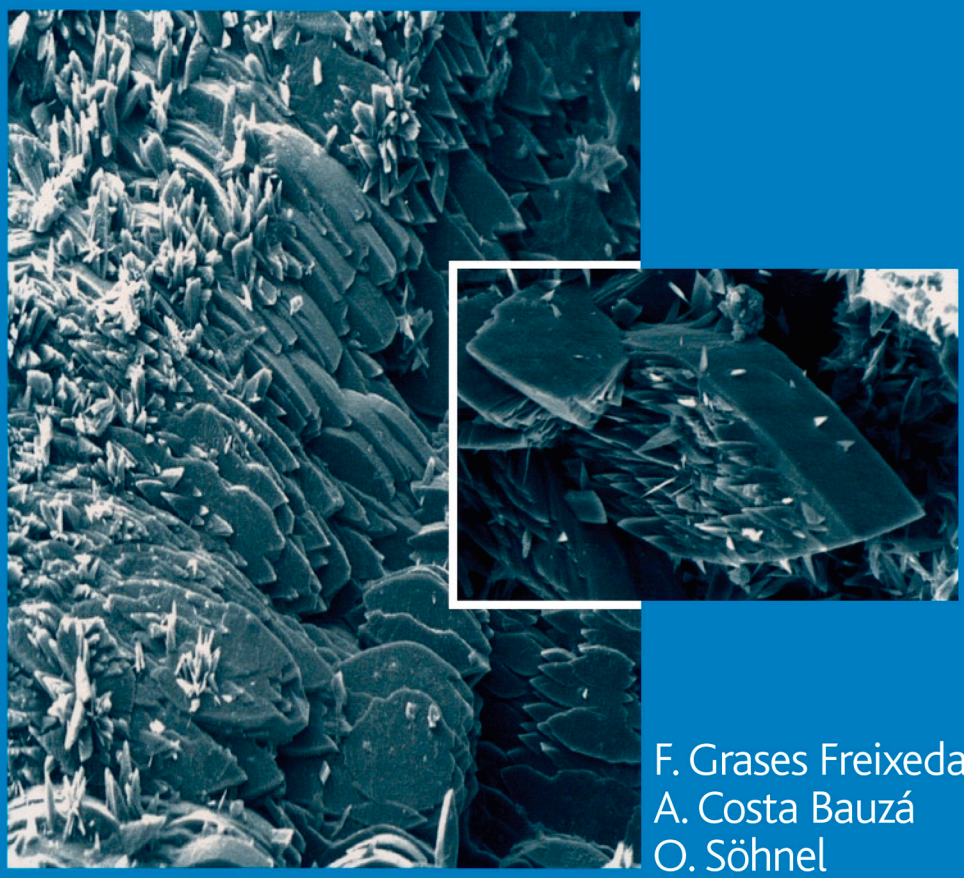
# CRISTALIZACIÓN EN DISOLUCIÓN

## CONCEPTOS BÁSICOS



F. Grases Freixedas
A. Costa Bauzá
O. Söhnel

EDITORIAL REVERTÉ

# CRISTALIZACIÓN EN DISOLUCIÓN

## CONCEPTOS BÁSICOS

**Dr. F. Grases Freixedas**
Catedrático de la Universidad de las Islas Baleares

**Dra. A. Costa Bauzá**
Profesora Titular de la Universidad de las Islas Baleares

**Dr. O. Söhnel**
Profesor de la Universidad J. E. Purkine de la República Checa
Director de I+D de Spolek pro Chemickou a Hutní Vyrobu




EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Barcelona-Bogotá-Buenos Aires- Caracas-México

**Propiedad de:**
**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**
**Loreto, 13-15, Local B**
**08029 Barcelona**
E-mail: istz0125@tsai.es
Internet: http://www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento infornático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Edición en español

**© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 2000**

**Copyright © F. Grases Freixedas, A. Costa Bauzá, O. Söhnel**

Impreso en España - Printed in Spain

ISBN - 84 - 291 - 7209 - 2
Depósito Legal: B - 45765 - 2000

Impreso por LIBERDÚPLEX, S.L.
Constitución 19, interior (Can Batlló)
08014 BARCELONA

# Prefacio

La cristalización y la precipitación constituyen la base de una gran cantidad de procesos fundamentales que tienen lugar en la Naturaleza, o que se desarrollan en laboratorios e industria.

A pesar de su obvia importancia, en las Universidades no se les presta la suficiente atención, y así los estudiantes se gradúan en muchas ocasiones con escasos conocimientos sobre estos procesos, con los que después, en su trabajo profesional, se encontrarán frecuentemente.

Resulta asombroso que aún cuando el número de hispanohablantes asciende aproximadamente a 300 millones de personas, lo que representa una fracción significativa de la población mundial con una participación sustancial en la economía global, no existen libros específicos sobre cristalización (precipitación) en lengua española. Únicamente suelen encontrarse capítulos dedicados a estos temas en libros de Química, Física o Química Analítica, en los que esta materia se trata por lo general de forma excesivamente superficial. Así el estudiante debe recurrir a conocimientos dispersos en artículos de investigación, o bien a las pocas monografías existentes, la mayoría de ellas en idioma inglés.

Es por ello que nos decidimos a preparar un libro básico sobre cristalización, dirigido a los estudiantes universitarios de distintas licenciaturas relacionadas con las Ciencias e Ingenierías. Este libro explica los conceptos básicos y las teorías sobre cristalización generalmente aceptadas y consideradas como válidas. Intentamos evitar cualquier razonamiento o deducción complicados, presentando el tema de la manera más simple posible. Aquellas personas interesadas en una profundización de la materia son re-

mitidas a las referencias más relevantes, de las que se incluye un listado.

Esperamos conseguir el objetivo deseado: aumentar el conocimiento y la comprensión de la cristalización entre los estudiantes hispanohablantes. Por último, agradeceríamos cualquier comentario que ayudara a mejorar este libro.

# Índice analítico


**Prefacio** iv

**Índice analítico** vi

**1. Introducción** 1

**2. Fuerza impulsora de la cristalización** 3

**3. Mecanismo de la formación de los cristales** 7

3.1 Nucleación 7
- 3.1.1 Nucleación primaria 9
- 3.1.2 Nucleación secundaria 17
- 3.1.3 Periodo de inducción de la cristalización 20
- 3.1.4 Estado metaestable de las disoluciones 22
- 3.1.5 Métodos experimentales para la medida de la nucleación 29

3.2 Crecimiento de los cristales 32
- 3.2.1 Conceptos básicos 34
- 3.2.2 Crecimiento dirigido por procesos de transporte 37
- 3.2.3 Crecimiento dirigido por reacción superficial 40
- 3.2.4 Crecimiento dirigido por un mecanismo mixto 49
- 3.2.5 Factores que influyen en el crecimiento de los cristales 51
- 3.2.6 Formas de crecimiento de los cristales 54
- 3.2.7 Medida de la velocidad de crecimiento de los cristales 57

**4. Influencia de los aditivos en la cristalización** 61

4.1 Influencia de los aditivos en la nucleación 62

4.2 Influencia de los aditivos en el crecimiento cristalino 63

4.3 Influencia de los aditivos en las características de los cristales 65
4.4 Distribución de los aditivos entre las fases líquida y sólida 66

**5. Cinética general de la cristalización** 69

5.1 Cristalización en un sistema cerrado 69
5.1.1 Dimensión y forma de los cristales originados 69
5.2 Cristalización en un sistema abierto 72
5.3 Procesos secundarios 73
5.3.1 Recristalización 74
5.3.2 Agregación secundaria 76

**6. Aspectos químicos de la cristalización** 79

6.1 Química de las reacciones con precipitado 80
6.2 Regla de Ostwald de las fases 82
6.3 Diagramas de precipitación 82
6.4 Envejecimiento 85

**7. La cristalización en la práctica** 89

7.1 Aplicaciones industriales 89
7.1.1 Monocristales 89
7.1.2 Cristalización industrial 92
7.2 Biomineralización 94
7.2.1 Estudio de la formación de cálculos renales 95

**Bibliografía recomendada** 101

**Índice alfabético** 107

# CAPÍTULO 1: Introducción

Los cristales, debido a sus formas regulares, y en ocasiones también a su gran belleza, han atraído la atención del hombre desde tiempos remotos.

El conocimiento de los cristales se inició a través del estudio de su composición mineralógica y de su estructura cristalográfica. Así, las bases científicas de la cristalografía fueron establecidas por Bravais en el siglo XIX. Sin embargo, el proceso de formación del cristal se ignoró durante mucho más tiempo y, aunque los primeros conocimientos sobre el tema datan del siglo XIX, cuando científicos como Löwitz, Marc, Ostwald, Gibbs y otros realizaron trabajos pioneros, el auténtico desarrollo del conocimiento sobre esta materia no tuvo lugar hasta mediados del siglo XX, publicándose en la actualidad aproximadamente unos 2000 trabajos/año que tratan sobre todas las ramas de la cristalización.

Este interés no es sorprendente, ya que la cristalización representa un proceso vital en muchas ramas de la industria contemporánea (química, farmacéutica, biotecnológica, electrónica) así como en la ciencia (química, química analítica, bioquímica, química biomédica, etc.).

A pesar de este interés, la cristalización aún se considera en la actualidad como una ciencia y un arte. Esto es debido a la transición de fases líquido/sólido que la cristalización supone. Este tipo de transición aún no se conoce totalmente, y la química física la describe insuficientemente, al contrario de lo que ocurre con las transiciones gas/líquido.

La cristalización se puede dividir en muchos subgrupos, tales como preparación de cristales individuales (monocristales), cris-

talización en masa, producción de capas delgadas, cristalización de azúcares, solidificación de metales, biomineralización, etc. Sin embargo, todos ellos están gobernados por los mismos principios y procesos (nucleación, crecimiento cristalino, cambios secundarios), que son básicamente idénticos.

En este libro se incluyen los procesos individuales, prestando especial atención a la cristalización desde disoluciones, que es el tipo de cristalización más ampliamente difundida. En el capítulo 2 se define la fuerza impulsora de la cristalización (termodinámica de la cristalización). En el capítulo 3 se estudian los aspectos cinéticos relativos a la formación de la nueva fase. Así, se estudia la formación de una nueva fase a partir de una fase madre, proceso denominado generalmente nucleación, sus mecanismos y las consecuencias prácticas en la estabilidad de los sistemas sobresaturados. Se discute también el crecimiento de estas entidades de una nueva fase para un sistema que se encuentra sobresaturado con respecto a la fase que crece. En el capítulo 4 se estudia la influencia que la presencia de aditivos puede causar en los procesos de nucleación y crecimiento cristalino, de tanta importancia industrial y biológica. La combinación de los dos procesos individuales en la cristalización global, durante la que la nucleación y el crecimiento de cristales se producen simultáneamente, al menos durante una parte limitada del proceso, se trata en el capítulo 5, en donde también se consideran las posibles variaciones en la suspensión cristalina ya formada. En el capítulo 6 se consideran los aspectos químicos de la cristalización, principalmente los que aparecen cuando la cristalización va acompañada o es el resultado de una reacción química. En el último capítulo (capítulo 7) se presentan algunos aspectos prácticos de la cristalización.

# CAPÍTULO 2: *Fuerza impulsora de la cristalización*

La cristalización es un proceso en el que se realiza un cambio de fase, pasando el sistema de un estado de desequilibrio (desde disolución, estado fundido, etc.) al estado de equilibrio. En este proceso, el sistema incrementa el orden ya que pasa de un sistema relativamente desordenado (la disolución) a un sistema mucho más ordenado (el cristal). Por tanto, de acuerdo con las leyes de la termodinámica, para que el proceso sea espontáneo, debe producirse un descenso de energía que compense el incremento de orden, ya que en la naturaleza todo sistema tiende a un mínimo de energía y a un máximo de desorden (2º principio de la termodinámica). Así, esta acción debe ir acompañada de un descenso de la función termodinámica de estado. Si el cambio se realiza a temperatura y volumen del sistema constantes, la función de estado correspondiente, en la que se consideran componentes de energía y orden, es la energía de Helmholtz

$$F = U - TS \tag{2.1}$$

donde $U$ es la energía interna y $S$ es la entropía.

Si durante el cambio se mantienen constantes la temperatura y la presión, la función de estado característica es la energía de Gibbs.

$$G = H - TS \tag{2.2}$$

donde $H$ es la entalpía.

La gran mayoría de los cambios de fase con los que nos encontramos en la práctica ocurren a presión constante, así que para la

descripción de sistemas cuyas fases están en estado de equilibrio, utilizaremos la energía de Gibbs. Por lo tanto, para que pueda tener lugar el cambio de fase en el sistema, esta acción tiene que estar unida al descenso de la energía total de Gibbs del sistema, o sea $\Delta G < 0$, a presión y temperatura constantes. Así, cuanto mayor sea la disminución de la energía de Gibbs, mayor será también la fuerza impulsora de la cristalización. El estado en el que se alcanza, en unas condiciones dadas, el menor valor posible de $G$, es el estado de equilibrio, en el cual el sistema se caracteriza por mantener constantes, por un tiempo indefinidamente largo, la composición y la cantidad de cada fase. El equilibrio en el sistema a presión y temperatura constantes se alcanza entonces si $\Delta G = 0$.

Si la variación de la energía de Gibbs es negativa, el cambio de fase es posible. Sin embargo, esto no significa que el proceso ocurra rápidamente. Ello es consecuencia de la acción de otros factores que influyen en la acción cinética; por ejemplo, puede no darse el cambio de fase debido a la alta viscosidad del medio, aunque la fuerza motriz sea considerablemente grande. La fuerza motriz entonces únicamente nos indica si el proceso es posible, aunque en caso afirmativo no tiene por qué tener una relación directa con la velocidad de la acción.

Es evidente que la energía desprendida (calor) en un proceso de precipitación será tanto mayor cuanto más elevada sea la energía de red del cristal formado y menor la energía de solvatación de las especies que lo integran, suponiendo que las especie se incorporan a la red después de perder su esfera de solvatación. Por tanto, un producto será tanto más insoluble (la fuerza motriz del proceso será mayor: $\Delta G$ será más negativo) cuanto más estable sea su red y más inestables sean sus solvatos.

El valor absoluto de $\Delta G$ depende de la dimensión del sistema que cristaliza. Con el fin de eliminar esta restricción, es preferible la introducción de una magnitud relacionada con $\Delta G$ pero independiente de la dimensión del sistema, y esta magnitud es la variación del potencial químico, $\Delta\mu$. Se puede demostrar que $\Delta\mu$ es una función de la llamada sobresaturación, $S$, definida para una disolución como

$$S = c/c_{eq} \tag{2.3}$$

o con la sobresaturación relativa

$$\sigma = S - 1 \tag{2.4}$$