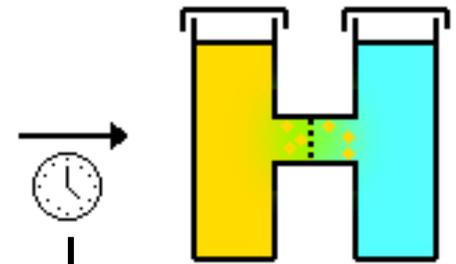


Gelificación

AB(disuelto)



solvente



Cristalización  
de AB

TIEMPO  
(difusión de los  
iones/moléculas)



## Nuevas técnicas

- **Cristalización de Alto Rendimiento**
- **Cristalización Capilar**

**Mejoras y optimización de técnicas estándar de cristalización**

- **Cristalización Inducida con Láser**
- **Sonocristalización**

**Afectan el proceso de nucleación**

# CONSEJOS Y CONCLUSIONES UTILES

- **El crecimiento de cristales es un arte difícil, impredecible, lleva mucho tiempo y sin garantía de éxito**
- **No se conocen de antemano las mejores condiciones de cristalización. Por ello, probar diferentes técnicas y variables.**
- **La calidad y precisión de los resultados obtenidos a partir de los cristales (estructura cristalina) depende directamente de la calidad de los mismos. Por ello, es importante dedicar esfuerzo y tiempo a tener buenos cristales.**
- **Para tener éxito se necesita tiempo, esfuerzo y mucha paciencia!**