



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



# LOS CRISTALES Y EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN



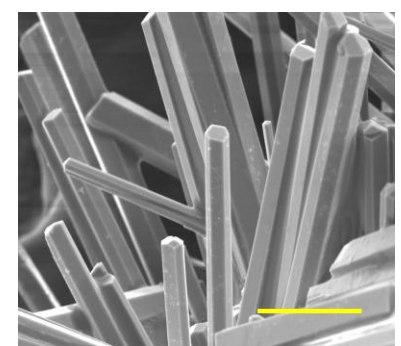
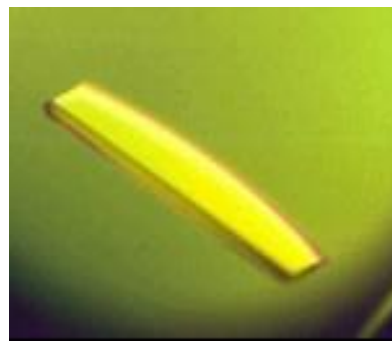
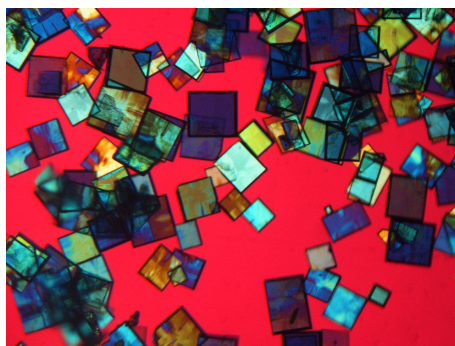
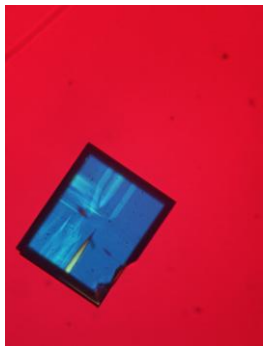
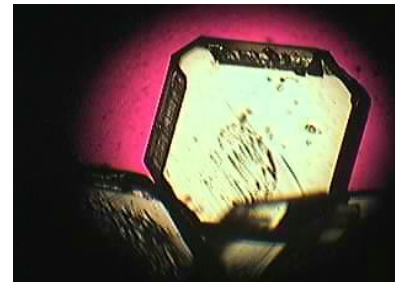
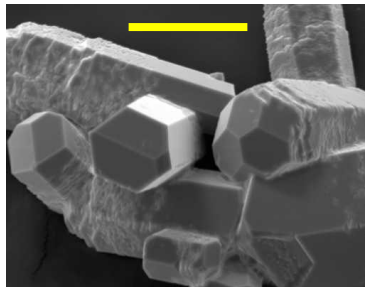
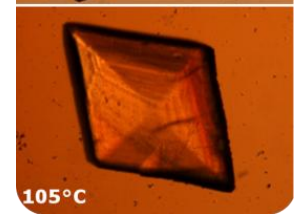
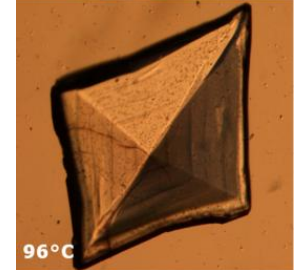
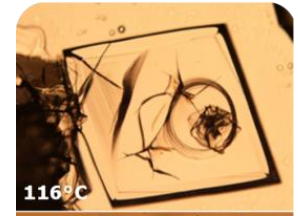
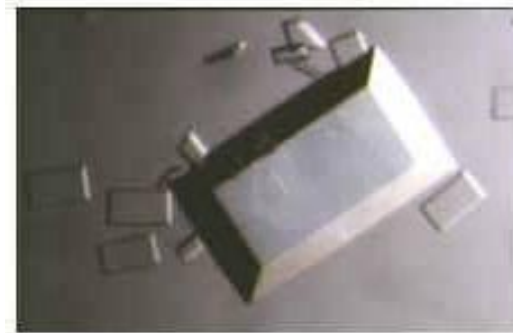
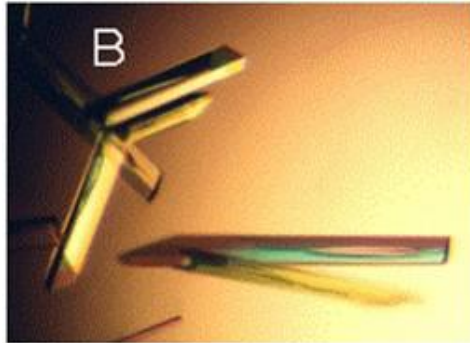
# CRISTALES NATURALES





# 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

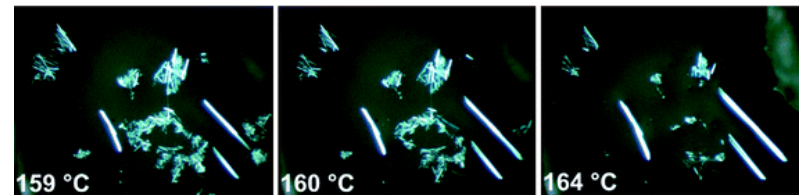
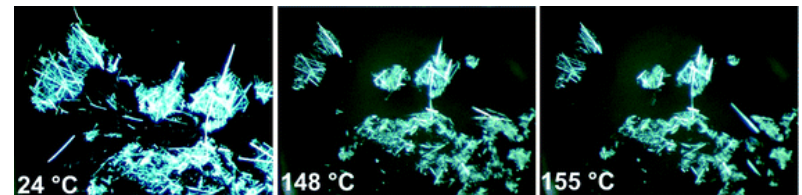
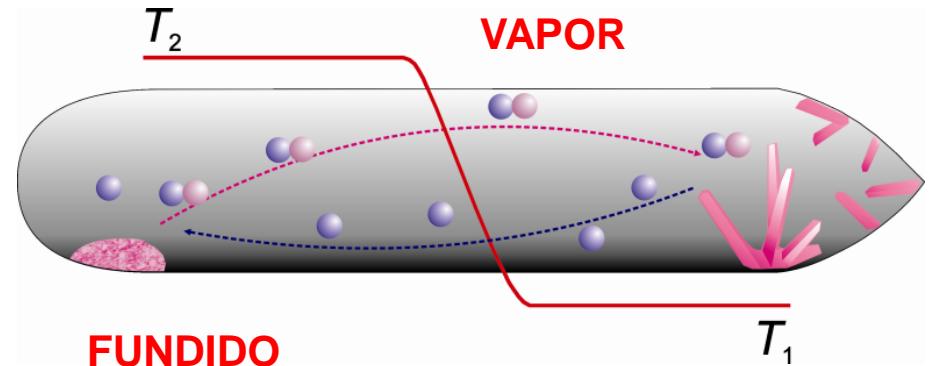
***La crystalización de un determinado compuesto tiene lugar cuando las condiciones dentro de un medio, solución, fundido o vapor, bajo una temperatura, presión y sobresaturación dadas, son energéticamente favorables para que los constituyentes formen uniones permanentes.***



(a) **SOLUCION**



(b)



D

E

F



**¡ANTES DE EMPEZAR!**



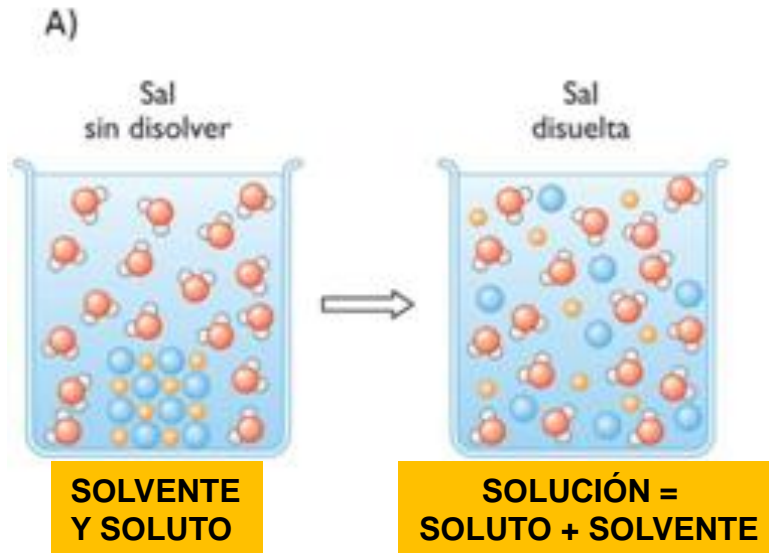




**SOLUCIÓN = SOLUTO + SOLVENTE**



**SOLUCIÓN = SOLUTO + SOLVENTE**



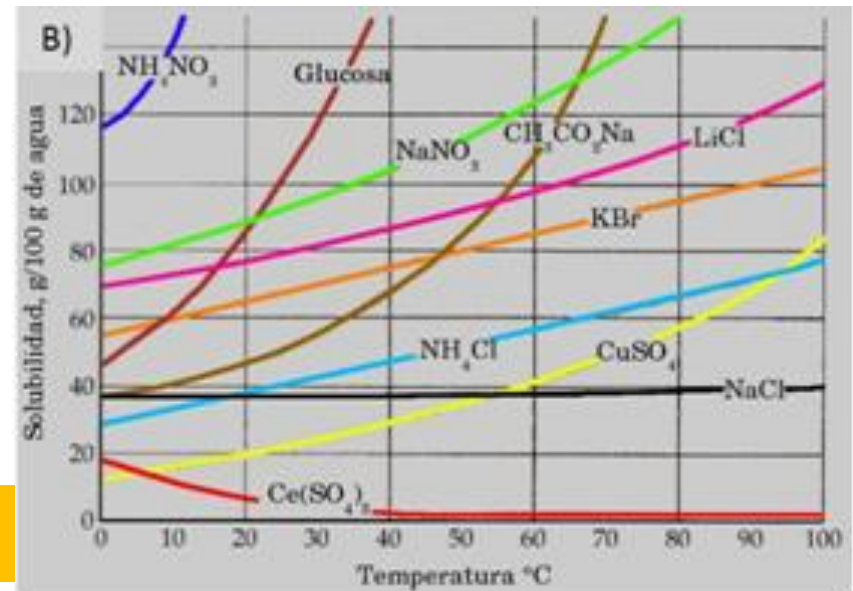
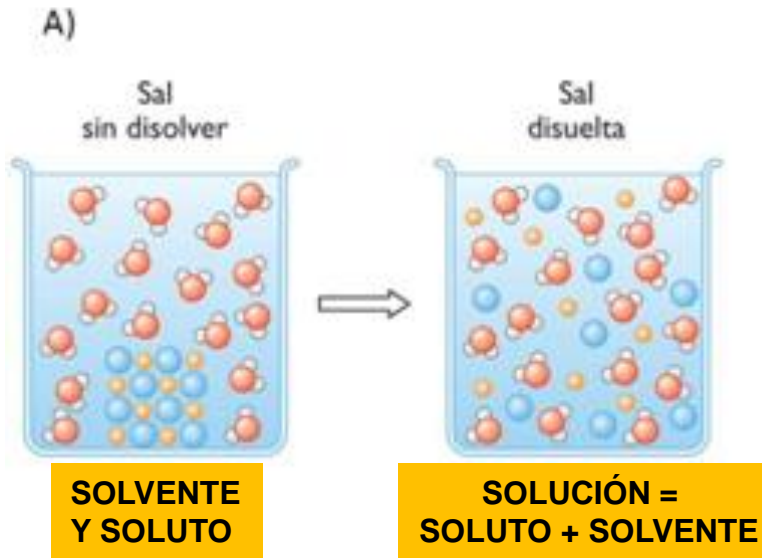
Para que un soluto pueda disolverse en un solvente determinado, las características de ambos son muy importantes.

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*

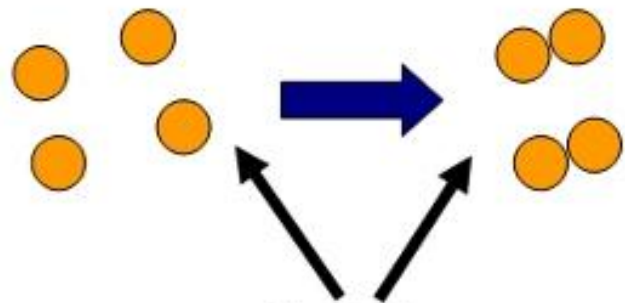


# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

**1. Sobresaturación**

2. Nucleación

3. Crecimiento cristalino



Formación de clústeres

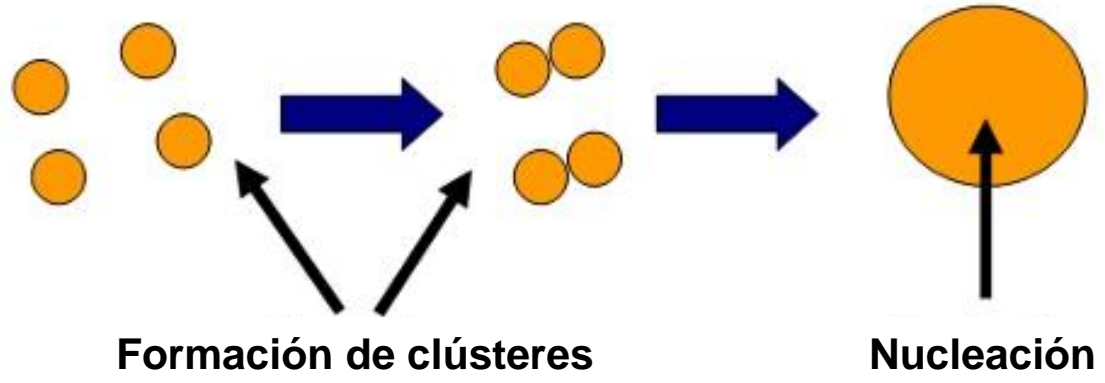


# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

**1. Sobresaturación**

**2. Nucleación**

**3. Crecimiento cristalino**



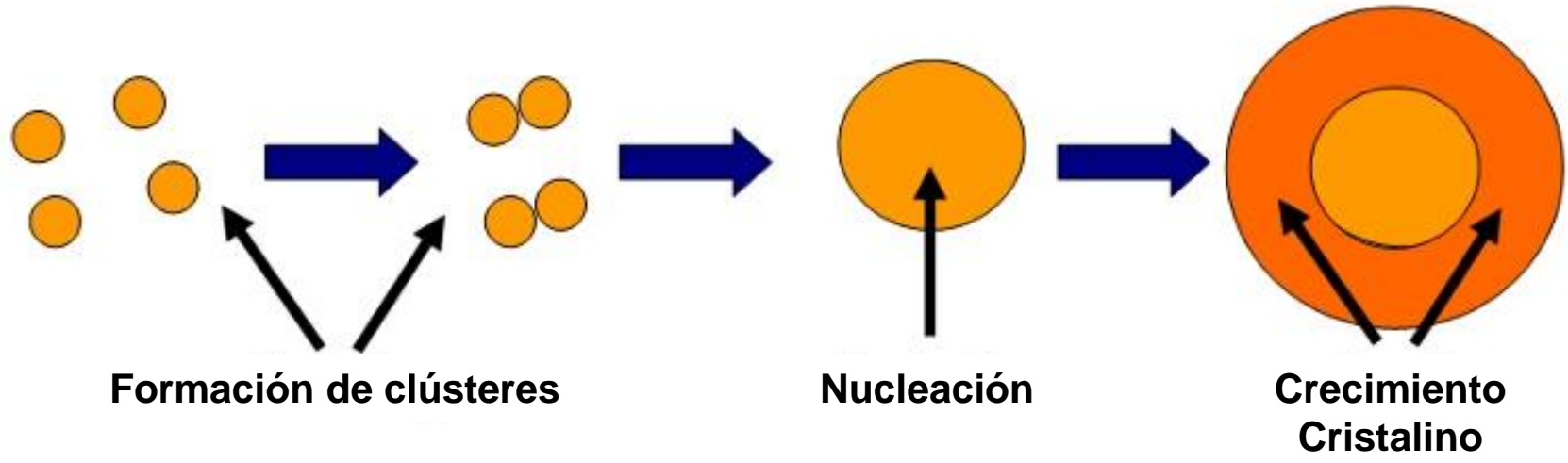


# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

**1. Sobresaturación**

**2. Nucleación**

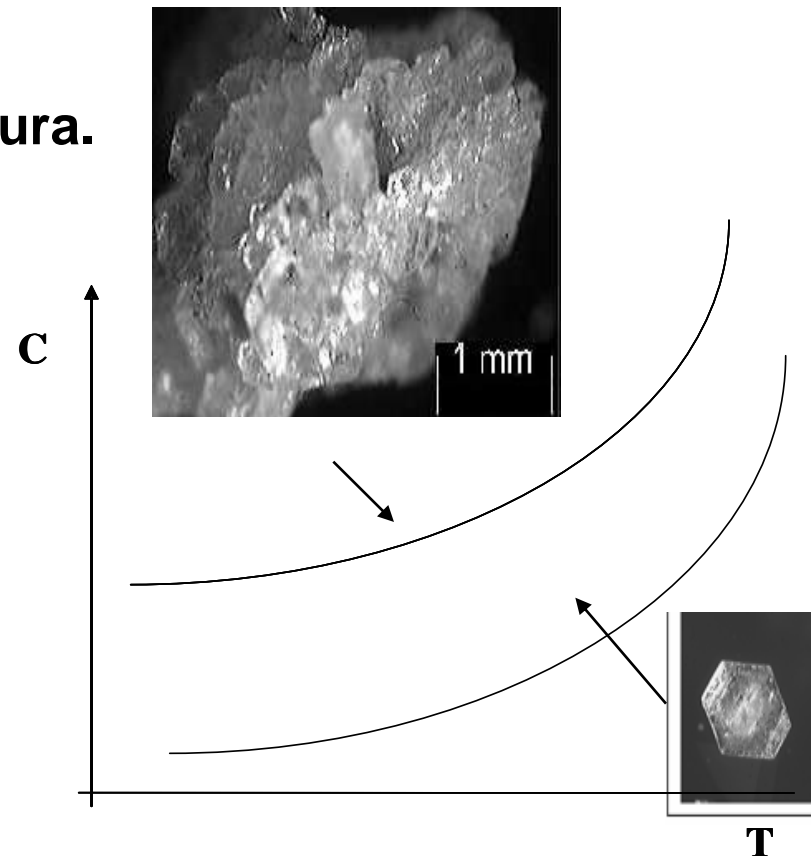
**3. Crecimiento cristalino**





## 1. Sobresaturación

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



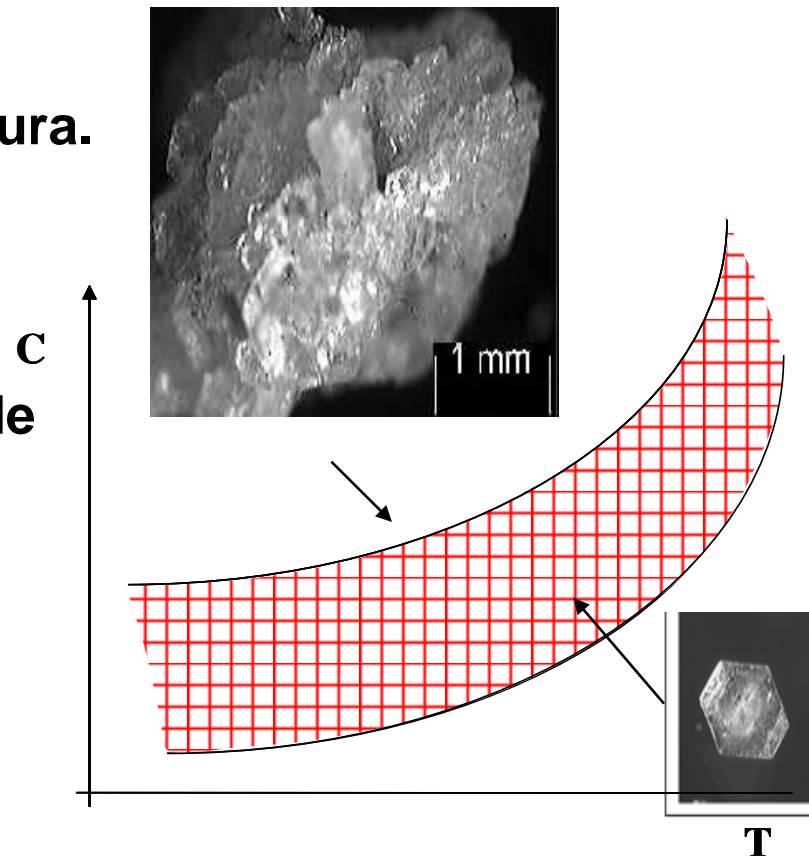


## 1. Sobresaturación

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

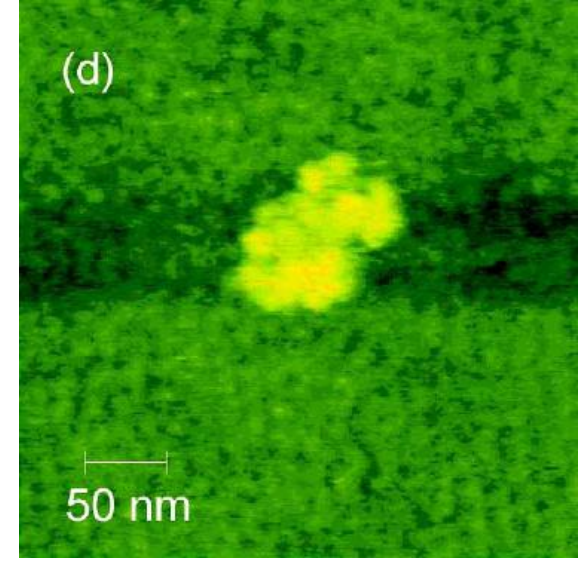




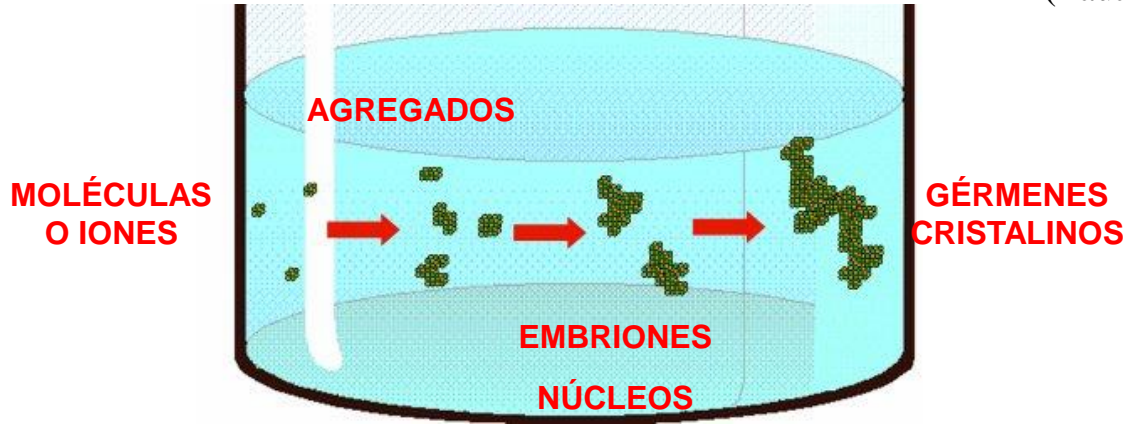


## 2. Nucleación

- **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**



# ETAPAS DE LA CRISTALIZACION

## 2. Nucleación

PRIMARIA

SECUNDARIA

Inducida por  
gérmenes o  
semillas

HOMOGENEA

Espontánea

HETEROGENEA

Inducida por  
partículas extrañas,  
impurezas



Alta  
sobresaturación

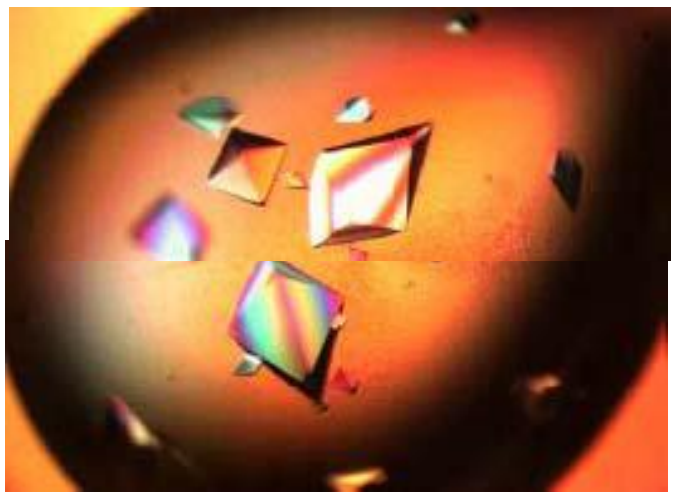
**GRAN IMPORTANCIA EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA**, ya que el agregado intencional o no de gérmenes, superficies o interfases permite:

- 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



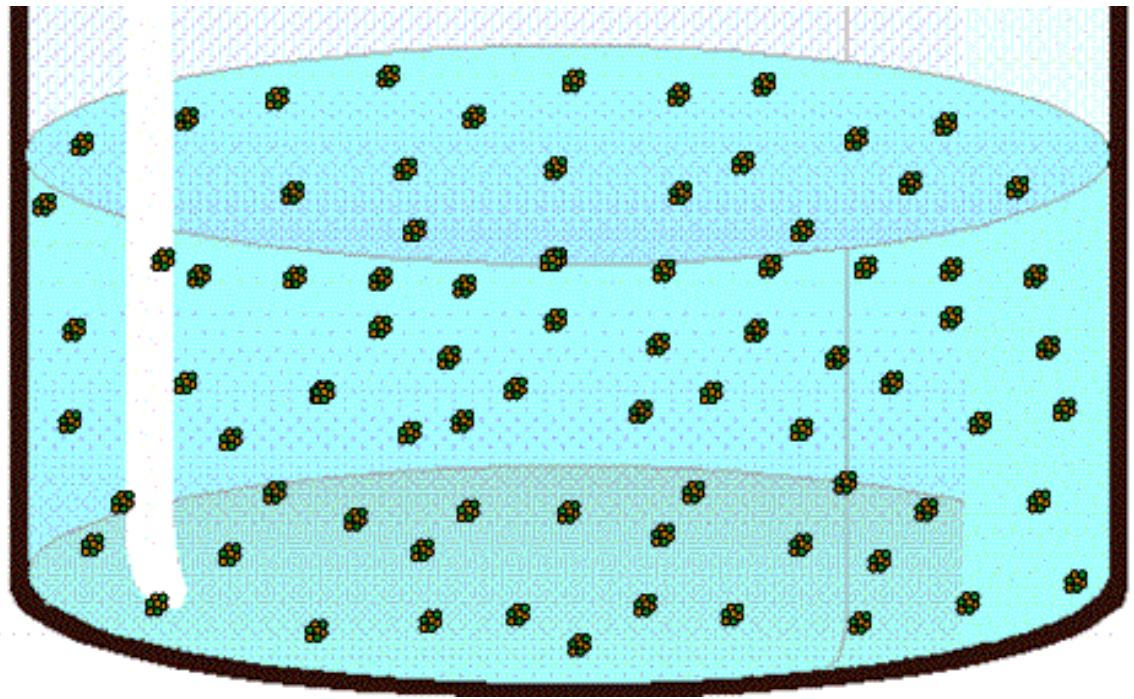
## 3. Crecimiento cristalino

Proceso que permite obtener un cristal y conocer su hábito



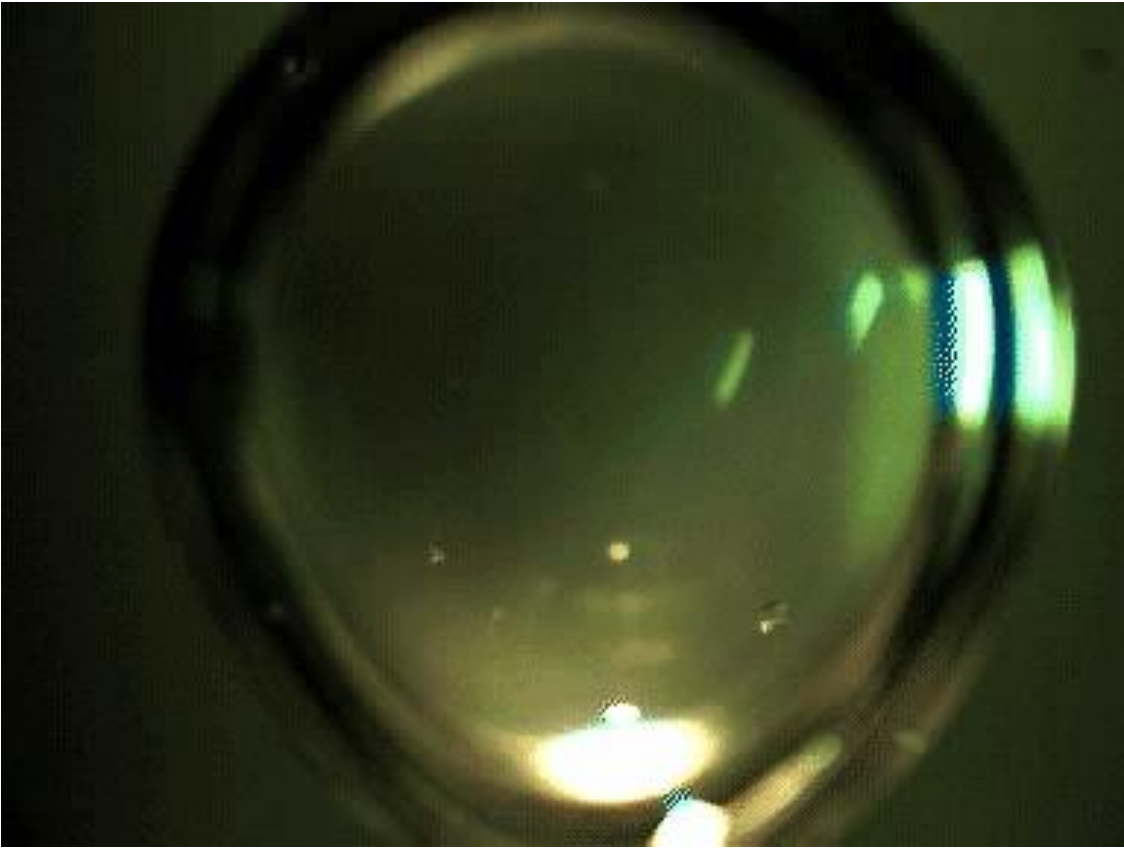


## 3. Crecimiento cristalino





## 3. Crecimiento cristalino



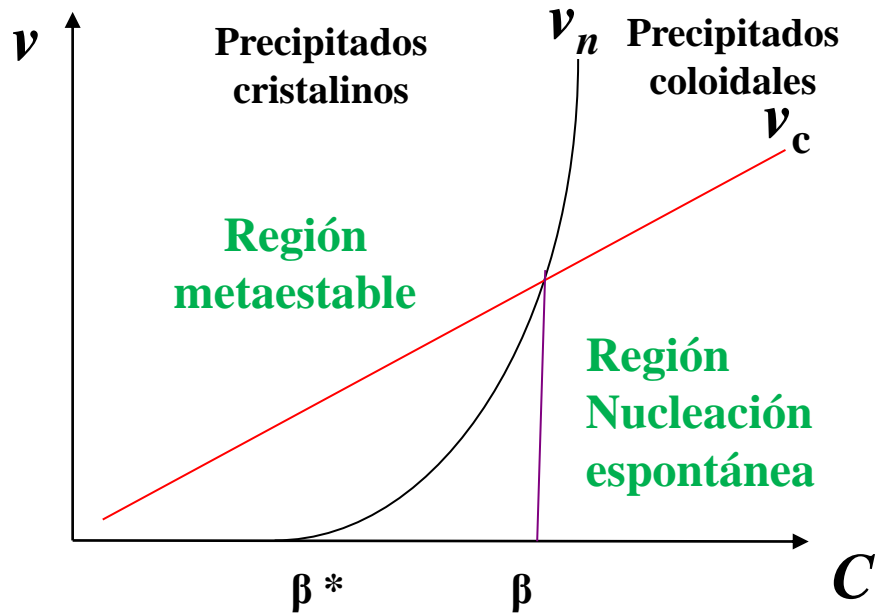


- a) Velocidad de cristalización**
- b) Solvente**
- c) Zonas de nucleación preferente**
- d) Inestabilidad térmica**
- e) Impurezas**
- f) Vibraciones externas**
- g) Grado de sobresaturación**



## a) Velocidad de cristalización

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

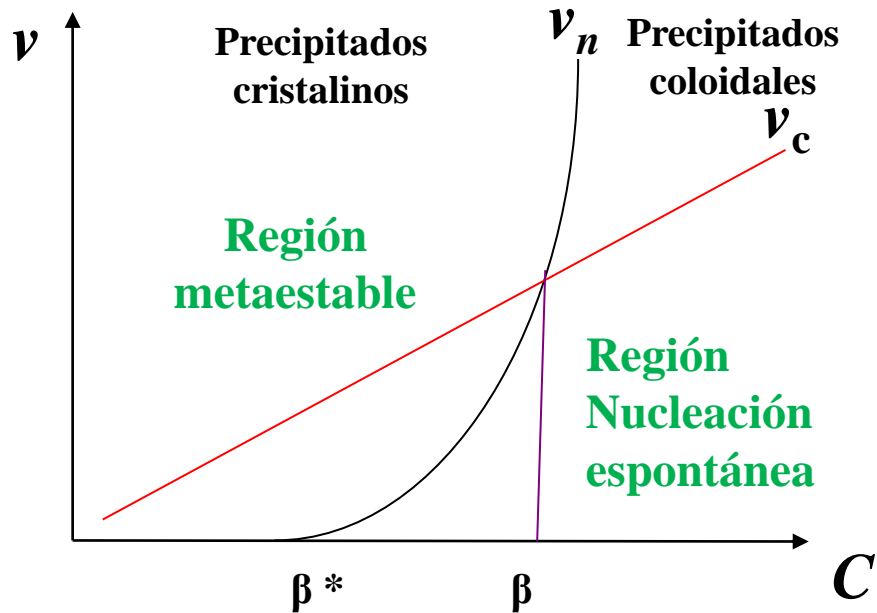






## a) Velocidad de cristalización

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

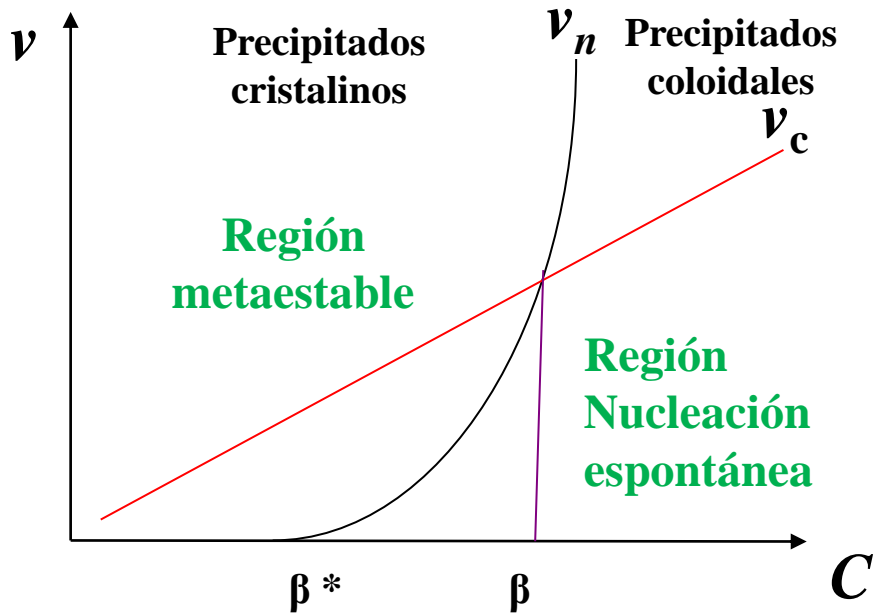
Formación lenta: granos grandes

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

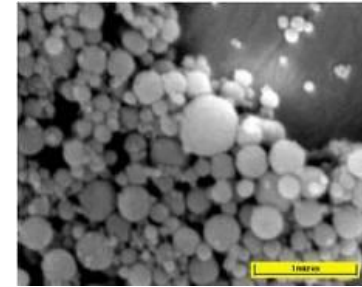
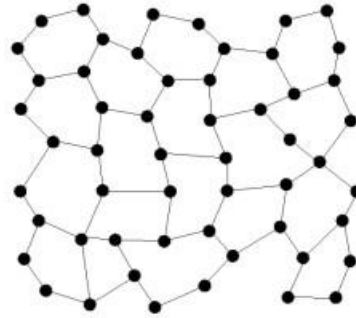
Evitando el polvo  
Controlando la T

No alterar la zona  
¡Paciencia!

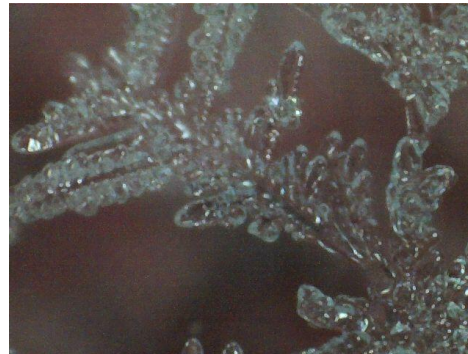


# FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALIZACION

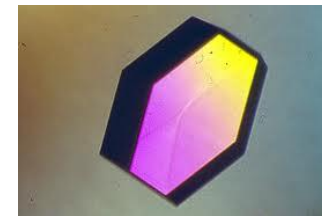
**Sobresaturación extremadamente alta**  
**Nucleación amorfa**



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



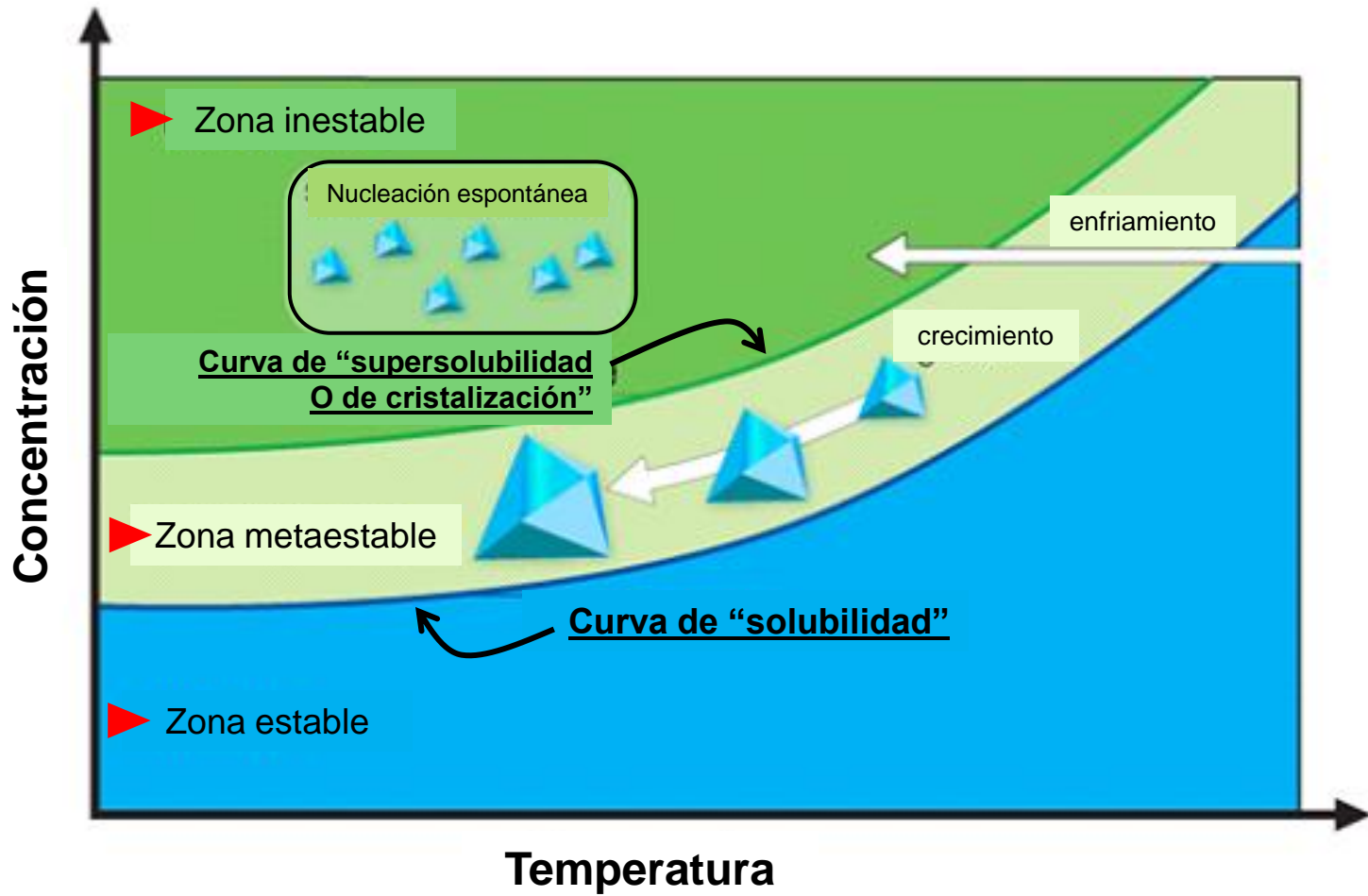
**Sobresaturación baja o media:**  
crecimiento **bidimensional** o **superficial**



**g) Grado de sobresaturación**



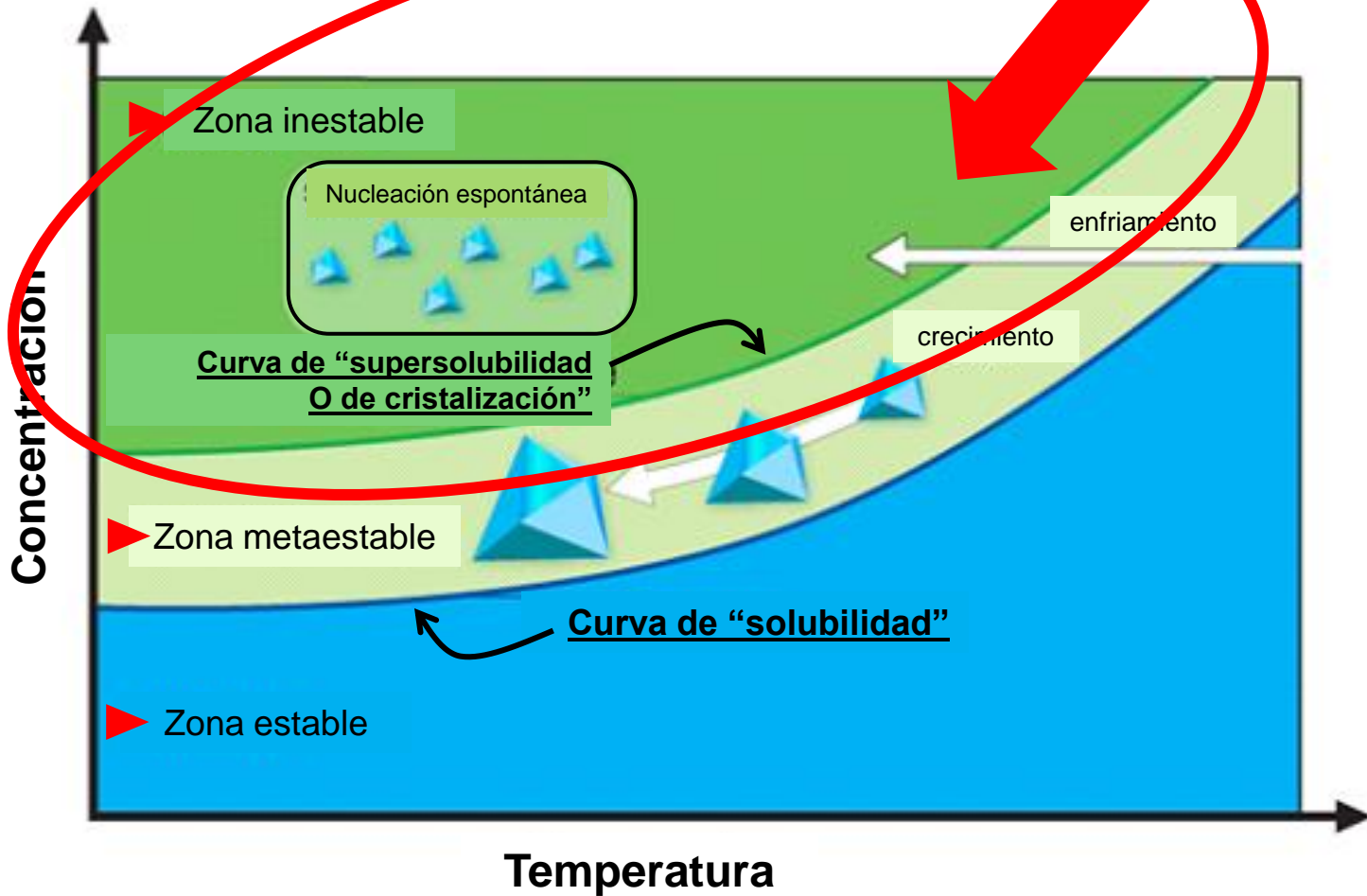
# CRISTALIZACIÓN: CURVA DE SOLUBILIDAD





# CRISTALIZACIÓN: CURVA DE SOLUBILIDAD

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





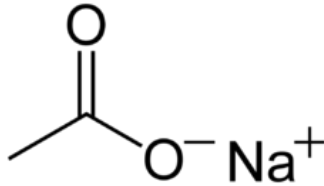


# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

## ▶ zona inestable: sobresaturación alta

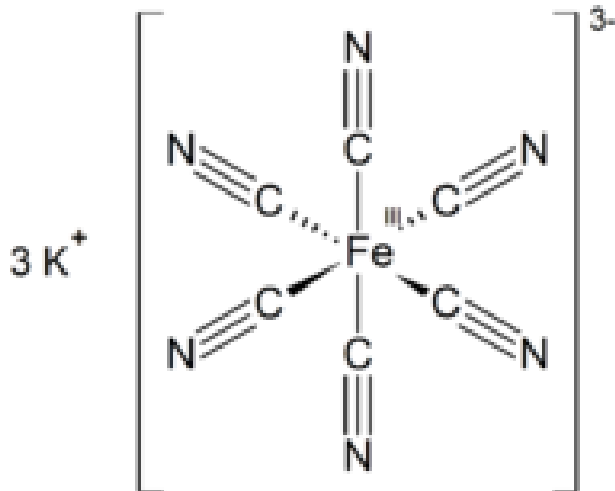
Característica de los cristales: **Dentritas** (agregados ramificados que se alejan de la superficie nucleante)

### ■ *Acetato de Sodio*



Unidad2\_video1.mp4

### ■ *Ferricianuro de potasio*

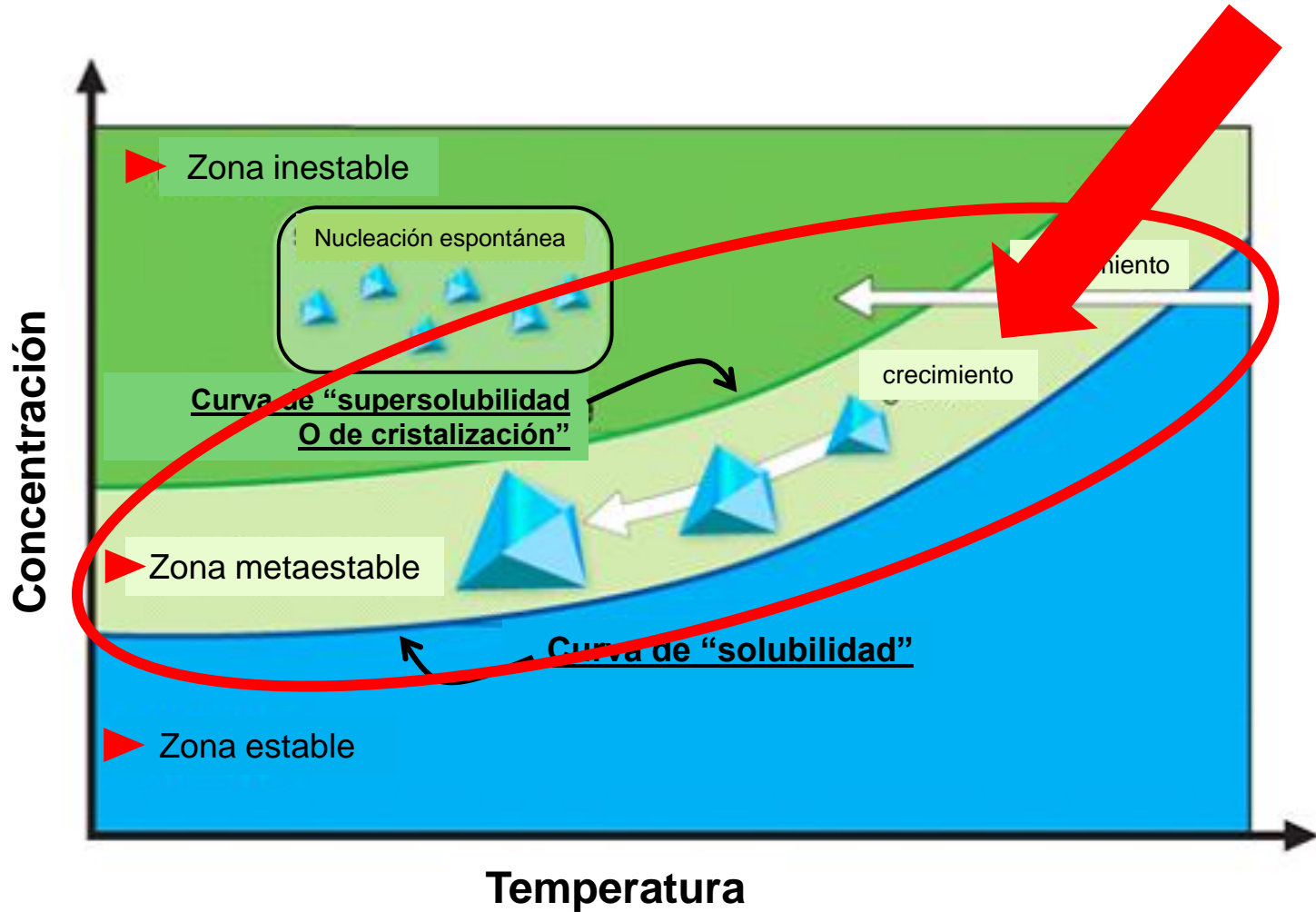


Unidad2\_video2.mp4



# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

▶ **zona metaestable: sobresaturación óptima**

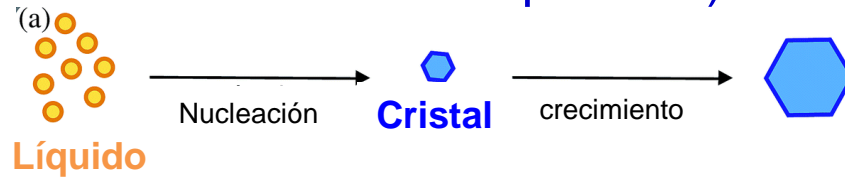




# CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD

## ▶ 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



The image shows a microscopic view of a polycrystalline material. The background is a light pink color. Overlaid on this are numerous small, irregularly shaped grains. These grains have a complex, multi-colored appearance, with shades of blue, green, yellow, and orange, suggesting different crystal orientations or phases. A prominent dark blue horizontal band runs across the center of the image, containing the text 'MÉTODOS DE CRISTALIZACIÓN' in white, bold, uppercase letters.

# 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



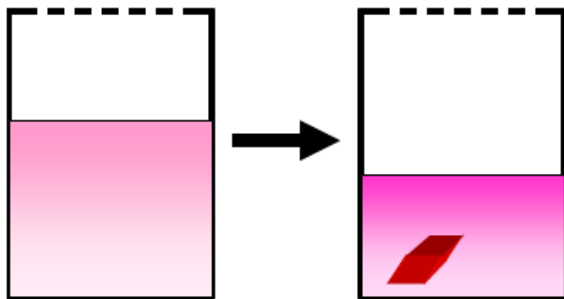
## 1. Crecimiento en solución

### ✓ Características del solvente

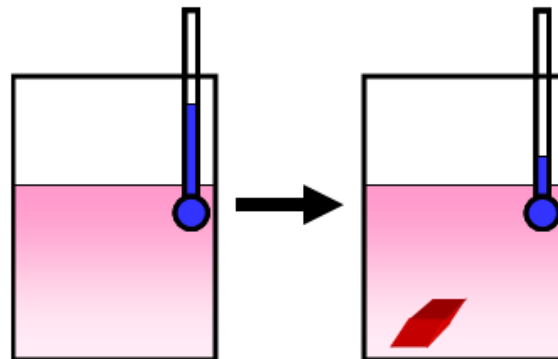
Solventes puros, mezclas de solventes, polares, no polares

### ✓ Metodologías usuales

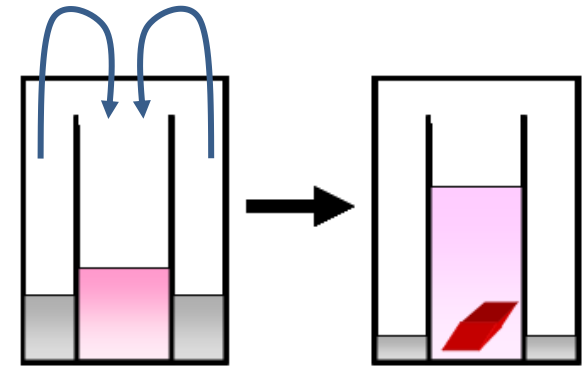
- Evaporación lenta de solvente o mezcla



- Enfriamiento lento



- Difusión de vapor





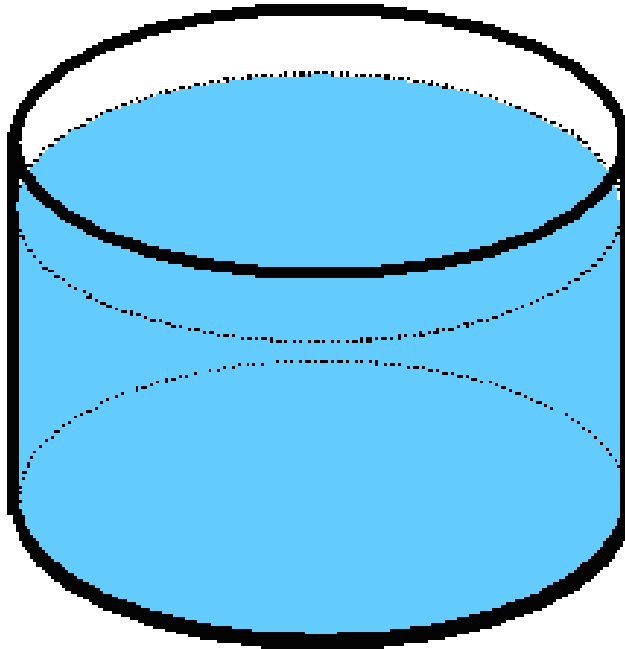
## 1. Crecimiento en solución

### ✓ Características del solvente

Solventes puros, mezclas de solventes, polares, no polares

### ✓ Metodologías más comunes

- Evaporación lenta de solvente o mezcla

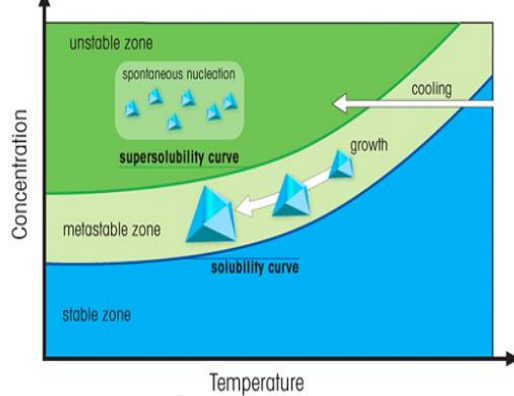




## 1. Crecimiento en solución

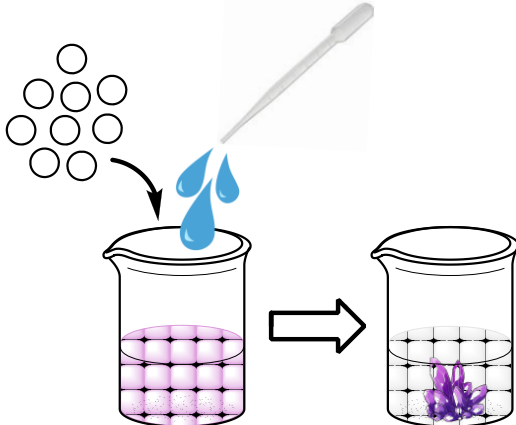
### ✓ Otras Metodologías y estrategias

- **Control de la sobresaturación**

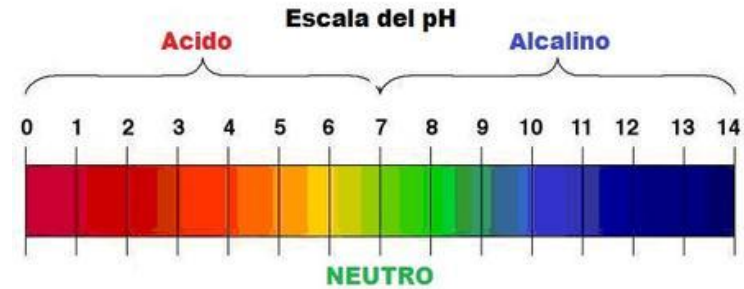


- **Precipitación**

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



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



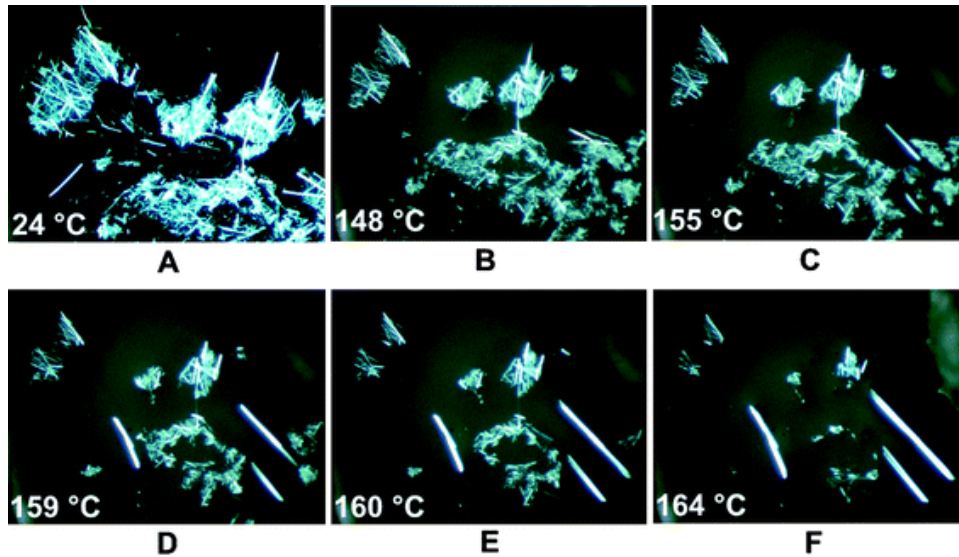
- **Hidrotérmica/Solvotérmicas**





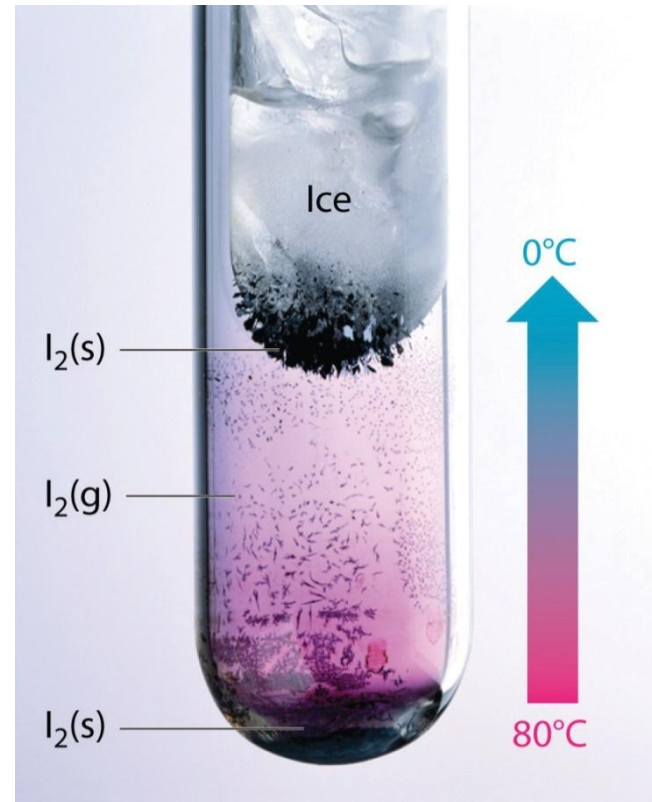
## 2. Sin empleo de solventes

- Crecimiento por fusión



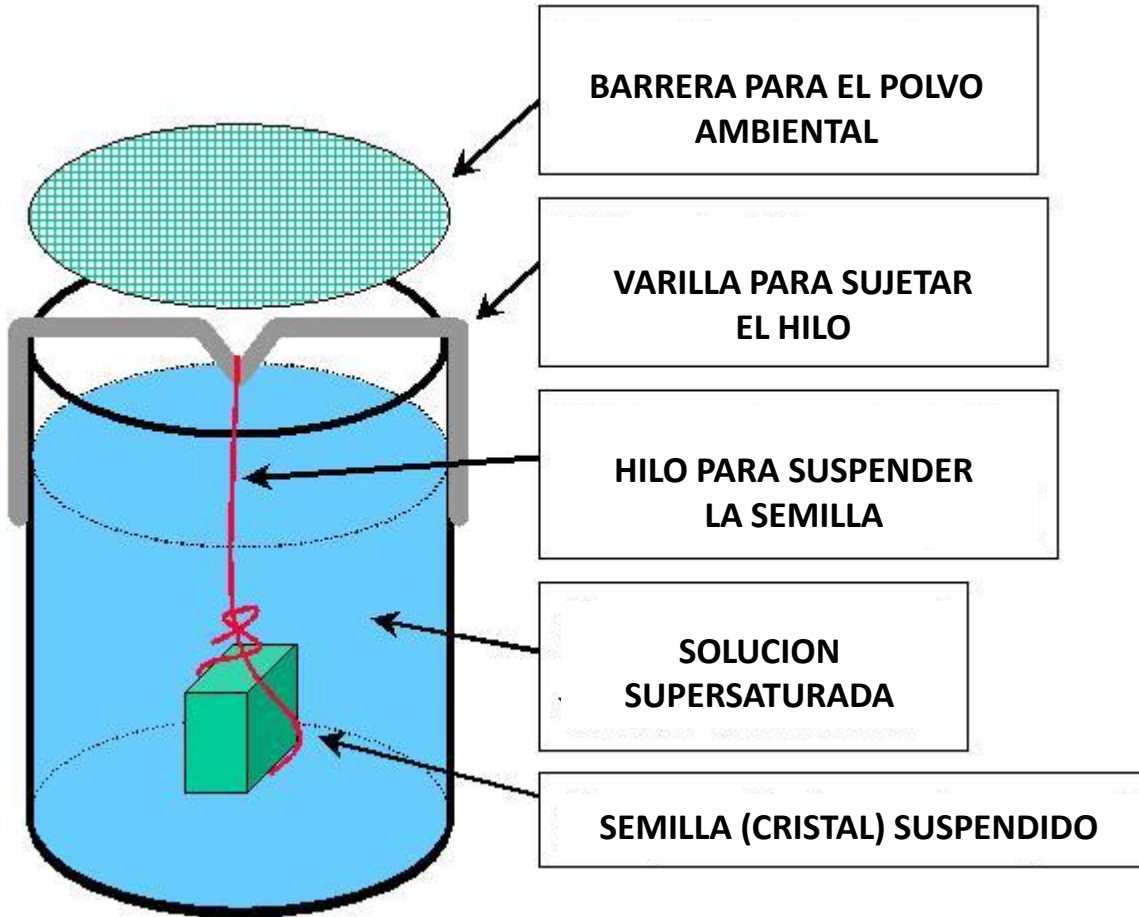
- Crecimiento por sublimación

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



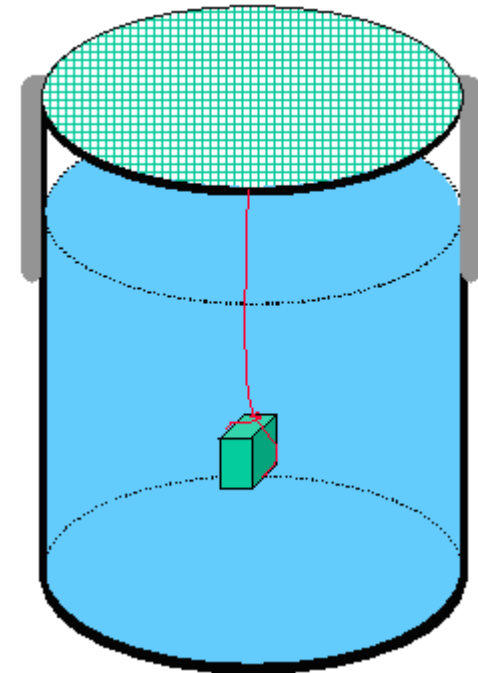
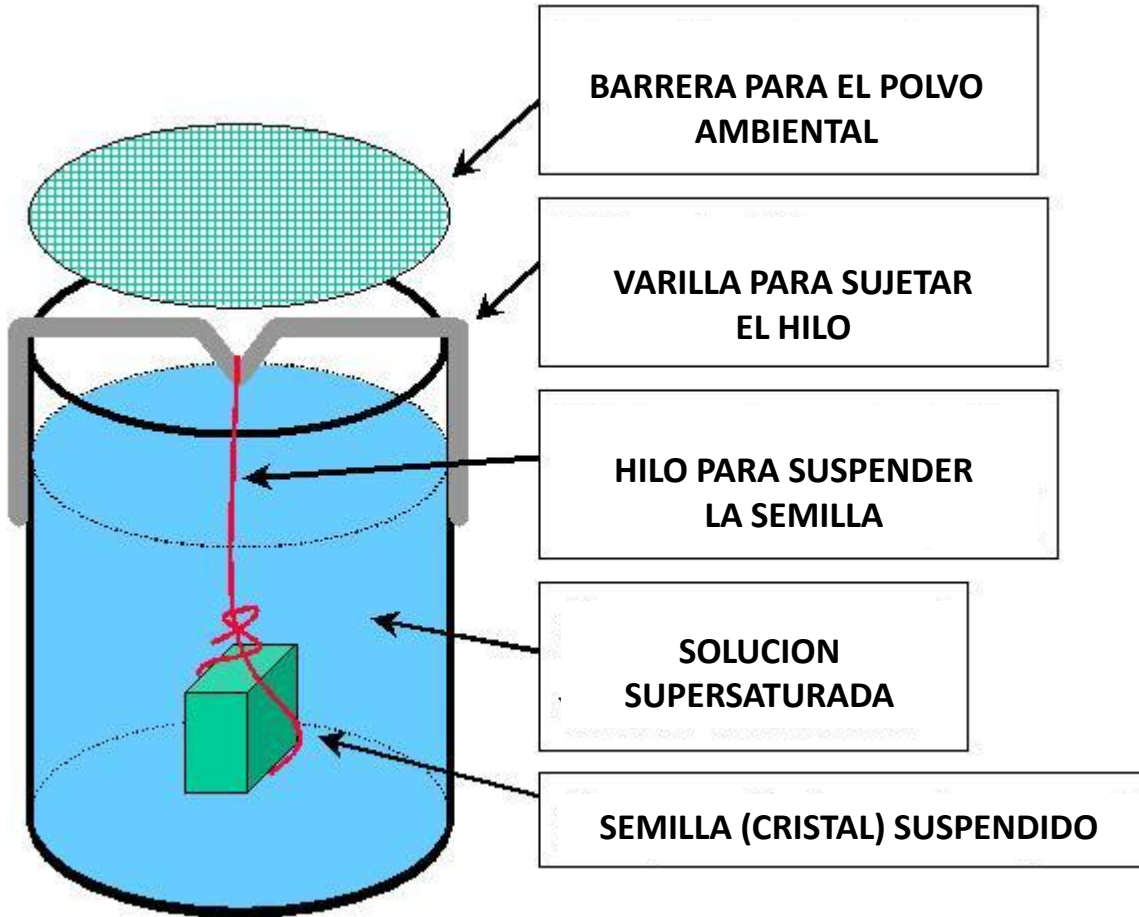


## 3. Empleo de semillas o gérmenes





## 3. Empleo de semillas o gérmenes

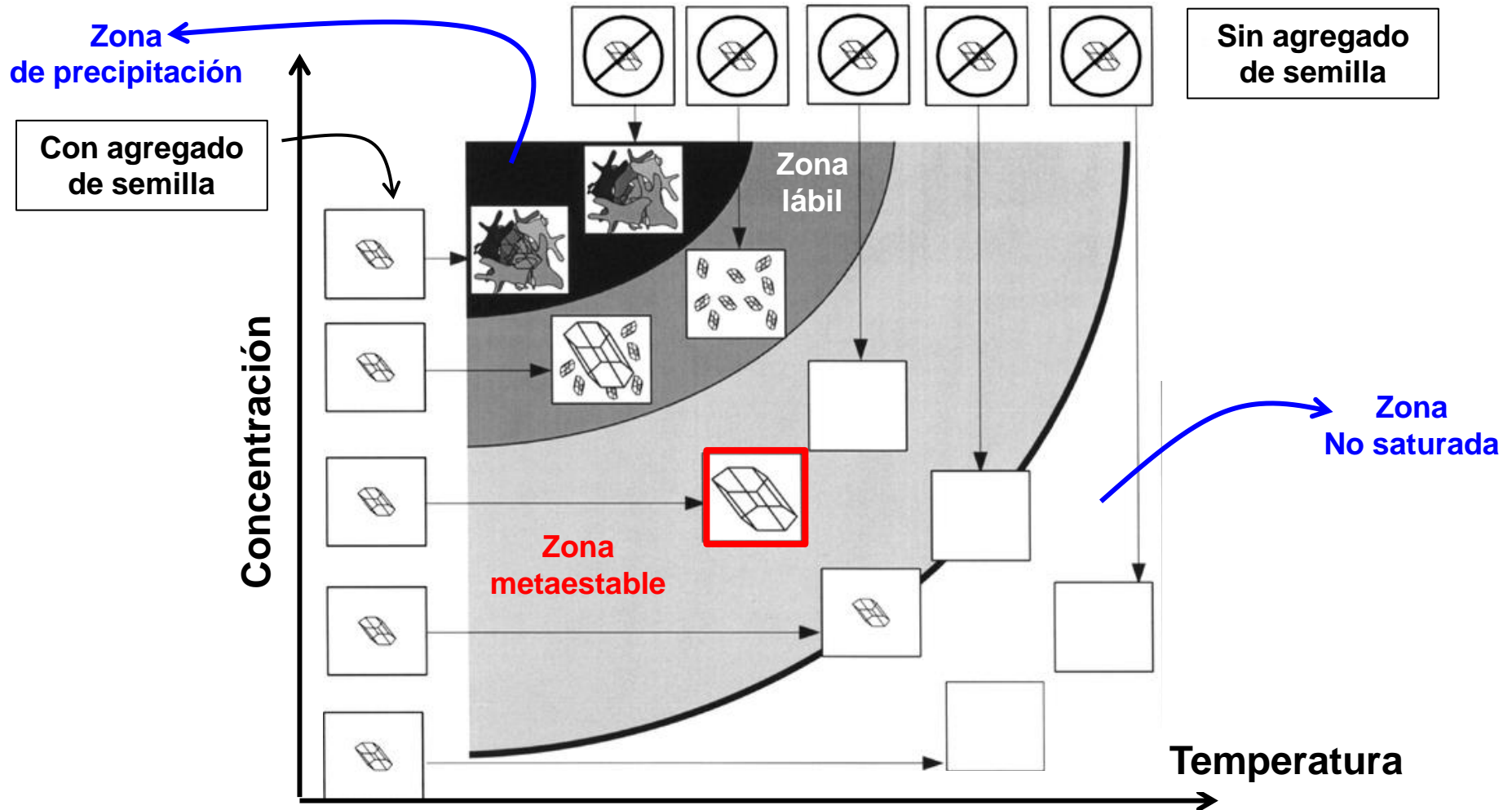






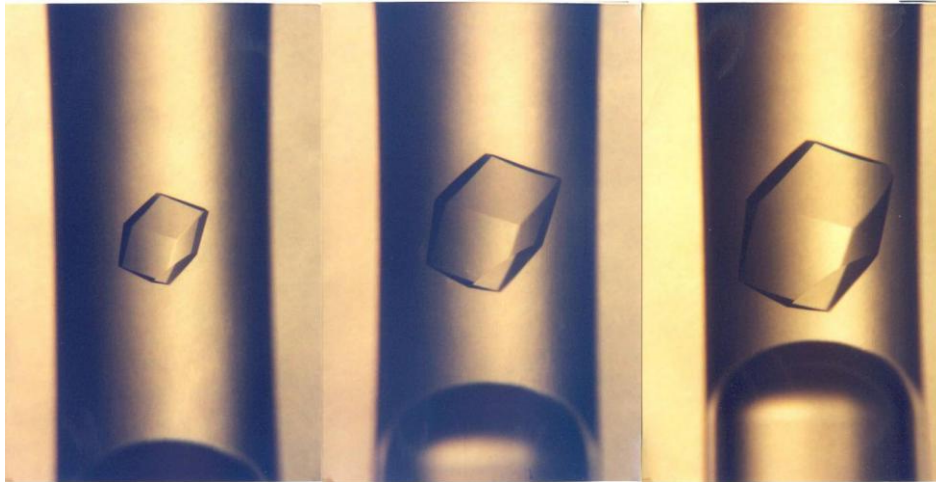
## 3. Empleo de semillas o gérmenes

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





## 4. Cristalización en gel



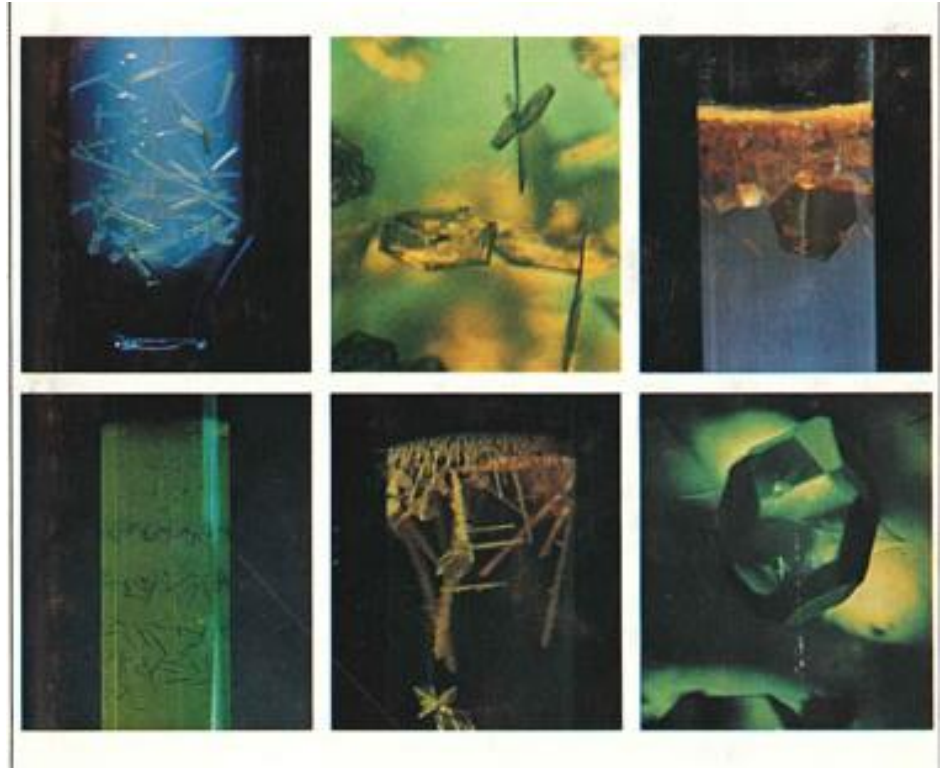
### ✓ Características de las sustancias a cristalizar

- 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

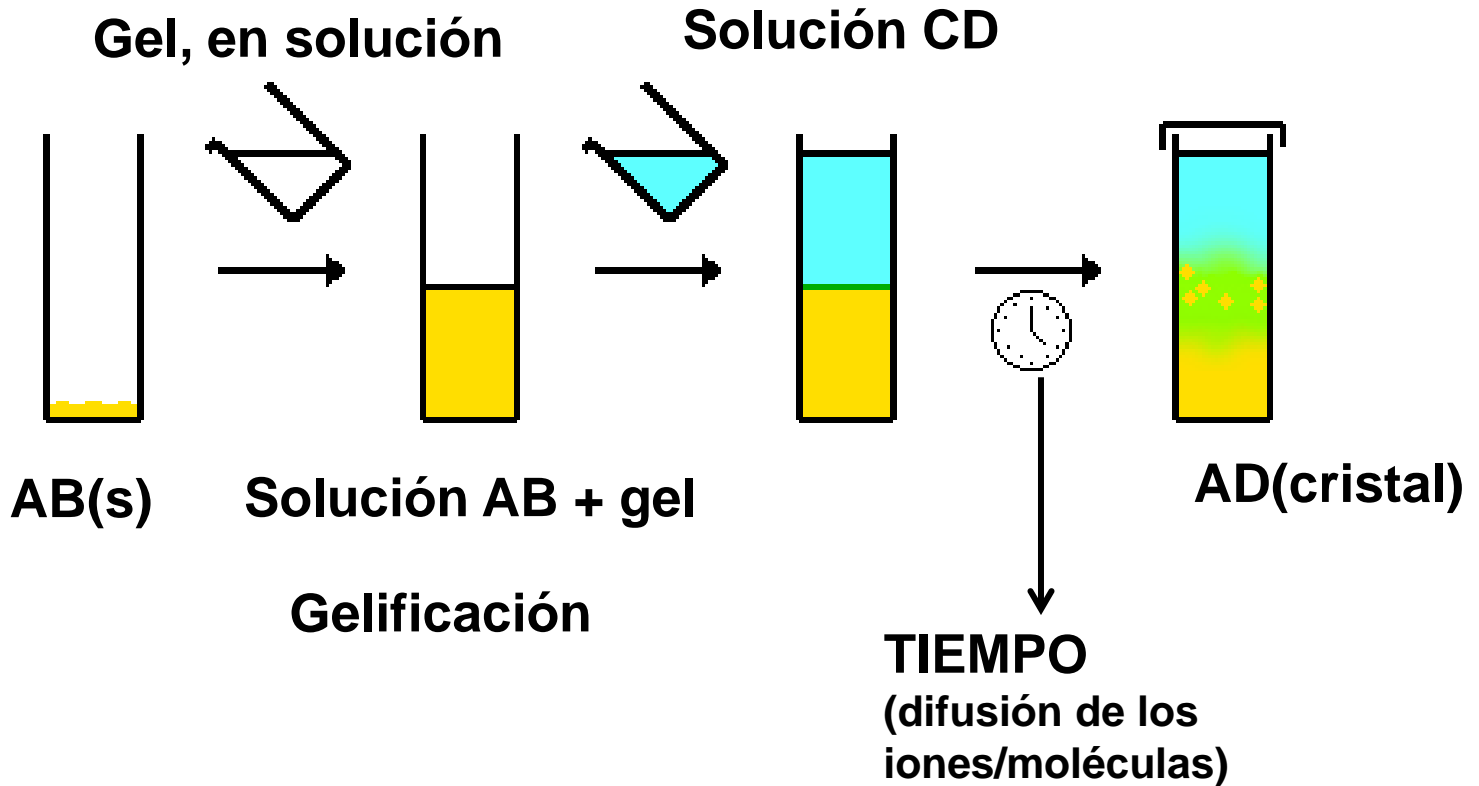
- ✓ **Función del gel**
  - **Soporte inerte donde tiene lugar la reacción**
  - **Controla la difusión**
  - **Suprime corrientes de convección**
  - **Evita saltos de sobresaturación**
  - **Controla la nucleación, proceso de crecimiento y la calidad del cristal**





## 4. Cristalización en gel

### ✓ Ejemplo

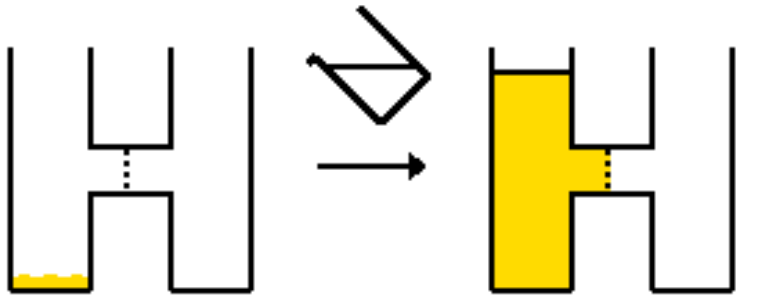




## 4. Cristalización en gel

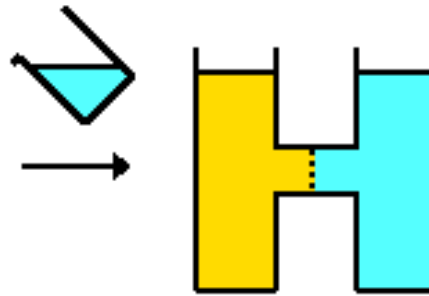
### ✓ Ejemplo

Gel líquido en Solvente C  
en el cual AB es insoluble

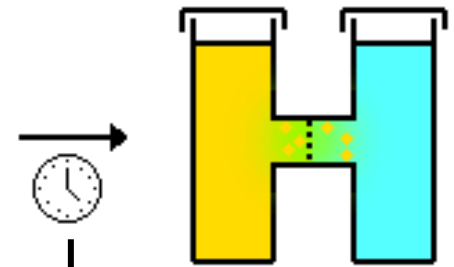


Gelificación

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!**