

# Con la mirada en la estructura

## Aportes de la cristalografía de rayos X a la ciencia y tecnología nacional

Por Leopoldo Suescun\*

***La posibilidad de visualizar el interior de los materiales surgió por primera vez con el descubrimiento de los rayos X. Pero fue el descubrimiento de la difracción de rayos X, y el subsecuente desarrollo de la cristalografía de rayos, lo que permitió “ver” el interior de los materiales a escala atómica. En Uruguay hay cinco difractómetros de diferentes tipos, y se los usa en áreas diversas, en investigación, tecnología y en preservación del arte.***

Desde el siglo XVII, con las primeras observaciones microscópicas científicas de Robert Hooke, ha sido claro para los científicos que, si solamente observamos los materiales o sustancias que se utilizan en la vida diaria a la escala que la vista humana puede distinguir (milimétrica), es imposible explicar la mayoría de las propiedades que justifican su uso. Esto es válido no solo para los materiales (minerales, metales, madera, fibras, etc.) sino también y especialmente para los productos químicos o los alimentos cuyo valor está en la escala molecular.

El desarrollo de la microscopía, tanto óptica como electrónica, como técnica utilizada para observar el mundo “microscópico”, ha sido fundamental para entender el funcionamiento de los organismos y para el desarrollo de materiales y dispositivos. Sin embargo la microscopía permite únicamente visualizar la superficie de los materiales que interactúan con el medio de visualización (luz, electrones, campos eléctricos o magnéticos, etc. según el tipo de microscopía) o a lo sumo secciones muy finas de los mismos que permiten la transmisión de la luz o electrones a través de ellos.

La posibilidad de visualizar el interior de los materiales surgió por primera vez con el descubrimiento de los rayos X en 1895 por Röntgen y con la primera radiografía realizada por él ese mismo año, de la mano de su esposa. Posteriormente es el desarrollo de la tomografía que ha permitido estudiar en más detalle el interior de los materiales, pero aún sin resolución suficiente para visualizar sus componentes a la escala necesaria para entender el origen de sus propiedades, la escala atómica.

### Cristales y difracción de rayos X

El descubrimiento de la difracción de rayos X, por von Laue, Friedrich y Knipping en 1912, y el subsecuente desarrollo de la cristalografía de rayos X por William Lawrence y William Henry Bragg y muchos otros investigadores, permitió crear una herramienta para poder “ver” el interior

de los materiales a escala atómica ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) discerniendo átomos individuales -la técnica en sus métodos más avanzados permite determinar distancias interatómicas con precisión de 1 pm ( $0.01 \text{ \AA} = 10^{-12} \text{ m}$ ). Pero la técnica de difracción de rayos X no puede aplicarse a cualquier material, de hecho impone una condición bastante estricta a los objetos o la materia que deseamos estudiar: que los componentes de cualquier tamaño (átomos o iones individuales o moléculas de cualquier tipo, pequeñas como la molécula de sacarosa o grandes como las proteínas o cadenas de ADN o ARN o los ribosomas) estén ordenados de forma periódica o cuasi-periódica en el espacio, formando un cristal.

Esta condición se cumple naturalmente para la mayoría de los minerales que se encuentran en forma de cristales macroscópicos como los diamantes, zafiros, rubíes, o el cuarzo que forma las amatistas, o los granos de la sal de mesa. También la cumplen la mayoría de los compuestos químicos sólidos, puros, que se utilizan a diario en aplicaciones de todo tipo, como el azúcar, el polvo de hornear, un número importante de medicamentos, etc.

Pero resulta una condición poco natural para macromoléculas como las proteínas o ácidos nucleicos, porque en sus sitios funcionales, o en el medio celular, se encuentran ligadas a otras moléculas a una temperatura determinada, mientras que para formar un cristal deben estabilizarse en un medio distinto al natural y en una orientación espacial específica.

Esto implica que la limitante principal para el estudio de estos materiales es la posibilidad de purificarlos y obtener cristales viables para hacer el experimento de difracción. Por esta razón muchos materiales y compuestos de origen natural y sintético, cuya utilidad o aplicación depende de su interacción compleja con otros componentes, o que, por su naturaleza, son desordenados, no pueden ser estudiados por difracción de rayos X. Son ejemplos de esto la madera, células en estructuras vivas, el vidrio y algunos polímeros amorfos.



**Mono y policristales:** Un monocristal o cristal único es aquel en que el ordenamiento de los átomos es el mismo de punta a punta del cristal. Las calles en una ciudad construida completamente en base a una planificación, cuyo plano es un damero regular, como por ejemplo la ciudad de Trinidad, presentan un ordenamiento de tipo monocristalino. Las calles en la ciudad de Montevideo, en cambio, presentan dameros locales, en cada barrio, que se desarrollaron desconectados entre sí alrededor de algún centro local, pero al crecer la ciudad se fueron uniendo, formándose distintas zonas ordenadas que tienen orientaciones distintas entre sí. Podríamos decir que la ciudad de Trinidad representa un monocristal, como un diamante, mientras que Montevideo representa un policristal como una pieza de metal.

**Mono y policristales:** Las piedras preciosas o los cristales preparados para investigación, que en general se denominan monocristales (cristales únicos), crecen lentamente, tanto en el medio natural como en el laboratorio. A diferencia de estos, hay materiales que al formarse a partir del enfriamiento de material líquido o precipitación rápida, producen cúmulos de cristales perfectamente ordenados a escala atómica, pero con orientaciones variables entre sí. Algunos ejemplos de estos materiales, llamados policristalinos, son los metales, el hielo de la heladera, rocas complejas como los granitos, los cerámicos de construcción, etc.

**Celda unidad:** La cristalografía de rayos X permite descubrir la estructura atómica dentro de una unidad mínima (celda unidad) del cristal que es la que se repite en el espacio. Es decir, estudiando un cristal que puede contener decenas de millones de átomos dispuestos en unidades ordenadas periódicamente, se construye una imagen de la unidad que se repite. Esta imagen tridimensional, llamada estructura cristalográfica, representa las posiciones medias en el espacio y también en el tiempo durante el cual se realizó el experimento, de cada uno de los átomos en el arreglo periódico.

La posición promedio de cada átomo en la celda unidad se puede entender comparando con la posición promedio que ocupa en la cancha un jugador de fútbol. En distintos partidos y distintos momentos de cada partido, la posición individual de cada jugador puede estar un poco alejada de la posición promedio, pero puede definirse la posición promedio, y se puede decir si un jugador es delantero, mediocampista, defensor o arquero, y si juega por la derecha, centro o izquierda del campo. Lo mismo puede hacerse con los átomos, con la diferencia de que los átomos están ligados entre sí y no se desplazan grandes distancias respecto a la posición media, mientras que

los jugadores de fútbol no están unidos entre sí.

La aplicación de la cristalografía de rayos X para obtener una estructura cristalográfica no es en la actualidad, por lo general, un fin en sí mismo -conocer la estructura por el solo hecho de hacerlo, hecho válido para la ciencia básica- sino el inicio de un proceso de construcción del conocimiento que se basa en la estructura, como dato fundamental para entender la actividad o aplicación del material.

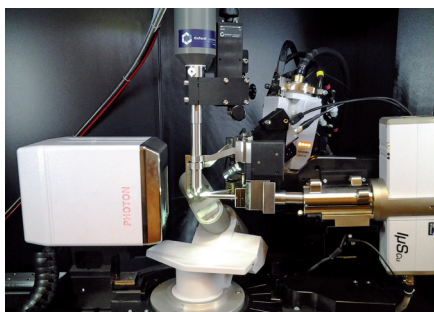
En función del tamaño de los cristales del material, la forma física del mismo y la posibilidad de manipulación, hay distintas técnicas que se aplican para realizar el experimento de difracción de rayos X y que permiten obtener distintos datos estructurales.

**Celda unidad:** Imaginemos un depósito conteniendo cientos de cajas de zapatos iguales colocadas en pilas de forma que cada caja está perfectamente alineada con sus vecinas.

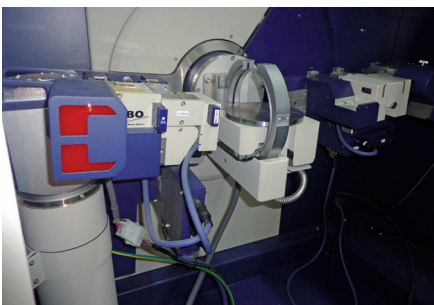
El conjunto de cajas representa un cristal y cada caja de zapatos representa la celda unitaria del cristal, unidad mínima que se repite en el espacio para formar el cristal y que contiene la mínima información necesaria para reconstruir el cristal.

Utilizando la difracción de rayos X podríamos determinar (sin abrir las cajas de zapatos) el promedio del contenido de las cajas, que, si tuvieran pares de zapatos de un solo modelo y todos del mismo número, podríamos identificar.

Si las cajas, todas iguales, contuvieran zapatos de distinto tipo, el material no sería ordenado a la escala de los zapatos, equivalente a la escala atómica en el cristal, y no podría estudiarse por difracción de rayos X.



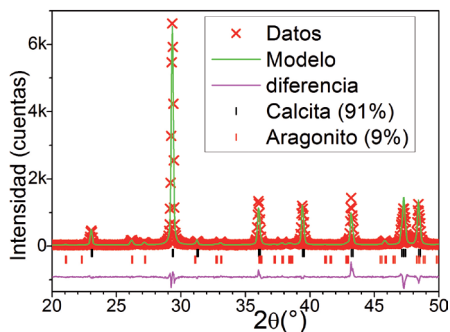
**Difractómetro de monocristal. Facultad de Química de la Universidad de la República.**



**Difractómetro de polvo. Facultad de Química de la Universidad de la República.**



**Vegetal que fue calcificado al estar sometido a las aguas termales del Puente del Inca en Mendoza, Argentina.**



**El diagrama, resultado del análisis cuantitativo por difracción de rayos X, indica que la mayor parte de la muestra tiene la forma cristalina calcita (líneas negras debajo de los picos) mientras que una pequeña porción tiene la forma aragonito (líneas rojas debajo de los picos más pequeños).**

## Difracción de rayos X en Uruguay

La difracción de rayos X en general se aplica cuando el material cristalino tiene forma de monocristal (cristal único) y suele tener como objetivo la determinación de la estructura tridimensional del compuesto que forma el cristal.

En Uruguay existen dos difractómetros de monocristal, uno en la Facultad de Química de la Universidad de la República (UdelaR) y otro en el Institut Pasteur de Montevideo. El primero está diseñado para el estudio de cristales de moléculas pequeñas de hasta unos pocos miles de átomos por celda unidad, mientras que el segundo está dedicado al estudio de cristales de macromoléculas biológicas que tienen entre decenas y cientos de miles de átomos por celda unidad.

La difracción de rayos X de polvo (o de materiales policristalinos) se aplica cuando el material es un polvo finamente dividido o está compuesto por cristales micrométricos unidos tan fuertemente que parecen un cuerpo sólido (como los metales de monedas, llaves, etc.). Debido a que la celda unidad del compuesto cristalino y la composición de esa celda son únicas, entonces el diagrama de difracción de polvo de un material cristalino es único, y distintivo para esa forma cristalina de esa sustancia, por lo tanto funciona como una huella digital del compuesto cristalino.

Gracias a esta propiedad pueden realizarse estudios de materiales policristalinos complejos, e identificarse sus componentes, ya que es posible realizar análisis de composición (análisis cualitativos) y de la proporción de distintos componentes entre sí, lo que resulta en un análisis cuantitativo, hasta estudios de la estructura atómica dentro de una celda unidad de cada cristal del material, como se describió antes, incluyendo también la posibilidad de caracterización de tamaño de partículas cristalinas y presencia y concentración de defectos cristalinos, frecuentes indicadores de deformaciones derivadas de procesos de desgaste, envejecimiento, etc.

En Uruguay hay al menos tres difractómetros de policristal funcionales, uno en Facultad de Química, otro en Facultad de Ingeniería y el tercero en el Centro Universitario Regional Este (CURE) en Rocha, todos de la UdelaR.

## Aplicaciones en Uruguay

En el Centro de Análisis por Difracción de rayos X (CADifRaX) de la Cátedra de Física de Facultad de Química se estudia una gran variedad de compuestos policristalinos naturales y sintéticos, algunos provenientes de piezas de museo, en las que se procura identificar los componentes de objetos de origen arqueológico o paleontológico, o los componentes cristalinos presentes en pintura de cuadros, con el objetivo de entender cómo fueron realizados, y así poder mejorar su conservación o realizar correctamente su restauración. Muchos más provienen de la industria, utilizan la técnica para identificación y cuantificación de fases cristalinas.

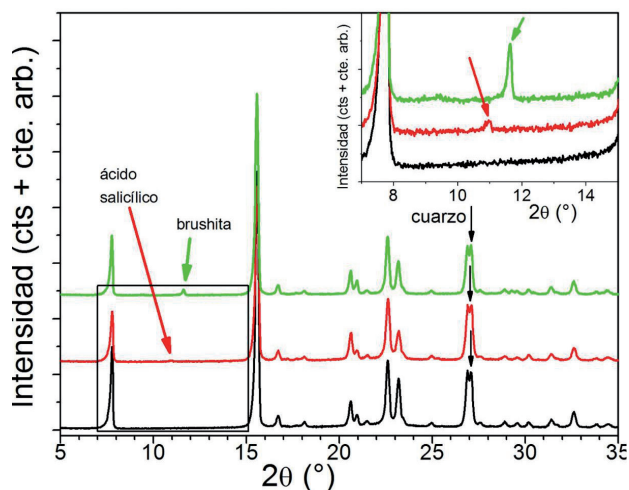
**Vegetal calcificado:** Un ejemplo de aplicación en objetos de museo es el estudio de una muestra de un vegetal calcificado, formado naturalmente en la zona de aguas termales del Puente del Inca en Mendoza, Argentina, en la que se detectaron dos formas cristalinas del carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ -calcita y  $\text{CaCO}_3$ -aragonito). La mineralización de este vegetal es el paso previo a la fosilización y la comprensión de su composición química y forma cristalina puede ayudar a comprender el proceso de fosilización de vegetales en presencia de aguas ricas en calcio. El análisis cuantitativo realizado utilizando difracción de rayos X de polvo y el método de Rietveld -de ajuste de datos de difracción para determinación de parámetros cuantitativos del diagrama- indica que la mayor parte de la muestra tiene la forma cristalina calcita mientras que una pequeña porción tiene la forma aragonito. La pieza es propiedad del Museo de Historia Natural Prof. Carlos A. Torres de la Llosa (ex. Museo del IAVA) y fue proporcionada por la Prof. Jacqueline Prochet.

**Pintura:** Un ejemplo relativo a la identificación de componentes de materiales con valor artístico es el realizado para estudiar la pintura de obras de Cúneo. En una pequeñísima porción, de cerca de 1 mm<sup>2</sup>, de pintura blanca extraída del borde del reverso de un cuadro correspondiente a una de las lunas de Cúneo,

por la restauradora Q.F. Claudia Barra -sin dejar marca en la obra de arte al extraerla- fue posible identificar las fases cristalinas principales de la pintura ( $\text{CaCO}_3$ -calcita;  $\text{PbCO}_3$ -cerusita y  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -hidrocerusita). Esto permitió restaurar ese y otros cuadros pintados en la misma época por Cúneo y por otros artistas, ya que al identificarse los componentes principales de la pintura se pudo reproducir.

**Aspirina:** Finalmente, un ejemplo de aplicación a compuestos farmacéuticos es el análisis de la aspirina. Tres comprimidos comerciales conteniendo ácido acetil-salicílico como componente activo (aspirina), dos adquiridos en farmacias de Montevideo y uno en el exterior, fueron estudiados por difracción de rayos X de polvo y los diagramas colocados juntos para compararlos. A simple vista, mirando los diagramas, es posible determinar que las gráficas correspondientes a cada uno de los tres comprimidos contienen mayoritariamente los mismos picos, correspondientes al principio activo, y también a una fase adicional que se agrega para facilitar el prensado del comprimido (cuarzo). Además puede apreciarse que hay picos presentes en dos de los diagramas que los diferencian entre sí y del tercero.

En el diagrama superior se observa un pico que corresponde a un compuesto que se agrega para procesar el comprimido y que puede tener efectos adversos en el consumidor. En el segundo se ve un pico de ácido salicílico, producto de la descomposición (hidrólisis) del ácido acetil-salicílico. Este producto de descomposición, en pequeña proporción, no es tóxico y se usa en otras formulaciones farmacéuticas, pero hace que el comprimido sea más agresivo al estómago. Si bien ninguno de los compuestos encontrados en las distintas aspirinas debe ser causa de preocupación, en otros casos la difracción



**Diagrama de difracción de tres muestras de comprimidos de aspirina de diferente preparación**

de rayos X de polvo aplicada a compuestos farmacéuticos de origen dudoso o medicamentos caseros permite la identificación de sustancias peligrosas para el potencial consumidor.

**Notas:**

1. Ver "Cristalografía de rayos X - 100 años de la disciplina que cambió al mundo", *Uruguay Ciencia* N°15, Setiembre de 2012.

\* **Leopoldo Suescun** es Doctor en Química por la Universidad de la República (UdelaR), profesor e investigador en la Facultad de Química, UdelaR, e investigador en el Centro Interdisciplinario de Nanotecnología y Química y Física de Materiales, UdelaR.

## Resultados del Concurso Nacional de Crecimiento de Cristales 2014

El Grupo de Trabajo del Año Internacional de la Cristalografía 2014 de la Facultad de Química (GTAIC-FQ) organizó el Concurso Nacional de Crecimiento de Cristales 2014 para estudiantes y público en general. La convocatoria contó con la participación de cerca de 200 grupos de 10 departamentos del país que se registraron para participar y 125 grupos que finalmente enviaron cristales para su evaluación.

Los ganadores fueron:

**Primer Premio Categoría 1:** Florencia Cabrera y Santiago Flores. Tutora: Noemí Porcile. Liceo N° 66, Barrio La Teja, Montevideo.

**Primer Premio Categoría 2:** Eduardo Beltrán, Tatiana González, Cristian Maciel y Katherin Pérez. Tutora: Brenda Laura Pollina. Liceo N°1 de Pando, Canelones

**Primer Premio Categoría 3:** Gerardo Vitale, Mathias Hitta y Sergio Leyes. Escuela Técnica de Young, Young, Río Negro.

Premios del concurso:

**1er Premio PEDECIBA:** Una tableta, una mochila del Año Internacional de la Cristalografía y una invitación a ser "Químico por un Día".

**2do Premio:** Una mochila del Año Internacional de la Cristalografía y una invitación a ser "Químico por un Día".

Por más información buscar en: [www.cristalografia2014.fq.edu.uy/concurso.html](http://www.cristalografia2014.fq.edu.uy/concurso.html)

**Los integrantes del GTAIC-FQ que organizaron el concurso son:** Dra. Ivana Aguiar, Lic. Natalia Álvarez, Q.F. Miriam Barros, Bach. Andrés Cárdenas, Bach. Nicolás Estefan, Bach. María Isabel Galain, Bach. Maía Mombrú, Lic. Ivana Núñez, Lic. Guzmán Peinado, Dr. Mauricio Rodríguez y Dr. Leopoldo Suescun.



**Foto y cristal de Álvaro Díaz, estudiante de 6º Año del Liceo N°5 "Carlos Thieulent" de Rivera**